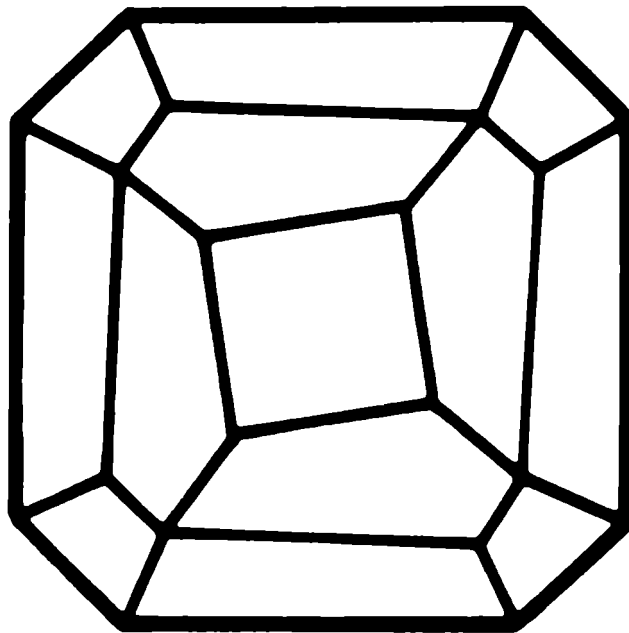


Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft



Band 148

2003

Herausgegeben von der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft
für das Vereinsjahr 2002
Eigenverlag

Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft

Band 148



2003

Vereinsjahr 2002

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 Geologische Wissenschaften, 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

Josef Zemann zur Vollendung seines 80. Lebensjahres

Der Band 148 der "Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft" ist nach einstimmigen Beschluß des Vorstandes anlässlich der Vollendung des 80. Lebensjahres ihres Ehrenmitgliedes Emeritus o. Univ. Prof. Dr. Josef Zemann in Teilen als Festschrift konzipiert.

Die "Österreichische Mineralogische Gesellschaft" hat darüber hinaus in ihrer Jahreshauptversammlung am 13. Jänner 2003 den einstimmigen Beschluß gefasst, dem Jubilar, Emeritus der Universität Wien, Herrn

Ordentlichen Universitätsprofessor Doktor Josef Zemann
die
Ehrenpräsidenschaft

zu verleihen, um dadurch sein Wirken im Verein als langjähriges Vorstandsmitglied zu ehren.

Neben einer Laudatio werden des weiteren schriftliche Glückwünsche von jenen Personen gedruckt, die in dieser Form ihre Verbundenheit mit dem Jubilar zum Ausdruck bringen wollen.

Diesen Glückwünschen schließen sich die Mitglieder der
Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft, vertreten durch ihre Funktionäre, an

Friedrich Koller (Wien) - Präsident
Peter W. Mirwald (Innsbruck) - Vize-Präsident
Franz Brandstätter (Wien) - Schriftführer
Herta Effenberger (Wien) - Kassierin
Richard Tessadri (Innsbruck) - Redakteur der Mitteilungen

Wien, September 2003

MinPet 2003, 15. - 21. September 2003, Neukirchen am Großvenediger, Salzburg – Abstracts

Abdel Aal A. Y., Farahat E. S., Hoinkes G. & El Mahalawi M. M.: Ophiolites from the Egyptian Shield: a case for a possible inter-arc basin origin	S. 81
Anthes G.: Die Rolle der Geologie bei neuen Bergbauprojekten	S. 84
Barabás A., Breitner D., Szabó Cs., Nagy-Balogh J., Gál-Sólymos K. & Molnár Zs.: Potential source minerals of radon anomalies - Hungarian case studies	S. 86
Behm M., CELEBRATION 2000 & ALP 2002 Working Groups: Bisherige Ergebnisse von CELEBRATION 2000 und ALP 2002 im Ostalpenraum	S. 88
Bertle R. J. & Koller F.: Die Hochdruckgesteine am Piz Mundin im Unterengadiner Fenster	S. 89
Bieniok A., Lottermoser W. & Amthauer G.: Microporous synthetic metallophosphates: zeolite-analogue structures and novel octahedral-tetrahedral frameworks	S. 91
Bleibinhaus F., TRANSALP & ALP 2002 Working Groups: TRANSALP und ALP 2002: Seismische Tomographie in den Ostalpen	S. 93
Brandstätter F. & Niedermayr G.: Zirkon mit Uraneinschlüssen von Arondu, Basha River, Baltistan, Pakistan	S. 95
Breiter K. & Koller F.: Phosphorus-rich garnets from leucocrate igneous rocks (Přibyslavice Moldanubicum, Czech Republic)	S. 97
Broska I., Williams C. T. & Leichmann J.: Petrogenetic significance of apatite in the granitic rock of the Western Carpathians	S. 99
Brückl E. & ALP 2002 Working Group: Eine neue Generation refraktionsseismischer Untersuchungen der Lithosphäre in Zentraleuropa und den Ostalpen	S. 102
Chopin C.: Ultrahigh-pressure metamorphism: tracing continental crust into the mantle	S. 103
Ciobanu C. L. & Cook N. J.: Retrograde gold enrichment in skarns: examples from Romanian deposits	S. 104
Clemens J. D.: Models and evidence for the petrogenesis of S-type granitic magmas	S. 107
Cook N. J. & Ciobanu C. L.: Gold deposits containing tellurides and selenides – problems and opportunities	S. 109
Čopjaková R. & Sulovský P.: Detrital Cr-spinels in Culm sediments and their tectonic significance	S. 112
Dachs E., Bertoldi Ch. & Amthauer G.: Low temperature heat capacity of ilvaite from Seriphos (Greece): a test case for the Quantum Design® microcalorimeter	S. 114
Deibl I., Tropper P. & Mirwald P. W.: The petrological evolution of high-grade metapelites from the Sauwald, Southern Bohemian Massif	S. 116
Deibl I., Tropper P., Kaindl R. & Mirwald P. W.: Thermobarometry involving cordierite in high-grade metapelites from the Sauwald, Southern Bohemian Massif	S. 118
Dietzel M., Gérard F., Jaffrain J., Nestroy O., Weber H., Möller A. & Hillebrecht J.: New aspects on the mechanisms of silicate weathering - impact of polysilicic acids and hydroxyaluminosilicate colloids	S. 120
Dittrich H.: Neue Impulse in der Angewandten Mineralogie: Mineralogische Entwicklungspotentiale in Energiewandlung und Energiespeicherung	S. 122
Dolníček Z., Malý K. Dvořák J.: Origin of the dolomite mineralization from a pegmatite dike at Horní Bory, Moldanubicum, Czech Republic	S. 124
Egger H.: The Paleogene record of the Rhenodanubian Flysch: tectonic and climatic implications	S. 126

Eichhorn R., Teipel U. & Loth G.: Are you hunting Pre-Variscan rocks somewhere between Switzerland and Bavaria ? - Try Austria's Tauern Window !	S. 127
Exner Ch.: Zur Lithologie und geologischen Position von Prebichlformation und Grauwackenzone zwischen Dachsteingruppe und Radstädter Tauern	S. 129
Farahat E. S.: Metamorphism of Kolet Um Kharit metavolcanics, South Eastern Desert, Egypt: a case of transitional greenschist-amphibolite facies	S. 131
Feichter M. M. & Mogessie A.: Die Sulfidmineralisationen von Arzberg (Steiermark): Ergebnisse petrographischer, mineralchemischer und geochemischer Untersuchungen	S. 133
Ferenczi A. & Götzinger M. A.: Zur Mineralogie des Magnetit-Vorkommens Wollanig bei Villach, Kärnten	S. 136
Filip J. & Houzar S.: Characterization of reaction textures in skarn near Rešice, Moldanubicum, Western Moravia	S. 138
Finger F. & Bankhammer A.: A record of Devonian high-grade metamorphism in the central Hohe Tauern ?	S. 140
Fojt B.: Genetische Probleme der gebänderten Eisenerzlagertstätten: Beispiel aus der Tschechischen Republik	S. 143
Foster B.: Precambrian gold exploration: new paradigms, sound science and geopolitical constraints	S. 146
Franzen C., Unterwurzacher M., Diekamp A. & Mirwald P. W.: Baumaterialkartierung der gotischen Kapelle, Burgruine Kropfsberg, Tirol	S. 148
Friedrich A., Knorr K., Lieb A., Rath St., Höpfe H. A., Winkler B., Schnick W. & Hanfland M.: Bulk moduli and phase transitions of carbidonitridosilicates and oxonitridosilicates at high pressures up to 36 GPa	S. 149
Georgieva M., Mogessie A., Hauzenberger Ch., Proyer A. & Cherneva Z.: P-T metamorphic path of garnet-kyanite-bearing schists: Chepelare formation, Central Rhodope, Bulgaria	S. 152
Habäck M., Amthauer G. & Kaufmann A.: Charakterisierung der Poliersuspension PP 503 HX (Kunststoffglasfertigung) und das Alterungsverhalten von im Prozesskreislauf sich befindlichen Suspensionen der Grundzusammensetzung PP 503 HX	S. 154
Halmer M. M., Libowitzky E. & Beran A.: IR spektroskopische Untersuchungen von OH-Defekten in eisenhaltigen ($IVFe^{2+}$) Spinellphasen	S. 156
Haussühl E., Haussühl S. & Tillmanns E.: Nitrotriacetato zirconates of alkyl and polyalkyl amines: structural and physical properties	S. 157
Heinemann R., Kroll H., Kirfel A. & Barbier B.: Die kontroverse Diskussion des Ordnungsverhaltens von Fe^{2+} und Mg in Olivinen	S. 159
Hejl E. & Leichmann J.: First evidence of volcanism on the Anafi Island	S. 161
Helmy H. M.: Pd-bismuthotellurides and other tellurides from some Cu-Ni-PGE deposits, Eastern Desert, Egypt	S. 163
Heuss-Abbichler S.: Langzeitverhalten von Reststoffen der Müllverbrennungsanlagen	S. 165
Höck V. & Tomek C.: 100 years after Pierre Termier's discovery of Tauern Window: what lesson should we learn ?	S. 167
Höck V., Ślaczka A., Gasiński M. A. & Bąk M.B.: The age of the Konradshiem limestones (Gresten Unit, Austria)	S. 169
Hrubcova P. & CELEBRATION 2000 Working Group: CELEBRATION 2000: P-wave velocity models of the Bohemian Massif	S. 171

Huber A. L. & Fehr K. T.: Thermodynamische Eigenschaften der Mischreihe Hedenbergit-Petedunnit $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_6$	S. 172
Janoušek V. & Finger F.: Whole-rock geochemistry of felsic granulites from the Gföhl Unit (Moldanubian Zone, Austria and Czech Republic): petrogenetic implications	S. 174
Kahlenberg V. & Krüger H.: Synthetic LaAlSiO_5 : a mixed-anion rare earth aluminosilicate	S. 177
Kahlenberg V., Marler B., Muñoz Acevedo J. C. & Patarin J.: Ab initio structure determination of $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ from conventional powder diffraction data	S. 178
Kahlenberg V., Krüger H. & Rakić S.: Polytypism and structural phase transitions in sodium disilicate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)	S. 180
Katerinopoulou A., Amthauer G., Bieniok A., Bernroider M., Dachs E., Heinemann R., Kroll H., Lottermoser W., Redhammer G. & Tippelt G.: A combined in-situ X-ray and Mössbauer study of the $P2/n \leftrightarrow C2/c$ phase transition in omphacite $(\text{Na},\text{Ca})[\text{Al},\text{Mg},\text{Fe}^{2+}]\text{Si}_2\text{O}_6$	S. 181
Kebede T., Klötzli U. S. & Pestal G.: Single zircon U-Pb geochronology of pre-Variscan and Variscan basement units of the central Tauern Window, Eastern Alps (Austria)	S. 182
Kele S., Vaselli O. & Szabó Cs.: Stable isotope study on travertines from Budakalász (Buda Mts., Hungary)	S. 185
Klötzli U. S., Mair V. & Bargossi G. M.: The "Bozener Quarzporphyr" (Southern Alps, Italy): Single zircon U/Pb age evidence for 10 million years of magmatic activity in the Lower Permian	S. 187
Kolb C., Abart R. & Kaindl R.: Regolith mixing relationships on the surface of Mars: influence on mineralogy and geochemistry	S. 189
Kolb C., Abart R., Raggel G., Ulmer P. & Lotternoser W.: Synthetic Mars analogue materials	S. 192
Kolitsch U., Belluso E., Gula A. & Ferraris G.: The crystal structure of an apparently new magnesium silicate mineral: a polytype of carlosturanite ?	S. 194
Kolitsch U. & Tillmanns E.: $\text{Cs}_3\text{ScSi}_8\text{O}_{19}$, a new microporous silicate with eight-membered rings	S. 196
Kolitsch U., Weil M. & Tillmanns E.: Chemical transport reaction studies of the system $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$: growth and structural studies of single crystals of mullite and other phases	S. 197
Kolitsch U., Lengauer C. L., Krause W., Bernhardt H.-J., Medenbach O. & Bläß G.: $\text{BaZrSi}_2\text{O}_7$, a new mineral from the Eifel volcanic area, Germany	S. 199
Koller F., Seemann R. & Englmaier P.: Aktuelle Umweltbelastungen durch Lagerstätten und historische Bergbaue im Oberpinzgau, Salzburg	S. 201
Krenn K., Kaindl R. & Hoinkes G.: Pumpellyite within the Schneeberg Complex (Eastern Alps): a relict of prograde metamorphism ?	S. 204
Kunz M.: Struktur und Eigenschaften von Mineralien	S. 207
Losos Z. & Beran A.: Water traces and chemistry of cassiterites	S. 208
Lueschen E. & TRANSALP Working Group: The Tauern Window and the orogenic structure of the Eastern Alps from TRANSALP deep seismic reflection measurements	S. 210
Magel G., Heuss-Aßbichler S. & Fehr K. T.: Long-term experiments assessing hydrogen production in residues from municipal solid waste incinerators	S. 213
Mair V. & Schuster R.: New geochronological data from the Austroalpine Ortler Crystalline in the Martell Valley (Southern Tyrol, Italy)	S. 215
Mair V., Tropper P. & Piber A.: The metamorphic evolution of the Ortler Crystalline	S. 218

Malsy A. & Armbruster T.: Structural and chemical investigations of osuinites from the Eifel district (Germany)	S. 220
Maly K. & Dolniček Z.: Polymetallic mineralization in Svratka Dome (Moravicum, Czech Republic): stable isotope and fluid inclusion study	S. 222
Meisel T.: Geogenic platinum group element (Ru, Rh, Pd, Os, Ir and Pt) and Re background abundances in the Austrian Alps	S. 225
Melcher F. & Meisel T.: A metamorphosed early Cambrian crust-mantle transition in the Speik Complex, Eastern Alps, Austria	S. 227
Metschke J.: Phosphin bei der Verbrennung phosphorhaltiger Abfälle	S. 230
Mirwald P. W.: Experimentelle Untersuchung der hydrischen Reaktion Gips - Bassanit. Eine indirekte Methode zur Erfassung anomalen PVT-Verhaltens von Wasser ?	S. 233
Mogessie A.: Platinum Group Minerals from the Yubdo mafic-ultramafic rocks, Western Ethiopia	S. 235
Neubauer F.: Quaternary climate playing springboard with an uplifting, young mountain range: model and possible geomorphologic consequences in the Eastern Alps	S. 238
Neubauer F., Genser J. & Handler R.: Tectonic evolution of the western margin of the Gurktal Nappe Complex. Eastern Alps: constraints from structural studies and ⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar white mica ages	S. 240
Neubauer F., Millahn K., Grassl G. & TRANSALP Working Group: Tectonic models of exhumation and uplift of the Tauern metamorphic core complex tested by the TRANSALP deep seismic line	S. 242
Nocker C., Tropper P. & Mair V.: Marbles as petrogenetic indicators of increasing Eo-alpine metamorphic grade in the Ortler Crystalline	S. 244
Novák M.: Chemical composition of tourmaline from granitic rocks: geochemical versus crystal-structural constraints	S. 246
Paulitsch P.: Kristalle und Kulturen	S. 248
Pavičević M. K., Amthauer G. & Boev B.: Die Bestimmung der Erosionsrate im Allchar-gebiet (Mazedonia) mit Hilfe langlebiger kosmogener Radionuklide	S. 249
Piber A. & Tropper P.: Thermobarometric constraints on the Eo-Alpine metamorphic overprint in the Austroalpine nappe stack north of the Tauern Window from a metapegmatite dike in the Kellerjochgneiss (Northern Zillertal, Tyrol, Austria)	S. 251
Piber A. & Tropper P.: Thermobarometry in the westernmost Innsbruck Quartzphyllite and the Patscherkofel Crystalline (Eastern Alps, Tyrol, Austria)	S. 253
Potocan C., Marte E. & Tessadri R.: Multivariate analysis from data of the system CaO-SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -gypsum-clinker for standard cement performance tests	S. 255
Proyer A.: Petrologic evaluation of high-pressure rocks: state of the problem, means of solution	S. 256
Putz H. & Paar W. H.: Epithermal gold mineralization at Capillitas, Catamarca Province, Argentina	S. 259
Raith J. G., Stein H. & Kempe U.: Lumineszenz-Untersuchungen an Scheelit und Re-Os Datierung von Molybdänit aus der Scheelitlagerstätte Felbertal	S. 261
Redhammer G. J.: Phasenübergänge in Mineralen: Das Beispiel Pyroxene	S. 264
Redhammer G. J., Roth G., Amthauer G., Lottermoser W. & Tippelt G.: Kristallstruktur und ⁵⁷ Fe Mößbauer Spektrum eines neuen gemischt-valenten Eisenphosphates Fe ₇ (PO ₄) ₆	S. 267

Redhammer G. J., Roth G. & Ohashi H.: Der $C2/c \Rightarrow P\bar{1}$ Phasenübergang in der Klinopyroxen-Verbindung $\text{NaTi}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$	S. 269
René M.: Origin of orthogneisses of the Czech part of the Moldanubian zone	S. 271
Sager D., Hosner F., Riepe W. & Ney P.: Treatment of acid mine water	S. 274
Schennach F. & Tropper P.: Thermobarometric investigations of the pre-Variscan Klopaier migmatite (Western Ötztal Crystalline, Eastern Alps)	S. 276
Schnabel G. W. & Braunstingl R.: Die Geologische Karte des Bundeslandes Salzburg 1 : 200.000 (GÖK200/S) - Konzept und Stand September 2003	S. 278
Schroll E.: Lead-zinc deposits hosted by sedimentary rocks in the Alps in the view of lead isotopes	S. 280
Schulz B., Bombach K., Brätz H. & Klemd R.: Dating (Pb-Pb-TIMS) and trace element signature (LA-ICPMS) of single zircons from metabasites in the Austroalpine Basement to the south of the Tauern Window	S. 283
Schwendtner K., Libowitzky E., Götzinger M. A. & Koss S.: FT-IR-spektroskopische Quantifizierungen am Gips/Anhydrit Rohstein des Bergbaus Puchberg am Schneeberg	S. 285
Selke R., Schmid-Beurmann P., Cemič L. & Lathe C.: In-Situ Untersuchungen der Druck- und Temperaturabhängigkeit des Molvolumens von Lazulith, Scorzalith und deren Entwässerungsprodukten MgAlPO_4O und FeAlPO_4O	S. 288
Siklósy Z., Gál-Sólymos K., Korpás L. & Szabó Cs.: Petrologic sties on carbonate cone in the South Vértes Mts. (W-Hungary)	S. 290
Ślączka A.: Olistoliths and Olistostromes in the Flysch Carpathians	S. 292
Stumpfl E.: Edelmetalle: Komplexe Mineralogie, unverzichtbare Rohstoffe, und doch wasserlöslich ?	S. 294
Thalhammer O. A. R. & Malitch K. N.: Ophiolite-type and zoned clinopyroxenite-dunite complexes: genetic constraints from PGE mineralogy and Os-isotopes	S. 296
Thöny W. & Tropper P.: Mineral reactions within the biotite-plagioclase gneiss schollen of the polymetamorphic Winnebach migmatite from the central Ötztal Crystalline, Eastern Alps: additional clues to unraveling the complex metamorphic history ?	S. 297
Tomek C., Brückl E. & Höck V.: Recent state of knowledge of the deep structure of the Eastern Alps: a review	S. 299
Troby J., Abart R. & Bärnthaler K.: Mineralogical aspects of flue gas desulfurization systems	S. 301
Tropper P. & Mair V.: The formation of coexisting muscovite + paragonite + margarite during Eo-Alpine replacement of staurolite in Marteller micaschists from the Ortler crystalline	S. 303
Unterwurzacher M., Stadler H., Franzen C. & Mirwald P. W.: Herkunftsanalyse römischer Marmorartefakte der Ausgrabung im Schröttelhofer Feld bei Oberdrauburg (Kärnten)	S. 305
Vávra N.: Bernstein aus Österreich	S. 306
Voll D., Beran A. & Schneider H.: Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Bor-aluminaten mit Mullitstruktur	S. 308
Weber F. & Grassl H.: Tiefenreflexionsseismische Ergebnisse aus dem Abschnitt Rechnitzer Schieferinsel bis zur Mürfurche	S. 309
Weidinger J. T.: Die Verwitterung einer Erzstruktur als Ursache für den Einsturz des ehemals 15. Achtausenders im Hohen Himalaya Nepals	S. 311

MinPet 2003, 15. - 21. September 2003, Neukirchen am Großvenediger, Salzburg – Exkursionen

Grundmann G. & Koller F.: Exkursion: Das Smaragdbergwerk im Habachtal, Land Salzburg, Österreich	S. 317
---	--------

Originalarbeiten

Bertle R. J. & Göttinger M. A.: Fluid-inclusions Untersuchungen an Kluftquarzen des Unterengadiner Fensters. Hinweise zur (spät)metamorphen Entwicklung der Bündnerschiefer	S. 347
Matějka D., Nosek T. & René M.: Petrogenesis of two-mica granites of the Sevětin massif	S. 359
Pertlik F. & Schroll E.: Arthur Marchet (18.9.1892 - 30.5.1980) – Ordentlicher Professor und Dekan der Philosophischen Fakultät der Universität Wien. Sein wissenschaftliches Werk	S. 373

Vorträge

Baur W. H.: Metastructures and nontetrahedral zeolite-like frameworks	S. 389
Langenhorst F.: Nanostructures in ultrahigh-pressure metamorphic coesite and diamond: a genetic fingerprint	S. 401
Melcher F.: The Otavi mountain land in Namibia: Tsumeb, Germanium and Snowball Earth	S. 413

Diplomarbeiten und Dissertationen von österreichischen Universitäten (Auszüge)

Constantin A.: Hydrogeologische, sedimentpetrographische und hydrogeochemische Untersuchungen im Raum Sterzing - Italien	S. 439
Deibl I.: Petrology of spinel-bearing migmatites from the Sauwald, Southern Bohemian Massif	S. 441
Donati B.: Prozesse der Schwermetallmobilisierung und des Schwermetalltransfers am Beispiel der Fahlerzvererzung Brunnalm/Kitzbühler Alpen	S. 444
Franzen C.: Historische Bauwerksteine in Südtirol – Verteilung und Verwitterungsverhalten	S. 446
Grill A.: Schadstoff-Immobilisationen durch hydraulisch reagierende Phasen am Beispiel von Blei und Arsen im System CaO - SiO ₂ - H ₂ O	S. 448
Kudjelka A.: Pflanzenverfügbarkeit und Mobilität von Schwermetallen in Blei-Zink-Bergwerkshalden des Grazer Paläozoikums	S. 449
Ramminger P.: Structural high temperature investigations of nanocrystalline chromium-oxynitride thin films	S. 451
Wagner D.: Einsatzmöglichkeiten von Tonen aus dem Bereich des Braunkohletagbaus Oberdorf, weststeirisches Tertiärbecken, als Rohstoff in der Industrie	S. 454

Vereinsnachrichten

Tätigkeitsbericht über das Vereinsjahr 2002

S. 457

Buchbesprechungen

Van Husen D.: Eissmann L.: Die Erde hat Gedächtnis – 50 Millionen Jahre im Spiegel mittel-
deutscher Tagebaue und Eissmann L. & Rudolph A.: Metamorphose einer Landschaft –
Die aufgehenden Seen um Markkleeberg

S. 464

Autorenhinweise

S. 467

Festschrift Josef Zemann



Josef Zemann

Das abgebildete Foto wurde 1982 von Hubert Nowotny aufgenommen und der Redaktion dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt).

JOSEF ZEMANN ZUR VOLLENDUNG SEINES 80. LEBENSJAHRES

von

Franz Pertlik & Ekkehart Tillmanns

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

Zur Einleitung

Anlässlich der Verleihung des Erwin-Schrödinger-Preises wurde vom amtierenden Präsidenten der Österreichischen Akademie der Wissenschaften in kurzer zusammenfassender Form das wissenschaftliche Werk des Jubilars Josef Zemann gewürdigt. Wörtlich aus: Almanach für 1984, Österr. Akad. Wiss., 134, 171-172:

Der Präsident Erwin Plöckinger überreicht das Dekret (Erwin-Schrödinger-Preis) an o. Prof. Dr. Josef Zemann mit folgender Ansprache:

„Sehr geehrter Herr Kollege!

Schon in jungen Jahren konnten Sie bei einem bedeutenden Wissenschaftler, dem Mineralogen Felix Machatschki, Zugang in das Gebiet der Kristallographie finden. Bald wurden Sie in diesem Fachgebiet selbst in hervorragendem Maße tätig.

Ihr wissenschaftliches Werk, das Sie als ideenreichen Forscher ausweist, betrifft in erster Linie die kristallographisch-kristallochemische Richtung in der Mineralogie. In der Aufklärung von Kristallstrukturen, besonders an Mineralien, gelangen Ihnen bemerkenswerte Erfolge. Diese führten in einer Reihe von Fällen zu Korrekturen der bisher verwendeten chemischen Formeln für die betreffenden Minerale. Ein Mineral, der Zemannit, wurde nach Ihnen benannt in Anerkennung der Tatsache, daß Sie so viel zu unserer Kenntnis der Tellur- und Selenosalze beigetragen haben.

Die besonderen Erkenntnisse, die uns in einem breiten Spektrum von Fragen in der Kristallchemie durch Ihre hervorragenden Arbeiten zuteil wurden, haben die Österreichische Akademie der Wissenschaften veranlaßt, Ihnen auf Vorschlag der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse den Erwin-Schrödinger-Preis für das Jahr 1984 zu verleihen.“

Diese Zeilen mögen überleiten, sowohl zu einem kurzen Rückblick auf die politischen Situationen, mit welchen Josef Zemann in seinem Leben konfrontiert war, als auch zu einer Kurzfassung seines Lebenslaufes.

Jene Zeit, in der der Jubilar in Wien die Schule und anschließend die Universität besuchte, war geprägt von großen politischen Veränderungen. Die Staatsform Österreichs mutierte von einer absolutistischen Monarchie zu einer Republik, in welcher allerdings ab der Mitte der Dreißigerjahre eine diktatorisch agierende Volksvertretung mit berufsständischer Verfassung regierte.

Ab dem Jahre 1938, in dem Österreich annektiert und Teilgebiet des Deutschen Reiches wurde, herrschte eine reine Parteidiktatur. Zemann wurde somit in diesem Lebensabschnitt mit Staatsformen konfrontiert, die in striktem Gegensatz zu seinem Demokratieverständnis standen und stehen. Erst die Zeiten seiner Lehrtätigkeit, zuerst als Assistent an der Universität Wien, ab 1952 als Professor an der Universität in Göttingen und von 1967 bis 1989 wieder an der Universität Wien, sind in eine Zeit der politischen Ausgeglichenheit gefallen. Abgesehen von den Studentenbewegungen, die Ende der Sechzigerjahre für ein Erwachen der Jugend aus einem politischen Dornröschenschlaf sorgten, und abgesehen von den daraus resultierenden Reformen in der Universitätsverwaltung, kann in ganz Europa der Zeitraum von 1952 bis 1989, in dem Zemann als akademischer Lehrer tätig war, als eine Epoche des demokratischen Auf- und Umbruchs an den Universitäten bezeichnet werden.

Rückblickend bedeutete auch die Beschließung des Bundesgesetzes vom 11. April 1975, BGBl. Nr. 258, über die Organisation der Universitäten (Universitäts-Organisationsgesetz-UOG) einen demokratischen Eingriff in die österreichische Universitätsverwaltung, welcher dem "Mittelbau" und den Studenten eine Mitbestimmung im Institutsleben ermöglichte. Zemann, mit den Vor- und Nachteilen der "Ordinarien-Universität" im Laufe seiner Tätigkeit als akademischer Lehrer in Göttingen und in Wien vertraut, verstand es in dieser Zeit in einfühlsamer Weise, Assistenten, Studenten und nichtwissenschaftliches Personal für Mitarbeit und Mitverantwortung im Institutsbetrieb zu motivieren. Die letzten Dienstjahre Zemanns als Universitätsprofessor und Institutsvorstand sind in eine Zeit gefallen, in der die Planung zur Einbindung Österreichs in den Europäischen Raum im Gange bzw. in Teilen bereits abgeschlossen war. Die in den Neunzigerjahren des vorigen Jahrhunderts daraus resultierenden strukturellen Veränderungen und die den Universitäten daraus erwachsenden Probleme blieben ihm jedoch aufgrund seiner Emeritierung weitestgehend erspart.

Josef Zemann wurde am 25. Mai 1923 im ehemaligen Vorort Atzgersdorf (Teil des heutigen 23. Wiener Gemeindebezirkes) geboren. Nach Besuch von Volksschule und Realgymnasium in Wien wurde ihm 1941 nach Ablegung der vorgeschriebenen Prüfungen das Reifezeugnis ausgestellt. Bereits im Herbst dieses Jahres immatrikulierte er an der Philosophischen Fakultät der Universität Wien, wobei sein Hauptinteresse den Naturwissenschaften galt. Zemann belegte neben Lehrveranstaltungen aus den Fächern der Erdwissenschaften auch solche aus Chemie und Physik. Besonderen Eindruck machte auf ihn in dieser Zeit seines Studiums aber Felix Machatschki, der 1944 als ordentlicher Professor und Direktor des Institutes für Mineralogie von München nach Wien berufen worden war. Unter der Anleitung Machatschkis verfasste Zemann auch seine Doktorarbeit mit dem Titel: "Über die Struktur des Pharmakosiderits", welche er am 21. Mai 1946 zur Begutachtung einreichte [1]. Noch in diesem Jahr erfolgte, nach Ablegung der Rigorosen, seine Promotion zum Doktor der Philosophie mit dem Fach Mineralogie und Petrographie. In den Jahren 1946 bis 1951 wurde Zemann zum Assistenten am Institut für Mineralogie bestellt und konnte in dieser Zeit an der im Oktober 1950 eingereichten Habilitationsschrift: "Die Mineralien Schafarzikit und Trippkeit" arbeiten [2, 3]. Die Venia Legendi für das gesamte Fachgebiet sowohl der Mineralogie als auch der Petrographie wurde ihm 1951 verliehen, und ab dem Studienjahr 1951/52 wissenschaftliches Arbeiten am "Massachusetts Institute of Technology" bei Martin J. Buerger durch ein staatliches Stipendium ermöglicht.

Bereits im Jahre 1952 folgte er einem Ruf an die Georg-August-Universität Göttingen als planmäßiger außerordentlicher Universitätsprofessor und Direktor des Mineralogisch-Kristallographischen Institutes, 1962 erfolgte seine Ernennung zum ordentlichen Professor an dieser Universität.

Einem Ruf an die Universität Wien als ordentlicher Universitätsprofessor und Vorstand des Institutes für Mineralogie wird von Zemann im Jahre 1967 Folge geleistet. Er hat nachfolgend die Interessen dieses Institutes (ab 1969 Institut für Mineralogie und Kristallographie) über mehr als zwanzig Jahre vertreten und wurde mit 30. September 1989 emeritiert.

Das wissenschaftliche Werk Zemanns kann, mit kleinen willkürlichen Vorgaben, in zwei große zeitliche Abschnitte gegliedert werden: die Zeit seiner Professur bis zum Jahre 1967 in Göttingen und nachfolgend jene in Wien bis zu seiner Emeritierung im Jahre 1989.

Studienaufenthalt in den Vereinigten Staaten und Professur an der Universität Göttingen

Wie bereits angedeutet, wurde das wissenschaftliche Interesse Zemanns durch seinen Lehrer und Dissertationsvater in Wien, Felix Machatschki, für das Gebiet der Kristallographie und hier vor allem die Auswertung von Ergebnissen von Strukturuntersuchungen, das Teilgebiet Kristallchemie, bereits durch die Überlassung des Dissertationsthemas "Über die Struktur des Pharmakosiderits" geweckt.

Als wissenschaftlicher Mitarbeiter (Assistent) an der Universität Wien wurden von Zemann in der "Ersten Wiener Periode" ab etwa 1946 in der Folge zwei unterschiedliche erdwissenschaftliche Themenkreise behandelt: einerseits petrographische Fragen, einen Riebeckitgneis der Grauwackenzone [4] und einen Biotitschiefer des niederösterreichischen Moldanubikums [5] betreffend, andererseits strukturchemische Fragen zum atomaren Aufbau der Minerale Schafarzikit und Trippkeit [2, 3]. Wie bereits erwähnt, resultierte aus letzteren strukturchemischen Untersuchungen auch seine im Oktober 1950 eingereichte Habilitationsschrift.

Bereits in dieser Schaffensperiode findet sich eine Arbeit, die der Jubilar gemeinsam mit einer Kollegin, Frau Dr. Anna Hedlik, verfasste [5]. Diese Zusammenarbeit wurde im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsaufenthaltes in den Vereinigten Staaten so intensiviert, dass nicht nur die Wissenschaft und die Forschung, sondern auch der Lebensweg in der Folge gemeinsam beschritten wurde. Erwähnenswert aus dieser Zeit ist die Arbeit über die Strukturanalyse des Minerals Petalit, welche als Autoren Anna Zemann-Hedlik und J. Zemann aufweist und, wie aus dem Anhang zu dieser Arbeit hervorgeht, *1951/52 während eines Studienaufenthaltes bei Prof. M. J. Buerger, M. I. T., begonnen....* wurde [6]. Hier sei dem Lebenswerk etwas vorgegriffen und auf weitere gemeinsame Arbeiten des Ehepaares Zemann in Göttingen und später in Wien hingewiesen. Es sind dies Beiträge zu den Strukturen des Langbeinits [7], des Lorandits [8], eines synthetischen Pyrops [9], des Teineits [10], des Polyhalits [11].

Von den etwa vierzig wissenschaftlichen Originalartikeln aus der ersten Schaffensperiode in Wien und in Göttingen (bis etwa 1968) haben zwei Drittel der Arbeiten kristallchemische Themata (basierend auf Röntgenstrukturuntersuchungen) zum Inhalt. Der Rest diskutiert die Ergebnisse von Berechnungen elektrostatischer Gitterenergien, von IR-spektroskopischen Untersuchungen sowie allgemeine einschlägige Themen, etwa zur Kristallchemie des Wismuts [12], des Kupfers [13], der Granate [14] oder von Tellur(IV)-Sauerstoffverbindungen [15].

Bei genauerem Studium dieser wissenschaftlichen Veröffentlichungen fällt auf, dass für die Untersuchungen und Systematisierungen von drei kristallchemischen Strukturprinzipien bereits in dieser Schaffensperiode der Grundstein gelegt wurde: Es sind dies: (A) der Einfluß nichtbindender Elektronenpaare auf die Stereochemie des jeweiligen Elements und (B) die Auswirkung des Jahn-Teller-Effektes auf die Verzerrung der Koordinationspolyeder von Atomen in einem elektronisch entarteten Zustand. Drittens (C) sind IR-Untersuchungen zu erwähnen, die vor allem zum Verständnis der Kristallchemie des Wasserstoffatoms beigetragen haben.

(A) Mit der stereochemischen Aktivität nichtbindender Elektronenpaare und den daraus resultierenden unregelmäßigen Koordinationspolyedern, im Laborjargon auch als "einseitig" bezeichnet, setzte sich Zemann bereits in seiner Habilitationsschrift ausführlich auseinander. Es waren dies die Diskussionen bezüglich der Gestalt der Koordinationspolyeder der Elemente Antimon und Arsen in ihrer formalen Wertigkeitsstufe +3. Mitarbeiter in Göttingen wie Eva Maria Walitzi und Kurt Hanke erweiterten den Themenkreis und berechneten und diskutierten mit ihm gemeinsam die Strukturen des Minerals Denningit $(\text{Mn,Ca,Zn})[\text{Te}_2\text{O}_5]$ [16] bzw. der synthetischen Phase $\text{Zn}_2(\text{Te}_3\text{O}_8)$ [17] mit jeweils formal vierwertigem Tellur. Motiviert durch diese Kristallstrukturen, stellte Zemann in den späten Sechzigerjahren anhand von neunzehn relativ genau bestimmten Kristallstrukturen zwei Regeln auf, die er empirisch primär für $\text{Te(IV)}-\text{O}_x$ Polyeder ableitete, die aber, wie in den folgenden Jahren von verschiedenen Autoren gezeigt werden konnte, generell auf Strukturen mit unregelmäßigen Koordinationspolyedern, resultierend aus Elementen mit einem "einsamen Elektronenpaar", anwendbar sind.

Wörtlich nach Zemann als Resümee aus dieser Zusammenstellung [18]:

Die Koordination von Sauerstoff um Te(IV) zeigt in Kristallstrukturen eine Besonderheit, welche bisher nicht erkannt worden zu sein scheint: Während die Konfiguration von Te(IV) mit seinen drei nächsten Nachbarn in Bindungslängen und Bindungswinkeln recht konstant ist, variiert die Länge der viertnächsten Te-O-"Bindung" stark (von 2.08 bis 2.98 Å); dennoch ist ihre Richtung bemerkenswert konstant, wenn man Te-O-Abstände größer 2.75 Å vernachlässigt. Auch die Richtungen zu weiteren Sauerstoff-Nachbarn (bis 3.0 Å) sind nicht statistisch verteilt, sondern gewisse räumliche Bereiche werden vermieden. Es wird versucht, diese phänomenologischen Befunde zu interpretieren.

(B) Die von Zemann untersuchten Kristallstrukturen des Trippkeits [3], des Azurits [19] und des Linarits [20] waren ausschlaggebend für einen Artikel über die Kristallchemie des Kupfers [13]. In diesem wird über die möglichen Verzerrungen von Cu-O_x -Polyedern mit formal zweiwertigen Kupferatomen diskutiert. Eine Theorie, welche diese Verzerrungen zu erklären versuchte, geht auf H. A. Jahn und E. Teller zurück, die diese Verzerrungen (= Effekte) bereits im Jahre 1937 beschrieben und interpretierten (Jahn-Teller-Theorem). Dieses Theorem besagt, das jedes nicht-lineare Molekülsystem in einem entarteten elektronischen Zustand instabil ist und den entarteten Zustand durch Erniedrigung der Symmetrie energetisch aufspaltet. Dieses Arbeitsgebiet wird, wie zu zeigen sein wird, vor allem in seiner Schaffensperiode in Wien ab etwa 1970 in großem Umfang wieder aktiviert.

(C) In einem weiteren Arbeitsgebiet haben Zemann und seine Mitarbeiter mit den IR-spektroskopischen Untersuchungen wissenschaftliches Neuland betreten.

Während Spektren mit nichtpolarisierter IR-Strahlung an Pulverpräparaten und auch an Einkristallen zu dieser Zeit verschiedentlich in der Literatur vorgestellt wurden, begann man in Göttingen mit der Untersuchung von Einkristallen, unter Verwendung polarisierter IR-Strahlung. Erst diese Methode machte die Aufzeichnung von Anisotropieeffekten möglich. In diesem Zusammenhang sind vor allem Untersuchungen des Pleochroismus der OH-Streckfrequenzen erwähnenswert, die von Zemann gemeinsam mit den Diplomanden und/oder Dissertanten Ekkehart Tillmanns, Walter Gebert und Knut Hanisch (in der Reihe der Veröffentlichungen) erstmals an Mineralien durchgeführt wurden. Die Interpretation dieser Spektren, an orientierten Kristallplatten gemessen, erlaubte die Lokalisierung von H-Atomen der OH-Gruppen, wie etwa im Azurit [21], im Turmalin und Topas [22, 23] und im Epidot [24]. Bemerkenswert sei, dass die Röntgenstrukturanalyse mit den zu dieser Zeit zur Verfügung stehenden Mitteln eine Lokalisierung von H-Atomen nicht zweifelsfrei ermöglichte.

Professur an der Universität Wien

Der Ruf nach Wien an die Universität ist ein weiterer Meilenstein im Leben von Zemann. Ab dem Wintersemester 1967/68 standen Lehre und Verwaltung des Institutes für Mineralogie unter seiner Verantwortung. Da Lehre und Forschung an einer Universität eine Einheit bilden sollten und einer entsprechenden Ausstattung bedürfen, seien hier über das "Inventar" des Institutes vor der Übernahme durch Zemann ein paar Worte eingefügt. Während das für die klassische Mineralogie notwendige Unterrichtsmaterial in Form von Gesteins- und Mineralstufen vorhanden war, lagen für Spezialvorlesungen, wie die "Kristallographie" oder die "Kristallchemie", nur ungenügende Lehrbehelfe vor. Gleiches galt auch für die Ausstattung des Röntgenlabors, in dem lediglich einige veraltete, teils im Eigenbau angefertigte Weissenbergkamas, eine "Pulverdiffraktometrie" und eine "Röntgenfluoreszenz" vorhanden waren. Diese Situation resultierte jedoch nicht aus einem Desinteresse seines Vorgängers Machatschki am Institutsbetrieb, sondern aus einer Gepflogenheit der vorgesetzten ministeriellen Dienststellen, einem Institutsvorstand in seinen letzten Dienstjahren praktisch jegliche Finanzierungen für Neuanschaffungen zu streichen. Dem Verhandlungsgeschick Zemans war es zu verdanken, dass weitreichende Zusagen von Seiten der Verwaltung (damals "Bundesministerium für Unterricht") gemacht und auch eingehalten wurden. Neue Röntgengeneratoren sowie Röntgen-Einkristallkamas konnten angeschafft und darüber hinaus auch der Maschinenpark der institutseigenen feinmechanischen Werkstätte deutlich aufgestockt werden. Ein von Zemann aus Göttingen mitgebrachtes IR-Gerät (ihm von der Deutschen Forschungsgemeinschaft "ad personam" verliehen) komplettierte die Investitionen in den Jahren nach 1967. Um den internationalen Standard zu erreichen, war die Anschaffung eines automatischen Zweikreisdiffraktometers für Einkristalluntersuchungen notwendig, welche 1972 erfolgte. Mit Recht kann behauptet werden, dass Zemann in den ersten fünf Jahren seiner Institutsleitung die technische Ausstattung des Institutes an den internationalen Standard herangeführt hatte.

Bezüglich der wissenschaftlichen Arbeitsgebiete, die bereits in Göttingen aktuell waren, änderte sich in den folgenden Jahren nur wenig. Die Einkristalluntersuchungen mit Röntgenstrahlung von Verbindungen mit Elementen mit einsamem Elektronenpaar wurden weiterhin gepflegt. Es wurden die Strukturen der Minerale Mroseit [25], Carlfriesit [26] und Nabokoit [27] von Zemann und Mitarbeitern bestimmt.

Die von ihm mit derartigen strukturechemischen Problemstellungen bezüglich der Kristallchemie des vierwertigen Tellurs im Rahmen ihrer Dissertation betraute Studenten waren: Franz Pertlik mit dem Mackayit [28], Konstantin Mariolakos mit dem PbTeO_3 [29] und Franz Brandstätter mit Uranyltelluriten [30, 31].

Der Stereochemie des zweiwertigen Kupfers in Cu-O_x -Polyedern wird auch in der "Zweiten Wiener Periode" große Bedeutung beigemessen. In den Achziger Jahren wurden von ihm gemeinsam mit Mitarbeitern die Atomanordnungen des Caratiits (= Piypit) bestimmt [32, 33], ferner jene von sogenannten Natrochalzit-Typen [34, 35], aber auch von komplexen synthetischen Verbindungen, wie $\text{Cu}_7(\text{OH})_6(\text{TeO}_3)_2(\text{SO}_4)_2$ [36] oder $\text{Cu}_2\text{K}(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SO}_4)_2$ [37]. Des Weiteren wird unter Zemanns Anleitung von einer seiner Dissertantinnen und späteren Mitarbeiterin, Herta Effenberger, bereits in ihrer Dissertation [38], später aber vor allem in ihrer Habilitationsschrift [39], an Hand von etwa zwei Dutzend Strukturbestimmungen die Stereochemie des formal zweiwertigen Kupfers gegenüber Sauerstoff untersucht und empirisch die unterschiedlichen Polyedertypen charakterisiert.

Ein weiteres von Zemann in Wien favorisiertes Interessensgebiet aus dem Bereich der Kristallchemie waren Untersuchungen zur Gestalt der Karbonatgruppe, und hier vor allem zu Abweichungen der CO_3 -Gruppe von der bindungstheoretisch geforderten Planarität. Er hatte sich mit diesem Problem nachweislich bereits in einem Artikel zur Kristallchemie des Kohlenstoffs im "Handbook of Geochemistry" beschäftigt [40]. Ein Satz aus diesem Artikel belegt dies:

"No deviations from planar symmetry seem to have been found so far."

Etwa zehn Jahre später war die in diesem Satz indirekt gestellte Frage beantwortbar. Anhand von etwa zwei Dutzend eigener Arbeiten zu Strukturuntersuchungen an Karbonaten und weiteren Daten aus der Literatur hatte Zemann "Zur Stereochemie der Karbonate" [41] empirische Regeln aufgestellt, die eine mögliche Erklärung der Aplanarität dieser Gruppe betrafen. Ergänzend, bereits als Emeritus, setzte er sich in letzter Zeit [42] mit theoretischen Berechnungen, dieses Problem betreffend, auseinander.

Neben dem enormen Arbeitspensum, welches Zemann in die Lösung der beschriebenen kristallchemischen Probleme investierte, hat er auch in seiner "Zweiten Wiener Periode" die Spektroskopie nie vergessen. Von speziellem Interesse waren nach wie vor der Einbau von Wasserstoff in nominell wasserfreie Verbindungen und Mineralien, aber auch ganz allgemein die doch sehr komplexe Kristallchemie dieses Elements. Beispiele für derartige Untersuchungen sind die Arbeiten über Andalusit [43], über die drei TiO_2 Modifikationen sowie den Cassiterit [44] und über Enstatit [45], bzw. umfassend über den Wasserstoff in Geochemie und Mineralogie [46].

Abschließend muß jedoch auch Zemanns zweites Habilitationsfach, die Petrographie, kurz erwähnt werden, deren Entwicklung von ihm neben der Mineralogie (und Kristallographie) stets mit großem Interesse verfolgt und auch in einigen wissenschaftlichen Arbeiten behandelt wurde. Die bereits in der ersten "Wiener Periode" bearbeiteten Riebeckitgneise am Ostende der nordalpinen Grauwackenzone wurden von ihm gemeinsam mit Friedrich Koller mit moderner Analytik untersucht, und erste Ergebnisse sind bereits vorgestellt worden [47].

Der Lehrer Josef Zemann

An der Universität Göttingen betreute Zemann 16 Studentinnen und Studenten bei der Abfassung ihrer Diplomarbeiten und/oder Dissertationen. Hervorzuheben ist, dass einem seiner damaligen Dissertanten, Werner H. Baur, auch die Möglichkeit gegeben wurde, eine Habilitationsschrift am Institut zu verfassen. Baur, heute bereits im Ruhestand, war nachfolgend Professor am Department of Geology der University of Illinois, Chicago, USA, sowie am Institut für Kristallographie der Universität Frankfurt/Main, Deutschland.

Folgende Personen erweiterten im Rahmen eines Stipendiums der Alexander-von-Humboldt-Stiftung ihr Fachwissen an der Universität Göttingen am Institut für Mineralogie und Kristallographie unter wissenschaftlicher Anleitung von Zemann (in runden Klammern Anführung ihrer Stammuniversität und des Promotionsjahres der Stipendiatinnen bzw. Stipendiaten):

Flügel, Ehrentraud (auch Erentraud), geb. Kahler (Karl-Franzens-Universität Graz, 1958)

Kupcik, Vladimir (Univerzita Komenského Bratislava, 1965)

Paulitsch, Peter (Karl-Franzens-Universität Graz, 1944)

Walitzi, Eva Maria (Karl-Franzens-Universität Graz, 1958)

Als Lehrer an der Universität Wien unterwies Zemann in den Jahren von 1967 bis 1989 siebenundzwanzig Personen in der Abfassung von Diplomarbeiten und/oder Dissertationen, drei Habilitationsschriften wurden in diesem Zeitraum am Institut für Mineralogie und Kristallographie verfaßt und approbiert. Es sind dies Arbeiten zur Kristallchemie des formal dreiwertigen Arsens von Franz Pertlik [48], über die Mineralogie von Ankerit- und Sideritgesteinen der östlichen Grauwackenzone von Anton Beran [49], sowie, wie bereits erwähnt, über die Kristallchemie des formal zweiwertigen Kupfers von Herta Effenberger [39]. Eine Aufzählung sämtlicher eigener Veröffentlichungen, sowie jener, die unter seinen Auspizien erarbeitet wurden, würden bei weitem den Rahmen vorliegender Laudatio sprengen. Es mögen daher die in der Literaturliste angeführten Veröffentlichungen stellvertretend für all "die anderen Arbeiten" stehen, die von Zemann verfaßt und/oder von ihm betreut wurden.

Ehrungen für Zemanns wissenschaftliches Werk

Das wissenschaftliche Werk Zemanns umfasst neben sieben Schriften in Buchform bzw. eingebunden in Handbüchern, auch etwa 150 Originalartikel, wobei von den in letzteren beschriebenen Arbeiten etwa fünfzig Prozent teils in Zusammenarbeit mit Mitarbeitern am jeweiligen Institut, teils mit institutsfremden Fachkollegen verfasst wurden. Diese gemeinsamen Arbeiten resultierten auch aus seinem Bestreben heraus, Kontakte und Erfahrungsaustausch mit in- und ausländischen Fachkollegen zu fördern und zu pflegen. Diese nationale und internationale Kooperation fand Anerkennung in einer Reihe von Ehrungen und Auszeichnungen. Eine Zusammenstellung, in Tabelle 1 wiedergegeben, soll dies belegen.

Dass zu Ehren dieses verdienten Wissenschafters auch ein Mineral benannt wurde, darf nicht unerwähnt bleiben. Ein komplexes Eisen-Zink-Tellurit aus der Moctezuma Mine in Sonora, Mexico, trägt seit den Sechzigerjahren seinen Namen. Die erste Beschreibung dieses Minerals, ohne Namensgebung, wird von Mandarino und Williams [50] gegeben.

Eine Zusammenfassung der chemischen, physikalischen und kristallographischen Daten unter gleichzeitiger Namensgebung wird von diesen Autoren gemeinsam mit Matzat veröffentlicht [51, 52]. Die Kristallstruktur dieses Minerals war bereits zuvor von Matzat bestimmt und beschrieben worden [53].

Trotz aller dieser Ehrungen ist Zemann jedoch stets ein hilfsbereiter, fördernder Lehrer geblieben, immer bereit zur Anerkennung der Leistungen anderer. Seine Persönlichkeit fasziniert, sein Rat findet Gehör und Anerkennung bei Mitarbeitern und Studenten. Zum Abschluss möchten daher die Autoren dieses Artikels dem Jubilar Zemann beste Glückwünsche nicht nur im eigenen, sondern auch im Namen jener Personen entbieten, die ein Stück ihres Lebensweges gemeinsam mit ihm beschritten haben.

1967	Korrespondierendes Mitglied der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (18. 5. 1967).
1967	Korrespondierendes Mitglied der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen.
1969	"Honorary Fellow" der Mineralogical Society of America.
1972	Wirkliches Mitglied der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (16. 5. 1972).
1974	"Gustav-von-Tschermak-Seysenegg-Preis" der Österreichischen Akademie der Wissenschaften.
1979	Korrespondent der Geologischen Bundesanstalt in Wien.
1981	Ehrenmitglied der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft (19. 1. 1981).
1982	Mitglied der "Academia Mediterranea delle Scienze", Catania, Italien.
1982	Ehrenmitglied der Hungarian Academy of Science.
1982	Ehrenmitglied der Mineralogical Society of the Soviet Union.
1984	Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina.
1984	Ehrenmitglied der Mineralogical Society of Poland.
1984	"Erwin-Schrödinger-Preis" der Österreichischen Akademie der Wissenschaften.
1984	"Abraham-Gottlob-Werner-Medaille in Silber" der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft.
1991	Ehrenmitgliedschaft in der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft.
1992	"Silber Medaille" der Masaryk University Brno.
1993	Ehrenmitglied der Mineralogical Society of Romania.
1994	"Gold Medaille" der Comenius University in Bratislava.
1995	"Emanuel Bořický Medaille" der Charles University in Prague.
1997	Korrespondierendes Mitglied der Croatian Academy of Sciences and Arts.
1999	Korrespondierendes Mitglied der Polish Academy of Arts and Sciences, PAU.
2003	Ehrenpräsident der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft.

Tabelle 1

Ehrende Mitgliedschaften, Auszeichnungen und Preise von Josef Zemann.

(Sofeme erhebbar, ist das genaue Datum der Verleihung in runden Klammern angeführt)

Literatur

- [1] ZEMANN, J. (1950): Formel und Strukturtyp des Pharmakosiderits. - *Tschermaks Min. Petr. Mit.* III/1, 1-13.
- [2] ZEMANN, J. (1951): Formel und Kristallstruktur des Schafarzikits. - *Tschermaks Min. Petr. Mit.* III/2, 166-175.
- [3] ZEMANN, J. (1951): Formel und Kristallstruktur des Trippkeits. - *Tschermaks Min. Petr. Mit.* III/2, 417-423.
- [4] ZEMANN, J. (1951): Zur Kenntnis der Riebeckitgneise des Ostendes der nordalpinen Grauwackenzone.- *Tschermaks Min. Petr. Mit.* III/2, 1-23.
- [5] HEDLIK, A. & ZEMANN, J. (1951): Über einen mit Serpentin vergesellschafteten Biotitschiefer aus dem niederösterreichischen Moldanubikum. - *Tschermaks Min. Petr. Mit.* III/2, 407-416.
- [6] ZEMANN-HEDLIK, A. & ZEMANN, J. (1955): Die Kristallstruktur von Petalit, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$. - *Acta Cryst.* 8, 781-787.
- [7] ZEMANN, A. & ZEMANN, J. (1957): Die Kristallstruktur von Langbeinit, $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$. - *Acta Cryst.* 10, 409-413.
- [8] ZEMANN, A. & ZEMANN, J. (1959): Zur Kenntnis der Kristallstruktur von Lorandit, TlAsS_2 . - *Acta Cryst.* 12, 1002-1006.
- [9] ZEMANN, A. & ZEMANN, J. (1962): Verfeinerung der Kristallstruktur von synthetischem Pyrop, $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$. - *Acta Cryst.* 14, 835-837.
- [10] ZEMANN, A. & ZEMANN, J. (1962): Die Kvon Teineit. Ein Beispiel für die Korrektur einer chemischen Formel auf Grund der Strukturbestimmung. - *Acta Cryst.* 15, 698-702.
- [11] SCHLATTI, M., SAHL, K., ZEMANN, A. & ZEMANN, J. (1970): Die Kristallstruktur des Polyhalits, $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. - *Tschermaks Min. Petr. Mit.* 14, 75-86.
- [12] ZEMANN, J. (1950): Beiträge zur Kristallchemie des Wismuts. - *Tschermaks Min. Petr. Mit.* III/1, 361-377.
- [13] ZEMANN, J. (1961): Die Kristallchemie des Kupfers. - *Fortschr. Miner.*, 39, 59-68.
- [14] ZEMANN, J. (1962): Zur Kristallchemie der Granate. - *Beitr. Min. Petr.* 8, 180-188.
- [15] ZEMANN, J. (1968): The crystal chemistry of the tellurium oxide and tellurium oxosalt minerals. - *Z. Kristallogr.* 127, 319-326.
- [16] WALITZI, E. M. (1965): Die Kristallstruktur von Denningit, $(\text{Mn,Ca,Zn})\text{Te}_2\text{O}_5$. Ein Beispiel für die Koordination um vierwertiges Tellur. - *Tschermaks Min. Petr. Mit.* III/10, 241-255.
- [17] HANKE, K. (1966): Die Kristallstruktur von $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$. - *Naturwiss.* 53, 273.
- [18] ZEMANN, J. (1971): Zur Stereochemie des Te(IV) gegenüber Sauerstoff. - *Mh. Chemie*, 102, 1209-1216.
- [19] GATTOW, G. & ZEMANN, J. (1958): Neubestimmung der Kristallstruktur von Azurit, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. - *Acta Cryst.* 11, 866-872.
- [20] BACHMANN, H.-G. & ZEMANN, J. (1961): Die Kristallstruktur von Linarit, $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$. - *Acta Cryst.* 14, 747-753.
- [21] TILLMANN, E. & ZEMANN, J. (1965): Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen. I. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Azurit. - *N. Jb. Miner., Mh.*, 228-231.
- [22] GEBERT, W. & ZEMANN, J. (1965): Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen. II. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Turmalin. - *N. Jb. Miner., Mh.*, 232-236.
- [23] GEBERT, W. & ZEMANN, J. (1965): Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen. III. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Topas. - *N. Jb. Miner., Mh.*, 380-384.
- [24] HANISCH, K. & ZEMANN, J. (1966): Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen. IV. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Epidot. - *N. Jb. Miner., Mh.*, 19-23.
- [25] FISCHER, R., PERTLIK, F. & ZEMANN, J. (1975): The crystal structure of mroseite, $\text{CaTeO}_2(\text{CO}_3)$. - *Canad. Mineral.* 13, 383-387.
- [26] EFFENBERGER, H., ZEMANN, J. & MAYER, H. (1978): Carlfriesite: crystal structure, revision of chemical formula, and synthesis. - *Amer. Mineral.* 63, 847-852.

- [27] PERTLIK, F. & ZEMANN, J. (1988): The crystal structure of nabokoite, $\text{Cu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\cdot\text{KCl}$: The first example of a $\text{Te(IV)}\text{O}_4$ pyramid with exactly tetragonal symmetry. - *Miner. & Petr.* 38, 291-298.
- [28] PERTLIK, F. (1969): Hydrothermalsynthese, Formel und Struktur von Mackayit, $\text{Fe}(\text{OH})[\text{Te}_2\text{O}_5]$. - *Tschermaks Min. Petr. Mit.* 13, 219-232.
- [29] MARIOLACOS, K. (1969): Die Kristallstruktur von PbTeO_3 . - *Anzeiger Österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl.*, 106, 128-130.
- [30] BRANDSTÄTTER, F. (1981): Synthesis and crystal structure determination of $\text{Pb}_2[\text{UO}_2][\text{TeO}_3]_3$. - *Z. Kristallogr.* 155, 193-200.
- [31] BRANDSTÄTTER, F. (1981): Non-stoichiometric, hydrothermally synthesized cliffordite. - *Tschermaks Min. Petr. Mit.* 29, 1-8.
- [32] EFFENBERGER, H. & ZEMANN, J. (1984): The crystal structure of caratiite. - *Min. Mag.* 48, 541-546.
- [33] EFFENBERGER, H. & ZEMANN, J. (1984): Ein eindimensionaler unendlicher Kupfersulfatkomplex in einem neuen Mineral vom Vesuv, Italien. - *Fortschr. Miner.* 62, Beih. 1, 47.
- [34] GIESTER, G. & ZEMANN, J. (1987): The crystal structure of the natrochalcite-type compounds $\text{Me}^+\text{Cu}_2(\text{OH})(z\text{O}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Me}^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $z = \text{S}, \text{Se}$], with a special reference to the hydrogen bonds. - *Z. Kristallogr.* 179, 431-442.
- [35] GIESTER, G. & ZEMANN, J. (1988): The variation of the hydrogen bond system in the sulphates and selenates of the $\text{Me}^+\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(z\text{O}_4)_2$ (= natrochalcite) structure type. - *Z. Kristallogr.* 185, 500.
- [36] PERTLIK, F. & ZEMANN, J. (1987): Die Kristallstruktur von $\text{Cu}_7(\text{OH})_6(\text{TeO}_3)_2(\text{SO}_4)_2$. - *Mh. Chemie* 119, 311-317.
- [37] CHEVRIER, G., GIESTER, G., JAROSCH, D. & ZEMANN, J. (1990): Neutron diffraction study of the hydrogen-bond system in $\text{Cu}_2\text{K}(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SO}_4)_2$. - *Acta Cryst.* C46, 175-177.
- [38] EFFENBERGER, H. (1977): Beiträge zur Kristallchemie von Mineralien. - Dissertation, Formal- u. Naturwiss. Fak. Uni. Wien.
- [39] EFFENBERGER, H. (1986): Beitrag zur Kristallchemie formal zweiwertiger Kupferatome gegen Sauerstoffatome in anorganischen Verbindungen. - Habilitationsschrift, Formal- und Naturwiss. Fak., Uni. Wien.
- [40] ZEMANN, J. (1969): "Crystal Chemistry of Carbon" in "Handbook of Geochemistry" (K.-H. Wedepohl, Ed.), Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- [41] ZEMANN, J. (1981): Zur Stereochemie der Karbonate. - *Fortschr. Miner.*, 59, 95-116.
- [42] WINKLER, B., ZEMANN, J. & MILMAN, V. (2000): Aplanarity of CO_3 groups: a theoretical investigation. - *Acta Cryst.* B56, 648-653.
- [43] BERAN, A. & ZEMANN, J. (1969): Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen. VIII. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Andalusit. - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 13, 285-292.
- [44] BERAN, A. & ZEMANN, J. (1971): Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen. IX. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Rutil, Anatas, Brookit und Cassiterit. - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 15, 71-80.
- [45] BERAN, A. & ZEMANN, J. (1986): The pleochroism of a gem-quality enstatite in the region of the OH stretching frequency, with a stereochemical interpretation. - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 35, 19-25.
- [46] ZEMANN, J. (1986): Wasserstoff in Geochemie und Mineralogie. - *Mitt. Österr. Miner. Ges.* 131, 129-132.
- [47] KOLLER, F. & ZEMANN, J. (1990): Neues zu den Riebeckitgneisen des Ostendes der nordalpinen Grauwackenzone. - *Anzeiger Österr. Akad. Wiss., Mathem.-naturwiss. Kl.*, 127, 1-4.
- [48] PERTLIK, F. (1978): Ein Beitrag zur Mineralogie, Hydrothermalsynthese und Kristallchemie von Arsen(III)-Sauerstoff-Verbindungen (Arseniten). - Habilitationsschrift, Formal- und Naturwiss. Fak., Uni. Wien.
- [49] BERAN, A. (1979): Die Mineralogie von Ankerit- und Sideritgesteinen der östlichen Grauwackenzone - Ein Beitrag zur Genese alpiner Sideritlagerstätten. - Habilitationsschrift, Formal- u. Naturwiss. Fak., Uni. Wien.

- [50] MANDARINO, J. A. & WILLIAMS, S. J. (1961): Five new minerals from Moctezuma, Sonora, Mexico. - Science 133, 2017.
- [51] MANDARINO, J. A., MATZAT, E. & WILLIAMS, S. J. (1969): Zemannite, a new tellurite mineral from Moctezuma, Sonora, Mexico. - Canad. Mineral., 10, 139-140.
- [52] MANDARINO, J. A., MATZAT, E. & WILLIAMS, S. J. (1976): Zemannite, a zinc tellurite from Moctezuma, Sonora, Mexico. - Canad. Mineral., 14, 387-390.
- [53] MATZAT, E. (1967): Die Kristallstruktur eines unbenannten zeolithartigen Telluritminerals, $(\text{Zn,Fe})_2[\text{TeO}_3]_3 \cdot \text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{yH}_2\text{O}$. - Tschermaks Min. Petr. Mitt. 12, 108-117.

Werner H. Baur

Department of Geophysical Sciences

University of Chicago, 5734 S. Ellis Avenue, Chicago, IL 60637, USA

From 1953 to 1967 Herr Zemann was in self-described exile at the University of Göttingen. When he arrived to become the director of the Mineralogisch-Kristallographisches Institut of the venerable Universität Göttingen I was too much involved in my fourth semester of study to be very aware of his arrival (at that time students in Germany were not told what was in the offing, this was long before they had a statutory voice in the hiring of professors). Among the students it was rumored that Herr Zemann had spent some time at MIT, the famous Massachusetts Institute of Technology, at that other Cambridge, in America. In the summer of 1953 the new professor lectured on crystal chemistry. Suddenly I realized that a class in mineralogy could be well organized and addressed to the audience, not to the blackboard. Furthermore, I saw that the blackboard itself could be a useful pedagogical device filled clearly with many legible terms. The only problem was a certain accent one had to get used to, for instance what sounded like "Schrammoxn" was actually meant to be "Schraubenachsen"

While I was enrolled in the second part of the X-ray lab taught by Herr Zemann in the following semester he asked me to become his "Hilfsbremser", as it was colloquially called then, and possibly to work on a doctoral thesis with him. I jumped at the chance without really knowing at the time how lucky I was. What had remained of the glorious past of the Universität Göttingen in the fifties was mostly boasting. Its scientific talent had been heavily diluted starting in 1933. One of the greatest scientists ever to grace a chair of mineralogy, Victor Moritz Goldschmidt, was ignominiously hounded from Göttingen in 1935, to be followed immediately by lesser people. What luck for Göttingen now to attract a young man who had spent two years at MIT with Martin Buerger, at the time the foremost American mineralogist-crystallographer! Herr Zemann brought the latest methods and techniques of crystallography used in Cambridge to the new humble institute in Göttingen.

So on April 1st, 1954, I climbed the steps to the top floor of the "Mineralogisches Institut", where the Mineralogisch-Kristallographisches Institut was housed in about ten or twelve rooms, about half of which were carved out of the great hall of the "Gymnasium" for boys which used to occupy the premises before the building was refurbished by the university to become Goldschmidt's institute. Hardly anybody found his way to this top floor. Its inhabitants were Herr Zemann, "außerordentlicher Professor", Frl. Binder, the technical assistant, who had worked a long time ago for Goldschmidt, and three scientific assistants, of which I was now (almost) one. Secretarial services were shared with the other institutes. The equipment was typical of what could be expected 50 years ago: simple but sufficient.

In the next two years Herr Zemann taught me, the novice apprentice to science, much of what there was to learn in the field of (mostly) X-ray crystallography. This included many of the little tricks, which are never described in the literature, but without which you are completely lost, if you don't know them. I also learned to show up early in the institute and to leave late and to really work in between. He taught me to be critical of my own work and to read very carefully what others had written. Whatever was achieved was presented at scientific meetings and published promptly.

The quality of an X-ray crystal structure determination is usually demonstrated by calculating the residual index, also called the R-value (in German: R-Wert), which had been introduced by Anglo-Saxon crystallographers. It is the average deviation of the calculated structure factors of a particular model of a crystal structure, from the structure factors measured in a diffraction experiment. At the time this practice was not universally known by the colleagues in Germany. The fact that Herr Zemann and his students insisted on always presenting their crystal structure determinations with this measure of quality irked some people. They started to talk about the R-sinnigen from Göttingen, which was not so subtle a pun on these people from Göttingen being of not quite sound mind. In the meantime the practice of X-ray crystallography in Germany has caught up everywhere with international standards.

At the Universität Göttingen Herr Zemann's efforts were much appreciated from the very beginning. This is despite the fact that the hierarchical structures in the fifties were still very strongly entrenched and an "ordentlicher Professor" was careful to insist on his prerogatives vis-à-vis a junior colleague.

Not all the time was spent on crystallography. Occasionally trips to interesting localities near Göttingen were arranged for the small institute (in addition to the huge field trips of the whole Mineralogische Institute, which filled a large bus). We admired the minerals we found and determined the species of plants we encountered along the way. I recall one occasion where we took a non-mineralogical friend of mine along. He was utterly surprised that Herr Zemann, a real professor, could mingle and talk with younger people without the usual (in Göttingen) professorial pretense.

Even the wider cultural aspects were not neglected. Thus, we were introduced by Herr Zemann to the songs of Tom Lehrer (the mathematician, who became a song-writer), who at that time was hardly known outside of Cambridge, Massachusetts. Lehrer went on to become well known in the late sixties and I still like his songs. Strangely, some of them are still very much apropos.

In 1962 I left Göttingen and the institute to pursue my own exiles. Thus, I was not present there when Herr Zemann finally left for home. It must have been quite an occasion.

Karl Becherer

Kübeckgasse 16/12, A-1030 Wien

Sehr geehrter Herr Professor Zemann!

Gestatten Sie, dass ich mich anlässlich Ihres 80. Geburtstages in die große Zahl der Gratulanten einreihe und Ihnen viel Glück, Gesundheit und weiterhin für viele Jahre ungetrübte Schaffensfreude wünsche. Ich hatte die Ehre und das Glück, durch über zwei Jahrzehnte im Institut für Mineralogie und Kristallographie im Universitäts-Hauptgebäude als einer Ihrer Mitarbeiter tätig zu sein. Sie brachten mir stets großes Wohlwollen entgegen, wofür ich Ihnen überaus dankbar bin. Insbesondere brachten Sie großes Interesse am Mineralbestimmungspraktikum, das zu installieren ich die Ehre hatte, mit. Dank ihrer Initiative war auch immer genügend Geld vorhanden, um dieses aufwendige Praktikum mit Arbeitsmaterial, Geräten, Reagenzien usw. zu versorgen, was bei der damaligen großen Zahl der Hörerinnen und Hörer (bis über 100 Teilnehmer!) keine leichte Aufgabe war.

Aber auch in anderer Hinsicht bin ich Ihnen zu Dank verpflichtet; dazu muss ich allerdings ein wenig ausholen.

Sie wussten um meine Liebe zur Musik. Tatsächlich stamme ich aus einer fünfköpfigen Familie, in der, soweit mein Erinnerungsvermögen zurückreicht, immer musiziert wurde. So war es eine Selbstverständlichkeit, dass ich von früher Kindheit an Klavier spielen, später auch Querflöte lernen musste. Als ich am Klavier eine genügende Reife gewonnen hatte, wendete ich mich meinem Lieblingsinstrument, der Orgel, zu, für die ich dann an der (damaligen) Akademie für Musik und darstellende Kunst das Diplom als Konzertorganist erwarb.

Da Sie selbst Geige spielen, fragten Sie mich eines Tages, ob ich nicht Lust hätte, mit Ihnen Kammermusik zu betreiben. Ich nahm diesen Vorschlag mit großer Freude auf, und so fanden wir uns in Ihrer Wohnung zusammen, um zunächst die "einfachen" Violin-Klaviersonaten von W. A. Mozart und F. Schubert zu studieren und zu probieren. Einfach stelle ich deshalb unter Anführungszeichen, weil sie in Wirklichkeit gar nicht einfach sind, insbesondere die Stimmführung der Violine bewegt sich oft in ungewöhnlich tiefen Lagen, da sie fallweise die Begleitung des Tasteninstrumentes übernimmt. Doch konnten wir, nach einiger Übung im Zusammenspiel, eine einigermaßen befriedigende Interpretation erreichen.

Auf Ihr Betreiben hin gesellte sich später ein Cellist (Professor Friedrich Ehrendorfer/Botanik) zu uns. Somit konnten wir das Studium von Klaviertrios (Geige, Cello, Klavier) angehen.

Aus meiner früheren kammermusikalischen Tätigkeit war mir Einiges aus der umfangreichen Literatur bekannt. Allein J. Haydn, der über 40 Klaviertrios komponierte, war eine Fundgrube. Auch hier beschäftigten wir uns anfangs mit den "leichteren" Trios, bei denen die Verhältnisse den Mozartschen und Schubertschen Violinsonaten ähnlich sind. Bereits eines der frühen Trios in G-Dur (ich weiß leider nicht die Hoboken-Nummer) birgt einige Schwierigkeiten, besonders der letzte Satz, eine im raschen Tempo zu spielende Hungaria, ist technisch einigermaßen anspruchsvoll. Doch wagten wir uns auch an mein Lieblingstrio, das große Trio in Es-Dur, heran, dessen Thematik von der Barockmusik Händelscher Prägung bis weit in die Romantik hineinreicht.

Von den Mozartschen Trios studierten wir das "Kegelstatt-Trio" und das "Trio facile", dessen Bezeichnung (ich weiß nicht, woher sie stammt) völlig irreführend ist; auch bei ihm hat der letzte Satz seine Tücken; er ist ein scheinbar harmloses Rondo im 6/8-Takt, das äußerst leicht und locker zu musizieren ist, ohne aber dabei in eine Walzerseligkeit hineinzugleiten. Auch ist die Cello-Stimme, die hier bis in die Sopranlänge geführt wird, nicht ohne weiteres zu bewältigen.

Wir versuchten uns auch an den Beethoven-Trios. Die ersten drei aus op. 1 konnten wir nach einigen Anlaufschwierigkeiten bewältigen; doch bereits das "Geister-Trio" op. 70/1 zeigte unsere Grenzen deutlich auf. Wir ließen daher den Plan der Beschäftigung mit den Trios der Romantiker Brahms, Schumann usw. fallen, von den zeitgenössischen Komponisten wie Schostakowitsch oder Bartok gar nicht zu reden.

Ihrer Initiative war es schließlich auch noch zu verdanken, dass ein Bratschist (Prof. Wolfram Richter/Petrologie) zu uns stieß. Richter besitzt ein Instrument von beachtlicher Größe; theoretisch sollte auf Grund der gegenüber der Violine um eine Quint tiefer gelegenen Stimmung das Corpus um die Hälfte größer sein als bei jener. Auch der Hals müsste die größeren Ausmaße aufweisen. Nun haben aber Bratschisten in den seltensten Fällen Greifwerkzeu glängen von Basketballern, schon gar nicht Prof. Richter. Deshalb baut man diese Instrumente nur wenig größer als Geigen, um damit der durchschnittlichen menschlichen Anatomie Genüge zu leisten. Prof. Richters Instrument hat fast die theoretischen Ausmaße einer Bratsche, demzufolge auch einen entsprechenden herrlichen Klang, der fast an die Sonorität eines Cellos heranreicht. Was Wunder, dass wir uns sofort für eine Klavierquartett-Literatur interessierten.

Die Originalliteratur ist dabei keinesfalls so reichlich wie bei den Trios. Von den Klassikern schrieb meines Wissens Haydn keines, Mozart und Beethoven je zwei, dafür aber Romantiker wie Mendelssohn, Schubert und Brahms mehrere. Allerdings gibt es zahlreiche Bearbeitungen verschiedener Werke für Klavierquartettbesetzung, von denen wir aber Abstand nahmen.

So begannen wir mit dem Studium der Quartette von W. A. Mozart in g-moll und Es-Dur. Diese stellen eine Brücke zu den Mozartschen Orchester-Klavierkonzerten dar. Mozart behandelt die Streichinstrumente wie in einem Orchestersatz und das Klavier oftmals solistisch. Ein ordentliches Zusammenspiel konnten wir nur dadurch erreichen, dass sich jeder von uns seine Stimme nach Hause nahm, um sie daheim zu studieren. Ein "Vom-Blatt-Spielen" kam gar nicht in Frage. Obwohl jeder seine Stimme gut kannte, war ein gemeinsames Üben und Studieren, insbesondere jener Passagen, worin die Streichinstrumente den Quasi-Orchesterpart zu übernehmen hatten, von Nöten. Immerhin gelang uns nach einiger Zeit eine befriedigende Wiedergabe, bei der als (kritische) Zuhörerinnen die Ehegattinnen der Ausführenden fungierten. Ihre Gattin, Herr Professor Zemann, versorgte uns im Verlauf unserer Proben, die stets in Ihrer Wohnung stattfanden, mit diversen Mahlzeiten während der Nachmittage und Abende, wie Jausen und Abendimbissen.

Wir wagten uns sodann auch an ein Schumann-Quartett heran, vor dem wir aber nach zwei Versuchen die Segel streichen mussten. Zum einen waren unsere Fähigkeiten deutlich überfordert, zum anderen eröffneten Sie uns, dass Ihnen auf der Grund der zunehmenden Aufgaben in Verwaltung und Unterricht aus Zeitgründen ein weiteres Musizieren nicht mehr möglich sei. Mit Bedauern sahen wir den zweiten Grund ein. Unser schönes gemeinsames Musizieren fand somit nach mehrjährigem Zusammenspiel sein Ende.

Ich möchte Ihnen für diese schöne Zeit gemeinsamen Musizierens herzlichst danken. Wenn wir natürlich auch nicht die Perfektion von Berufsmusikern erreichen konnten, so glaube ich doch sagen zu können, dass wir manche Werke mit einem Niveau beherrschten, das doch über dem normalen Durchschnitt lag. Ich denke heute noch gerne teils mit Wehmut, teils mit Belustigung an manche Episoden bei unserem Zusammenspiel zurück. Es war für mich eine sehr glückliche Zeit!

Nochmals vielen Dank,

Ihr Karl Becherer

Anton Beran

Institut für Mineralogie und Kristallographie

Universität Wien - Geozentrum, Althanstraße 14, A-1090 Wien

Anlässlich des 65. Geburtstages von Prof. Dr. Heinz Meixner (es war das Jahr 1973) fand in der damaligen alten Salzburger Universität eine Festveranstaltung statt, bei der Josef Zemann einen Festvortrag hielt. Gemütlich fuhren wir am Vorabend mit dem Auto nach Salzburg und bezogen ein gemeinsames Quartier. Wir teilten miteinander ein sehr großes Bett und einen sehr kleinen Kleiderschrank, in dem wir unsere dunklen Anzüge, eng aneinandergereiht, verstauten. Am Morgen begaben wir uns zu einem gemeinsamen Frühstück in den Frühstücksraum. Wir waren schon halb-festlich gekleidet, nur unsere Sakkos waren noch auf dem Zimmer in dem kleinen Kleiderschrank. Josef Zemann hatte es nach dem Frühstück natürlich etwas eiliger als ich - er musste sich ja auch noch auf seinen "nicht-vorbereiteten" Vortrag konzentrieren. Er ging aufs Zimmer, vervollständigte dann seine festliche Kleidung und eilte zur Universität. Nach einiger Zeit stand auch ich vom Frühstückstisch auf, ging auf unser gemeinsames Zimmer, um auch meine Kleidung zu komplettieren, mußte aber mit großer Überraschung feststellen, dass mein Sakko mit Josef Zemann bereits unterwegs war. Gebannt vom Anblick meines leeren Kleiderbügels und der oberen Hälfte des Anzuges von Josef Zemann, ließ ich diese im Kleiderschrank hängen und ging gezwungenermaßen weniger festlich gekleidet zum Vortrag. Nun, der Vortrag begann und Josef Zemann zog alle Register seiner bekannten Vortragskunst. Wie es ja der Art des Vortragenden entspricht, steckte er nach einiger Zeit seine Hände in die Taschen des Sakkos und nun spielte sich etwas ab, was nur ich und die wenigen, die ich mich einzuweihen getraute, im Saal sehen und erleben konnten: Durch den offenbar unbekanntem Inhalt der Taschen irritiert (ich möchte hier von einer näheren Beschreibung des Tascheninhalts absehen), wurde der Redefluss von Josef Zemann jäh unterbrochen, seine Miene verfinsterte sich, versteinerte kurz, verwandelte sich aber bald in Nachdenklichkeit, um schließlich in ein befreiendes, von ungläubigem Kopfschütteln begleitetes Schmunzeln überzugehen. Suchende Blicke schweiften durch den Saal, fanden aber kein Ziel. Wo war der Besitzer des Sakkos? (Der hielt sich wohlweislich versteckt). So wurde der Vortrag nach dieser "Künstlerpause" und einer weiteren Betrachtung der beiden doch etwas zu lang geratenen Ärmel unbeirrt fortgesetzt. Am Ende seines großartigen Vortrags ertete Josef Zemann donnernden Applaus.

Von Applaus getragen möge der hochgeschätzte Jubilar seinen Festtag begehen!

Herbert Boller

Institut für Chemie, Allgemeine und Anorganische Chemie
Universität Linz, A-4040 Linz

Ich lernte Josef Zemann bald nach seiner Berufung nach Wien kennen, da seit jeher zwischen dem Institut für Mineralogie und Kristallographie und dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien wissenschaftliche Kontakte und auch personelle Verschränkungen bestanden. Das galt besonders für den engeren Arbeitskreis von Hans Nowotny, dem auch ich angehörte. Damals als jungem Chemiker erschienen mir die Mineralogen als eine Art von Festkörperchemikern. Diese Einschätzung sollte sich schnell ändern an Hand einer mineralogischen Exkursion im Rahmen der 11. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (DMG) in Saarbrücken im Jahre 1970. Während ich Chemiker lediglich mit gutem Schuhwerk und einem Anorak ausgestattet zum Treffpunkt kam, rückten die Mineralogenkollegen, darunter natürlich auch der Jubilar, zu meinem größten Erstaunen mit großen (Ruck)säcken, Hämmern, Grabwerkzeugen etc. an. Kaum an einer Fundstelle angelangt, begann sofort ein hektisches Klopfen, Graben und Einpacken. Am Ende der Exkursion hatten alle, der Jubilar mit eingeschlossen, pralle schwere Säcke, während ich einen einzigen, allerdings schönen Knollen, den ich heute noch besitze, als Beute heimbrachte.

Professor Zemann hat auch später meinen wissenschaftlich-beruflichen Weg wohlwollend begleitet. So war er Mitglied meiner Habilitationskommission und auch der Berufungskommission zum außerordentlichen Professor. Auch nach seiner Emeritierung gab es immer wieder, wenn auch sporadisch, Gelegenheit, Josef Zemann zu sehen, und ich wunderte mich jedes Mal, wie er mich trotz seiner schlechten Augen sofort erkannte. So freut es mich ganz besonders, dass wir jetzt den 80. Geburtstag feiern können, und ich schließe mich dem vielstimmigen Chor an:

AD MULTOS ANNOS!

Tillfried Cernajsek

Vorsitzender der Arbeitsgruppe Geschichte der Erdwissenschaften
c/o Geologische Bundesanstalt, A – 1031 Wien, Postfach 127

Sehr geehrter Herr Professor Zemann!

Als Vorsitzender der Österreichischen Arbeitsgemeinschaft Geschichte der Erdwissenschaften, die in rechtlicher Hinsicht von verschiedenen wissenschaftlichen Gesellschaften Österreichs getragen wird, beehren wir uns, sehr geehrter Herr Professor Zemann, Ihnen anlässlich der Vollendung Ihres 80. Lebensjahres die herzlichsten Glückwünsche auszusprechen.

Gerne erinnert sich jene Generation von "Nichtmineralogen" an Ihre Vorlesungen und Übungen, die Sie uns gehalten haben. Diese Generation zehrt noch immer von dem, was Sie gelehrt haben. Auch sind Sie uns als reger Teilnehmer an zahlreichen Tagungen und Exkursionen immer wieder begegnet. Diese Begegnungen wollen wir in unserem Leben nicht mehr missen.

Unsere Arbeitsgemeinschaft darf nun zugleich der Hoffnung Ausdruck geben, dass Ihnen noch viele Jahre in Gesundheit, Tatkraft und wissenschaftlichem Forschergeist vergönnt sein mögen.

Mit ergebenen Grüßen und mit einem kräftigen Glück auf verbleibt,

Für die Arbeitsgemeinschaft

Ihr

HR Dr. Tillfried Cernajsek e.h.
Vorsitzender

Slavomil Durovič

Institut für Anorganische Chemie,
Slowakische Akademie der Wissenschaften,
Dúbravská cesta 9, SK-845 36 Bratislava, Slowakei.

"Zemann meint, es sei eine blöde Struktur". Mit diesen Worten kehrte mein ehemaliger Student, später Kollege-Assistent und Freund Vladimír Kupčák aus seinem Arbeitszimmer am Lehrstuhl für Mineralogie und Kristallographie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Comenius Universität in Bratislava zurück, wo sich Professor Dr. Josef Zemann mit der Pattersonsynthese des Kermesits ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$) intensiv beschäftigte.

Diese Episode – auch mein erster Kontakt mit Josef Zemann – hat sich an einem Septembertag im Jahr 1964 ereignet. Josef Zemann hat damals an einer Konferenz über Koordinationschemie in Bratislava teilgenommen, und wir waren auch dabei. Josef Zemann war uns wohl bekannt als international anerkannte Autorität auf dem Gebiet der Röntgenstrukturanalyse, und Vladimír Kupčák hatte bereits seine ersten Erfolge mit der Strukturanalyse von Sulfosalzen erzielt. Sein aktuelles Problem war der Kermesit, dessen Pattersonfunktion sich als äusserst heimtückisch erwiesen hat. Deshalb hat er Josef Zemann angesprochen und ihn gebeten, auf das Problem seinen Blick zu werfen. Das Ergebnis war die Feststellung über "blöde Struktur", und die Folgen waren weitreichend. Josef Zemann hat Vladimír als Humboldtstipendiaten zu sich nach Göttingen geholt, wo dieser letztendlich doch die Struktur erfolgreich gelöst hat. Aber nicht nur dies: nach der Emeritierung von Professor Felix Machatschki wurde Josef Zemann nach Wien berufen, und Vladimír wurde zu seinem Nachfolger in Göttingen.

Im September 1980 fand die 58. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Göttingen statt. Auf dem Programm war auch ein Plenarvortrag über Strukturen von Pb-Bi Sulfosalzen, vorgetragen von Dr. Emil Makovický aus Copenhagen. Emil war Student und dann Mitarbeiter von Vladimír Kupčák in Bratislava. Beide waren während des sowjetischen Einmarsches in die Tschechoslowakei (August 1968) im Ausland und durch die sogenannte "Normalisierung" nach dem Einmarsch praktisch zur Emigration gezwungen. Ich habe sie erst nach 10 Jahren in Göttingen treffen können, und Josef Zemann hat dieses Treffen scherzhaft als "erste exterritoriale Sitzung des Pressburger Lehrstuhls für Mineralogie und Kristallographie" bezeichnet.

Es geschah aber auch etwas anderes, das ich nie vergesse: ich habe den Plenarvortrag von Josef Zemann geschwänzt, weil am nächsten Tag mein Vortrag auf dem Programm stand, und ich konnte mich auf etwas anders nicht konzentrieren – ich hatte halt Lampenfieber. Als ich mich hinterher bei Josef Zemann entschuldigte, weil ich "beängstigt" war, hat er mich sofort getröstet, dass er auch vor seinem Vortrag "beängstigt" war. Es sei hier bemerkt, dass wir uns statt "beängstigt" einer ein bisschen weniger anständigen Ausdrucksweise bedient haben. Was mich aber sehr beeindruckt hat, war die Tatsache, dass ein so erfahrener und renommierter Wissenschaftler wie Josef Zemann sein Lampenfieber so aufrichtig zugeben konnte.

Später haben wir uns öfter getroffen. 1983 hat er mich zu einem Seminarvortrag in sein Institut eingeladen – bei dieser Gelegenheit konnte ich auch das Institut von Professor Anton Preisinger besuchen. Die Wohnung von Zemann in der Universitätsstraße wurde zu meinem Wiener Stützpunkt, wo ich auch seine Frau Anna und deren Sohn Joschi kennengelernt habe. 1988 hat mich Josef Zemann zusammen mit Anton Preisinger in das Programmkomitee zur Auswahl von Plenarvorträgen für das Eleventh European Crystallographic Meeting eingeladen (anschliessend wurde in Grinzing gehörig gefeiert).

Nach der politischen Wende in meiner Heimat in November 1989 fielen alle Hindernisse, unsere Kontakte weiter auszubauen. Ich schätze sehr, dass Josef Zemann und Anton Preisinger es mir ermöglicht haben, meine jüngeren Kollegen nach Wien mitzunehmen, um beide Institute zu besichtigen und persönliche Kontakte anzuknüpfen. Einige davon sind bis heute aktiv, und ich bin auch froh, wenn ich hin und wieder das Institut für Mineralogie und Kristallographie von Professor Ekkehart Tillmanns, dem Nachfolger von Josef Zemann, mit älteren und jüngeren Mitarbeitern besuchen kann.

Im April 1995 wurde Josef Zemann von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Karlsuniversität in Prag, in dem Festsaal des Karolinums mit der Medaille von Emanuel Bořický geehrt (für mich besonders angenehm war, dass ich diese Ehre mit ihm teilen konnte).

Der Fall des Eisernen Vorhangs hat auch dazu geführt, dass unsere Kontakte durch eine andere Dimension bereichert wurden. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass Frau Anna Zemann eine begeisterte Touristin ist, und dies passte mir sehr, weil Wanderungen auch zu meinen Hobbys gehören. Seither haben wir entweder zu zweit oder auch mit zahlreicherer Gruppe von Touristen aus Annas Umkreis viele Wanderungen auf beiden Seiten der nun offenen Grenze durchgeführt, und Josef Zemann (seit gewisser Zeit einfach "Josef") hat an vielen davon mit Begeisterung nicht nur teilgenommen, sondern sie durch seine Persönlichkeit und Fachkenntnisse auch wesentlich bereichert.

Es bleibt noch ein Wunsch übrig: *ad multos annos*, lieber Josef

Herta Silvia Effenberger

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

Es ist mir eine besondere Freude, Herrn emer. o.Univ.-Prof. Dr. Josef Zemann aus Anlaß seines 80. Geburtstags auf diesem Wege meine herzlichsten Glückwünsche zu übermitteln. War er doch vor vielen Jahren mein erster Lehrer an der Universität in den Fächern Mineralogie bzw. Kristallographie, der mich durch die Studienzeit und später als junge Assistentin am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien geleitet hat.

Das Leben an einem Universitätsinstitut war damals deutlich von dem heutigen verschieden. Der Verwaltungsaufwand war sichtlich geringer. Offensichtlich hat erst die Möglichkeit des computerunterstützten Verfassens bzw. Auswertens von Fragebögen dazu beigetragen, immer neue und vor allem zeitaufwendige Aufgaben an einen Institutsvorstand selbst sowie an seine Mitarbeiter zu übertragen. Immerhin ließ die Administrationstätigkeit Herrn Prof. Dr. Zemann durchaus noch Zeit, um zwei- oder dreimal täglich durch das Institut zu gehen und alle seine Mitarbeiter sowie Studenten und natürlich auch Doktoranden zu besuchen, um sich über den Fortgang der Arbeiten zu informieren. Er war somit immer bestens über den jeweiligen Stand von allem, was so am Institut vorging, unterrichtet.

Als Student hatte man seinerzeit noch die Möglichkeit zu "studieren", also Lehrveranstaltungen nach eigenem Interesse zu besuchen und zu kolloquieren. Heute ist es wohl anders geworden, da die Verschulung der Universität den Studenten zum "Zeugnissammler" werden läßt, der nach einem starren System Lehrveranstaltungen zu besuchen und kolloquieren hat. Es war somit in den 70er Jahren während meiner eigenen Studentenzeit die Leitung durch den Doktorvater wahrscheinlich viel essentieller als dies heute, insbesondere im Diplomstudium, der Fall ist. Die Ausbildung war individueller, und daher war eine intensive Führung wichtig. Gerne erinnere ich mich an die vielen und langen Diskussionen. Auch in späteren Jahren war die Führung durch Herrn Prof. Dr. Zemann die Basis für viele meiner wissenschaftlichen Arbeiten. Die interne Begutachtung von Manuskripten war stets streng, hat aber zur Steigerung der Qualität der Publikationen entscheidend beigetragen. Seine große Erfahrung im gesamten Fachgebiet und sein umfangreiches, ja bereits sprichwörtlich lexikalisches Wissen ist uns allen am Institut zu Gute gekommen. Es hat nicht nur mich wohl oft verwundert, wenn bei der unvermittelten Nennung eines seltenen Minerals Herr Prof. Zemann sogleich die entsprechende Literaturangabe wusste.

Ich fühle mich dem Jubilar für die Vermittlung der ersten Einführung in die Naturwissenschaft sehr verbunden und freue mich bis heute über unzählige Anregungen und Diskussionen. Möge er noch viele Jahre am Institutsleben als Emeritus aktiv teilhaben!

Andreas Ertl

Institut für Mineralogie und Kristallographie, Geozentrum.
Universität Wien, Althanstraße 14, A-1090 Wien, Österreich

Mein erstes "Kennenlernen" mit Professor Zemann erfolgte bei seiner Zeolith-Vorlesung vor mehr als 10 Jahren, noch im alten Institut, im Hauptgebäude der Universität, und nicht nur seine fachliche Kompetenz war überzeugend, seine ganze Persönlichkeit war einfach imponierend. Und auch heute bin ich immer noch beeindruckt, in welcher Form und in welchem Ausmaß er an den aktuellen wissenschaftlichen Entwicklungen nicht nur regen Anteil nimmt, sondern auch noch maßgeblich an ihnen beteiligt ist.

Und was wäre eine Institutsfeier ohne ihn? Allein seine Anwesenheit macht eine Feier zu etwas besonderem, und unvorstellbar wäre es, auf seine Fröhlichkeit (er lacht ja auch gerne und oft) und seine menschliche Wärme verzichten zu müssen. Und in diesem Sinn werden wohl auch die Feiern zu seinem runden 80. Geburtstag ablaufen!

"Achtzig Jahre und kein bisschen leise" könnte man fast sagen – und so soll es auch sein!
Ich wünsche ihm noch viele Jahre, um im Dienste der Mineralogie und Kristallographie weiterhin unverdrossen die Stufen zum Institut zu erklimmen und für die Kollegen und Studenten beiderlei Geschlechts einfach "da zu sein"

Alles Gute und weiterhin so viel Freude am Leben und an der Wissenschaft, wie bisher!

Richard Göd

2352 Gumpoldskirchen, Alleeweg 8

Lieber Josef!

Es ist mir eine tiefempfundene Freude und Ehre, aus Anlass Deines achtzigsten Geburtstages in diesem Rahmen einige persönliche Zeilen an Dich richten zu dürfen.

Ein kleiner, sommerlich-sonniger Gastgarten in der Innsbrucker Altstadt soll Ausgangspunkt meiner Glückwunsch- und, viel mehr noch, meiner Dankadresse sein.

Wir, Du als eben nach Wien berufener Ordinarius, ich als junger Student, hatten – so an die 35 Jahre mögen seitdem verstrichen sein – an einer Exkursion in die Ötztaler Alpen unter der Führung Prof. Wieseneders teilgenommen. Einige Stunden trennten uns noch von der Rückreise nach Wien.

Plötzlich fanden wir uns – die restlichen Tischnachbarn waren allesamt bereits aufgebrochen – in einem Gespräch, das mir auf das lebhafteste in Erinnerung geblieben ist. Das Gespräch rankte sich, wie späterhin noch so manches Mal, um das Problem der Wertfreiheit wissenschaftlichen Strebens (als aufmerksamer Betrachter des politischen Geschehens denkt man im übrigen an dieser Stelle unwillkürlich an jüngste ministerielle Aussagen zur Berechtigung der Existenz sogenannter "Orchideenfächer").

Weit jenseits der damaligen und späteren – wie ich mir erlaube hinzuzufügen – Ähnlichkeit unserer Standpunkte war es die Art und Weise Deiner Argumentation, die mich bleibend beeindruckte und bis heute begleitet.

Das war gelebte Universitas und das war gelebter Humboldt in Einem.

So sei Dir daher hier nicht nur auf das allerherzlichste für Fachliches, sondern mindestens ebenso herzlich für das "a priori des Fachlichen" gedankt, mit dem Du mich all die Jahre ausgestattet hast!

Es möge aber in diesem Rahmen auch dem Schmunzeln der geziemende Respekt nicht verwehrt bleiben. Ein Weiteres begleitet mich nämlich, das ich mit Dir untrennbar verbinde: das singuläre Sauerstoffatom in der Zoisitstruktur. Mit der Frage nach diesem verfolgst Du mich ebenso beharrlich wie erfolglos bange Minuten lang während meines Rigorosums.

Aber dieses liegt ebenfalls schon an die 35 Jahre zurück!

Lieber Josef – den allerherzlichsten Glückwunsch zu Deinem Geburtstag!

AD MULTOS ANNOS!

Vera M. F. Hammer

Mineralogisch-Petrographische Abteilung

Naturhistorisches Museum Wien, Burgring 7, A-1010 Wien

EINE GANZ SPEZIELLE MINERALOGIE

Anlässlich seines 70. Geburtstages im Jahre 1993 wurde emer. o.Univ.Prof. Dr. Josef Zemann eine illustrierte Spruchsammlung überreicht, die seine Studienassistenten im Laufe der Jahre in seinen Vorlesungen zusammengetragen hatten [1]. Vielleicht um die Studenten zu motivieren, ihnen Freude an der trockenen Materie zu machen oder auch nur, um ihnen eine Eselsbrücke zu bauen, brachte Zemann immer wieder hervorragende Vergleiche. Doch während die Studenten darüber oft nicht einmal schmunzeln konnten, entweder, weil sie noch zu müde waren oder zu sehr auf das Verstehen des Unterrichtsstoffes konzentriert waren, brachte es für die Studienassistenten eine amüsante Ablenkung. Kam allerdings keine Reaktion aus dem Publikum, erfolgte sofort der Weckruf des Professors: *"Nicht nur die Füße aufwachen in der Früh, sondern auch das Hirn!"* Einige von Zemanns Vergleichen und Aussprüchen gingen in den damaligen Institutsjargon über, damit sie nicht in Vergessenheit geraten und die Mineralogie und Kristallographie doch ein klein wenig verständlicher machen, hier eine kurze Zusammenstellung.

In die Studenten der beiden Vorlesungen "Einführung in die Mineralogie" und "Spezielle Mineralogie", setzte Zemann keine großen Erwartungen, was er auch immer wieder gerne zum Ausdruck brachte:

"In einem Gestein wachsen die Minerale so eng, wie Sardinen in der Büchse. Aber glauben Sie nicht, daß Sardinen in der Büchse wachsen."

"Wie schreibt man Parallelepipet?" Stille im Hörsaal *"Es ist ja wahr, man soll nichts voraussetzen."*

"Möglichst primitiv hat noch nie geschadet. Das sieht aber auf der Seite des Professors anders aus, als auf Seite der Studenten."

"Die 4 quer ist unsere neue Zauberachse. Wir drehen gegen den Uhrzeigersinn, wenn Sie noch wissen, was das ist. Mit den Digitaluhren verlernt man das nämlich schnell."

"Das Brett vor dem Hirn entspricht einem Pedion."

Ein besonderes Anliegen von Zemann war es, die Kristallchemie bereits in der Einführungs-vorlesung so verständlich wie möglich zu machen:

"In den Kristallen sitzen in Wirklichkeit keine roten und schwarzen Kügelchen und auch keine weißen Staberln. Aber die brauchen wir, sonst fällt das Ganze zusammen. In Wirklichkeit sind das alles Wolken, also Atomhüllen, die ineinander übergreifen."

"Das Natrium ist keine Steinkugel und auch kein Tennisball, sondern ein kleiner Atomkern mit einer Wolke von vielen Elektronen."

"Sollte sich hier im Hörsaal zwischen einem weiblichen und einem männlichen Hörer etwas abspielen, so sitzen sie sicher nicht irgendwo, sondern nebeneinander. Genauso ist das in der Kristallchemie."

"Goldschmidt hatte die Tabelle der Wirkungsradien in seinem Hörsaal auf Packpapier geschrieben. Es braucht nicht alles teuer sein, es ist nur wichtig, was am Packpapier drauf steht."

Bei der Speziellen Mineralogie waren es vor allem die Zeolithe, die Sodalith-Gruppe und die Gruppe der Feldspatvertreter, zu denen er kleine Geschichten zu erzählen wußte:

"Ein Zeolith ist wie ein Schwamm. Aber Sie können in einen Schwamm auch keine Krauthappeln, Kaulquappen oder Karpfen einfüllen, weil sie zu groß sind und nicht in die Hohlräume passen."

"Zeolithe kann man austrocknen lassen, dann trinken sie auch Alkohol, aber mit Vorliebe Methylalkohol."

Bei der Aussage, daß *"Plinius mit großer Wahrscheinlichkeit von einem Leucit erschlagen wurde"*, kann es sich nur um ein Gerücht handeln.

"Ein Feldspatvertreter ist kein Hausierer, der Ihnen Feldspäte an der Tür verkaufen will."

Bei der Beantwortung einer Prüfungsfrage nach einigen Gliedern der Sodalith-Gruppe wollte Zemann helfend eingreifen: *"Da gibt es so einen französischen Mineralogen und no so an."* Auflösung: Hauyn und Nosean.

Gott und der Teufel ließen ihm keine Ruhe:

"Es ist sicher, daß bei der Erschaffung der Welt auch der Teufel die Hand im Spiel hatte."

"Kristallvasen und Kristalluster haben mit Kristallen nichts zu tun. Bei Kristallen hat die ebenen Flächen nicht einmal der Liebe Gott geschliffen."

"Wenn ich der Liebe Gott wäre, hätte ich den Aufbau der Kristalle einfacher gemacht, schon den Studenten zuliebe."

"Zur Erkennung der Symmetrie hilft uns der Liebe Gott und macht mit einer Feile die Riefung der Kristallflächen. Aber auch der Liebe Gott wird müde, und wir müssen uns selber helfen."

Auch dazu ist Gott zu müde:

"In der Natur ist keiner, der die Lösung rührt, deshalb haben wir verzernte Kristalle."

"Gediegen Silber ist in der Natur schwarz, weil es keiner putzt."

Die Eselsbrücke bei einer Rigorosumsfrage nach dem Mn-Endglied der Pyralspit-Gruppe half nicht wirklich weiter: *"Na so denkens doch an die Operette, in der ein deutsches Wirtshaus vorkommt."* Auflösung: Spessartin, Ein Wirtshaus im Spessart. Doch dann ging es noch weiter, im Rösslsprung durchs Periodensystem.

Gute Ausdrucksformen waren Zemann stets wichtig:

"Die Geheimsprache der Mineralogen sind die Miller'schen Indizes. Es hört sich furchtbar ge-scheit an, wenn zwei Mineralogen miteinander reden."

"6/m 2/m 2/m ist so zu lesen: sechs über em, zwei über em, zwei über em und nicht sechshundertzweiundzwanzig durch mmm."

"Das ist eine ha ha ha Fläche. Da wir aber nicht so lustig sind, nennen wir sie III."

"Es heißt Rotzinkerze und nicht rotzinn Kerze."

Auch Comic-Helden und Märchen durften in seinen Vorlesungen nicht fehlen:

"Die Indikatrix ist eine Bezugsfläche zur Veranschaulichung der Brechungsindizes im Kristall. Das schreiben Sie sich auf, damit Sie beim Lernen nicht glauben, das ist eine Figur beim Asterix."

"Bevor die Fläche noch draufkommt, daß sie um 90 Grad gedreht wird, wird sie auch schon invertiert. Das geht alles so schnell wie bei Lucky Luke."

"Die Röntgenoptik ist ein Zauberspiegel, Schneewittchen ist gar nichts dagegen."

"Man sagt lieber Spiegelebene, stellen Sie sich vor, Schneewittchen schaut sich nicht in den Spiegel sondern in eine 2 quer." Nebenbei bemerkt war es natürlich die böse Stiefmutter, die Tag ein Tag aus vor dem Spiegel stand..

Die richtige Größenordnung mußte man kennen, denn zwischen 1 und 100 Å ist einfach ein Riesenunterschied.

"Beim Röntgenlicht liegt die Wellenlänge in der Gegend der Atomradien und der Atomabstände. Das normale Licht hingegen verhält sich dazu so, als ob eine Ozeanwelle über eine Waschrumpel fährt."

"Wir können gar nicht Schwarzsehen, weil das Auge nicht darauf eingerichtet ist, die elektromagnetischen Wellen, die aus dem Radio kommen, zu sehen."

"Wenn Sie so ein kleines Viecherl im Gras krabbeln sehen, schließen Sie von vornherein aus, daß es sich um einen Elefanten handelt."

"Wenn viele verschieden große Leute hinter einem Zaun stehen, dann können Sie zwar sagen, der ist kleiner und der ist größer; aber wenn Sie die Höhe des Zauns nicht kennen, sagt das nichts über die absolute Größe der Personen aus."

Die Mineralogen sind schon ein eigenartiges Volk:

"Was die Mineralogen für Abstraktionsvorstellungen haben, da ist selbst Picasso ein Dreck dagegen."

"Wir sind natürlich nicht blöd, dass wir bei der Röntgenkamera stehen und den Kristall drehen, dafür gibt es Mäuse, Elefanten und kleine Elektromotoren."

Zum Schluß die richtige Selbsteinschätzung:

"Ich bin zwar extrem sparsam, aber die Symmetrie liebe ich noch mehr als die Sparsamkeit."

[1] HAMMER, V. M. F. (1993): Eine ganz spezielle Mineralogie. - Einsatz Wien. Eigenverlag.

Haymo Heritsch

Emeritierter ordentlicher Universitätsprofessor der Karl-Franzens-Universität Graz
Katzianergasse 6, A-8010 Graz, Österreich

Lieber Herr Kollege Zemann!

Nun haben Sie also auch schon den 80er erreicht, und da ist es mir nicht nur eine Selbstverständlichkeit, sondern ein wirkliches Bedürfnis, Ihnen hiezu meine herzlichsten Glückwünsche zu überreichen. Kennen wir uns doch schon so lange Zeit.

Als ich nämlich nach fast fünf Jahren Soldatsein und auch als Kriegsgefangener in Frankreich im Jahre 1946 wieder nach Wien kommen konnte, waren Sie schon im Team von Felix Machatschki. Das ist jetzt mehr als 55 Jahre her, also wirklich eine sehr lange Zeit. Auch als Sie nach Göttingen als Universitätsprofessor berufen wurden, blieben wir in Kontakt, und es gelang mir, Kollegin Walitzi zu Ihnen auf ein Studienjahr zu schicken. Sie waren nämlich schon damals sehr wohl als kristallographisch orientierter Mineraloge bekannt. Als Sie dann die Nachfolge Machatschkis in Wien antraten, konnten Sie diese Tradition so erfolgreich fortsetzen. Nun war unser Kontakt viel enger.

Ich bin wohl kaum jemals zur Erledigung verschiedener Aufgaben in Wien gewesen, ohne Sie aufgesucht zu haben. Da hatten wir Gelegenheit, über unsere geliebte Mineralogie zu diskutieren. Dabei hatte ich durch Ihre Kontakte immer auch die Möglichkeit, von internationalen Fragen etwas zu erfahren, was ja von Graz aus schon wegen der peripheren Lage nur schwierig möglich war. Unser konformes Vorgehen in allen uns wichtigen Fragen war mir immer eine große Freude.

Außerdem hatten wir, wie früher allgemein üblich, durch Austausch von Sonderdrucken die Möglichkeit, das Arbeitsinteresse gegenseitig kennen zu lernen. Ich danke Ihnen daher, dass Sie mir, als ich – um unsere Altersdifferenz früher – schon vom Fenster weg war, weiterhin Ihre Separata zugeschickt haben. So konnte ich Ihre weiteren Erfolge durchaus miterleben. Diese Erfolge fanden ja in den vielen, auch internationalen, Ehrungen und Würdigungen ihre entsprechende Anerkennung.

Mit einem so schönen Hintergrund feiern Sie nun Ihren 80. Geburtstag. Ich möchte mich daher gerne allen jenen anschließen, die Ihnen für die nächsten Jahre alles erdenklich Gute wünschen – und ich weiß aus eigener Erfahrung, dass man solche Wünsche brauchen kann.

Mit diesen herzlichsten Wünschen bleibe

ich stets Ihr
nun schon sehr alter
Haymo Heritsch

Georg Hoinkes

Institut für Mineralogie und Petrologie

Karl Franzens Universität Graz, Universitätsplatz 2, A-8010 Graz

Sehr geschätzter Herr Professor Zemann!

Vor 30 Jahren erlebte ich ein rauschendes Fest in den alten Institutsräumen der Mineralogie an der Universität Wien. Es war Ihr 50. Geburtstag, und ich als junger Forschungsassistent am Naturohistorischen Museum war sehr stolz, Sie aus diesem Anlass persönlich kennenzulernen. Schließlich war "Zemann" für einen frischen Absolventen des Mineralogiestudiums in Österreich der Inbegriff für die Mineralogische Wissenschaft.

Damals habe ich auch Ihre hervorragende Kompetenz im Feiern bemerkt, die ich sofort als Schlüssel zu erfolgreicher wissenschaftlicher Teamarbeit erkannt habe.

Für diese Vorbildwirkungen danke ich Ihnen sehr und wünsche Ihnen zum 80. Geburtstag weiterhin viel Freude an der Mineralogie, aber auch an den Feiern, die die Mineralogie ab und zu in den gesellschaftlichen Mittelpunkt stellen.

Mögen Sie noch viele dieser Feiern erleben und uns als Vorbild noch lange erhalten bleiben!

Hochachtungsvoll,
Georg Hoinkes

Rudolf Hoppe

Emeritierter ordentlicher Universitätsprofessor der Justus-Liebig-Universität Gießen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen.

Hochverehrter Jubilar!
Sehr geehrter Meister kristallographischer Wissenschaft!
Verehrter Helfer in vergangener Not!
Lieber Herr Zemann!

Zum 80. Geburtstag und dem Wechsel vom 8. in das 9. Lebensjahrzehnt sende ich Ihnen nicht nur persönliche Grüße und gute Wünsche, sondern auch im Namen Vieler, vor allem meiner etwa 140 Diplomanden, zahlreichen Lehramtskandidaten, 111 Promovierten und jenen meiner Schüler, die an Universitäten oder an Instituten der MPG wirkten, von Herzen kommenden Dank.

Mögen die alten antiken Götter des Wohlbefindens, der Freude am Suchen und auch jene des Glückes Ihnen und Ihrer Familie treu sorgend nahe bleiben und Ihren Lebensweg begleiten.

Die Zahl 80 ist alchymisch mit Hg verbunden, dem nach all den hochschmelzenden EDLEN von Os bis Au so unerwartet "*Quicksilbrig-Lebendigen*", das Ihnen diesen für die Wissenschaft lebenswichtigen Charakterzug für die nächste Dekade erhalten und so helfen möge, SOLIDES, dem Sie über ihre fruchtbaren Untersuchungen dauerhaft erfolgreich verbunden sind, auch weiterhin zu erforschen.

Die Farbe der Hoffnung, GRÜN, ist der Nr. 81, dem Tl zugeordnet, dessen Sulfid Tl_2S , welch ein Symbol, Sie soeben erneut kritisch suchend und strukturell wichtig erfolgreich untersuchten, und möge Ihnen treu bleiben!

Auf unser ersten Treffen in Göttingen vor nun rund 90 Lebenssemestern war ich gut vorbereitet: 1938, beim Wechsel von der Mittelschule zum Gymnasium, betonte der Chemielehrer sogleich die Wichtigkeit der Erforschung des Festen, auf dem wir wandeln, der Silicate. Paul Niggli's Geometrische Kristallographie des Diskontinuums begleitete mich 1941-45 durch den Krieg. 1939, voller Neugier auf die C.N. von V^{5+} in V_2O_5 , hörte ich neben Ketelaar erstmals den Namen Ihres akademischen Lehrers Felix Machatschki! Dann aber: 1956/1957 wurde mir vor meiner Habilitation bewusst, dass die in der Biltz-Klemm'schen Schule übliche Strukturfindung mittels "trial and error" unzureichend ist, wollte man tiefer in den unbekanntem Urwald neuer, zuvor ungedachter Fluoride und Oxyde der Metalle eindringen. Als Basis hatte ich die oasenhafte Triade Zn/In/Pb, durch Schrägbeziehung verbunden, gewählt und mit $BaZnO_2$ begonnen. Alle die wenigen Kundigen der Kristallographie lehnten ab, mich in die notwendigen Künste der Strukturauflösung einzuweißen, bis ich dann, zum Glück unserer und der anderen in Münster/Westfalen vertretenen Schule, auf Sie traf.

Mein Mentor W. Klemm und ich besuchten Sie. Der wichtige Bund wurde sogleich geschmiedet, und Sie nahmen meinen Doktoranden H.-G. von Schnering 1959 auf mit dem Erfolg, dass unser Modell für $BaZnO_2$ bestätigt und über EK-Daten verfeinert wurde. Es gab unsere gemeinsame Publikation!

Wie groß Ihre Hilfe, wie wertvoll, zeitlich und inhaltlich weitreichend und wie befruchtend, zeigte sich schnell. Die von Herrn Schnering erworbenen Kenntnisse wanderten auch zum Klemm-Schüler Welf Bronger, der die Chemie ternärer Metall-Sulfide aufgriff und nicht nur auf Selenide und Telluride ausbaute, sondern anregend auf die Hydridchemie der Schwermetalle ausdehnte. Und ebenso zur Schule von Harald Schäfer, wo A. Simon seine heute so weit reichenden Arbeiten mit neuer Guinier-Kamera bei den Alkalimetallsuboxyden begann. Meine Gruppe hat dann in mehr als 666 Publikationen über neue Oxyde und Fluoride der Metalle – auch XeF_2 – und neuartige Synthesewege etc. berichten können.

Schnell verbreitete sich alles. Ich nenne die Herren von Schnering (später Stuttgart) mit seinen vielen, weit bis in die intermetallischen Phasen gehenden Arbeiten, Hk. Buschbaum (dann Kiel) mit neuartigen HAT-Synthesen/Plasmachemie zahlloser hochschmelzender Oxyde, dann M. Jansen (später Bonn, nun Stuttgart) mit neuer Fülle, z.B. Auridauraten, G. Meyer (jetzt Köln) mit Scharen von Chloriden, Bromiden, Jodiden, W. Urland (jetzt Hannover) und deren Schüler wie z.B. W. Schnick (jetzt München) oder Th. Schleidt (jetzt Stuttgart). Vor allem aber auch B. Müller (Gießen) mit seinen aufregend neuen Metallfluoriden von oft ungewöhnlichem Aufbau: Das alles wäre wohl ohne Ihre Hilfe nicht so erwachsen.

Ich bewundere Ihre eigenen Untersuchungen, besonders jene, die sich ja auch mit nur scheinbar einfachen Stoffen wie MgCO_3 , $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ oder Tl_2S verbinden, und für die anstehende Lösung der Aufgabe, präzise im Sinne Linnés systematisch zu ordnen.

Im Namen Vieler, vor allem aber voller steter eigener Dankbarkeit, auch in Erinnerung an viele gemeinsame Stunden im schönen Wien, zum Teil gemeinsam mit Hans Nowotny, dem Unvergessenen, grüßt Sie, verehrter Meister, Helfer und Freund

Ihr Ihnen ergebener
Rudolf Hoppe

PERENNE NIL NISI SOLIDUM!

Emilie Jäger

Emeritierte Professorin der Universität Bern
Postgässli 13, CH-3045 Meikirch/Bern, Schweiz

Josef Zemann hat in seinem Leben eine großartige, breitgefächerte und hoch angesehene Forschungsarbeit geliefert. Dabei hat er sich auch ganz wesentlich für die Förderung der Forschung in osteuropäischen Staaten eingesetzt.

Der Jubilar ist Mitglied der Österreichischen Akademie der Wissenschaften. Im Almanach der Akademie, Jg. 2000/2001, findet man in Abschnitt: "Wirkliche Mitglieder, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse":

Zemann Josef, Dr. phil. emer. o. Professor der Universität Wien
(und nachfolgend eine Aufstellung von einer Reihe weiterer Mitgliedschaften
in europäischen Akademien der Wissenschaften)

Diese Aufstellung zeigt die Würdigung der Arbeiten von Josef Zemann. Eine solche internationale Kooperation ist nur dann möglich, wenn man sehr engagiert ist und im Umgang mit Menschen sehr einführend und tolerant reagiert; Josef Zemann ist dazu prädestiniert.

Lieber Josef: Zu Deinem Geburtstag wünsche ich Dir und Deinen Lieben alles Gute, vor allem gute Gesundheit.

Zdenek Johan

B.R.G.M. Direction Scientifique
45060 Orléans, Frankreich

Professor Josef Zemann is the world-renowned scientist. He knew how to improve the poor interaction between natural and exact sciences and how to reconcile them. Josef Zemann is an outstanding representative of crystal-chemistry, a scientific branch which lies at the crossroad between the exact sciences and Earth sciences.

Our scientific paths have crossed on several occasions. The first time was in 1974. Josef Zemann had determined the crystal structure of bukovite, described from the Bukov deposit in Moravia three years earlier by Milan Kvacek and myself. The second time was in 1981. After we had defined with Povondra and Slansky in 1968 the new mineral tunisite, Josef Zemann and his team determined its crystal structure and its formula. In fact, Josef Zemann had realized that the chemical formula of aluminium-bearing carbonate containing both OH and H⁺ seemed unlikely and after verification, the presence of chlorine was discovered. And last but not least, I largely used the results of Josef Zemann in my work concerning the isotypic of crookesite and the compound NH₄Cu₇S₄. These are examples of totally normal interactions between scientists. Yet, at the same time I met a man who became my friend.

The scientific works of Josef Zemann are considerable. He has contributed to broadening the knowledge of the stereochemistry of tellurites and carbonates. This work constituted an indispensable base for the study of solid solutions and replacement mechanisms. Josef Zemann opened up paths that were previously unexplored. He introduced the use of infrared spectroscopy for the determination of the orientation of OH groups in crystal structures of minerals. His work on the presence of OH groups in silicate crystal structures considered as anhydrous had unexpected consequences. Several more years are probably needed before geophysicists will recognize the importance of the work of Josef Zemann. In fact, the results obtained anticipate the possibility of water storage in ferromagnesian silicates within the Earth mantle. Josef Zemann is without doubt one of the scientists of our time who has contributed the most to the development of crystal chemistry.

Allow me to recall shortly the human qualities of Josef Zemann. First of all, I would like to stress that the Czechoslovakian mineralogical diaspora is greatly indebted to him. Petr Cerny in Winnipeg, the sadly missed Vlado Kupcik from Göttingen, Emil Makovicky in Copenhagen and myself have all appreciated his encouragement, advice and assistance during difficult moments of our scientific careers. Josef Zemann is a warm and radiant man. I think that somewhere deep down in his soul, he regrets the fact that a multinational and multilingual state disappeared from central Europe. The energy that he dedicated to developing relationships with scientists in countries behind the "iron curtain" is both legendary and an example to us all. He represented a sort of anchoring bridge for the mineralogists in bordering countries who wished to come into contact with scientists from the "free world". Due to his actions, Josef Zemann greatly assisted the development of Czech and Slovak mineralogy.

It should be stressed that the destruction of the governmental entities carried out 85 years ago by the politicians in central Europe, and the tragic more recent events that history will judge with time, can be repaired by scientists. Science actually knows no boundaries. It is transnational and belongs to the whole of mankind. Josef Zemann understood this challenge very well and he has taken up this challenge for many years much to the happiness of European mineralogists.

Stevan Karamata

Serbische Akademie der Wissenschaften und Künste
Knez Mihailova 35, 11000 Belgrad/Serbien

Glückwünsche für Prof. Dr. Josef ZEMANN zum 80. Geburtstag

Man kann sich gar nicht vorstellen, dass die Zeit so schnell vergeht. Vieles hat sich ereignet seit 1956, und doch scheint mir alles noch so nahe und in Erinnerung, als ich beim Besuch der Grube Bad Grund Herrn Professor Zemann, Leiter des Mineralogisch-Kristallographischen Institutes der Universität Göttingen, der die Exkursion führte, kennen lernte. Der Altersunterschied war klein, ich war 30 und Professor Zemann 36 Jahre, doch seine breite Kenntnis der Mineralogie, Petrographie und Lagerstättenlehre, die sich dabei zeigte, war faszinierend für mich.

Ich war froh, dass die Beziehung nicht abbrach, sondern sich bei weiteren Treffen noch mehr vertiefte. Dabei konnte ich immer wieder sein umfangreiches Wissen und seine große Erfahrung bewundern, und ich muss anerkennen, dass ich Einiges von ihm lernte.

Ich bin froh, dass ich die Möglichkeit hatte, auch Herrn Professor Zemann von Nutzen zu sein. Ich konnte einige Exkursionen für ihn und die Angehörigen seines Institutes in Jugoslawien bzw. Serbien organisieren. Diese Tage waren nicht nur nützlich vom wissenschaftlichen und pädagogischen Gesichtspunkt, sondern es ergab sich dabei auch - was für mich viel wichtiger war - ein Austausch von Ideen, Auffassungen und auch Lebenserfahrung.

Sowohl ich, wie auch meine Kollegen, wünschen Herrn Professor Zemann noch genügend Jahre und Energie für sein wissenschaftliches Arbeiten (ohne Arbeit würde er sich - das weiß ich - schlecht fühlen), und wir wären sehr froh, ihn wieder einmal bei uns empfangen zu können.

Unser lieber Josef - gestatte mir das so zu sagen - bitte vergiss uns nicht!

Friedrich Koller

Institut für Geologische Wissenschaften

Universität Wien, Geo-Zentrum, Althanstraße 14, A-1090 Wien

Josef Zemann und die Österreichische Mineralogische Gesellschaft, ÖMG (vormals Wiener Mineralogische Gesellschaft)

Diese Zusammenfassung stellt einen kurzen Abriss über das Wirken von Prof. Dr. Josef Zemann im Rahmen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft dar und ist nur in den letzten 25 Jahren auch von meinen eigenen und persönlichen Eindrücken beeinflusst. Für die Zeit davor sind vor allem die Protokolle der Gesellschaft, soweit sie existieren, und einige persönliche Auskünfte des Jubilars die wesentlichsten Quellen.

Josef Zemann kam nach seinen eigenen Angaben zu Beginn des Jahres 1944 an das Mineralogische Institut, dies steht in Zusammenhang mit der Berufung von Felix Machatschki an die Universität Wien. Nach der persönlichen Aussage von Josef Zemann hat Felix Machatschki ihn im Herbst 1945 mit einer freundlichen Aufforderung um Mitwirkung im Verein, damals noch Wiener Mineralogische Gesellschaft, gebeten. Es war sowohl daran gedacht, Vorträge im Rahmen der Gesellschaft zu halten als auch eventuell entsprechende Vereinsagenden zu übernehmen. Die Wiener Mineralogische Gesellschaft, gegründet 1901, bestand immer aus Fachmineralogen und interessierten Laien, hatte ein regelmäßiges Vortragsprogramm und veranstaltete auch Exkursionen in unregelmäßigen Abständen. Sie wirkte mit dem Ziel, die Mineralogischen Wissenschaften zu fördern. Bedingt durch die Wirren des Zweiten Weltkrieges, gibt es für den Zeitraum von 1943 bis zum 10.10.1946 in den Archiven der Gesellschaft keine Protokolle über Sitzungen oder Veranstaltungen, Aktivitäten, die jedoch offensichtlich bis Ende 1944 fortgesetzt wurden [1]. Mangels eines geordneten Vereinslebens ist auch kein genaues Datum der Aufnahme von Josef Zemann als Mitglied der Gesellschaft zu benennen, es darf aber angenommen werden, dass Josef Zemann seit 1945, spätestens seit Beginn des Jahres 1946 als Mitglied der Gesellschaft anerkannt wird.

Den ersten verbürgten Nachweis einer Funktion von Josef Zemann gibt ein Protokoll bezüglich der Wiederaufnahme des Vereinslebens der Wiener Mineralogischen Gesellschaft wieder. In diesem Protokoll einer provisorischen Vorstandssitzung vom 10.10.1946 wird Josef Zemann als anwesend und Mitglied eines provisorischen Vorstandes der Gesellschaft geführt. In dieser Sitzung wurde beschlossen, am 4.11.1946 eine Versammlung einzuberufen und Herrn Prof. Hans Leitmeier zu einem Vortrag über das Gebiet von Predazzo einzuladen. Offensichtlich fand diese Neueröffnungsversammlung aber erst am 11.11.1946 statt, anlässlich welcher auch ein Wahlvorschlag für den Vorstand mit acht Personen, u. a. mit Felix Machatschki als Präsident und Josef Zemann als Kassier, in geheimer Wahl angenommen wurde. An der Umbenennung des Vereins in Österreichische Mineralogische Gesellschaft in der Generalversammlung am 24.11.1947 hatte Josef Zemann maßgeblichen Anteil.

Nach seiner Berufung als Ordinarius an die Universität Wien arbeitete Josef Zemann von 1968 bis 1988 wieder aktiv im Vorstand der Gesellschaft mit und leitete von 1969 bis 1971 als Vorsitzender, von 1974 bis 1978 als stellvertretender Vorsitzender, die Geschicke und Agenden der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft. Die Gesellschaft hat Josef Zemann am 23.6.1969 als nationalen Vertreter in die "Commision on New Minerals and Mineral Names" (CNMMN)

entsandt, in welcher er aktiv die nächsten zwanzig Jahre mitarbeitete. 1974 bis 1978 war er als Vertreter der Gesellschaft als Ratsmitglied in der "International Mineralogical Association" (IMA) tätig. In diesen Zeitraum fällt auch die Übernahme der Schriftleitung für die wissenschaftliche Zeitschrift "Tscherma's Mineralogische und Petrographische Mitteilungen", in der bis zum Jahre 1971 die "Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft" (letztes Heft Nr. 122), gedruckt wurden. In diesen Jahren hat Josef Zemann zahlreiche Vorträge im Rahmen der Gesellschaft gehalten, viele auch mit dem Ziel, die Kenntnisse der Mineralogie einem breiteren Publikum zu vermitteln.

Die Österreichische Mineralogische Gesellschaft hat Josef Zemann 1981 mit der Verleihung der Ehrenmitgliedschaft und 2003 mit der Ernennung zum Ehrenpräsident geehrt. Die Urkunde über die Ehrenmitgliedschaft wurde in einem großem Rahmen, anlässlich der 59. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, die gemeinsam mit der ÖMG vom 24.8.–5.9. 1981 in Wien statt fand, überreicht. Die Urkunde über die Ernennung zum Ehrenpräsidenten, einstimmig in der Jahreshauptversammlung vom 13.1.2003 beschlossen, soll dem Jubilar anlässlich der Feier zu seinem Geburtstag überreicht werden. Mit dieser Ehrung und Auszeichnung folgt er Gustav Tscherma, Friedrich Becke, Josef Emanuel Hibs, Hermann Tertsch und Hans Wieseneder nach.

Abschließend möchte ich noch meine persönlichen Eindrücke und Erinnerungen einbringen. Josef Zemann hat es immer verstanden, die Kenntnisse der Mineralogie in kaum nachahmbarer Weise allen Zuhörern, vom wissenschaftlichen Fachmann bis zum interessierten Laien, interessant und spannend zu vermitteln. Er war auch immer ein guter Ansprechpartner bei fachlichen Problemen und konnte auch vielen Laien der Gesellschaft Vieles vermitteln. Unvergesslich wird mir bleiben, wie er, anlässlich eines Vortrages im Hörsaal 16 der Universität Wien, mittels des langen Zeigestabes die Löcher und Kanäle in einigen Mineralstrukturen dadurch demonstrierte, dass er mit eben diesem Stab zielsicher richtig durch die Strukturmodelle gefahren ist, oder wie er in einem großen Modellversuch die Piezoelektrizität von Mineralen demonstrierte. Weiters war und ist er ein aufmerksamer Besucher bei den Veranstaltungen, und seine kritischen Bemerkungen waren immer eine wertvolle Bereicherung der Vorträge oder der Exkursionen.

Ich persönlich habe aus der Zusammenarbeit mit Josef Zemann viel gelernt, auch wenn die Arbeiten am Riebeckitgneis, einer Jugendsünde von ihm, wie er es einmal ausgedrückt hat, auf Grund mannigfacher Probleme, vor allem aber mit jenem der Zusammensetzung des Arfvedsonites, relativ langsam fortgeschritten sind. Unvergesslich wird mir auch seine Energie bei einer Exkursion zum Smaragdbergbau im Habachtal und einer anschließenden Überschreitung der Leckbachscharte zur Schwarzen Wand und dem anschließenden Abstieg über das Scharmtal ins Hollersbachtal in den frühen Achtzigerjahren in Erinnerung bleiben. Er hat diese anstrengende hochalpine Tour, trotz seines vorgeschrittenen Alters, besser und leichter bewältigt als so mancher seiner Mitarbeiter oder Studenten (von denen einige sogar umgekehrt sind) und hat dabei auch nicht nachgelassen, kritische Fragen zu stellen.

F. Koller, amtierender Präsident der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft.

[1] MACHATSCHKI, F. (1950): Bericht. - Tscherma's Min. Petr. Mitt. III/1, 75-76.

Klaus Langer

Institut für Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Berlin,
Ernst Reuter-Platz, D-10587 Berlin

Begegnungen mit Josef Zemann – momenta

Lieber Josef, die Begegnung heute mit diesem Text hier soll beginnen mit herzlichen Glückwünschen zu Deinen 80. Geburtstag: Bleibe lange bei guter Gesundheit in allen Aspekten und wandere fröhlich! Die Begegnung heute enthält auch meinen Dank an Dich, für viele wissenschaftliche Anregungen, die ich durch Dich bekam. Dies soll – wie ich hoffe – in Folgendem deutlich werden. Vollständig wird es nicht, lückenhafter Erinnerung wegen. Ich hoffe aber, eine oft intensive Beziehung zeigt sich. Wie begann sie?

Am schwarzen Brett des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Kiel, in dem ich an meiner Dissertation über tenäre Lithium-Übergangsmetall Arsenide Phosphide arbeitete, gab es – ich glaube es war im Herbst 1964 – eine Vortragsankündigung der Mineralogie, zu der wir Anorganiker dank Studien- Prüfungsordnungen eine intensive Beziehung hatten: Professor Zemann, Göttingen, über Protonenallokation aus polarisierten IR-Spektren. "Was" dachte der wissenschaftshistorisch wirklich ungebildete Doktorand, sollte der mit der magnetischen Aufspaltung der Spektrallinien" – ich hatte davon gelesen aber offenbar nicht genau genug, als dass sich das zweite e eingepägt hätte, ähnliche Mängel bestehen bei mir fort – "sollte der also auch IR-Spektroskopie betrieben haben? Das ist spannend! da gehst du hin!". – Wie ich dies schreibe, fällt mit ein, es könnte auch eine Einladung zum GDCH-Kolloquium am Donnerstag gewesen sein, bitte lieber Josef, setze die schon hier sich zeigende mangelnde Präzision notfalls auf das schon genannte Konto meiner Mängel. Also, wie war es mit dem Vortrag?

Da stand ein schlanker, mittelgroßer Mann mit – früher hätte man wohl gesagt – soldatischem Haarschnitt, d.h. "stand" ist nicht ganz richtig, in dauernder lebhafter Bewegung war er, das, was er sprach, mit dem Körper akzentuierend, Augenbrauen und Stirne hochziehend. Was er sprach, ein leicht spöttisches Lächeln um die Mundwinkel, klang schön, ein schönes Wienerisch sprach er und rief in dem zuhörenden Doktoranden die schon sieben Jahre ruhenden Erinnerungen an Wiener Studienzeiten herauf, wie angenehm!

Es ging wohl über die 1965 publizierten Arbeiten mit Ekkehart Tillmanns über Azurit und mit Walter Gebert über Turmalin – "Messungen des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralien I. und II." Was war es also damit? Zemann machte klar, daß die Übergangswahrscheinlichkeit eines elektrischen Dipolüberganges, also z.B. der OH-Valenzschwingung in OH-führenden Mineralien, nicht nur von der Energie des Resonanz-erregenden elektromagnetischen Feldes abhängt sondern auch von der Orientierung des elektrischen Feldvektors zu den anzuregenden Resonatoren, hier OH-Dipolen, in der Struktur. Das war der Ansatz zur Protonenallokation aus polarisierten Einkristallspektren, und faszinierte den zuhörenden Doktoranden sehr! Freilich in praxi mußten Schwierigkeiten überwunden werden, es mußten 10er- μm starke, kristallographisch orientierte Kristall-Plättchen präpariert werden und ein nun wirklich riesenhafter Ultrarotspektrograph mit IR-Polarisationseinrichtung zur Verfügung stehen – vielleicht steht er auch heute noch als Museumsstück im Wiener Institut.

Jedenfalls ließ die bezeichnende Faszination – zusammen mit der durch das Konzept der Gitterkomplexe von Erwin Hellner, damals in Kiel, und den experimentell-petrologischen und Phasentheoretischen Konzepten von Werner Schreyer, damals gerade habilitierter Privatdozent in Kiel – ließ also den Doktoranden nach seiner Promotion in der Anorganischen Festkörperchemie von dieser in die Mineralogie gehen. Da siehst Du mal, Josef, was Du mit angerichtet hast!

Weitere momenta:

1981 begannen wir in Berlin experimentell und IR-spektroskopisch über dem OH-Fehlstellen-Einbau in Pyrop zu arbeiten, weil wir die negierende Hypothese von Martin und Donnay (1972) dazu prüfen wollten, und publizierten eine erste Arbeit (Ackermann et al., 1983). Klingelt das Telephon in meinen Büro – also, ich bitte die Wiener Freunde, mir die mangelnde Wiedergabe des Wiener Idioms zu verzeihen: "Grüß Goott, Herr Loanger, hier ist Zemann, der Brechungsindex von eanen synthetischen Pyrop ist wohl foalsch, z'niedrig, gelt. Wir bekommen von natürlichen Pyrop auch andere OH-Spektren. Aber sonst: eine hübsche Arbeit!" Das erste stimmte, wie wir fanden, das zweite bezog sich auf eine Arbeit von Beran et al. (1983). Es stimmte so nicht (Langer et al., 1993), brachte aber die schöne, wissenschaftlich fruchtbare Freundschaft mit Anton Beran, sozusagen Freundschaft mit der zweiten Generation. Sie fand ihren Ausdruck auch in unserer Josef Zemann zum 70. Geburtstag gewidmeten Arbeit, zum ersten Mal – wenigstens halbquantitativ – über interkristalline H-Verteilung zwischen nominell "Wasser"-freien Silikaten des Erdmantels (Beran et al. 1993).

1983 im November luden wir Josef Zemann nach Berlin ein. Er hielt zwei Vorträge, einer ging über interatomare Potentiale in Kristallen, wenn ich mich recht erinnere. Nach alter Gepflogenheit luden meine Frau und ich den Vortragenden und die Kollegen des Institutes zu uns nach Hause ein. Bis auf Christel Tennyson, mit der wir uns regelmäßig trafen, waren die Institutskollegen bisher nie solchen Einladungen von uns gefolgt. Diesmal kamen sie, das hat Josef Zemann bewirkt! 1990 wurde ich zur MINPET 90 in Neukirchen am Großvenediger eingeladen, einen Vortrag über Absorptionsspektroskopie von Epidotgruppen-Mineralien zu halten. Das war aber sehr schön! Nicht schön für mich war, dass ich bei der von Julius Morteani geführten Exkursion E8 – "Schleigeis" – den mir lieben, 13 Jahre älteren Kollegen Josef Zemann munter fürbass steigend, rasch an mir keuchendem Flachländer vorbei und hinauf ziehend, erlebte.

1991 im Oktober war ich – damals noch im alten Institut, das immer ein wenig an Giovanni Battista Piranesi's Architekturphantasien erinnerte – zum Vortrag eingeladen. Ich berichtete über unsere neueren Ergebnisse elektronischer Mikroskop-Absorptionsspektroskopie unter anderem an Chalkocyanit, CuSO_4 , von dem Manfred Wildner und Gerald Giester (1988) farblose Kristalle gezüchtet und die Struktur verfeinert hatten. Wir hatten gute polarisierte Spektren gemessen. Dass die Kristalle farblos waren, ließ sich daraus begründen, aber die Deutung des Polarisationsverhaltens der Cu^{2+} -Banden machte und macht Schwierigkeiten. Da legt mir Josef Zemann nach Vortrag und Diskussion die Hand auf den Arm und meint "Net woahr, Herr Loanger, die Spektroskopie ist hoalt schwer!" Denkt man da nicht an Karl Valentin's "Kunst ist schön, macht aber viel Arbeit"? Übrigens hat Josef Zemann mich bei der Gelegenheit mit der interessanten Idee in Unruhe versetzt, es müßten vielleicht beim Polarisationsverhalten die Konzentrationen der absorbierenden Ionen längs der Gittergeraden berücksichtigt werden, zu denen der E-Vektor der Messstrahlung parallel gelegt werde.

Bei diesem Besuch zeigte mir Manfred Wildner eine Serie von Kristallen verschiedener Co^{2+} -Selenite und – das war das Aufregendste – von Mangan(IV)-Selenit, $\text{Mn}(\text{SeO}_3)_2$, mit oktaedrischen Mn^{4+} , $3d^4$ -konfiguriert wie Cr^{3+} ! Ich glaube, es war zuerst Josef Zemann, der vorschlug, man solle versuchen, den jungen Mann als Humboldt-Stipendiaten in die Berliner Spektroskopie zu bekommen. Das wurde mit Manfred Wildner und mit Ekkehart Tillmanns verabredet, der Antrag war erfolgreich und Manfred Wildner konnte ein Jahr bei uns Mikroskop-spektroskopisch und theoretisch arbeiten, wir beide 1994 publizieren, so auch über das Mn(IV)-Selenit (Wildner und Langer, 1994). Da entstand gute Freundschaft, nun mit einem Wissenschaftler der dritten Generation aus dem Zemann-Institut. Noch etwas freut mich hierbei sehr:

Manfred Wildner brachte die elektronische Absorptionsspektroskopie mit nach Wien, später verstärkt durch Michael Andrut, der bei uns spektroskopisch promoviert hatte. Dies ist für mich auch deswegen so erfreulich, weil die in Berlin aufgebaute Arbeitsrichtung, trotz aller – auch internationaler – Akzeptanz ihrer Produktion, aus vielen Gründen nicht fortgeführt werden kann.

Nun kann ich mich nicht enthalten, noch eine kleine Episode zum Schluß zu berichten:

1996 durfte ich auf Einladung des Herrn Dekans der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien zwei Wochen in dem schönen neuen Institut im Geozentrum mit Ekkehart Tillmanns arbeiten, um eine seit langem anstehende Publikation über die Kristallchemie von Mn^{3+} in synthetischen und natürlichen Zoisit- und Klinozoisit-Mineralien vorzubereiten (Langer et al., 2002). Eines Morgens drücke ich mich da im Ergeschoß des Instituts, in dem Josef Zemann sein Emeritus-Büro hat, mit meinem Stock an den paläontologischen Knochen vorbei, da ruft´s von weit hinten "Jo, woas is denn dees, Herr Loanger mit a Kricken?" Da besiegelten wir denn am Abend beim Veltliner in Pötzleinsdorf, nicht weit von der Weinberggasse, unsere alte Freundschaft – oder war es doch Oberdöbling? Ich glaube ja, aber ersteres fände ich doch hübscher, denn im Jugendgästehaus der Stadt Wien im Park Pötzleinsdorf war ich als Gast aufgenommen für meine erste Studentenwoche in Wien im Oktober 1957.

Glück auf, Josef!

- ACKERMANN, L., CEMIĆ, L. & LANGER, K. (1983): Hydrogarnet substitution in pyrope: a possible location for "water" in the mantle. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, 62: 208-214.
- BERAN, A., STURMA, R. & ZEMANN, J. (1983): Ultrarotspektroskopische Untersuchungen über den OH-Gehalt einiger Granate. - *Österr. Akad. Wiss., Math-naturwiss. Kl., Anzeiger*, 1983: 75-79.
- BERAN, A., LANGER, K. & ANDRUT, M. (1993): Single crystal infrared spectra in the range of OH fundamentals of paragenetic garnet, omphacite and kyanite in an eclogitic mantle xenolith. - *Min. Petrol.*, 48: 257-268.
- GEBERT, W. & ZEMANN, J. (1995): Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralien. II. Der Pleochroismus der OH-Streckschwingung in Turmalin. - *N. Jb. Miner. Mh.*, 1965: 232-236.
- LANGER, K., ROBARICK, E., SOBOLEV, N. V., SHATSKY, V. S. & WANG, W. (1993): Single-crystal spectra of garnets from diamondiferous high-pressure metamorphic rocks from Kazakhstan: indications for OH-, H_2O and FeTi charge transfer. - *Eur. J. Mineral.*, 5: 1091-1100.

- LANGER, K., TILLMANNS, E., KERSTEN, M., ALMEN, H. & ARNI, R. K. (2002): The crystal chemistry of Mn^{3+} in the clino- and orthoisoite structure types, $Ca_2M_3^{3+}[OH|SiO_4]Si_2O_7$: A structural and spectroscopic study of some natural piemontites and "thulites" and their synthetic equivalents. - Z. Kristallogr., 217: 563-580.
- MARTIN, R. F. & DONNAY, G. (1972): Hydroxyl in the mantle. - Am. Mineral., 57: 554-570.
- TILLMANNS, E. & ZEMANN, J. (1965): Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralien. I. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Azurit. - N. Jb. Mh., 1965: 228-231.
- WILDNER, M. & GIESTER, G. (1988): Crystal structure refinements of synthetic chalcocyanite ($CuSO_4$) and zincosite ($ZnSO_4$). - Min. Petrol., 39: 201-209.
- WILDNER, M. & LANGER, K. (1994): Polarized electronic absorption spectra of $3d^4$ -configured tetravalent manganese in octahedral fields of $Mn(SeO_3)$. - Phys. Chem. Minerals, 21: 294-298.

Friedrich Liebau

Institut für Geowissenschaften, Abt. Mineralogie/Kristallographie
Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel

Sehr verehrter, lieber Herr Kollege Zemann,

anlässlich Ihres 80. Geburtstages gratuliere ich Ihnen sehr herzlich. Gleichzeitig danke ich Ihnen für die vielen Anregungen, die ich über fast fünf Jahrzehnte hinweg aus Ihren wissenschaftlichen Publikationen, Vorträgen und persönlichen Diskussionen mit Ihnen erhalten habe. Wenn ich jetzt beim Schreiben dieser Zeilen zurückdenke, bin ich überrascht über die vielen Parallelen in unserem Leben.

Sie als Mineralogen und mich als Chemiker verband von Beginn an das Interesse an den Silikaten ebenso wie der Spass an der Bestimmung von Kristallstrukturen. Galt zu Beginn unserer Laufbahnen das Interesse einzelnen Strukturen, so waren es später zunehmend die kristallchemischen Zusammenhänge zwischen ihnen. Sie haben sich schon seit den 60er Jahren mit Strukturen von oxidischen Mineralen des vierwertigen Selens und Tellurs beschäftigt; ich habe mich ebenfalls, wenn auch erst seit etwa 1990, mit der Kristallchemie der Kationen mit einsamen Elektronenpaaren befasst.

Die Tatsache, dass Sie auf allen Gebieten, auf denen wir beide tätig waren, mir stets um einige Jahre voraus waren, könnte man einfach damit zu erklären versuchen, dass Sie halt ein paar Jahre älter sind als ich. Vielleicht lässt diese Tatsache aber auch den Schluss zu, dass Ihre Arbeiten, ohne dass es mir – und vielleicht auch Ihnen – bisher bewusst war, einen deutlichen Einfluss auf meine wissenschaftlichen Interessen und Arbeitsweise gehabt haben.

Eine weitere Parallele in unseren Laufbahnen ist, dass wir beide schon in relativ jungen Jahren die Gelegenheit erhalten hatten, wissenschaftlich selbständig zu arbeiten – Sie durch die frühe Berufung auf eine Professur in Göttingen, ich durch zwei großzügige Chefs (Prof. E. Thilo in Berlin und Prof. A. Dietzel in Würzburg) und eine Berufung nach Kiel. Durch die Gelegenheit zu selbständigem und selbstverantwortlichem Arbeiten konnten wir uns entwickeln und wachsen. Soweit es mich betrifft, bin ich dafür sehr dankbar, und ich denke, Sie können und werden es wohl auch sein. Umso mehr tut es weh zu sehen, wie vielen tüchtigen jungen Leuten heute an unseren Hochschulen diese Entwicklungsmöglichkeiten versagt bleiben. Möge sich endlich wieder das Bewusstsein durchsetzen, dass es junge begeisterungsfähige Menschen sind, die die Wissenschaft vorantreiben und dadurch auch zukünftig unseren Lebensstandard sichern.

Ich wünsche Ihnen, dass Sie auch weiterhin mit Dankbarkeit und Genugtuung auf Ihr bisheriges Leben zurückblicken und dennoch neue Pläne für die Zukunft machen. Möge das Leben noch viel Schönes für Sie bereithalten.

In alter Verbundenheit, Ihr Friedrich Liebau.

Vladimir Majer

Emeritierter ordentlicher Universitätsprofessor der Universität Zagreb

Pierottijeva 6

Wirkliches Mitglied der Kroatischen Akademie der Wissenschaften und Künste

Zrinski trg 11, HR-10000 Zagreb, Kroatien

Das Leben, das Werk und die Verdienste von Professor Josef Zemann können naturgemäß von den Mitarbeitern des Institutes für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien und den Mitgliedern der Österreichischen Akademie der Wissenschaften am besten beurteilt werden. Ich persönlich kann nur sagen, dass der Jubilar ein Mensch von höchstem Ansehen ist, dessen Werke tragend in die Fundamente der Naturwissenschaften eingebaut wurden.

Herrn Professor Josef Zemann habe ich vor langer Zeit in Göttingen kennen gelernt, wo er das Institut für Kristallographie der Universität Göttingen leitete und als Professor das Fach Kristallographie lehrte. Damals wirkten an dieser Universität unter anderem auch die Professoren H. Winkler, H. Wedepohl und H. Harder. Meine persönlichen Kontakte zu Professor Josef Zemann konnten bis auf den heutigen Tag fortgesetzt und intensiviert werden, dies besonders nach seinem Ruf von an die Universität Wien, wo er als Vorstand des Institutes für Mineralogie dem berühmten Felix Machatschki nachfolgte.

Die Kontakte und die Zusammenarbeit beruhen jedoch nicht nur auf persönlicher Basis, sondern sind durch die traditionellen Verbindungen und die lange Zusammenarbeit zwischen den verschiedensten Wissenschaftlern der Universität Wien und der Universität Zagreb sowie der Österreichischen Akademie der Wissenschaften und der Kroatischen Akademie der Wissenschaften und Künste geprägt. Als ein Beispiel dafür möge unser "Vater" der Mineralogie und Petrologie, Mijo Kišpatić (1851-1926), dienen, der der erste Professor für Mineralogie und Petrologie an der Universität Zagreb war. Kišpatić studierte in den Jahren von 1869 bis 1872 bei dem berühmten Gustav Tschermak (1836-1927) in Wien. Weiters kann auch die Verbindung und Zusammenarbeit zwischen meinem Lehrer Luka Marič (1899-1979) und Felix Machatschki (1895-1970) als intensiv bezeichnet werden. Solche Kontakte, vor allem die Initiative zur Realisierung der Zusammenarbeit hat Professor Josef Zemann stets gewissenhaft unterstützt. Er setzte sich immer für unsere Belange ein und hat mir und meinen Mitarbeitern dadurch zahlreiche Informations- und Arbeitsaufenthalte an Institutionen und Instituten in Wien ermöglicht: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Universität Wien, ehemalige Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal, Geologische Bundesanstalt, Naturhistorisches Museum, u. a. Zur Vertiefung der Kontakte hat Professor Josef Zemann auch mehrmals die Universität Zagreb und die Kroatische Akademie der Wissenschaften und Künste besucht, wo er Vorträge hielt und an Exkursionen teilnahm, die sich mit den Untersuchungen der metamorphen Gesteine von Zagrebačka gora und den karbonatischen Mineralen der Eisenerzlagerstätte Ljubija im nördlichen Bosnien beschäftigten.

Besonders hat sich Professor Zemann für die Zusammenarbeit im Bereich der Geowissenschaften zwischen der Österreichischen Akademie der Wissenschaften und der Kroatischen Akademie der Wissenschaften und Künste eingesetzt. Dies, sowie das hohe Ansehen des Jubilars, brachten es mit sich, dass er zum korrespondierenden Mitglied der Kroatischen Akademie der Wissenschaften und Künste gewählt wurde.

Mark Twain, der große Kenner der Natur und der Gesellschaft, schrieb einmal:

"Die Aufgabe und die Reputation der Universität spiegelt sich nicht nur in den glänzenden Karrieren ihrer Professoren und den hohen Resultaten in der Wissenschaft, sondern in der ersten Linie in ihrer Bildungsfunktion, in der Schulung der Wissenschaftler und der Fachleute, in ihrer Kenntnis und Qualität und in den Resultaten, die sie verwirklichen."

Ich habe die Gelegenheit gehabt, zu sehen und zu erleben, wie Professor Josef Zemann seine Kenntnisse und Fähigkeiten in diese "erste und heilige Pflicht" des Universitätsprofessors eingebaut hat. In dieser Tätigkeit hat er sich als großer Gelehrter mit umfassenden Interessen und hoher Energie erwiesen. Er wirkte unermüdlich, faszinierend einfach und rational. Zahlreiche inspirierende Gespräche, die wir über die verschiedensten Themen führten, sind mir in Erinnerung geblieben. Der Jubilar ist durch seine Offenheit und seinen Optimismus eine ganz besondere Persönlichkeit. Uns verbindet eine langjährige Freundschaft, und ich habe das Privileg gehabt, sein Gast zu sein. Er war ein lieber und sorgfältiger Gastgeber, voll Aufmerksamkeit und Freundlichkeit. Die Begegnungen mit ihm waren immer sehr angenehme Erlebnisse, wozu auch seine verehrte Frau Anna beigetragen hat.

Neben den herzlichen Glückwünschen zum Jubiläum wünsche ich Herrn Professor Josef Zemann alles Gute für die nächsten Lebensjahre, dass er weiter leben und arbeiten kann, wie er es bis jetzt tat, auf eine Weise, die er selbst bestimmt. Diese Glückwünsche möchte ich auch im Namen der Kroatischen Akademie der Wissenschaften und Künste aussprechen, sowie im Namen seiner zahlreichen Verehrer, die als Kristallographen und Chemiker im Bereich der Geowissenschaften an der Universität Zagreb tätig sind.

Vivat professore!

Konstantin Mariolacos

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen,
Goldschmidtstraße 1, D-37077 Göttingen

Während meiner "Wiener Zeit" kam eines Morgens Professor Zemann in das Doktorandenzimmer und teilte uns mit, ein renommierter Kollege habe sich kurzfristig für den darauffolgenden Morgen angesagt, und wir alle möchten uns pünktlich im Seminarraum einfinden. Weil das Institut relativ klein war und keine Kollegen aus den benachbarten Instituten aufzutreiben waren, bat Professor Zemann sämtliche Mitarbeiter des Institutes, bei dem Vortrag anwesend zu sein: Professoren, Sekretärin, Assistenten, Feinmechaniker, Reinigungspersonal, Tischler, Doktoranden, Diplomanden – alle akkurat gekleidet, wie sich das gehörte. Kleider für die Damen – Anzüge, Krawatten, weiße Hemden für die Herren. Es muss an dieser Stelle hinzu gefügt werden, dass Professor Zemann mit unserer "Leistung" äußerst zufrieden und unser Gast, welchem die Inszenierung nicht auffiel – das Institut befand sich nur ca. 400 Meter vom Burgtheater entfernt -, begeistert war.

Die Zeit, welche ich bei Professor Zemann verbracht habe, ist durch seine gesamte Persönlichkeit gekennzeichnet und geprägt: Zuverlässigkeit, Fürsorge seinen Mitarbeitern gegenüber, Fachwissen bzw. -kompetenz, Begeisterungsfähigkeit, mentale (und materielle) Unterstützung, pädagogisches Geschick, Pflichtbewusstsein und – trotz seines scheinbar konservativen Wesens – Toleranz. Zum Beleg des soeben Gesagten folgende Zeilen:

Er hat immer gewusst, dass ich ein "Zuspätkommer" im Institut war. Doch hat er dies nur einmal zu erkennen gegeben durch die Bemerkung: "Es gibt manche, die erst kurz vor zehn Uhr das Institut ansteuern" Dabei hat er mit seinem feinen Wiener Charme in eine "indifferente" Richtung geschaut.

Nicht selten verließ er eine Institutsfeier kurz vor Mitternacht mit der Begründung, er müsse die morgige Vorlesung vorbereiten. Und seine Vorlesungen waren in der Tat ausgereift, durchdacht und überzeugend. In bester Erinnerung bleibt mir seine Vorlesung über die Spezielle Mineralogie auf kristallchemischer Grundlage: Alles war logisch aufgebaut und ließ bei mir keinen Zweifel über die Richtigkeit dessen, was er seinem Auditorium gerade erzählt hatte.

Als die Direkten Methoden noch keine Routine waren, haben ihn die Patterson-Projektionen bzw. -Vektoren seiner Studenten intensiv interessiert und beschäftigt, und ziemlich oft wurden wir von ihm gefragt, wie ein bestimmter Vektor zu interpretieren sei. In diesem Zusammenhang ist mir die Sauerstoff-Koordination um das 4-wertige Tellur, durch drei Finger ausgedrückt, in Erinnerung geblieben.

"Gefürchtet" waren seine Beiträge als Diskussionsteilnehmer, welche er durch ein leicht verschmitztes und scheinbar hilflos wirkendes Lächeln mit dem Satz einleitete: "Ich verstehe nicht sehr viel davon, deshalb möchte ich Sie fragen, Herr Kollege, wie sich die Tatsache erklären lässt, dass....." Und dann kam meistens eine sehr schwierige und gar nicht so harmlos Frage, wie man aus seinen einleitenden Worten erwartet hätte.

Ich schätze mich glücklich, Professor Zemann begegnet und ihm nach Wien gefolgt zu sein und bei ihm Kristallographie gelernt und studiert zu haben – einen geeigneteren Lehrer könnte ich mir, auch fünfunddreißig Jahre danach, nicht vorstellen. Und als Ausdruck meiner Verbundenheit und Dankbarkeit zu ihm möchte ich unserem verehrten Jubilar einen Spruch aus meiner Heimat für sein weiteres Leben mitgeben: Er möge – gemeinsam mit seiner Gattin – hundert Jahre alt werden!

Erwin Parthé

Emerit. Professeur de Cristallographie Structurale, Universität Genf
Honorarprofessor am Institut für Mineralogie und Kristallographie
Geozentrum, Universität Wien, Althanstr.14, A-1090 Wien, Austria

Es ist für mich ein grosses Bedürfnis, dem Jubilar, Herrn Prof. Dr. Josef Zemann, zu seinem 80. Geburtstag herzlichst zu gratulieren, da es sein Verdienst ist, dass ich mich als junger Student der Röntgenkristallographie zugewandt habe, die in meiner späteren wissenschaftlichen Laufbahn eine wichtige Rolle spielen sollte.

Es ist nötig, hier weiter auszuholen, und ich muss vorerst etwas von mir selbst erzählen. Meine Entscheidung, Chemie zu studieren, kann ich ziemlich genau auf das für mich sehr aufregende Erlebnis in einer Chemiestunde in meinem Realgymnasium zurückverfolgen: Zwei farblose Flüssigkeiten werden zusammengeschüttet und die Mischung wird augenblicklich rot [1]. Ich glaubte zuerst an einen Zaubertrick des Chemielehrers und bestand darauf, dass das Experiment wiederholt werde. Vielleicht wäre die Wirkung auf mich nicht so gross gewesen, wenn ich farbenblind gewesen wäre. Auf jeden Fall stand damals eindeutig fest, dass ich organische Chemie studieren musste, um mehr über diese unerwarteten Reaktionen in Erfahrung zu bringen. Meine ersten Vorlesungen auf der Universität über organische Chemie brachten mir nicht ganz das, was ich erwartet hatte. Es gab zu viele neue chemische Formeln, die man stur auswendig zu lernen hatte. Ich entdeckte alsbald meine Vorliebe für die physikalische Chemie, wo mehr das analytisch-mathematische Denken gefragt ist. So kam es, dass ich mich im Sommersemester 1950 im Institut für Mineralogie für das Röntgenpraktikum anmeldete, das von Herrn Dr. Josef Zemann unter Mithilfe von Frau Dr. Anna Hedlik (seine spätere Ehefrau) geleitet wurde. Dies war mein erster Einstieg in dieses Spezialfach. Jeder Praktikumssteilnehmer bekam zwei Röntgenfilme in die Hand gedrückt: Einer mit einem Pulverdiagramm von Wolfram und der zweite mit einem von Kupfer. Ich hatte vorher noch nie einen Debye-Scherrer Film gesehen. Wir wurden angeleitet, wie die Debye-Scherrer Beugungslinien zu vermessen sind und wie sie mit kubischen hkl-Werten indiziert werden können. Dann aber liess man uns ganz allein mit der Aufgabe, eine mathematische Formulierung zu suchen für die hkl-Werte der Reflexe, die wir nicht beobachtet hatten. Ich erinnere mich, dass dies keine leichte Aufgabe war. Der Begriff eines Auslöschungsgesetzes war mir völlig unbekannt. Das Problem schien unlösbar zu sein. Aber ich hatte an diesem Tag eine unerwartete Glückssträhne. Nach mehrmaligem Probieren fand ich durch Zufall das Auslöschungsgesetz sowohl für das W- als auch für das Cu- Pulverdiagramm [2]. Dies war für mich ein "AHA" Erlebnis der ganz besonderen Art. Mit der Euphorie des Erfolges kam der Wunsch auf, mir ein Dissertationsthema zu suchen, wo ich die Röntgenkristallographie einsetzen konnte. Und so wurden mit diesem Praktikum am Institut für Mineralogie die Weichen nicht nur für meine Dissertation, sondern auch für meine weitere wissenschaftliche Laufbahn gestellt. Dies habe ich nicht vergessen, und bin deshalb Prof. Dr. Josef Zemann und Frau Dr. Zemann - Hedlik zu Dank verpflichtet.

[1] Die bekannte Rotfärbung von Phenolphthalein im alkalischen Medium.

[2] Für W mit kubisch raumzentrierter Kristallstruktur haben hkl Reflexe, für die die Summe $h+k+l$ ungerade ist, die Intensität Null. Für Cu mit kubisch flächenzentrierter Kristallstruktur haben hkl Reflexe, für die h, k und l nicht alle gerade oder nicht alle ungerade sind, die Intensität Null.

Franz Pertlik

Institut für Mineralogie und Kristallographie, Geozentrum.
Universität Wien, Althanstraße 14, A-1090 Wien, Österreich

WAS MACHT DIE HOHE WISSENSCHAFT und EINE KLEINE FRAGE

Ich bin mir dessen bewußt, dass Erfahrungen in einer wissenschaftlichen Disziplin, die von einer Einzelperson im Laufe von vierzig Jahren gesammelt werden, nur in ganz seltenen Ausnahmefällen weltbewegende Sensationen sind. Sie sollen auch nicht zu voreiligen Schlüssen oder gar Wertungen in Bezug auf dieses Wissensgebiet oder Beurteilungen von Personen, die sich mit diesem auseinandergesetzt haben, führen. Trotz Belegung mit dieser Vorgabe, erlaube ich mir jedoch, aus gegebenem Anlaß eine Laudatio auf Josef Zemann in Form eines kleinen Aufsatzes auszusprechen.

Als ich an der Universität Wien immatrikulierte, lehrte Felix Machatschki, ordentlicher Professor und Direktor des Institutes für Mineralogie, die Fächer Mineralogie und Kristallographie (offizielle Lehrtätigkeit bis Ende des Sommersemesters 1966, de facto bis Ende des Sommersemesters 1967). Im Sommer 1967 folgte Josef Zemann, ordentlicher Professor an der Universität Göttingen, einem Ruf, an diesem Institut die Agenden des Vorstandes zu übernehmen. Dieser Wechsel in der Person des Institutsleiters brachte auch eine Erweiterung der Forschungsgebiete am Institut mit sich. Während Felix Machatschki den Schwerpunkt seiner Lehre auf die strukturchemischen Aspekte der Minerale und deren Genese sowie auf paragenetische Zusammenhänge der Mineralbildung legte, war sein Nachfolger Josef Zemann bemüht, darüber hinaus in diese Gebiete eine moderne physikalisch-chemische Betrachtungsweise einfließen zu lassen.

Lehrveranstaltungen für "Fortgeschrittene" im Wintersemester 1967/68 waren nicht nur erste persönliche Begegnungen, sondern auch erste, wenn auch kleine Examinationen durch den Vortragenden Josef Zemann, die mir sein Arbeitsgebiet näherbrachten und im Endeffekt zur Überlassung einer Dissertation führten.

Das Dissertantenzimmer, ein Raum von etwa 80 m², war wissenschaftlicher Tummelplatz und eine Art Kommunikationszentrum für das ganze Institut und bot den wenigen Dissertanten, meist fünf an der Zahl, reichlich Platz. Jeden Tag kurz nach acht Uhr begann Josef Zemann seinen Institutsrundgang: Dabei wurden neben dem Dissertantenzimmer auch sämtliche Assistentenzimmer und der Werkstattraum in diesen einbezogen. Dieser Rundgang verstand sich jedoch nicht als Standeskontrolle, sondern als Instrument, um das Institut mit seinem Mitarbeiterstab unter den vorgegebenen Mitteln möglichst als Einheit zusammen zu halten. Ein "geflügeltes" Wort, eigentlich eine Frage, die mir persönlich aus der Zeit der Sechzigerjahre und auch später in Erinnerung blieb (soll nach glaubwürdigen Aussagen aber auch bereits in Göttingen verwendet worden sein):

WAS MACHT DIE HOHE WISSENSCHAFT?"

Diese Frage erwartete jedoch keine direkte Antwort, sondern war einerseits als Aufforderung zu verstehen, über die eigenen Ergebnisse zu berichten, und andererseits dazu da, Hilfe bei wissenschaftlichen Problemen zu erbitten.

Gefürchtet war dagegen der auf eine unzulängliche Antwort hin und wieder mit einem Unschuldsblick ausgesprochene Satz:

”DA HÄTTE ICH EINE KLEINE FRAGE...”

welcher mit einer Geste der rechten Hand unterstrichen wurde, denn im Großteil der Fälle konnte diese kleine Frage natürlich nicht beantwortet werden. Um einer ähnlichen Situation in Zukunft zu entgehen, führte den Angesprochenen dann der nächste Weg in die Bibliothek, um zumindest in groben Zügen diese Frage anhand der einschlägigen Literatur beantworten zu können. Die gleiche Frage wurde zwar kein zweites Mal gestellt, aber man hatte durch das Nachlesen sein Wissen zumindest um ein Iota vermehrt.

Diese kurze Abhandlung über die von Josef Zemann gepflegte Didaktik und Menschenführung möge zeigen, dass es ihm als Lehrer ein stetes Anliegen war, guten Kontakt zu seinen Mitarbeitern und seinen Schülern zu halten.

Abschließend eine Feststellung, die guten Gewissens getroffen werden kann: Am Ende ihres Studiums der Mineralogie - Kristallographie bei Josef Zemann konnte mit Sicherheit jede Studentin, jeder Student aufgrund des vermittelten Wissens nachfolgende Sätze aus einem Lehrbuch mit Überzeugung widerlegen:

Was nützt die Kristallographie? Gar nichts. Die Abänderungen der Kristallformen gehen schon beim nämlichen Mineral ins unendliche; groß ist die Zahl der bestimmten, noch größer die der unbestimmten Kristallformen; viele tragen keine Merkmale irgend einer Kristallisation an sich; viele andere sind überhaupt keiner Kristallisation fähig [1].

Anlässlich Ihres 80. Geburtstages möchte ich mich daher heute bei Ihnen, verehrter Herr Professor Josef Zemann, nicht nur als meinem Doktorvater für Ihre Anleitungen zu meinen ersten wissenschaftlichen Gehversuchen in den Sechzigerjahren, sondern auch als Institutsvorstand und direktem Vorgesetzten für Ihre Loyalität gegenüber sämtlichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, aber auch gegenüber allen Studentinnen und Studenten, die im Laufe der Jahrzehnte von Ihnen ausgebildet wurden, bedanken. Ich möchte Ihnen auch, trotz der vielen Ihnen nur allzugut bekannten Probleme an den Hohen Schulen, die vor allem von außen hereingetragen wurden und werden, noch viel Freude an Ihrer wissenschaftlichen Arbeit wünschen.

[1] Beginn der Vorrede zu: Kristallographie des Mineralreichs von Karl Bekkerhin und Christian Kramp. Wien, bei Joseph Stahel. 1793.

Walter Postl

Landesmuseum Joanneum – Mineralogie
Raubergasse 10, 8010 Graz

Glückwünsche an Professor Josef Zemann zum 80. Geburtstag

In meiner Studienzeit zwischen 1968 und 1973 am Institut für Mineralogie und Petrographie der Karl-Franzens-Universität Graz kannte ich Herrn Professor Josef Zemann nur vom Hörensagen bzw. von manchen seiner wissenschaftlichen Publikationen. Mein erster persönlicher Kontakt mit ihm fand in der zweiten Hälfte der Siebzigerjahre statt, als ich bereits als junger Mineraloge beim Steiermärkischen Landesmuseum Joanneum gelandet war. Diesem ersten Zusammentreffen sah ich mit eher gemischten Gefühlen entgegen, und dies hatte folgende Bewandnis: Im Jahre 1974 fand ich im Bereich der Koralpe Grossular führende Gesteine, die bei meinem Doktorvater, Professor Haymo Heritsch, größtes Interesse hervorriefen. Während dieser sich auf die petrologischen Aspekte konzentrierte [1], fiel mir die Aufgabe zu, den Granat nasschemisch zu analysieren (Mikrosonde gab es zu diesem Zeitpunkt noch keine in Graz). Das Analyseergebnis war aber mit einem "Schönheitsfehler" behaftet, da ein relativ hoher Glühverlust bestimmt worden war. In einer ersten Manuskriptversion wurden die Ergebnisse der chemischen Analyse als Hydrogrossular verrechnet und bei der Redaktion von "Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen" eingereicht. Eine schriftliche Antwort des Rezensenten Zemann erregte aber offenbar das Gemüt meines Lehrmeisters Heritsch. Die Empfehlung aus Wien, eine Wasseranalyse nach Penfield durchzuführen, wurde in Ermangelung einer derartigen Anlage nie umgesetzt. Eine auf Eigeninitiative durchgeführte Nachbesserung mittels IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie und Massenspektroskopie am Institut für analytische Chemie der Universität Graz ergab, dass adsorptiv gebundenes Wasser und CO₂ für den ungewöhnlich hohen Glühverlust verantwortlich waren und demnach kein Hydrogrossular vorlag. Die Arbeit wurde darauf hin, wie schon von Professor Zemann angeregt, in einer regionalen Zeitschrift untergebracht [2, 3].

Ich hatte also, wenn auch unfreiwillig, eine "Nebenrolle" in diesem wissenschaftlichen Disput übernehmen müssen. Unter diesen, für mich eher unangenehmen Umständen, machte ich erstmals persönlich Bekanntschaft mit Professor Zemann. In der "Höhle des Kristallstruktur-Löwen" in Wien wurde ich freundlichst empfangen, persönlich den Mitarbeitern vorgestellt und durch das Institut geführt. Das "Wasserproblem" zwischen Graz und Wien wurde nur mehr scherzhaft diskutiert. Wenig später wurde ich auf Betreiben von Professor Zemann anlässlich einer Generalversammlung der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft zu einem Vortrag über Mineralneufunde aus der Steiermark nach Wien eingeladen. Ich erinnere mich noch wohlthuend daran, dass Professor Zemann mit mir bei der nachfolgenden Diskussion sehr kollegial umging und mich im Anschluss bei der Nachsitzung im Melker Keller darüber hinaus, quasi zur Belohnung, zu einer gebratenen Stelze einlud. Zwei Jahre später, im Vorstand der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft, erlaubte ich mir einmal den etwas kecken Hinweis, dass die Gesellschaft ja im Titel "Österreichische" enthalte und es daher an der Zeit wäre, auch in den Bundesländern Veranstaltungen abzuhalten. Dieser Vorschlag, von Professor Zemann gestenreich unterstützt, stieß auf fruchtbaren Boden. Bereits im folgenden Jahr gab es eine kleine Tagung zum Thema "Biominalogie – Leben mit Kristallen" parallel zur gleichnamigen Ausstellung im Joanneum.

Es war dies gewissermaßen eine Vorstufe zu den ab 1988 im Zweijahresrhythmus durchgeführten Mineralogen-Petrographen-Treffen (MINPET) der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft.

Meine Beziehung zu Professor Zemann und in Folge zu vielen Kollegen in Wien und den anderen Bundesländern entwickelte sich gerade ab Anfang der Achtzigerjahre immer besser. Aus gegenseitiger Achtung entstanden fachlicher Gedankenaustausch, gemeinsame Projekte und Publikationen sowie schließlich so manche freundschaftliche Beziehung. Dass dies möglich wurde, ist auch das Verdienst von Professor Zemann. Nicht nur sein fachlich kompetenter Rat, sondern vor allem seine freundliche und humorvolle Art, mit anderen zu kommunizieren, trugen wesentlich zu dieser positiven Entwicklung bei.

Ich wünsche dem Jubilar zur Vollendung seines achten Lebensjahrzehnts alles erdenklich Gute. Diesen Wünschen schließen sich auch die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Referates für Mineralogie am Landesmuseum Joanneum an. Mögen Sie, sehr verehrter Herr Professor Zemann, auch im nächsten Lebensjahrzehnt für die Mineralogie großartige Ideen entwickeln können.

Mit herzlichem Glück auf
Ihr Walter Postl

- [1] HERITSCH, H. (1979): Entstehung und Bildungsbedingungen Grossular enthaltender Gesteine der Koralpe. - Mitt. Naturwiss.Ver. Steiermark, 109,17-24.
- [2] POSTL, W. (1976): Über einen Grossular aus der Koralpe, Steiermark. – Mitt. Naturwiss.Ver. Steiermark. 106, 35-37.
- [3] POSTL, W. (1979): Scheelit in Grossular führenden Gesteinen der Koralpe. - Mitt. Naturwiss.Ver. Steiermark, 109, 33-34.

Anton Preisinger

Ehem. Generalsekretär der IMA, emer.Univ.Prof. der Techn.Univ.Wien
A-1080 Wien, Lerchengasse 23/2/9, Austria

Professor Dr. Josef Zemann, dem langjährigen österreichischen Vertreter in der IMA - Kommission "New Minerals and Mineral Names", zum 80. Geburtstag gewidmet.

Biomineralisation als Zeitmarker

Der Begriff "Biomineral" kommt in der Literatur nicht vor, wohl aber der Begriff, "Biomine-
ralisation". In der Natur kann der Prozess der Mineralisation durch Lebewesen beeinflusst werden
- 3 Möglichkeiten sind unterscheidbar :

- A) Mineralisation in Organen von Lebewesen, wie z. B. Harnsteinbildung .
- B) Mineralisation induziert an Zelloberflächen,
wie z. B. Mg-Calcit-Bildung an Pflanzen in See- oder Meereswasser.
- C) Mineralisation in Einzellern , wie z.B. Algen oder Bakterien, kontrolliert
vom Stoffwechsel der Zelle.

Die Mineralisation A) erfolgt unter analogen Bedingungen wie für Minerale, die in Lösungen
gebildet werden [1, 2].

Die Mineralisation B) startet an einer Zellmembran. Im Laufe der Photosynthese erfolgt der
CO₂/O₂-Austausch in der Zellmembran, wobei ein pH - Gradient erreicht wird, der den pH-Wert
an der äußeren Membran in den alkalischen Bereich verschiebt. Demzufolge wird eine Kristall-
keimbildung in der Lösungsumgebung an der Membranoberfläche induziert [3].

Im Fall C) erfolgt die Mineralisation verknüpft mit einer spezifischen strukturellen Anordnung,
wie z.B. beim coccolithischen Calcit [4] oder beim framboidalen Greigit [5].

Da die charakteristische Anordnung dieser Mineralgebilde durch den Stoffwechsel der Zelle
kontrolliert ist, sollte nur dafür der Begriff "Biomine-
ralisation" angewandt werden.

Eine solche biologisch kontrollierte Mineralisation ("Biomine-
ralisation") findet im Schwarzen Meer statt [6] .

Die Coccolithophoride *Emiliana huxleyi* produziert bei hohen Sommertemperaturen einen
"bloom" an Coccolithen mit ~2 µm Durchmesser. Der "bloom" erfolgt in der Zone der Photo-
synthese des Schwarzen Meeres bei einer Salinität von mehr als 11 ‰. Dies trat in der Nach-
eiszeit vor ~3500 Jahren ein. Seit dieser Zeit erhöht sich im Sediment der CaCO₃ - Gehalt in
Form eines Coccolithen-"blooms", der einem mittleren 11 - jährigen Rhythmus entspricht.

An der Grenze Oxid / Anoxid im Meerwasser des Schwarzen Meeres findet in sulfatreduzierenden
Bakterien die Produktion von Greigit (Fe₃S₄), einem ferrimagnetischen Eisensulfide mit Spinell-
struktur, statt. Diese Biomine-
ralisation erfolgt seit ~7500 Jahren. Die ~0.4 µm großen Greigit-
kristalle liegen in einer kugelsymmetrischen, framboidalen Anordnung mit 2-10 µm Durchmesser.
Ihre Ablagerung im Tiefseesediment entspricht hohen und niedrigen Anreicherungen mit einer
mittleren Periodizität von 176 Jahren.

Diese unterschiedlichen framboidalen Greigit - Anreicherungen entsprechen Kälte- und Wärme-Perioden im Klima Europas, die aus dem wechselnden Wasserzufluss aus der Donau, Dnjepr und Don und dem am Bosphorus erfolgenden Abfluss mit dem alternierenden Zufluss von Mittelmeerwasser resultieren.

Die periodischen Klimaschwankungen von im Mittel 352 Jahren sind ebenso in den Gletscherschwankungen der Alpen wie in den $\delta^{18}\text{O}$ - Messungen der Eisbohrkerne in Grönland zu finden [6].

In den $\delta^{18}\text{O}$ - Messungen der Eisbohrkerne Grönlands (GRIP + NGRIP) erkennt man die Überlagerung dieser Warm- und Kaltperioden mit den stochastischen Resonanzen [7] der Dansgaard/Oeschger (D/O) - und Heinrich - Ereignisse im Nord - Atlantik.

Man kann annehmen, dass die Kälte- und Wärmeperioden aus der Sonnenaktivität (11 - Jahreszyklen und dem Vielfachen 352 - Jahreszyklen) resultieren. Diese periodischen Schwankungen können auch Auslöser für die stochastischen Resonanzen der D/O - und Heinrich - Ereignisse im Nord - Atlantik sein.

- [1] GASSER, G., PREISINGER, A. & ÜBELHÖR, R. (1973): Harnsteingese - VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, pp 33-52.
- [2] GRÜNBERG, W., KOVACINY-JELINEK, C. L. & PREISINGER, A. (1977): Harn und Harnsteine bei Tier und Mensch - Fortschritte der Urologie und Nephrologie 9, pp. 125 - 132.
- [3] PREISINGER, A. (1979): Sediments - Neusiedlersee: ,The limnology of a Shallow Lake in Central Europe, Ed. H. Löffler Monographiae Biologicae, in Vol. 37, pp. 131 - 138.
- [4] WESTBROCK, P., VAN HINTE, J. E., BRUMMER, G.-J., VELDHUIS, M., BROWNLEE, C., GREEN, J. C., HARRIS, R. & HEIMDAL, B. R. (1994): *Emiliana huxleyi* as a key to biosphere - geosphere interactions - The Haptophyte Algae, Ed. J. C. Green and B. S. C. Leadbeater. The Systematics Association, Clarendon Press - Oxford, 51, pp. 320 - 334.
- [5] POSFAI, M., BUSECK, P. R., BAZYLINSKI, D. A. & FRANKEL, R. B. (1998): Reaction Sequence to Iron Sulfide Minerals in Bacteria and Their Use as Biomarkers - Science, Vol. 280, pp. 880 - 883.
- [6] PREISINGER, A. & ASLANIAN, S., (2003): Climatic oscillations and changes during the last 7000 years recorded in Black Sea sediments - Nature (in preparation).
- [7] GANOPOLSKI, A., & RAHMSTORF, S. (2002): Abrupt glacial climate changes due to stochastic resonance. - Physical Review Letters, Vol. 88, No. 3.

Erich Schroll

Institut für Mineralogie und Kristallographie, Geozentrum.
Universität Wien, Althanstraße 14, A-1090 Wien, Österreich

Lieber Josef !

Lange ist es her, als wir uns im Institut des von uns als Mensch und Lehrer geschätzten Felix Machatschki begegnet sind. 1949 durfte ich mit meiner Dissertation am Mineralogischen Institut beginnen. Du warst schon weiter fortgeschritten und hast an Deiner Habilitation für Mineralogie und Petrographie gearbeitet. Leitmeier, zuständig für das Fach der Petrographie, hatte eine neue petrographische Bearbeitung des Riebeckitgneises ("Forellengneis") angeregt, der in einem Steinbruch nächst Gloggnitz aufgeschlossen ist. Die Ausführung der chemischen Gesteinsanalyse war neben der mikroskopischen Beschreibung der harte Kern der Arbeit. Die zeitaufwendige Methodik hatte mit der chemischen Auftrennung in seine oxidischen Bestandteile durch Schmelzen, Lösen und Fällungen noch etwas vom Erbe der Alchemie an sich. Der doppelt bis dreifach parallel geführte Arbeitsgang unter Verwendung des wohlgehüteten Platinschatzes des Institutes benötigte außerdem eine Menge an Glasgerät. Das Labor war gleichzeitig der Durchgang zu den übrigen Institutsräumen, und die chemischen Herde aufgrund ihres Alters nicht mehr allzu geeignet, vor herabfallenden Schmutzteilchen sicher zu sein. In Erinnerung blieb mir Deine freudige Mitteilung, dass die Messwerte der titrimetrischen Bestimmung des Eisens bis auf die zweite Dezimale übereingestimmt haben. Ich habe denn diese Erfolgsmeldung auch gebührend bewundert.

Die Breite Deiner Interessen und Deines Wissens haben mit Zielstrebigkeit und Fleiß Dir eine anerkannte Position in unserer Wissenschaft gesichert, die sich im erfolgreichen wissenschaftlichen Opus und hochqualifiziertem wissenschaftlichen Nachwuchs offenbart. Es war mir immer Freude und Genuss, in Dir einen kritischen Gesprächspartner zu haben.

Vom gleichen Alter geplagt, wünsche ich Dir und Deiner Frau Anna weiterhin Freude am Leben und Wirken in Gesundheit *ad multos annos* in alter Verbundenheit.

Erich

Eugen F. Stumpf

Emeritierter ordentlicher Universitätsprofessor, Montanuniversität Leoben
Institut für Geowissenschaften, Mineralogie und Petrologie
Franz-Josef-Straße 5, A-8700 Leoben

Sehr verehrter Jubilar, lieber Josef!

Es ist für mich eine Freude und ein Privileg, Dir zu Deinem runden Geburtstag auf diese Weise meine herzlichsten Glückwünsche übermitteln zu können. Seit ich nach mehr als 20-jähriger Tätigkeit in England, Deutschland und Kanada nach Österreich zurückgekehrt bin, warst Du für mich stets freundschaftlich verbundener Guru und Wegweiser. Dies war besonders in den ersten Jahren meiner Tätigkeit in Leoben notwendig, wo Pfade durch den Dschungel der österreichischen Universitätslandschaft oft kaum zu finden waren. Das in der angelsächsischen Welt erlernte Handwerkszeug von Klarheit, Transparenz und geradlinigem Zugang auf jeweilige Ziele hatte sich nämlich bald als teilweise untauglich erwiesen. In diesem Zusammenhang war Dein Rat unschätzbar und Deine Wegweisung führte stets in die richtige Richtung.

Nun ist es schon fünfundzwanzig Jahre her, seit Du mir das Amt des Herausgebers von Tschermak's Mineralogisch-Petrographischen Mitteilungen übergeben hast. Damals lag ein säuberlich geordneter Stapel von Manuskripten in einem Kasten Deines stets makellos aufgeräumten Arbeitszimmers, und das Ganze sah nach nicht sehr viel Arbeit aus. Da meinstest Du damals nur kryptisch: "Sie werden sehen, dass es notwendig ist, jedes Manuskript zumindest einmal vom Anfang bis zum Ende kritisch zu lesen". Ich hielt dies damals für eine von übertriebenem Pflichtgefühl diktierte Bemerkung und dachte, dass es sicher auch mit diagonalem Lesen zu bewältigen sein müsse. Allerdings stellte sich schon im ersten Jahr der Herausgeber-Tätigkeit heraus, dass Du völlig recht hattest, und so blieb es dann auch, als die Zeitschrift im Laufe der Zeit von damals vier auf jetzt 12 Hefte pro Jahr angewachsen ist.

Auf der soliden, hochstehenden Basis, auf die Du die Zeitschrift gestellt hast, konnte sie sich dann weiterentwickeln und auch die Änderung des Namens in "Mineralogy & Petrology" überleben. Inzwischen teile ich Verantwortung und Arbeit für die Zeitschrift mit Kollegen Raith, dem wir viele neue Impulse verdanken. Weiterhin erfreut sich Mineralogy & Petrology Deines Rates und Deiner Hilfe als Editor Emeritus.

Wer glaubte, dass Du als hauptsächlich kristallographisch arbeitender Mineraloge das Gelände, besonders wenn es steiler ist, meiden würdest, täuschte sich. In besonders guter Erinnerung ist mir noch eine gemeinsame Exkursion auf den Hochgrößen bei Oppenberg in der Steiermark, der durch einen ungewöhnlich steilen Anstieg bis an die Waldgrenze auch die jüngsten Kollegen gefordert hat, an denen Du aber damals entspannt plaudernd vorbeigezogen bist. Diese schöne Exkursion endete ja mit der Verleihung des Kirchenschlüssels durch die Gastwirtin in Oppenberg und einem von Kollegen Götzinger spontan präsentierten Orgelkonzert in der schönen, alten, einsam stehenden Kirche.

Mit besonderer Bewunderung und Dankbarkeit denke ich an die Zeit, während der Du der Kommission für die Grundlagen der Mineralrohstoff-Forschung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften als Obmann vorgestanden bist. Schon damals gab es Versuche, unsere Aufgabe von quantitativer Grundlagen-Wissenschaft zu Aspekten der Mineralwirtschaft hinzulenken. Du hast Dich diesen stets mit Diplomatie und großer Effizienz widersetzt und damals Maßstäbe dafür gesetzt, wie diese Kommission arbeiten sollte und womit sie sich zu befassen hat. Auch hier hast Du die hohen Ansprüche, die Du stets an Dich selbst gestellt hast, in der Kommission verankert, und es ist zu hoffen, dass diese Ankertaue von den Stürmen der Zeit nicht gebrochen werden.

Für das neue Jahrzehnt wünsche ich Dir von Herzen alles Gute, Gesundheit und Freude an der Mineralogie.

In herzlicher Verbundenheit,
Dein
Eugen F. Stumpfl

Ekkehart Tillmanns

Institut für Mineralogie und Kristallographie, Geozentrum
Universität Wien, Althanstr. 14, 1090 Wien, Österreich

Walter Gebert

Institut für Geologie, Mineralogie & Geophysik
Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstr. 150, D-44780 Bochum, Deutschland

(Studenten der Mineralogie-Kristallographie in Göttingen WS 64/65 bis WS 65/66)

Nach unserem Vordiplom in Tübingen im Sommersemester 1964 beschlossen Walter Gebert und ich, eine neue Universitätsstadt und ein neues Mineralogisches Institut kennen zu lernen, nicht aus Enttäuschung über Tübingen, wo wir viel gelernt, gute Lehrer und auch sonst kein schlechtes Leben gehabt hatten, sondern aus Neugier auf etwas Neues und auf andere Aspekte unseres Faches. Vorweg bemerkt, das wurde uns geboten.

Entsprechend unseren damaligen Heimatwohnsitzen teilten Walter und ich uns die deutsche Universitätslandschaft auf, er kümmerte sich um den süddeutschen, ich um den norddeutschen Raum und wir besuchten jeder einige Institute, von denen wir in unserer damaligen mangelhaften Kenntnis der Szene glaubten, dass sie für eine Fortsetzung unseres Studiums in Frage kommen könnten.

Über unsere Erfahrungen und Gespräche will ich hier nicht im Einzelnen berichten, aber meine Unterhaltung mit Josef Zemann, in der er mich und ich auch ihn interviewte, hinterließ einen nachhaltigen Eindruck. Ein junger Professor mit einer jungen Mannschaft und mit der Idee, ein neues Gebiet, nämlich die Untersuchung von orientierten Kristallschliffen mit polarisierter IR-Strahlung zur Lokalisierung von O-H-Bindungen bzw. H-Positionen in Kristallstrukturen, zu erschließen, beeindruckte uns sehr. Auch die (bei Bewährung) in Aussicht gestellte Möglichkeit einer damals so genannten Hilfsbremser-Stelle, in der, glaube ich, an die DM 300.- pro Monat verdient werden konnten, war verlockend. Nicht, dass wir es dank familiärer Unterstützung so furchtbar nötig gehabt hätten, aber es war doch eine große Befriedigung, zu Hause sagen zu können, dass man von nun an auf einen Teil der monatlichen Überweisung verzichten konnte. Also wechselten wir nach Göttingen, wo wir in Vorlesungen von Zemann, Winkler, Correns, Wedepohl und anderen Lehrenden viele neue Aspekte unseres Faches kennen lernten. Der Hauptteil unserer Arbeit war natürlich der Diplomarbeit gewidmet, der Herstellung von orientierten Dünnschliffen der Minerale Topas, Turmalin und Azurit, die wir untersuchen sollten, und der Justierung des IR-Spektrometers.

Außerdem lernten wir, die wir vorher ausschließlich als Studenten an Vorlesungen und Übungen teilgenommen hatten, eine neue Art der persönlichen Betreuung kennen: Jeden Tag, vormittags und nachmittags, kam der Chef vorbei, fragte nach den Messergebnissen, gab Ratschläge und erkundigte sich unweigerlich nachmittags nach den Ergebnissen der vormittags erteilten Ratschläge. Das schaffte einen gewissen Stress, dem wir allerdings auch mit gewissen Methoden zu begegnen wussten. Aber wir lernten, zielbewusst zu arbeiten, und das kann man nicht früh genug lernen.

Kleinere Irritationen führten nicht zu größeren Verstimmungen, etwa als ich einmal den Nernst-Stift des IR-Spektrometers ausgebaut und umgedreht hatte, um mit der Wärmestrahlung eine Muskelversteifung im Genick zu kurieren, und der Chef zu einer unüblichen Zeit an die Tür klopfte. Er zog sich nobel zurück und erwähnte die Angelegenheit nie, das Spektrometer hatte allerdings auch keinen Schaden genommen.

Jedenfalls konnten wir unsere experimentellen Arbeiten plangemäß durchführen und abschließen und im Februar 1966 im 10. Semester unsere Diplomprüfung machen, was, nachdem wir auch wegen Engpässen bei der Vergabe von Praktikumsplätzen erst im 7. Semester Vordiplom gemacht hatten, doch noch der Regelstudienzeit entsprach.

Im Herbst 1965, nachdem die Ergebnisse unserer IR-Untersuchungen vorlagen, schlug der Chef vor, diese Ergebnisse bei der Jahrestagung der damaligen Sektion für Kristallkunde in Marburg vorzutragen. Für Walter und mich war es das erste Mal, dass wir an einer Tagung teilnahmen, und als die Frage aufkam, wer denn den Vortrag halten sollte, haben wir uns natürlich als junge Studenten nicht getraut und Josef Zemann darum gebeten. Als dann in Marburg der Vortrag (in alphabetischer Reihenfolge) von Gebert, Tillmanns und Zemann [1] vom Leiter der Sitzung angekündigt wurde und Josef Zemann aufstand, um zum Podium zu eilen, fragte der Vorsitzende, an dessen Namen ich mich heute nicht mehr erinnere: "Und wer von den Dreien sind Sie?" Das brausende Gelächter im Auditorium überzeugte ihn dann wohl davon, dass er nicht ganz auf der Höhe der Zeit war.

Wir, Walter und ich, haben Göttingen nach dem Diplom verlassen, haben noch zusammen oder teilweise zusammen das Doktoratsstudium an der Ruhr-Universität Bochum bei Otto W. Flörke absolviert. Ich selbst habe auch dort von Otto Flörke wie auch nach meiner Promotion als Post-Doc bei Werner Baur, der ja selbst ein Schüler von Josef Zemann ist, viel gelernt und wissenschaftlich profitiert, den Grundstock hat sicher Josef Zemann gelegt, ihm und den Anderen, die uns als akademische Lehrer und wissenschaftliche Mentoren nach ihm betreuten, sind wir dankbar für diese Betreuung.

Dass ich selbst nach Stationen in Tübingen, Göttingen, Bochum, Chicago, wieder Bochum, Mainz und Würzburg 1991 Nachfolger von Josef Zemann in Wien werden sollte, hätte ich mir noch wenige Jahre vorher nicht träumen lassen. Ob ich es verdient habe, einem so ausgewiesenen Wissenschaftler nachzufolgen, darüber denke ich nicht nach, seine wissenschaftliche Neugier und Unrast ist auch im 80. Lebensjahr ungebrochen und manchmal auch lästig, wie ich es ihm immer wieder freundschaftlich sage, ohne dass er sich davon beirren lässt. Wir haben aber gemeinsam und zusammen mit anderen Kollegen im Institut und auch außerhalb des Instituts in den letzten Jahren schöne und interessante Arbeiten publiziert, ich hoffe, es bleibt noch lange Zeit dabei.

[1] GEBERT, W., TILLMANN, E. & ZEMANN, J. (1965): Messung der Richtungsabhängigkeit der Absorption in polarisiertem Ultrarot an einigen OH-haltigen Mineralen und ihre Korrelation zur Kristallstruktur. - Ref. 8. Disk. Tg. d. Sektion für Kristallkunde.

Gheorge Udubasa

Geologisches Institut Rumäniens

Caransebes Str. 1, 78344 Bukarest-32, Rumänien

Was kann man Neues und Originelles sagen über einen Mann wie Josef Zemann, den so viele Leute sicherlich besser kennen als ich? Sein Arbeitsgebiet ist wohl bekannt, und ich darf behaupten, es ist die "absolute" Mineralogie, auch immer mit Blick auf die Geochemie und sogar auf die Chemie.

Persönlich habe ich Josef vor über 10 Jahren kennen gelernt, und inzwischen sind wir uns mehrmals begegnet, entweder in Wien oder in Rumänien. Immer freundlich, hilfsbereit, verständnisvoll – wenn es sich z.B. um kleine Unvollkommenheiten in Rumänien handelte, und irgendwie voll witzig: "Mein Herr, ich bin nach Rumänien gekommen und habe nicht erwartet, dass hier alles aussieht wie in der Schweiz." Er konnte immer elegante Lösungen finden, wenn etwas schiefgegangen war.

Wir haben oft lange Besprechungen über Telluride gehabt, einschließlich des Telluriums, und ich bin immer erstaunt gewesen, wie viele Dinge Josef darüber kannte, nicht nur von einem historischen Gesichtspunkt aus, sondern auch über die Geochemie des Telluriums. Eine Vorlesung an der Universität Bukarest (1994) bleibt für alle, die anwesend waren, ein Lehrbeispiel, wie man über solche Mineralien (Telluride) sprechen kann. Eine wirkliche Wissensbegabung, im Sprechen und im Übermitteln!

Unsere Mitarbeit bei der Suche nach der "Wahrheit" über das fragliche Mineral Monsmedit zeigte mir, wie gründlich Josef sein konnte. Alle Einzelheiten wurden geprüft, die möglichen Ursachen für fehlende Fakten in der Originalanalyse sind in Betracht gezogen worden, neue Analysen wurden durchgeführt, sogar am Material aus verschiedenen Fundorten. Die scheinbar leichte Diskreditierung des Monsmedit, einem einzigartigen Thalliumsulfat von Baia Sprie, wurde so lange hinausgeschoben, bis man sicher war, dass der Fehler (analytische Verwechslung des Thalliums mit dreiwertigem Eisen) gefunden war und nicht durch einen weiteren Fehler oder durch eine Fehldeutung ersetzt werden sollte.

Die Vorträge, die Josef an den Symposia der Mineralogischen Gesellschaft Rumäniens (MGR) gehalten hat, enthielten hochinteressante Themen, wie z.B. die Rolle des Sauerstoffs in der Mineralstruktur nicht-silikatischer Zeolithe, etc. [1], [2], [3]. Darüber hinaus hat Josef akzeptiert, die Texte der Vorträge in rumänischen Zeitschriften drucken zu lassen [4], [5], [6]. Es war für uns eine große Ehre, Josef Zemann als Symposiumsteilnehmer und als Autor in unseren Zeitschriften zu haben.

Als Danksagung (mehr als eine Anerkennung) für seine ausgezeichneten Leistungen hat der Vorstand der MGR beschlossen, Josef Zemann als Ehrenmitglied in unsere Gesellschaft zu wählen. Es sei noch vermerkt, dass sein Ehrenmitgliedsdiplom die Nummer 1 trägt (1993). Wir sind stolz darauf, dass Josef diese Auszeichnung angenommen hat. Wir sind ihm auch dankbar dafür, dass er sich als sehr aktives Mitglied unserer Gesellschaft betätigt hat und immer noch betätigt.

Josef hatte auch extra muros ein sehr freundliches Auftreten. Er konnte singen, er konnte tanzen, er konnte mit allen Leuten natürliche Diskussionen führen. Ich erinnere mich, dass Josef auch Oper singen konnte: es war beim Besuch eines sehr netten kleinen Theaters in Oravita/Banat im Jahr 1992, und Josef wollte unbedingt die Szene prüfen, ob auch sie auch für Opernsingen geeignet wäre. Es hat wunderbar geklappt, mit Szene und Sänger. Alle Teilnehmer des Mineralogie-Symposiums waren einfach begeistert.

Ich bin sehr stolz darauf, dass ich Josef Zemann vor so langer Zeit kennen gelernt habe und dass wir inzwischen – darf ich so etwas sagen? – Freunde geworden sind. Dazu hat auch seine liebe Frau Anna beigetragen. Ich danke von Herzen den beiden, dass sie mich als Freund angenommen haben.

Nach mehreren Reisen nach Rumänien erklärte mir Josef, dass er ein Botschafter unseres Landes sein wird und seinen Bekannten empfehlen werde, nach Rumänien zu kommen. Dieses Ziel hat er bei seiner Gattin Anna und bei seinem Kollegen Prof. Pertlik bereits erreicht.

Ich bedanke mich bei Dir, Josef, dass ich einen so großartigen Freund haben darf. Zusammen mit meiner Familie und den Bekannten in Rumänien wünsche ich Dir vor allem viel Gesundheit und Kraft, Deine Arbeit fortzusetzen. Möge Gott uns helfen, uns auch bei Deinem 90. Jubiläum wiedersehen zu können!

Vorträge

- [1] J. ZEMANN (1992): What is monsmelite? - I. Symp. der Miner. Ges. Rumäniens, Cluj-Napoca, October.
- [2] J. ZEMANN (1992): Non silicate zeolites. - Ditto.
- [3] J. ZEMANN (1997): The role of oxygen in mineral structure. - 4. Symp. der Miner. Ges. Rumäniens, Jassy, October.

Beiträge in rumänischen Zeitschriften

- [4] J. ZEMANN (1993): Non-silicate zeolites (non-silicate microporous phases) in mineralogy. - Rom. J. Mineralogy, 76 part 1, 53-55.
- [5] J. ZEMANN (1993): What is monsmelite? - Rom. J. Mineralogy, 76 part 1, 97-98.
- [6] J. ZEMANN (1994): Tellurium minerals. - Anal. Univ. Bucuresti, XLIII, 3-12.

Jaromír Ulrych

Academy of Sciences of the Czech Republic
Institute of Geology, Rozvojová 135, 165 02 Praha

My first meeting Prof. Dr. Josef Zemann

Although the crystallographic and mineralogical work of Prof. Dr. J. Zemann was enjoying good fame from the Urals to the Rocky Mountains in the 1970s and 1980s, direct personal contacts between him and mineralogists of the Charles University were not established yet. A particularly good opportunity to create such contacts, however, occurred in 1985. The Second Conference on Eclogites was held in Vienna in September to which we were also invited by its organizer Prof. Dr. H. Scharbert. Although Prof. Dr. Fr. Čech, the head of the Department of "Mineralogy, geochemistry and crystallography" in Prague, was not intending to participate in this event, he asked me as his deputy to establish contacts with Prof. Zemann and to invite him to visit the Department of Mineralogy in Prague, if possible.

During the conference, I was introduced to Prof. Zemann upon the occasion of wine tasting, but that was all. I was afraid that my mission was about to fail. Nevertheless, a better opportunity occurred during the field trip around the "eclogites and granulites – Weißsteine" of Oberösterreich. The trip started in the Austrian part of the Moldanubian Zone (especially in the Gföhl Unit) and continued to the Moldanubian regions of Moravia and Bohemia. It was in the region of Waldviertel that I first happened to be in a close company of Prof. Zemann. High-noon sunshine found us sightseeing in a small village, where we were supposed to have our lunch. We were having our meal on the yard of a local restaurant, also functioning as a farm. We were served roast pork with dumpling and cabbage, a customary Czech meal. We were feeling home and started to eat immediately. After a short while, my neighbour Prof. Zemann leaned to me saying in a low voice,

"How do you like the food, Mr. Ulrych?"

"Thank you, it is tasteful," I answered frankly. Soon I was given the following, somewhat strange answer.

"Well, it is not bad but I've had better roast pork before. You know, we Austrians now live healthy lives. We do not feed our pigs one week before slaughtering in order to reduce their fat. And finally, the meat is too mildly roasted, with too much water added," Professor Zemann said.

"If we want to enjoy roast pork, the one which is not healthy but tasteful, the one we elderly people are used to, we rather go to your country – to Moravia or Bohemia. You have not, thanks God, adopted these innovations yet."

Suddenly, a bell from the church started to ring. "The bell beats nice," one of the geologists around noted in the English language, which was obviously not his mother tongue instead of the more common "the bell rings nice". Professor Zemann, fluent in English, remarked,

"See, Mr. Ulrych, how easy it is to arrive to a misunderstanding. And it is so obvious in my mother tongue: die Glocke läutet, klingt, keinesfalls aber schlägt sie."

After our comfortable and peaceful visiting of the Czech "eclogite, granulite and serpentinite sites", we arrived with the field-trip coach in Prague on Friday evening. It was only later that night, during the farewell party in the renowned restaurant U Fleků, that I dared to invite Prof. Zemann – on behalf of Prof. Čech – to a visit of the Faculty of Science in Praha-Albertov.

I was glad when Prof. Zemann accepted my invitation for Saturday morning. My mission was successful. It was my honour to introduce Prof. Zemann to Prof. Čech and to have a common lunch in the Klášterní Vinery with the two of them.

The two professors, then heads of the mineralogical departments in Vienna and in Prague, found their common topics soon. This was, however, only the very beginning of their co-operation later roofed by the official agreement "On revision study of minerals from old collections in Austria, Bohemia and Moravia", which involved many other outstanding mineralogists. This event also started systematic professional contacts between Vienna and Prague, accompanied by mutual visits of scientists of the two departments, exchange of books and periodicals. Based on the results of this active co-operation, its main organizer Prof. Zemann was later awarded the Bořický Plaque by the Faculty of Science of Charles University in 1995.

Norbert Vávra

Institut für Paläontologie

Universität Wien, Geozentrum, Althanstraße 14, A-1090 Wien

Professor Zemanns Beitrag zu einer "Ost-West-Annäherung"

Als eine Art "wissenschaftlicher Quereinsteiger", der von der Organischen Chemie kommend erst später zu den Erdwissenschaften "konvertierte", fühlte ich mich zunächst ein wenig überfordert, als ich mit dem besten Vorsatz daranging, eine Glückwunschadresse für Herrn Prof. Zemann zu verfassen. Erinnerungen aus meiner Studentenzeit gibt es da nicht, meine Prüfungen aus Mineralogie hatte ich noch bei Prof. Machatschki abgelegt; eine Tatsache, die hiemit so ganz dezent das bereits etwas vorgerücktere eigene Lebensalter andeutet. Bei einigem Nachdenken fällt mir allerdings auf, daß mir die Mineralogie eigentlich nie so wirklich ferne gestanden hat: damit möchte ich nicht auf jene "wissenschaftlichen, nostalgischen Gefühle" anspielen, die Minerale auslösen können, wenn sie mich an das weit zurückliegende Chemiestudium erinnern, auch ist es nur zum Teil die kaum gebändigte Sammlerfreude, die Minerale stets bei mir wachgerufen haben. Eine Vorliebe, die nie so ganz erfolgreich verdrängt werden konnte: dies beweist so manches heimische Fachbrett mit seiner deutlich den Gesetzen der Schwerkraft gehorchenden Krümmung. Doch von all dem soll hier nicht die Rede sein; daran sind Ordinarien der Mineralogie wirklich unschuldig.

Ein anderer Anstoß jedoch ging von der Mineralogie aus, speziell von Herrn Prof. Zemann: vor weit mehr als 20 Jahren hat er mich telephonisch auf einen Kollegen aus der damaligen Sowjetunion aufmerksam gemacht, der als einer der führenden Experten in Sachen Bernstein an entsprechenden fachlichen Kontakten interessiert wäre. Da ich mich damals bereits mit diesem Thema befaßte, habe ich mit Freude zugesagt. Selbst heute noch – gute 25 Jahre später – erkundigt sich Herr Prof. Zemann immer wieder nach meinen Kontakten und gemeinsamen Bekannten in Sachen Bernstein. Aus diesen ersten Anfängen ist mittlerweile schon längst eine Working Group der IMA geworden, den ersten Kontakten mit Russland folgten solche mit Kollegen aus Polen und der früheren DDR. Dies und alles, was dann folgte, begann eben mit diesem einen Telefonanruf – ein reger Briefwechsel, Teilnahme an einschlägigen Tagungen sowie einigen Exkursionen; der Besuch der herrlichen Bernsteinsammlung in Malbork und des eindrucksvollen Bernsteinmuseums in Kaliningrad. Auch die Tatsache, daß ich sowohl in Russland als auch in Polen bei der Bernsteinengewinnung vor Ort "dabei" gewesen bin, geht darauf zurück. Schließlich war auch meine Reise in das Präkambrium Kareliens eine direkte Folge dieser Kontakte. Doch auch an so manchem netten, kleinen Detail am Rande trägt unser Jubilar damit indirekt ein gerüttelt Maß an Schuld: das eine oder andere feucht-fröhliche Beisammensein, kulturelle und kulinarische Reiseeindrücke aus Polen und Russland und dgl. mehr. Wodurch hätte ich sonst je erfahren sollen, daß Speiseeis am besten schmeckt, wenn man es in einer Schale Kognak schwimmend serviert bekommt ?

Ich möchte mir daher erlauben, diese Glückwunschadresse zum Anlaß zu nehmen, Herrn Prof. Zemann auf diesem Wege für diese Weichenstellung in meinem Leben – und für alle damit verbunden Folgen – auf das herzlichste zu danken; ein Dank, dem ich den Wunsch anschließen möchte, Prof. Zemann möge noch ungezählte Jahre die Gelegenheit haben, auch weiterhin in so netter und lebenswürdiger Weise Kontakte zu stiften und zu fachlichen Schwerpunktsetzungen anzuregen.

Eva Maria Walitzi

Körösstraße 27/11, 8010 Graz

Zunächst möchte ich Herrn Professor Zemann die besten Grüße und meine herzlichsten Glückwünsche übermitteln.

Anlässlich eines Alexander von Humboldt-Stipendiums hatte ich die Möglichkeit, 1963/64 fast ein Jahr an der Universität Göttingen im Institut für Kristallographie unter der Leitung von Herrn Professor Zemann zu verbringen. Während dieser Zeit lernte ich die Atmosphäre des Institutes, wie natürlich auch den Chef näher kennen und ihn vor allem als hervorragenden Wissenschaftler schätzen.

Mit ein wenig Nostalgie denke ich an die Räumlichkeiten im 1. Stock des anheimelnden Gebäudes in der Lotzestraße zurück. Dort begann ein Arbeitstag, an dem man versuchte, eine Kristallstruktur zu lösen, mit der Kontrolle der über Nacht gelaufenen Röntgenkameras und entsprechendem Filme-Entwickeln. Anschließend ging es zur Chef-Vorlesung, die im besten Österreichisch vorgetragen wurde. Eifrige Vorbereitung und Stanzen der Lochkarten waren der Auftakt für den rituellen Gang zum einige Minuten entfernten Rechenzentrum, begleitet von aufmunternden Worten und guten Wünschen des Chefs. Nachdem der Rechner, heute ein Dinosaurier seiner Art, mit wohl geordneten Lochkarten gefüttert war, wartete man geduldig, um schließlich mit einem Papierstapel ins Institut zurückzukehren. Fast auf Zehenspitzen versuchte man, an der Tür des Chefzimmers vorbeizukommen, doch meist vergeblich. Bevor man selbst das Rechenergebnis prüfen konnte, war der Chef zur Stelle und erkannte sofort die Sachlage. Gab es kein Lob, da die eingegebene Version ein Fehlschluss war, konnte man eines guten Rates und wegweisenden Wortes sicher sein. So wurde man geschickt und mit viel pädagogischem Feingefühl auf den richtigen Weg zur Lösung der Kristallstruktur geführt.

Abgesehen von menschlichen Kontakten, die sich im Zusammensein mit Kollegen ergaben, habe ich in diesem Jahr in Göttingen viel Wertvolles für meine spätere wissenschaftliche Laufbahn gelernt, und dafür danke ich Herrn Professor Zemann herzlich.

Manfred Wildner

Institut für Mineralogie und Kristallographie,
Universität Wien, Althanstraße 14, A-1090 Wien.

Als ‚Beiwagerl‘ in: "Einführung in die allgemeine Mineralogie",
VO 4st., Mo-Do 10-11, HS 16, o. Univ. Prof. Dr. Josef Zemann

Als ich nach einigen Semestern des Studiums der "Mineralogie und Kristallographie" an der Universität Wien meine Laufbahn als Studienassistent begann, wurde ich sogleich mit einem besonderen ‚Schmankerl‘ belohnt: ich durfte als ‚Beiwagerl‘ an Professor Zemanns Anfängervorlesung "Einführung in die allgemeine Mineralogie" teilnehmen. Diese Vorlesung hatte mir als Erstsemestrigen schon eindrucksvoll gezeigt, daß das Gebiet der Mineralogie und Kristallographie nur sehr bedingt mit dem Hobby des Mineraliensammelns – mit dem wohl jede Mineralogenaufbahn beginnt – zu tun hat, sondern viel mehr und vor allem wesentlich Interessanteres zu bieten hat.

Als ‚Beiwagerl‘ konnte ich nun sowohl die Höhepunkte als auch die feineren Details von Zemanns Einführungsvorlesung richtig genießen. Legendär ist und bleibt z.B. die Vorstellung von Anisotropie und Polarisation: und zwar mit Hilfe eines langen Bambusstabes und der alten bulligen Röhrenheizkörper im Hörsaal 16 des Universitätshauptgebäudes. In anschaulicher Weise zog Zemann dabei den Bambusstab mehrmals kräftig quer bzw. parallel über Heizkörperöffnungen. Die in Querrichtung entstehende Geräuschkulisse machte jedem auch noch so verschlafenen Studenten – 10 Uhr c.t. war für manchen Studenten noch immer eine nachtschlafene Zeit – schlagartig die Bedeutung dieser Begriffe klar. Der Bambusstab existiert übrigens, relativ unverändert, heute noch. Über die Röhrenheizkörper ist nach Umbau des Hörsaals nichts mehr bekannt.

Während sich über den musikalisch-künstlerischen Wert dieser Vorführung des Musikers Zemann vielleicht noch streiten ließe, trat der künstlerische Aspekt in anderen Teilen der Vorlesung deutlich hervor, unter anderem bei der Vorführung von Symmetrieelementen an großen Kristallmodellen aus Pappe. Das stark an Jonglieren erinnernde Drehen, Werfen und Auffangen der Modelle in entsprechend symmetrisch transformierter Position erforderte natürlich höchste Präzision und war pädagogisch äußerst wertvoll, auch wenn dabei gelegentlich ein Pappmodell außer Reichweite geriet.

Auch die körperliche Darstellung von Wellen und Wellenfronten ist eindeutig als ‚künstlerische Performance mit Wissenschaftsbezug‘ auf höchstem Niveau zu bewerten. André Hellers Schlangemenschen fallen dagegen klar ab, außerdem fehlt ihnen der wissenschaftliche Bezug. In Zemanns Vorlesung kam auch der Wortwitz nie zu kurz, ganz im Gegenteil! Viele seiner Aussprüche erlangten Kultstatus. Meine Studien- und ‚Beiwagerl‘-Kollegin Vera Hammer hat für diesen Band eine kleine aber feine Auswahl von Zemanns zahlreichen ‚Bonmots‘, beispielsweise über ‚Gott und die Welt‘, oder ‚Gott und die Mineralogie und Kristallographie‘, zusammengestellt [1].

Gelegentliche vorlesungstypische Pannen brachten Professor Zemann keineswegs aus dem Konzept, ob defekter Diaprojektor oder fehlende Farbkreiden, kein (bzw. mein) Problem. Eine gewisse Herausforderung an Mensch und Material stellte eine im darauf folgenden Studienjahr die gute alte Kreidetafel ablösende weiße Hochglanztafel dar, die nur mit Spezialfilzstiften zu beschreiben war. Diese Filzstifte neigten in vorwiegend ungünstigen Momenten dazu, schlagartig auszutrocknen bzw. nicht ordnungsgemäß befüllt worden zu sein (darüber bestanden völlig harmlose Auffassungsunterschiede) und konnten so die Vorlesung kurzfristig lahm legen. Eine Fehlkonstruktion des neuen Tafelsystems erlaubte den Filzstiften darüber hinaus, in einen mehr oder weniger tiefen Schacht hinter die Tafel zu fallen. Dann hatte ich meine wichtigsten Auftritte als ‚Beiwagerl‘, nämlich mittels ungekonntem Hüftabschwung die Stifte vom Grunde des schmalen Schachtes zu bergen und sie und mich wieder ans Tageslicht zu befördern.

Im Rahmen meines Beitrages konnte ich naturgemäß nur einige wenige Szenen aus Professor Zemanns Einführungsvorlesung Revue passieren lassen. Generell waren seine Vorlesungen und Vorträge immer (und sind es noch) brillant und unterhaltsam, und das völlig ohne eine, heute auch in der Universitätslehre schon fast zwanghafte, Effekthascherei des "schneller, bunter, lustiger"

Ich wünsche Ihnen, sehr geehrter Herr Professor Zemann, zu Ihrem 80. Geburtstag alles erdenklich Gute sowie Gesundheit und Schaffenskraft zur Fortführung Ihrer persönlichen und wissenschaftlichen Interessen und weiterhin ungebremsen Ideenreichtum.

[1] HAMMER, V. M. F. (2003): Eine ganz spezielle Mineralogie. - Mitt. Österr. Min. Ges., 148.

MINPET 2003

15. – 21. SEPTEMBER 2003

RCHEN AM GROSSVENEDIGER/SALZ

ABSTRACTS



**OPHIOLITES FROM THE EGYPTIAN SHIELD:
A CASE FOR A POSSIBLE INTER-ARC BASIN ORIGIN**

A. Y. Abdel Aal¹, E. S. Farahat¹, G. Hoinkes² & M. M. El Mahalawi¹

¹Department of Geology

Minia University, El-Minia 61111, Egypt

²Institute of Mineralogy and Petrology

University of Graz, Universitätsplatz 2, A-8010 Graz, Austria

The pyroxene and whole-rock chemistry of the ophiolitic metavolcanics of Wadi Um Seleimat (WUS) and Muweilih (MU) areas in the central Eastern Desert of Egypt are presented. WUS ophiolite suite seems to be intact where it comprises (from bottom to top): serpentinites, pyroxenites, metagabbros, massive diabases and pillowed metavolcanics. MU metavolcanics, about 10 km to the southeast of WUS area, consists predominantly of metabasaltic-metadiabasic pillowed and massive lava flows together with the corresponding pyroclastics. These metavolcanics, together with their associated metagabbros and serpentinites, can be considered as a part of a dismembered ophiolite sequence.

The mineral assemblage in WUS rocks is: albite, chlorite, epidote, titanite, calcite and quartz, which indicates a low greenschist facies (230–320°C) metamorphism. The mineral assemblage of MU metavolcanics includes: albite, actinolite, hornblende, epidote, chlorite, titanite, calcite, quartz and ilmenite that reflects a transitional greenschist-amphibolite facies metamorphism. Few samples of WUS contain plentiful clinopyroxene phenocrysts in plagioclase-free glassy groundmass. These features are typical of rocks of boninitic affinity.

Whole-rock and pyroxene chemistry demonstrate that the metavolcanics of both areas are mainly andesitic basalts with tholeiitic affinity. The boninitic affinity of some samples from WUS area is shown on TiO_2 - $SiO_2/100$ - Na_2O diagram of pyroxenes (Fig. 1). On the other hand, clinopyroxenes from metavolcanics associated with the boninitic rocks plot mostly in the island-arc tholeiites and mid-ocean ridge basalt fields.

Clinopyroxenes from Muweilih area plot in island-arc tholeiitic-MORB overlap area.

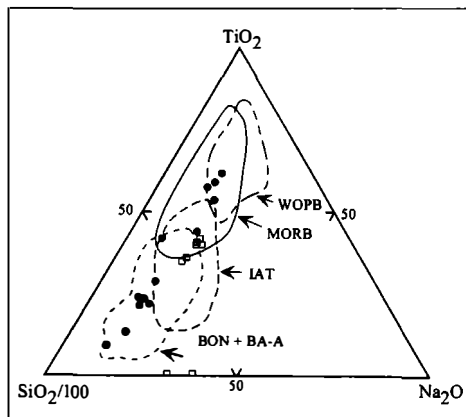


Fig. 1

TiO₂-SiO₂/100-Na₂O diagram of pyroxenes [1]. MORB: mid-ocean ridge basalts; WOPB: within ocean plate basalts; IAT: island-arc tholeiites; BON+BA-A: boninites+basaltic andesites and andesites from inter oceanic fore-arc regions. Closed circles: Wadi Um Seleimat; Open squares: Muweilih.

The studied boninitic samples are classified as intermediate-Ti boninites [2]. On the TiO_2 -Zr diagram (Fig. 2) WUS rocks fall in volcanic-arc field and the area shared between MORB and volcanic-arc basalts, with high affinity to the latter. On the other hand, MU metavolcanics plot mostly in the volcanic-arc MORB overlap area, which may refer to their back-arc basin affinity. In agreement with most of the above discussed discrimination diagrams, WUS metavolcanic MORB normalized patterns (Fig. 3) are generally similar to those of the immature island-arc tholeiites, with relative low HFSE and high LILES than those of MORB. In contrast, MU metavolcanics have MORB-normalized patterns with HFSE value close to unity and relative enrichment in LILE (Fig. 3). These features may imply a transitional MORB-island-arc (i.e. back-arc basin) affinity of these rocks.

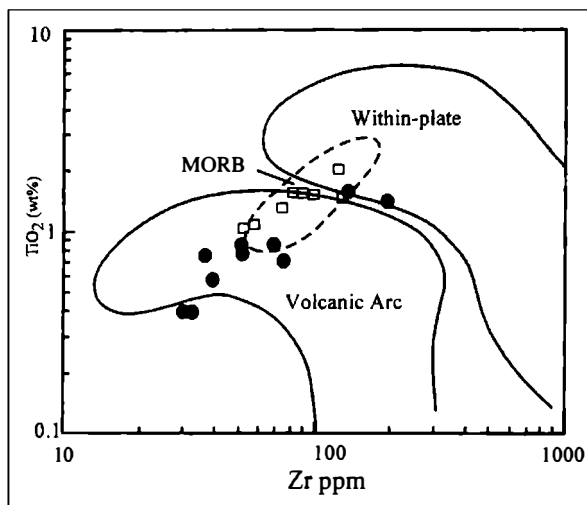


Fig. 2
 TiO_2 vs. Zr discrimination diagram [3].
 Symbols as in Fig. 1.

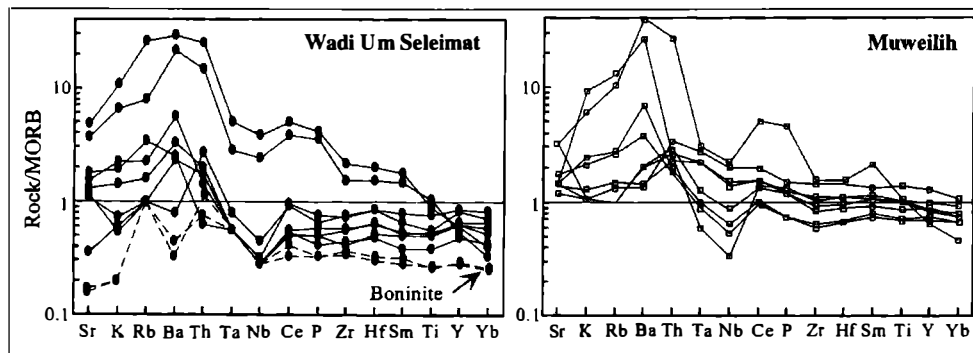


Fig. 3
 MORB-normalized incompatible element spidergrams [3].

As modern boninites are found only in supra-subduction zone settings, it is inferred that ancient boninites also formed above a subduction zone. In the case of WUS metavolcanics, the previous geochemical studies [4] recognized their supra-subduction, i.e. fore-arc environment. However, the available data in the present study do not support such a model for the following reasons: a) the boninites overlie the arc-tholeiites; b) the absence of the sheeted dykes, which indicates incomplete extension; c) the thin volcanic section of this ophiolite and d) the little pyroclastics associated. These criteria may represent primary features of ophiolite formation in an incipient or rifted island-arc setting where arc volcanics are separated by thinner marginal basin crust [5].

Consequently, WUS tholeiites-boninite sequence appears to reflect the transgression from arc-style to (incipient) back-arc style volcanism. If the present interpretation is correct, MU metavolcanics, which lie about 10 km to southeast of WUS ophiolite sequence and display a back-arc geochemical characteristic, may represent a more advanced stage of this inter-arc basin while those of WUS represent their embryonic stage. The association of WUS and MU metavolcanics with ophiolitic mélangé, which comprises ophiolitic dismembers of serpentines and metagabbros within the island-arc metavolcanics and volcanoclastic metasediments [6] are compatible with the above suggestion.

References

- [1] BECCALUVA, L., MACCIOTA, G., PICCARDO, G. B. & ZEDA, O. (1989): Clinopyroxene composition of ophiolitic basalts as petrogenetic indicator. - *Chemical Geology*, 77, 165-182.
- [2] BÉDARD, J. H. (1999): Petrogenesis of boninites from the Betts Cove ophiolite, Newfoundland, Canada: identification of subduction source components. - *Journal of Petrology*, 40, 1853-1889.
- [3] PEARCE, J. A. (1982): Trace element characteristic of lavas from destructive plate boundaries. - In: R. S. Thorpe (Editor), *Andesites*. Wiley, New York, pp. 525-548.
- [4] ABU EL ELA, F. F. (1990): Supra-subduction zone ophiolite of Qift-Qusseir road, Eastern Desert, Egypt. - *Bulletin Faculty of Science, Assiut University*, 19, 51-70.
- [5] SHERVAIS, J. W. & KIMBROUGH, D. L. (1985): Geochemical evidence of the tectonic setting of the coast Range ophiolite: a composite island-arc- oceanic crust terrain in Western California. - *Geology*, 13, 35-38.
- [6] AZZAZ, S. A., SABET, A. H., HASSAN, G.A. & EMAM, M. F. (1997): Ophiolites and the associated mélangé of the Abu Mereiwa area along the Qift-Quseir Road, Eastern Desert, Egypt. - *Bulletin Faculty of Science, Assiut University*, 26, 141-163.

DIE ROLLE DER GEOLOGIE BEI NEUEN BERGBAUPROJEKTEN

G. Anthes

Technisches Büro für Geologie - *GEOsolutions*
Weißbach 255, A-5351 Strobl, Austria

Die Neuanlage von obertägigen und/oder untertägigen Bergbauten steht heute in enger Beziehung zu wirtschaftlichen, rechtlichen, raumordnerischen und gesellschaftlichen Belangen. Daher muss die Gewinnungstätigkeit von mineralischen Rohstoffen nachhaltig und effizient geplant und durchgeführt werden. Für die Auswahl der geeignetsten Lagerstätte, der bestmöglichen Ausnutzung der Lagerstättenvorräte (Lagerstättenschutz) und einer optimalen Qualitätssteuerung kommt daher der Geologie eine besondere Rolle bei der Planung von neuen Bergbauprojekten zu.

Die genaue Kenntnis der geologisch-lagerstättenkundlichen Verhältnisse im Rohstoffvorkommen mit einem hohen Grad der geologischen Gewissheit setzt ein detailliertes Explorations- und Prospektionsprogramm voraus, dass auf die speziellen geologischen Bedingungen im Prospektionsgebiet abgestimmt sein muss. Dazu stehen dem Geowissenschaftler eine Vielzahl von modernen, mineralogischen, petrographischen, geochemischen, strukturgeologischen und geophysikalischen Untersuchungsmethoden zur Verfügung, die sinnvoll aufeinander abgestimmt und eingesetzt werden müssen, um effizient das Prospektionsziel – die hinreichend genaue Kenntnis über Lage, Erstreckung, Aufbau, Inhalt, Struktur und Qualitätsverteilung der Lagerstätte – erreichen zu können.

Diese geologisch-lagerstättenkundlichen Daten bilden die Grundlage für die gesamte Bergbauplanung, insbesondere für die Konzeptionierung der Geometrie, Gewinnungs-, Förder- und Maschinenteknik sowie der Sicherheit des Abbaus. Insbesondere bei hochwertigen und seltenen mineralischen Rohstoffen stellt eine optimale Qualitätssteuerung sowohl aus betriebswirtschaftlichen als auch volkswirtschaftlichen (Lagerstätteneffizienz) Gründen eine wesentliche Voraussetzung für einen effizienten Abbaubetrieb dar. Die Anforderungen an die Qualitätssteuerung hängen aber nicht nur von Produkthanforderungen, sondern im wesentlichen auch von der Komplexität der Lagerstätte ab. Allgemein kann gesagt werden, dass eine nicht-optimale Qualitätssteuerung durch fehlende oder ungenügende geologische Kenntnis der Lagerstätte jedenfalls eine Verringerung der Produktqualität und somit Erlöseinbußen zur Folge hat. Weiters kann eine Erhöhung des Anteils nicht verwertbaren Materials (und damit erhöhtes Haldenvolumen) bzw. eine Verringerung der Vorräte (Verlust hochwertiger Qualität durch unbeachtete Vermengung mit geringwertigem Material) daraus resultieren.

Im Rahmen der Wirtschaftlichkeitsberechnungen, der Wertschöpfungseffekte (öffentliches Interesse) und der Einreichplanungen für die behördlichen Genehmigungsverfahren des geplanten Bergbauprojektes – insbesondere bei Umweltverträglichkeitsprüfungen – kommt der Geologie ebenfalls eine bedeutende Rolle zu. Dazu zählen Studien zur regionalen und über-regionalen bis hin zu internationalen Verbreitung und Verfügbarkeit von mineralischen Rohstoffen, der Ersetzbarkeit und Güte des Rohstoffes sowie geologisch-hydrologisch-geotechnischer und gebirgsmechanischer Bewertungen des geplanten Abbauvorhabens.

Die genaue Kenntnis der allgemein verfügbaren mineralischen Ressourcen, des/der prospektierten Vorkommen(s) sowie Güte und Qualitätsverteilung der mineralischen Rohstoffe in der Lagerstätte bilden einen wichtigen Grundstein für einen langfristigen, effizienten, umweltverträglichen und wirtschaftlichen Bergbau.

**POTENTIAL SOURCE MINERALS OF RADON ANOMALIES -
HUNGARIAN CASE STUDIES**

A. Barabás¹, D. Breitner¹, Cs. Szabó¹, J. Nagy-Balogh¹, K. Gál-Sólymos¹ & Zs. Molnár²

¹Department of Petrology and Geochemistry
Eötvös University, Budapest, Hungary

²Institute of Nuclear Techniques
University of Technology and Economics, Budapest, Hungary

Radon, a radioactive noble gas, has three isotopes found in natural environments, which originate from decay series of uranium or thorium. The ²²²Rn radioisotope, having a half life of 3.8 days, enter the atmosphere of ground-level bedrooms and living rooms of houses and may cause, in a long term scale, serious health problem as snipped into lung then attacking the tissues by emitting alpha particles. In Hungary, due to extended measurement of indoor radon level has been carrying out by the RAD Lauder Lab (Budapest), now several villages and towns are known characterized with elevated radon activity concentration. Three of these settlements and an additional one have been taken under a serious study in order to determine the potential sources of radon entering the houses. For this reason, detailed sedimentological, petrographical and geochemical study was performed on different materials (e.g. granite, soils) collected from the settlements chosen.

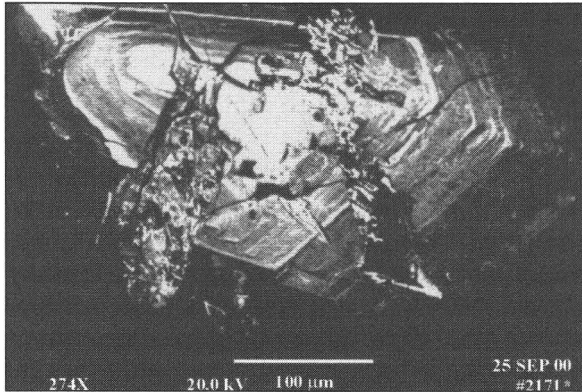
The areas studied were as follows: villages of Sukoró (S) in the Velence Mountains, Nézsza (N) at the foot of one of the Mesozoic blocks on the left bank of the Danube (Cserhát Mountains), Sajóhídvég (SH) (along Sajó River, North East Hungary), and Tápiószentmárton in the Great Hungarian Plain (T). All of them represent significantly different geological environments such as Paleozoic (carboniferous) granite (S), Mesozoic limestones and dolomites surrounded and partly covered by Oligocene and young sediments (N) and alluvial fan of River Sajó (SH), which consists mostly of sand, loess, silt and gravel, and in the case of locality T, loess and running sand cover the surface.

We have collected samples from both the surface (S, N, SH, T) and from shallow drills (N, SH). The samples in all cases were sieved and subsequently sorted and subjected to a wide range of examinations as follows: heavy mineralogy, gamma-spectrometry, trace element analysis (by instrument of neutron activation and optical emission spectrometry), electron microprobe and Roentgen diffraction analysis. Furthermore, at the N locality outdoor radon measurements were carried out in soil gas and in groundwater.

Neutron activation analysis showed no elevated amounts of radioactive elements (basically U and Th) in the bulk samples such as granite and granite rubble (up to 5.37 ppm U, 23.26 ppm Th), different kinds of soils (up to 3.2 ppm U, 12.8 ppm Th) and loess (up to 2.4 ppm U, 9.5 ppm Th) compared to the Clarke values of these rock types.

Electron microprobe analysis show in micrometer scale, potential source minerals such as monazite, xenotime, allanite, zircon and zirkelite, which contain the parental elements (U and Th) of radon. Among these minerals the monazite occurs most frequently and believed to be the most important radon emitter in the rocks and soils studied. Our petrographical and geochemical results suggest that monazites could have formed by near-surface alteration from allanite (Fig. 1). This indicates that these physical and chemical processes, which produce monazites may act

recently, too. However, minerals found at the T locality show no alterations which can be related to the low radon activity concentration at that location.



*Fig 1
Fractured and altered zoned allanite from granite contain newly formed monazite and limonitic clay. Back-scattered electron image.*

BISHERIGE ERGEBNISSE VON CELEBRATION 2000 UND ALP 2002 IM OSTALPENRAUM

M. Behm¹, CELEBRATION 2000 und ALP 2002 Working Groups

¹Institut für Geodäsie und Geophysik
Technische Universität Wien, Gusshausstrasse 27-29, A-1040 Wien, Austria

Die vorliegenden Datensätze erlauben sowohl 3D-Auswertungen als auch Inversionen und Modellierungen entlang von bestimmten Linien. Letzterer Ansatz wird derzeit vor allem von den internationalen Projektpartnern verfolgt, während im Vortrag auf die Ergebnisse der 3D-Betrachtungen eingegangen wird. Das Arbeitsgebiet beinhaltet die Ostalpen, die Dinariden und deren Übergang in das Pannonischen Becken, den östlichsten Teil der Molasse sowie den Süden der Böhmisches Masse. Prinzipiell zielt die Auswertung darauf ab, die Wellengeschwindigkeiten der Kruste durch tomographische Verfahren zu bestimmen. Getrennt davon werden ausgeprägte seismische Diskontinuitäten wie z.B. die Krusten-Mantel-Grenze durch flächenhafte Delayzeitmodelle beschrieben. Liegen beide Ergebnisse vor, können die Delayzeiten in Tiefen umgerechnet werden.

Das 3D-Modell der P-Wellengeschwindigkeiten ist als Tiefen-Geschwindigkeitsfunktion an Gridpunkten im 20 km - Abstand gegeben. Parallel dazu laufen analoge Untersuchungen der S-Wellen-Geschwindigkeiten. Es wird keine simultane 3D-Inversion angewandt, sondern durch CMP-Sortierung auf 1D-Probleme an den Gridpunkten übergegangen. Stapelungen mit speziellem Signalprocessing erhöhen den Offset der beobachtbaren Wellen, sodass zumeist Eindringtiefen bis über 20 km Tiefe erzielt werden. Gleichzeitig wird das so erhaltene Bild stark geglättet. Neben geophysikalischen/geologischen Interpretationen für große Bereiche kann dieses Modell als Startmodell für detaillierte lokale Inversionen, für die Abbildung von Grenzflächen und als Referenzmodell für spezielle Untersuchungen (z.B. Anisotropie) herangezogen werden.

Eine Delayzeitmodellierung der obersten Schichten bringt Korrekturwerte für die tomographische Inversion und zeigt eine hohe Korrelation mit den bekannten Sedimentbecken. Das selbe Verfahren wird auch für die Mohorovicic-Diskontinuität angewandt und zeigt qualitative Übereinstimmung mit bisherigen Erkenntnissen. Bei dieser Inversionsmethode werden auch Geschwindigkeiten der Grenzfläche bestimmt, wobei sich für die Krusten-Mantelgrenze eine Zone geringer Geschwindigkeit im östlichen Alpenvorland abzeichnet. Verglichen mit der Behandlung der Kruste ist die Interpretationen der Welleneinsätze jedoch ungleich schwieriger. Stapelungen analog zur Behandlung der Kruste helfen die Ergebnisse zu verifizieren.

DIE HOCHDRUCKGESTEINE AM PIZ MUNDIN IM UNTERENGADINER FENSTER

R. J. Bertle & F. Koller

Institut für Geologische Wissenschaften
Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austria

Das Arbeitsgebiet liegt mitten im zentralem Bereich des Unterengadiner Fensters (UEF) rund um den Piz Mundin. Das UEF wird von Hangend gegen das Liegend aus Süd-, Mittel- und Nordpenninischen Einheiten aufgebaut. Das Hauptschichtglied bilden dabei verschiedene Bündnerschieferarten, die in 2 Großgruppen zusammengefaßt werden können: Bunte und Graue Bündnerschiefer, wobei letztere vor allem in den tieferen Deckeneinheiten dominieren. Der Rahmen des UEF gehört den oberostalpinen Ötztal- und Silvrettakristallinmassen mit deren Sedimentbedeckung (Engadiner Dolomiten) an.

Die Schichtfolge im Arbeitsgebiet beinhaltet neben Gesteinen der ozeanischen Kruste mit Serpentiniten, neu gefundenen Gabbros und Basalten eine bunte Schichtfolge von Sedimentgesteinen, die bisher wenig bekannt und untersucht war. Die ältesten Sedimentgesteine des Penninikums am Piz Mundin – das Neokom – bestehen aus Kalkschiefern, die gegen das Hangend in die Tristelformation übergehen. Die Tristelformation (Barrême und? Apt) stellt eine Turbiditsequenz dar, die aus Kalkbreccien mit detritärem Eintrag und Phylliten aufgebaut wird. Sie wird mit einem kontinuierlichem Übergang von der Gaultformation (Apt bis Alb) abgelöst, die durch einen mehrere m mächtigen sandigen Phyllithorizont (als "Fuorcla d'Alp Formation bezeichnet) abgeschlossen wird. Darüber folgt dann eine turbiditische Abfolge, die momentan noch als "Bunte Bündnerschiefer" bezeichnet wird und altersmäßig die gesamte Oberkreide umfassen dürfte. Ob Tertiäranteile vorhanden sind, kann derzeit nicht entschieden werden.

Die Vulkanitabfolgen des Piz Mundins sind durch das Auftreten von Diabasen, Basalt-Sills, Pillowlaven und Pillowbreccien gekennzeichnet. In ihnen kann eine metamorphe Paragenese einer niedrigtemperierten Blauschieferfazies mit akmitisch-jadeitischem Alkalipyroxen, stark zonierte Glaukophan oder Ferroglaukophan, Aragonit und Stilpnomelan neben Pumpellyit, Chlorit und Epidot definiert werden. Für das Penninikum der Ostalpen konnte damit erstmalig erhaltener Hochdruck-metamorpher Aragonit nachgewiesen werden. Diese blauschieferfazielle Metamorphose zeigt sich in den umliegenden Sedimenten durch das Auftreten des seltenen Minerals Mg-Carpholith (BOUSQUET ET AL., 2002). Feld- und Dünnschliffuntersuchungen zeigen, daß das Auftreten von Mg-Carpholith an die Gesteinschemie der Neokomformation gebunden ist und damit in den anderen Formationen kein Carpholith mehr gefunden werden kann. An Hand der vorhandenen Paragenesen konnte BOUSQUET (1998) Druck-/Temp-peak-Bedingungen von P_{max} 12 bis 14 kbar und T_{max} von 375°C ableiten. Die Drucke dürften auf Grund der neu gefundenen metamorphen Pyroxenparagenesen mit 10–20 Mol.% Jadeit + 40–60 Mol.% Akmit in Ophikarbonatgestein, mit 12–20 Mol.% Jadeit + 45–55 Mol.% Akmit in Metabasalten und 25–40 Mol.% Jadeit + 50–60 Mol.% Akmit in Metasedimenten noch etwas höher anzusetzen sein.

Die Pyroxene werden sehr häufig von Glaukophan überwachsen und definieren damit in diesen Paragenesen den P-Peak. Grundsätzlich sind die Metamorphosetemperaturen durch das Auftreten Carpholit mit 375°C limitiert, da kein Chloritoid (= Abbauprodukt von Carpholit) gefunden werden konnte (BOUSQUET, 1998).

Fluid Inclusions-Untersuchungen an Kluftquarzkristallen zeigen Drucke bis 4.25 kbar bei angenommenen 200°C für die Einschlußbildung. Der rekonstruierte P-T-Pfad zeigt eine erste isothermale Dekompression bei ca. 375°C von ca. 15 kbar auf ca. 10 kbar an und von dort weg eine Exhumation entlang der Aragonit-Calcit-Isograden bis ca. 4 kbar bei 180°C, erst dann erfolgt die Exhumation entlang der 1 bis 0.95 g/cm³-Isochoren des reinen Wassersystems. Die Metamorphose dürfte ihren P-Höhepunkt um 35 Ma gehabt haben – wie erste Rb-Sr-Datierungen von BERTLE (2000) zeigten. Das Ar-Ar-System ergibt ein etwas höheres Alter, das möglicherweise auf Ar-Überschuß hinweist.

Das gefundene Strukturinventar innerhalb der Bündnerschieferabfolgen des Piz Mundins ist äußerst vielfältig. Es konnten im Arbeitsgebiet mindestens 4 unterschiedliche Faltungsphasen auskartiert werden (N-S, E-W Hauptfaltungachsen, sowie eine spätere E-W streichende Crenulation; daneben top nach N Überschiebungen, stellenweise auch gegen S, und zusätzlich eine spröde tektonische Deformation. Die spröden Deformationen konnten bis ins Würm, vermutlich sogar bis ins Holozän nachgewiesen werden. In einzelnen Aufschlüssen konnte eine bis rezent andauernde Aktivität der Engadiner Linie nachgewiesen werden. Reine fluviatile Sande, die als Seebildung zu interpretieren sind, zeigen dabei steile gegen S abschiebende Versätze von über 10 cm an. Es sind dies Verschiebungsrichtungen wie sie aus geophysikalischen (HITZ, 1996) und strukturellen Untersuchungen im westlichen Bereich der Engadiner Linie (FROITZHEIM ET AL., 1996) erwartet wurden.

Reference

- BERTLE, R. J. (2000): Zur Geologie und Geochronologie um Alp Trida (Samnaun/Schweiz) einschließlich ingenieurgeologischer Fragen der Gebirgsauflösung und des Permafrosts. - Unpubl. Msc.-Thesis. Univ. Wien, 395 S.
- BOUSQUET, R. (1998): L'exhumation des roches métamorphiques de haute pression – basse température: de l'étude de terrain à la modélisation numérique. Exemple de la fenêtre de l'Engadine et du domaine valaisan dans les Alpes Centrales. - Orsay N° D'Ordre: 5422. Diss. Université de Paris XI – Orsay.
- BOUSQUET, R., GOFFÉ, B., VIDAL, O., OBERHÄNSLI, R. & PATRIAT, M. (2002): The tectono-metamorphic history of the Valaisan domain from the Western to the Central Alps: new constraints on the evolution of the Alps. - Geol. Soc. America Bull., 114/2, S. 207-225.
- FROITZHEIM, N., SCHMID, S. M. & FREY, M. (1996): Mesozoic paleogeography and timing of eclogite facies metamorphism in the Alps: A working hypothesis. - Ecol. Geol. Helv., 89, 81-110.
- HITZ, L. (1996): The deep structure of the Engadine Window: Evidence from deep seismic data. - Ecol. Geol. Helv., 89, 657-675.

Die Untersuchungen wurden durch das FWF-Projekt 15278 "Bündnerschieferakkretion in den westlichen Ostalpen" finanziell unterstützt.

MICROPOROUS SYNTHETIC METALLOPHOSPHATES: ZEOLITE-ANALOGUE STRUCTURES AND NOVEL OCTAHEDRAL-TETRAHEDRAL FRAMEWORKS

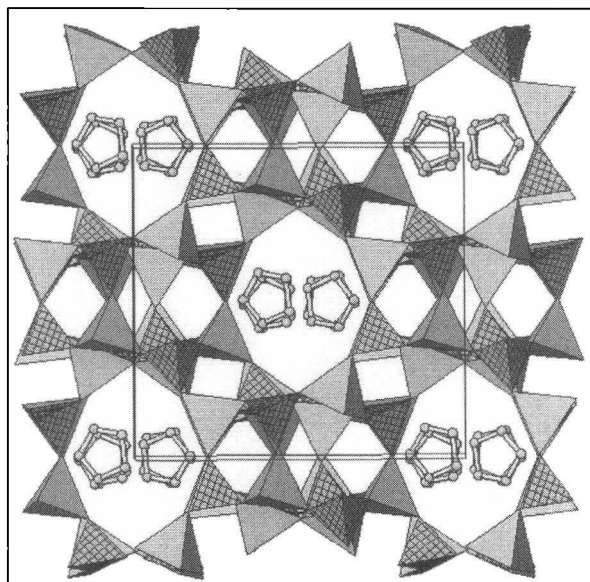
A. Bieniok, W. Lottermoser & G. Amthauer

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

Zeolite minerals and their synthetic analogues are useful in many industrial applications because of their great variety of interesting properties. Beside ion exchange capacity for water softening or humidity adsorption for drying processes, the catalytic activity of slightly modified zeolites combined with their shape selectivity is very important for further utilizations. Therefore not only chemical modification of known zeolites is a worthwhile research area but also the intensive search for new microporous materials with enhanced catalytic activity and novel framework structures. Microporous metallophosphates are a promising class of materials which show similar properties like zeolites together with high catalytic activity of the incorporated transition elements.

Hydrothermal and solvothermal synthesis procedures in teflon-lined steel-autoclaves under autogenous pressure and temperatures ranging from 160°C to 200°C are appropriate for the crystallization of microporous metallophosphates. We have prepared iron-aluminophosphate laumontite (FAPO-LAU) and iron-aluminophosphate sodalite (FAPO-SOD), two zeolite analogues with tetrahedral framework structures of alternating $[\text{PO}_4]^{+}$ - and $[\text{MeO}_4]^{-/2-}$ -tetrahedra. Microprobe analyses and crystal structure analyses (MoK α , CCD detector) showed that

in the case of FAPO-LAU 32.4 % of the tetrahedral metal sites are occupied by Fe^{2+} -ions, in the case of FAPO-SOD the Fe^{2+} -substitution is 34.1 %.



*Fig. 1
Polyhedral representation of the crystal structure of FeAPO-LAU (view along cell axis c). $[\text{PO}_4]$ and $[\text{MeO}_4]$ are the dark and light shaded tetrahedra. Inside the channels reside $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2^-$ molecules.*

At higher temperatures a second type of micro-porous metallophosphate crystallizes from our synthesis experiments - octahedral-tetrahedral frame-work structures consisting of an assembly of different shaped polyhedra, which have been firstly described in 1994 by MEYER & HAUSHALTER [1]. We have synthesized and characterized an ironaluminophosphate $\text{NH}_4[\text{FeAl}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]$ and an iron gallio phosphate $\text{NH}_4[\text{FeGa}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]$ with microporous frame-works of 8-ring channels along [1 0 -1] and strongly elongated channels along [0 0 1]. Confirmed by Mössbauer spectroscopy and structural investigations we find Fe^{2+} in distorted octahedral coordination, Al^{3+} or Ga^{3+} in distorted trigonal bipyramids and P^{5+} in tetrahedral environment.

We have described here different microporous phosphate structures with iron incorporated into the framework either in tetrahedral or in octahedral coordination. The results demonstrate very well the remarkably structural variety of microporous metallophosphates compared to aluminosilicate zeolite structures.

Acknowledgement

The project is supported by the austrian Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF) under P13663-GEO. We thank U. Brendel for performing the synthesis experiments.

References

- [1] MEYER, L. M. & HAUSHALTER, R. (1994): The first octahedral-trigonal bipyramidal-tetrahedral framework oxide: hydrothermal synthesis and structure of $\text{K}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3]$. - Chemistry of Materials 6(4), 349-350.

TRANSALP UND ALP 2002: SEISMISCHE TOMOGRAPHIE IN DEN OSTALPEN

F. Bleibinhaus¹, TRANSALP und ALP 2002 Working Groups

¹Institut für Geodäsie und Geophysik
Technische Universität Wien, Gusshausstrasse 27-29, A-1040 Wien, Austria

Auf einem Profil zwischen München und Venedig wurden im Rahmen des TRANSALP-Projekts in den Jahren 1998/99 reflexions- und refraktionsseismische Messungen zur Erforschung der Struktur der Kruste und des oberen Mantels durchgeführt. Dabei wurden vibro- und sprengseismische Signale u.a. von bis zu 110 kurzperiodischen 3K-Stationen kontinuierlich aufgezeichnet. Für die Messkampagne ALP 2002 wurden drei Jahre später knapp 50 Stationspunkte wiederbesetzt (ALP 12), um den Anschluss dieses Datensatzes an TRANSALP zu gewährleisten. So können Ergebnisse von TRANSALP als Randbedingung für ALP 2002 verwendet und Teile der Daten einer gemeinsamen Auswertung zugeführt werden.

Laufzeiten von Ersteinsätzen und Weitwinkelreflexionen der TRANSALP-Daten wurden mit einem tomographischen 3D-Verfahren invertiert. Durch die Verwendung von über 30 Vibrosektionen, die teilweise bis in 80 km Entfernung korrelierbares Signal zeigen, ergibt sich ein hochauflösendes dreidimensionales Bild der Geschwindigkeitsstruktur der oberen Kruste. Die simultane Inversion von sprengseismischen Refraktionen und Moho-Reflexionen (PMP) ermöglicht eine zweidimensionale Auflösung der Unterkruste und Moho, welche allerdings deutlich geringer ist als in der Oberkruste.

Die obere Kruste zeigt bemerkenswert starke Variationen der Geschwindigkeiten, von 2 km/s in den Vorlandbecken über 3–4 km/s in bestimmten Regionen in den Dolomiten bis zu 6 km/s und mehr im Nördlichen Kalkalpin (NCA). Beobachtungen von shear wave splitting und azimutabhängige Untersuchungen von Ersteinsatzlaufzeiten im Tauernfenster weisen außerdem auf eine Anisotropie von 10 % in den oberen 2–3 km mit einer E-W orientierten schnellen Achse hin, was durch Lateralbewegungen (escape tectonics) erklärt werden kann. Diese Anisotropie erklärt auch Laufzeitdifferenzen zwischen TRANSALP und dem älteren E-W gerichteten Alpenlängsprofil, welche sich im südlichen Zillertal senkrecht kreuzen.

Die europäische Unterkruste zeichnet sich gegenüber der adriatischen durch relativ geringe Geschwindigkeiten aus. Die europäische Moho ist ab einer Tiefe von 40 km in den NCA bis zu knapp 55 km etwas südlich des Hauptkamms durch Weitwinkelreflexionen belegt. Weiter südlich scheint sie ihren reflektiven Charakter zu verlieren. Die wenigen PMP-Beobachtungen von der adriatischen Moho weisen auf eine nordfallende Diskontinuität in etwa 40 km Tiefe hin. Im Einklang mit Ergebnissen anderer Teilprojekte von TRANSALP kann dieses Bild im Rahmen einer Subduktion penninischer ozeanischer Kruste nach Süden erklärt werden.

Ein vom Inntal nach S einfallender und von der Steilwinkelseismik bis in die Unterkruste belegter Reflektor, der als tektonische Rampe interpretiert wird, lässt sich auch in den Geschwindigkeiten bis in die mittlere Kruste verfolgen.

Mit dem tomographischen TRANSALP-Modell wurden inzwischen erste Simulationen für Teile der ALP 2002-Daten gerechnet. Zwei profilnahe Schüsse zeigen in den Ersteinsätzen ebenso wie in den Reflexionen von der europäischen Moho gute Übereinstimmung, während die adriatischen PMP-Beobachtungen Differenzen aufweisen. Ob dies an Unzulänglichkeiten des Modells oder an lateralen Variationen liegt, wird noch zu klären sein.

**ZIRKON MIT URANINITEINSCHLÜSSEN VON ARONU,
BASHA RIVER, BALTISTAN, PAKISTAN**

F. Brandstätter & G. Niedermayr

Mineralogisch-Petrographische Abteilung
Naturhistorisches Museum, Burgring 7, A-1010 Wien, Austria

Einleitung

Im Jahr 2002 erwarb das Naturhistorische Museum in Wien eine Turmalinstufe aus Pakistan mit der Fundortangabe "Chogo Lungma Glacier, Arondu, Basha River, Baltistan". Die mit einem 7 cm langen schwarzen Turmalinkristall besetzte Stufe kommt aus einem der in dieser Region (nordöstlich von Gilgit) häufig vorkommenden Pegmatite. Nähere Fundumstände, insbesondere Art und Weise des Nebengesteins, waren nicht zu eruieren. Vermutlich stammt die untersuchte Probe aber aus einem jener Pegmatite, die im Gefolge junger, synorogener Prozesse gebildeten Granite entstanden sind (vgl. [1]).

Der in Längsrichtung (parallel zur c-Achse) eigentümlich ausgehöhlte Turmalin wird größtenteils von Albit und etwas Muskovit überwachsen. Jüngste Bildungen sind bräunlich durchscheinender nadeliger Turmalin, feinschuppiger Hellglimmer und Zirkon. Die bis 2 mm großen, prismatisch entwickelten Zirkone sitzen meist auf dem großen Turmalinkristall auf und werden teils von Albit überwachsen. Die Zirkone sind hellgrau gefärbt, mit feinstem Uraninit durchstäubt und zeigen nur die Formen {110} und {101}.

Die Besonderheit der Probe liegt darin, daß (i) Zirkon hier eines der jüngsten Minerale der Pegmatitparagenese ist, (ii) die Pegmatite selber aufgrund geologischer Überlegungen und aufgrund vorliegender radiometrischer Altersdaten aus den Nebengesteinen (und anderen Pegmatitmineralen) weltweit zu den jüngsten Pegmatiten zählen [2] und (iii) die Uraniniteinschlüsse im Zirkon die Möglichkeit bieten, mittels Mikrosondenanalyse chemische Alter zu bestimmen.

Experimentelles

Im Rahmen dieser Studie wurden sechzehn Zirkonkörner mit Durchmesessern von in etwa 0.5–2.0 mm auf einem Glasträger montiert und anschließend ein poliertes Dünnschliffpräparat hergestellt. Mittels analytischem Rasterelektronenmikroskop (JEOL-JSM-6400) wurden für jedes einzelne Korn Zonarbau und Verteilung der Uraniniteinschlüsse dokumentiert. Zusätzlich wurde ein mit dem REM kombiniertes KL-System (OXFORD MonoCL 2) dazu verwendet, bei ausgewählten Zonarbereichen einiger Zirkone die Kathodolumineszenz zu untersuchen. Die chemische Zusammensetzung der Uraninite wurde mittels einer ARL-SEMQ Mikrosonde (15 kV, 20 nA Strahlstrom) bestimmt.

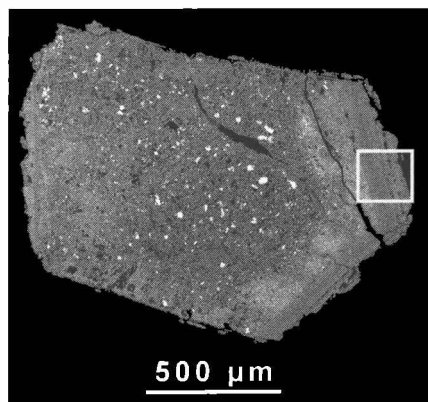
Ergebnisse

Die untersuchten Zirkone sind zonar aufgebaut, wobei meist deutlich zwischen einem Kernbereich und einem Hüllbereich unterschieden werden kann (Abb.1).

Der Kernbereich enthält zahlreiche xenomorphe Uraniniteinschlüsse mit Durchmessern von $< 10 \mu\text{m} - > 50 \mu\text{m}$. Zwischen dem Kern- und Hüllbereich ist des öfteren eine Zone zu beobachten, die mit feinsten Uraninitkristallen (Durchmesser $< 0.1 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$) angereichert ist. Der äußere Hüllbereich (Abb. 2) ist frei von Uraniniteinschlüssen und zeigt im Rückstreuelektronenbild eine ausgeprägte Hell-Dunkel-Zonierung, die hauptsächlich durch unterschiedliche Urangehalte bedingt ist.

Abb. 1

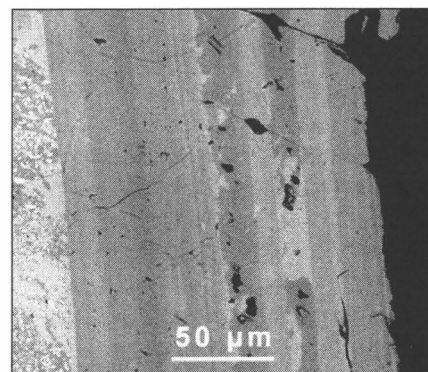
Zirkon von Arondu, Basha River, Baltistan, Pakistan mit Einschlüssen von Uraninit (weiß) im Kernbereich (dunkelgrau) des Kristalls. REM-Aufnahme Rückstreuelektronen.



Alle Uraninite in den Zirkonkernen haben signifikante Thoriumgehalte (ca. 7.9–19.1 Gew. % ThO_2), wobei verschiedene Körner meist verschiedene Gehalte aufweisen. Der Bleigehalt der analysierten Uraninite lag stets unter der Nachweisgrenze der Mikrosonde und kann als < 0.1 Gew. % PbO angegeben werden.

Abb. 2

Detail der zonierten Hülle des Zirkons von Abb. 1 (weißer Rahmen). REM-Aufnahme, Rückstreuelektronen.



Aus den jeweiligen Gehalten an UO_2 , ThO_2 und der Obergrenze von 0.1 Gew. PbO wurden nach der Methode von [3] chemische Alter gerechnet. Die ermittelten Uraninitalter liegen im Bereich von 7.8–8.8 Mio. Jahren. In erster Näherung kann somit für die Uraninite ein chemisches Alter von < 10 Mio. Jahren angegeben werden.

Unter der Voraussetzung, daß (i) das chemische Alter des Uraninits dem Bildungsalter des Zirkons entspricht und (ii) Zirkon zwar ein spätgebildetes – aber primäres – Pegmatitmineral darstellt, kann auch für den Pegmatit ein Entstehungsalter von < 10 Mio. Jahren abgeschätzt werden. Dies steht in guter Übereinstimmung mit Angaben von [2], die für die Pegmatite von Stak Nala, nahe Gilgit, ein Intrusionsalter von > 5 Mio. Jahre postulieren.

Literatur

- [1] BENDER F. K. & RAZA, H. A. (Ed.) (1995): Geology of Pakistan. Berlin - Stuttgart: Gebr. Bornträger, 414 S.
- [2] LAURS, B. M. ET AL. (1998): Geological setting and petrogenesis of symmetrically zoned miarolitic granitic pegmatites at Stak Nala, Nanga Parbat - Haramosh Massif, Northern Pakistan. - Canadian Mineralogist 36, 1-47.
- [3] PARSLow, G. R. ET AL. (1985): Chemical ages and mobility of U and Th in anatectites of the Cree Lake zone, Saskatchewan. - Canadian Mineralogist, 23, 543-551.

**PHOSPHORUS-RICH GARNETS FROM LEUCOCRATE IGNEOUS ROCKS
(PŘIBYSLAVICE, MOLDANUBIKUM, CZECH REPUBLIC)**

K. Breiter¹ & F. Koller²

¹Czech Geological Survey
Geologická 6, CZ-15200 Praha 5, Czech Republic

²Department of Geological Sciences
University of Vienna, Geocenter, Althanstraße 14, A-1090 Vienna, Austria

In the frame of a systematic study of P-rich granitoids we found in orthogneisses, granites and aplopegmatites from an area close to the village of Příbyslavice (central-eastern Bohemia) garnets with substantial amount of phosphorus. The contents of P in the garnet locally exceed 1 wt.% of P₂O₅. Based on this observation we start a detail investigation on this unusual garnet occurrence.

The Příbyslavice orthogneiss-granite-pegmatite complex outcrops over an area of ~3 km², located ~5 km SSE of the town of Čáslav in the NE edge of the Moldanibicum [1]. A muscovite-tourmaline bearing orthogneiss body is enclosed in two-mica and biotite paragneisses with sillimanite and garnet. The orthogneiss show the same distinct foliation as the metamorphic country rocks. The central part of the orthogneiss body was intruded by a small stock of a Variscan muscovite granite, by several large dykes of garnet-bearing biotite-tourmaline aplite-pegmatites and by a thin dyke of a more evolved muscovite-tourmaline pegmatite.

All investigated rocks from Příbyslavice are leucocratic (< 1 wt.% Fe₂O_{3tot}), peraluminous (A/CNK 1.08 to 1.50), and rich in P (0.5–1.5 wt.% P₂O₅), B (300–500 ppm), Rb (300–700 ppm), poor in F and Li. The granite itself is strongly enriched in Sn (200–500 ppm), Nb, and Ta.

The Příbyslavice orthogneiss-granite-pegmatite complex had attracted mineralogists for a long time, mainly related to the occurrence of phosphate rich lenses with a large number of primary magmatic to late hydrothermal or supergene phosphate minerals [1] and to the occurrence of large crystals of Mn-rich garnets [2].

Several distinct types of garnets were recognised in the investigated rocks:

1. garnet crystals in lenses and veinlets of leucosome within the orthogneiss close to the granite and aplite-pegmatite intrusions: They are pure Mn-rich almandine crystals with a size of 2–3 mm and free of inclusions of other minerals. Normally they are strongly zoned with Mn+Ca-rich cores and Fe+Mg+P-rich rims. Content of spessartine reach about 30 % in the core and 20 % in the rims, together with about 0.1 wt.% P₂O₅ in the core and 0.2 wt.% P₂O₅ in rims. The growing of these garnets can be probably related to peak of regional Variscan metamorphism.

2. individual garnet crystals and garnet-quartz nodules in the muscovite-tourmaline orthogneiss near the contact to the aplite-pegmatite bodies: The size of the individual crystals is 5–10 mm. The nodules are generally rounded to irregular formed, 1–3 cm in diameter and without any crystal planes on the surface. Both nodules and crystals contain limited areas with graphic garnet-quartz intergrowth. Contents of spessartine varies between 15–20 % with a slight enrichment in the core. P contents are more enriched in the cores (0.5–0.6 wt.% P₂O₅) than in the rims (~0.3 wt.% P₂O₅).

3. garnet-quartz nodules and garnet crystals within the aplite-pegmatite bodies: This is the well known occurrence of garnet for mineral collections and reported in older publications [1, 2]. The homogeneous crystals of garnet are up to 1 cm large, the garnet-quartz nodules reach diameter up to 10 cm. The nodules have often a radial texture and/or are limited by combination of crystals plains. Graphic garnet-quartz intergrowths are common. Individual crystals are scarce within the pegmatitic facies, but common in transition zone between pegmatitic and aplitic facies. Nodules occur only in the aplitic facies. Most of the crystals and nodules are located within thin local shear zones crosscutting the aplite. The shear zones are characterized by new grown muscovite. The garnets are zoned with spessartine contents about 20–25 % in the core and 15–20 % in the rims. The contents of P_2O_5 reach up to 1 wt. % in core and 0.2–0.3 % in the rims.

4. garnet-quartz nodules in the muscovite granite. These irregular nodules, 1–5 cm in diameter, contain often more quartz (up to 60–70 vol.%) than garnet and have never crystal planes on the surface. Garnet occur in a cemented matrix of individual quartz grains. The nodules are homogeneous in the Mn-content (30 % spessartine), phosphorus is slightly enriched in the core (0.4 wt. % P_2O_5) in comparison to the rims (0.3 wt. % P_2O_5).

According to the trace element contents, all garnet types are enriched in HREE (10–60 ppm Yb, 1–10 ppm Lu, 40–150 ppm Y), whereas the LREE are very low (< 1 ppm La and Ce). Contents of scandium can be used as genetical indicator: metamorphic garnets (type1) contain only 40 ppm Sc, whereas all the other garnet types contain 100–200 ppm Sc.

Garnets of the types 2-4 are related to the post-metamorphic intrusion of granite and aplite-pegmatites. Graphic intergrowth of garnet and quartz was studied in detail in pegmatites in the Alps [3] and were interpreted as a product of magmatic crystallisation. In contrast in Příbyslavice, where the most garnet nodules with graphic intergrown occur within local shear zones or deformation plains, the growth of garnet is related to fluids activity. The garnet nodules in aplite-pegmatites contain about 50 % of quartz, but inclusions of other minerals (tourmaline, apatite) are very rare. This mean, that all aluminosilicates have been replaced by garnet, but quartz itself was a stable phase during the reaction. Phosphorus, primarily bound in feldspars, was incorporated into the newly formed garnet mainly caused by the lack of Ca to form apatite. The source of Fe can be found in the replaced micas and tourmaline, but Mn should be supplied by the fluids. The incorporation of phosphorus into tetrahedral position of the garnet lattice needs a compensation. One part of P is compensated with Al in the tetrahedral position (berlinite substitution), another part with Na in M^{2+} site. Further P shows a well defined positive correlation with Ti (about 0.1 % TiO_2 in P-rich domains). This means that the whole substitution roles are more complex and need additional investigations.

References

- [1] POVONDRA, P. ET AL. (1987): Příbyslavice peraluminous granite. - Acta Univ. Carol. Geol., 1987, No.3, 183-283.
- [2] NOVAČEK, R. (1931): Garnets of czechoslovak pegmatites. - Věst. Král. Čes. Spol. Nauk., Tř. mat.-přirodovéd., 38, 1-55. Praha (in Czech).
- [3] ZHANG, CH. ET AL. (2001): Garnet-quartz intergrowths in granitic pegmatites from Bergell and Adamello, Italy. - Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 81, 89-113.

PETROGENETIC SIGNIFICANCE OF APATITE IN THE GRANITIC ROCKS
OF THE WESTERN CARPATHIANS

I. Broska¹, C. T. Williams² & J. Leichmann³

¹Geological Institute of the Slovak Academy of Science
Dúbravská cesta 9, 842 26 Bratislava, Slovak Republic

²Department of Mineralogy
The Natural History Museum, Cromwell Road, London SW7 5BD, UK

³Department of Geology and Paleontology
The Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic

Apatite as an ubiquitous accessory mineral phase in igneous rocks is essential to understanding phase equilibria of systems concerning phosphorus. The geochemical behaviour of P in granites, coupled with compositional variations in apatite, discriminate between the different genetic suites of Variscan granitic rocks in the West-Carpathian orogenic belt. Meso-Variscan granites, mostly of S-type affinity, show a good correlation between SiO₂ and P₂O₅, with decreasing amounts of P in the poorly and moderately fractionated granites, and increasing P contents in the most evolved and late differentiation products. The aluminium saturation index (ASI) correlates negatively with bulk P contents in I-type granites, and positively with P in S-type granites. [1] demonstrated that the incorporation of P into feldspars involves the coupled substitution of Al³⁺ + P⁵⁺ for 2 Si⁴⁺. This exchange is known as the berlinite substitution, where berlinite, AlPO₄, is isostructural with quartz or the Si₂O₄ framework component of feldspars. Relatively high P contents have been recorded in alkali feldspars (Af) from many different peraluminous granitic suites, and [1] reported about 60 localities where the P contents in Af, including potassium feldspar (Kfs) and sodic plagioclase (Pl), ranged from 0.1 to 0.8 wt. %. The P content of alkali feldspar (mainly Kfs) is usually very low (typically < 0.05 wt. % P₂O₅), or not detected in the slightly differentiated granites.

In the West-Carpathian late Variscan I/S-type granitoids, P is hosted mainly in the early-magmatic apatite, but is present also in the magmatic K-feldspar (up to 0.15 wt % of P₂O₅) that formed from the residual melts. In the post-orogenic S-type granites, the bulk of the P occurs in alkali feldspar (~0.3 wt. % P₂O₅), with a minor proportion present in primary early-magmatic apatite. These observations are consistent with the solubility of apatite in melt increasing with increasing temperature, decreasing polymerization of the melt, and decreasing silica concentration [2]. Clusters of small secondary apatite grains with a distinctive composition are distributed in alkali feldspar grains of the post-orogenic S-type granites. This apatite is considered to have formed post-magmatically from P released from P-rich alkali feldspar during decreasing temperature by reaction with a fluid-rich volatiles (including F and B), and alkali and alkali earth metals. A-type granites have the lowest bulk P contents. Consequently, phosphate minerals are relatively rare in this granite type, and the alkali feldspar has negligible P₂O₅ contents.

Apatite from the West-Carpathian granitoids is present in two forms: a colourless variety and a dark pigmented variety (black or dusky apatite). No significant compositional differences have been observed between these two apatite varieties (carbon was not analysed by electron microprobe). However, dark apatite has been interpreted as apatite that assimilated carbon from the black shales and now indicates the existence of a former reduction regime in the melt [3]. Sr contents in apatite correlate with the bulk Sr concentration of the host rocks: correlation coefficient ~ 0.8 for the primary apatites of orogenic granitic rocks, a correlation that has been observed for other localities (e.g. [4] and references therein). Other minor elements in apatite correlate less well with bulk rock composition, but the apatite composition also strongly depends on the physico-chemical conditions of the melt. The Mn content in apatite increases with the peraluminous character of the melt and with decreasing fO_2 . Thus, apatite from the S-type granites has significantly higher Mn contents than apatite from the I-type granites. However, apatite from A-type granites is enriched in Fe and HREE, reflecting the higher bulk Fe and HREE content of this granite type. Apatite from specialized S-type granites is enriched in Y and HREE. In general, the Cl and S content of apatite is higher in the basic members of the I-type granitic rocks.

Trace levels of the REE were determined by solution ICPMS on separated grains from two samples (T-18; S-type granitoid and T-22; I-type granitoid; [5]). A comparison of the abundances and normalised patterns of the REE in apatite from these two different granite types, with REE in apatites from the Lachland Fold Belt (a classical region for the division of the S- and I- granite typology [6]), show no significant differences. For the S-type granite, both groups indicate a higher content of LREE, their fractionation, pronounced negative Eu-anomaly and a relatively flat HREE pattern. In contrast, the I-type granite has lower LREE, and a less pronounced Eu-negative anomaly, even no anomaly (T-22). The low oxygen fugacity and the high peraluminosity of the S-type granitoids melts enhance the Eu^{2+}/Eu^{3+} ratios while this ratio is lower in oxidised, metaluminous I-type melts [6]. Thus, a higher Eu^{2+}/Eu^{3+} indicates a lower content of Eu^{3+} in the melt, and consequently a lower concentration of Eu in apatite since the crystal structure of apatite shows a strong preference for Eu^{3+} . A strong negative Eu-anomaly (i.e. a lower Eu^{2+}/Eu^{3+} ratio) indicates a higher Eu^{3+} content in the relatively oxidised melt leading to an overall increase in Eu content in the apatite. This observation is in accordance with the knowledge that West-Carpathian S-type granitoids have lower content of water compared with the I-type [7].

Differences in fluorine concentrations in the melt and in the volatile phase were calculated after [8]. Differences in F composition were found between the cores and the rims of the apatites and also between the different kind of granitoid suites (I- and S-type). For the S-type samples, the concentration of fluorine in the cores of apatite grains is higher than in the rims; however, little difference is seen in apatite core-rim F values for the I-type granite. This phenomenon can be explained by the fact that the volatile phases tend to decrease in quantity with the progression of the crystallisation (degassing). Comparison of the two granite types show that the S type granite melts were 10 % richer in fluorine than the I type melts. These results are comparable to those obtained by [6]. This difference in F distribution could be explained by the fact, that I-type melts contained more water than the S-type melts, and thus lower concentration of halogens, including F.

References

- [1] LONDON, D. (1992): Phosphorus in S-type magmas: the P_2O_5 content of feldspars from peraluminous granites, pegmatites and rhyolites. - *Am. Mineral.* 77, 126-145.
- [2] LONDON, D., WOLF, M. B., MORGAN, G. B. & GARRIDO M. G. (1999): Experimental silicate-phosphate equilibria in peraluminous granitic magmas, with a case study of the Albuquerque batholith at Tres Arroyos, Badajoz, Spain. - *Jour. of Petrology*, 40, 215-240.
- [3] BROSKA, I., DIKOV, J. P., ČELKOVA, A. & MOKHOV, A. V. (1992): Dusky apatite from the Variscan granitoids of the Western Carpathians. - *Geol. Carpath.* 43, 195-198.
- [4] BELOUSOVA, E. A., WALTERS, S., GRIFFIN, W. L. & O'REILLY, S. Y. (2001): Trace-element signatures of apatites in granitoids from the Mt Isa Inlier, northwestern Queensland. - *Australian Jour. of Earth Sci.*, 48, 603-619.
- [5] BROSKA, I. & UHER, P. (1998): Apatite in I-, S- and A-type granites, Slovakia; distribution and petrological significance. - *Acta Univ. Carolinae Geol.*, 42, 20-22.
- [6] SHA, L.-K. & CHAPPELL, B. W. (1999): Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3861-3881.
- [7] PETRIK, I. & BROSKA, I. (1993): Petrology of two granite types from the Tribeč Mountains, Western Carpathians: an example of allanite (+magnetite) versus monazite dichotomy. - *Geol. Journal, Manchester*, 29, 59-78.
- [8] PICCOLI, P. & CANDELA, P. (1994): Apatite in felsic rocks: a model for the estimation of initial halogen concentrations in the Bishop Tuff (Long Valley) and Tuolumne Intrusive Suite (Sierra Nevada Batholith) magmas. - *American Journal of Science*, 294, 92-135.

**EINE NEUE GENERATION REFRAKTIONSESSEISMISCHER UNTERSUCHUNGEN
DER LITHOSPHERE IN ZENTRALEUROPA UND DEN OSTALPEN**

E. Brückl¹ & ALP 2002 Working Group

¹Institut für Geodäsie und Geophysik
Technische Universität Wien, Gusshausstrasse 27-29, A-1040 Wien, Austria

Im Jahr 1997 begann mit dem Projekt POLONAISE'97 in Polen eine neue Generation refraktionsseismischer Untersuchungen der Lithosphäre. Drei Jahre später folgte das Projekt CELEBRATION 2000, das gemeinsam mit POLONAISE'97 in einem 600 km breiten Streifen von der Ostsee über Zentraleuropa in den Ostalpenraum und das Pannonische Becken reichte. Im Jahr 2002 wurde mit dem Projekt ALP 2002 dieser Streifen über die Ostalpen bis zu den Dinariden und die Adria fortgesetzt. Durch das Projekt Sudetes 2003 wurde 2003 das Messprogramm vorwiegend in der Tschechischen Republik und Polen verdichtet.

Charakteristikum dieser neuen Generation refraktionsseismischer Untersuchungen ist die große Anzahl (etwa 1000) seismischer Stationen eines neuen Typs, die flächenhafte Anordnung der Profile und die Registrierung der seismischen Schüsse auf allen gleichzeitig ausgelegten Linien. Bei allen vier Programmen wurden zusammen etwa an 4000 Stationen seismische Aufnehmer ausgelegt und über 300 Schüsse abgetan. Die gewählte Messanordnung wird neben der traditionellen Linienauswertung auch die Erstellung von 3D Modellen ermöglichen. Möglich wurden diese Untersuchungen nur durch eine breite internationale Kooperation von über 10 Ländern, wobei die Initiierung auf einer Kooperation zwischen der Universität von Texas in El Paso und der Polnischen Akademie der Wissenschaften beruht.

Für das Projekt ALP 2002 hat Österreich die Koordination übernommen. Die Datenerfassung wurde von 1. - 6. Juli 2002 durchgeführt, wobei 996 seismische Stationen entlang von 13 Profilen mit einer Gesamtlänge von 4312 km ausgelegt waren und 32 seismische Sprengungen mit einer durchschnittlichen Ladung von 300 kg abgetan wurden. Gemeinsam mit den Daten der dritten Auslage von CELEBRATION 2000 liegt damit ein seismischer Datensatz vor, dessen Auswertung wesentliche Fragen der Lithosphärenforschung im Ostalpenraum klären sollte.

**ULTRAHIGH-PRESSURE METAMORPHISM:
TRACING CONTINENTAL CRUST INTO THE MANTLE**

C. Chopin

Laboratoire de Géologie

UMR 8538 du CNRS, Ecole normale supérieure, 24 rue Lhomond, F-75005 Paris, France

More and more evidence is being discovered in Phanerozoic collision belts of the burial of crustal rocks to previously unsuspected (and ever increasing) depths, presently on the order of 150 to 200 km, and of exhumation from such depths. This extends by almost one order of magnitude the depth classically ascribed to the metamorphic cycling of continental crust, and demonstrates its possible subduction. The pieces of evidence for this new, ultrahigh-pressure (UHP) metamorphism exclusively occur in the form of relics of high-pressure minerals that escaped back transformation during decompression. The main UHP mineral indicators are the high-pressure polymorphs of silica and carbon, coesite and microdiamond, respectively; the latter often demonstrably precipitated from a metamorphic fluid and is completely unrelated to kimberlitic diamond or any shock event. Recent discoveries of pyroxene exsolutions in garnet and of coesite exsolutions in titanite suggest a precursor garnet or titanite containing six-fold coordinated silicon, therefore still higher pressures than implied by diamond stability, on the order of 6 GPa. The UHP rocks raise a formidable geological problem: that of the mechanisms responsible for their burial and, more pressingly, for their exhumation from the relevant depths. The petrological record indicates that large tracts of UHP rocks were buried to conditions of low T/P ratio, consistent with a subduction-zone context. Decompression occurred in most instances under continuous cooling, implying continuous heat loss to the footwall and hangingwall of the rising body. This rise along the subduction channel – an obvious mechanical discontinuity and weak zone – may be driven by buoyancy up to mid-crustal levels as a result of the lesser density of the acidic crustal rocks (even if completely reequilibrated at depth) after delamination from the lower crust, in a convergent setting. Chronological studies suggest that the rates involved are typical plate velocities (1 to 2 cm/y), especially during early stages of exhumation, and bear no relation to normal erosion rates.

Important observations are that: i) as a result of strain partitioning and fluid channelling, significant volumes of subducted crust may remain unreacted (i.e. metastable) even at conditions as high as 700°C and 3 GPa – with implications as to geophysical modelling; ii) subducted continental crust shows no isotopic or geochemical evidence of interaction with mantle material.

An unknown proportion of subducted continental crust must have escaped exhumation and effectively recycled into the mantle, with geochemical implications still to be explored, bearing in mind the above inefficiency of mixing. The repeated occurrence of UHP metamorphism, hence of continental subduction, through time and space since at least the late Proterozoic shows that it must be considered a common process, inherent to continental collision. Evidence of older, Precambrian UHP metamorphism is to be sought in high-pressure granulite-facies terranes.

**RETROGRADE GOLD ENRICHMENT IN SKARNS:
EXAMPLES FROM ROMANIAN DEPOSITS**

C. L. Ciobanu & N. J. Cook

Geological Survey of Norway
NO-7491 Trondheim, Norway

The mineralogy and association of gold in three skarn deposits Băișoara, Băița Bihor, Ocna de Fier) of Late Cretaceous age in Romania is described. None of these have been exploited primarily for Au, but they nevertheless provide insights into Au enrichment mechanisms in skarns. Associations of exotic trace elements, including a common-to-all Au-Bi-Te signature, are abundant throughout parts of the orebodies with intense retrograde overprinting. Moreover, Au is always seen associated with a range of shock-induced and brecciation textures recoding episodes of transient overpressure at the time of Au deposition. Skarn systems typically evolve through prograde and subsequent retrograde stages. The latter are recognisable by their strong overprinting character onto earlier skarn assemblages [1] and gold can be associated with either stage. In skarns, as well as in porphyry deposits, initial temperatures of ~700°C are reported. Therefore, the role played by Cu-Fe sulphides in assisting Au-enrichment can be of particular importance because of their potential to act as precious metal carriers [2]. Prograde, high-temperature bornite_{ss} played such a role in both Ocna de Fier and Băița Bihor [3]. Here, however, we discuss only Au enrichment induced during retrograde stages. In skarns, devolatilisation reactions that cause sudden changes in the volatile budget of fluids can either enhance or retard flow. If such reactions are coupled with abrupt changes in porosity/permeability at the skarn front, sudden spurts of devolatilisation can cause back-flow fluxes and brecciation assisted by peaks of transient overpressure [4]. The latter are particularly critical since they cause destabilisation of Au-carrying volatile species in the fluids. If this happens at critical points when fluids cross fS_2/fO_2 buffers and at temperatures above the melting point of Bi, than Bi-melts are valuable scavengers for Au [5]. Bi-tellurides and selenides are commonly found together with Au [6], due to incorporation within Bi_{melt} . The compositions of Bi-Te-Se-Au_{melt} in the resulting associations reflect the reducing/oxidizing character of fluids [7].

The Bi_{melt} scavenger for Au seen in Au-Bi-Te-Se associations

Tellurides of bismuth are widespread in all deposits, where they occur in patches and trails that cross cut ores marked by overprinting. The retrograde stage in Fe skarn at Băișoara is initiated by strong sulphidation. In samples from deep in Mașca Mine and in distal Zn-Pb skarn at Valea Lita, 3 km NW of Mașca, gold and Bi-tellurides are observed in early stages of Mt replacement. In Cu-Mo skarn at Băița Bihor, Bi-tellurides are identified in Cp ores in forsterite-Di₉₀₋₆₀Hd₁₀₋₄₀ skarn buffered by Po/Mt. Bi-tellurides and small Au blebs follow trails and halos of fluid inclusions within Cp or in the silicate mass. In the Cu-Fe core from Simon Iuda orebody, Ocna de Fier, clusters of retrograde As-apatite (turneaureite), pierce the forsterite-bearing Bn-Cp-Mt ore.

A range of Bi- and Bi-Ag tellurides and selenides [8] is associated with apatite emplacement. They form swarms that include blebs of Au and Bi. Both REE-phosphates and uraninite are associated with emplacement of apatite. Abundant minute grains of Au, cervelleite and a range of Bi-minerals [9] is seen within bands of Di_{90} skarn, at the margin of Mt-Cp ore. In the same deposit, Au is also associated with occurrence of Bi-minerals in Mt ores from the Fe zone (e.g. Ocna Turcească orebody). Native In is an additional unusual mineral in Au-enriched ores. Magnetite ores from distal Fe zone (Paulus Mine) are crosscut by trails of gold and Bi-tellurides, the assemblages also include maldonite. There is little variation in speciation of the assemblages in the above skarns. Hedleyite, joséite-A, -B and tsumoite are dominant.

Gold extraction during devolatilisation reactions

In two skarns, Au is seen in assemblages that are strongly affected by sudden devolatilisation reactions. These can be caused by formation of volatile-rich phases, as in Băița Bihor. In samples with Cu-Fe sulphides in forsterite skarn (deeper part of Antoniu), an unusual fluorite-rich overprint is seen associated with Au deposition. Strong brecciation of the assemblage is caused by formation of fluorite along dilational cracks, as well as bleaching-induced rims and chaotic zonation in forsterite. 'Fronts' of secondary minerals, all associated with fluorite formation, corrode bornite margins. Abundant Au, as patches and filaments, occur in pressure shadows of forsterite grains that underwent bleaching and brecciation. A second type of sudden devolatilisation is represented by erratic decarbonation that accompanied cessation of infiltration at the end of the prograde stage. This caused back-flow and brecciation (carbofracturing) in the Fe zone from both distal and proximal skarn at Ocna de Fier. Minute Au grains occur as inclusions in Mt and garnet displaying shock-induced textures and affected by subsequent brecciation. Gold is associated with emplacement of calcite-quartz clusters, or enclosed within overgrowths onto abraded and rounded Mt. In the Fe zone, Au and scheelite are products of carbofracturing (e.g. Ocna Turcească, Paulus), occurring as dusty inclusions in Fe-oxides, or along cracks extending into the enclosing carbonate-silica matrix.

Discussion

Despite the fact that all skarns include forsterite, it is only in Băița Bihor and Ocna de Fier that Au-enrichment occurred during formation of high-volatile associations, subsequent to forsterite formation. Only in Ocna de Fier was the Bi_{melt} scavenger for Au activated at this stage. The association of apatite, uraninite and REE-phosphates with Au forces comparison with that typical for Fe-oxide-Cu-Au deposits. In Băița Bihor, the Bi_{melt} scavenger for Au is activated only by sulphidation, as shown by changes in silicates at the Po/Py buffer. Still stronger sulphidation is seen in replacement of Mt by Po at Băișoara, where the abundance of Bi-tellurides is greatest. In contrast, at Ocna de Fier, the Bi_{melt} scavenger for Au is activated during carbofracturing by fO_2 fluctuation at the Hm-Mt buffer. Prograde sulphidation at the Fe and Zn-Pb zone boundary does not impact on Au enrichment; instead, carbofracturing in the Fe zone is responsible. Despite similarities, we conclude that the relative importance of different Au enrichment mechanisms depends on individual paths of fluid evolution in each deposit. There is a marked contrast between Băișoara, where the importance of Bi_{melt} scavenger during sulphidation is greatest, and Ocna de Fier, where devolatilisation played the greater role. At Băița Bihor, retrograde Au extraction is minor, most Au being incorporated with Bi in prograde bornite.

References

- [1] EINAUDI, M. T. ET AL. (1981): Skarn deposits. - *Econ. Geol.* 75th anniv. vol., 317-391.
- [2] KESLER, S. E. ET AL. (2002): Gold in porphyry copper deposits: its abundance and fate. - *Ore Geol. Rev.*, 21, 103-124.
- [3] CIOBANU, C. L. ET AL. (2003): Gold enrichment in deposits of the Banatitic Magmatic and Metallogenetic Belt, southeastern Europe. - Extended abstract, SGA Biennial Symposium, Athens, Greece, August 2003.
- [4] DIPPLE, G. M. & GERDES, M. L. (1998): Reaction-infiltration feedback and hydrodynamics at the skarn front. - *MAC Short Course*, 26, 71-97.
- [5] DOUGLAS, N. ET AL. (2000): The liquid bismuth collector model: an alternative gold deposition mechanism. - *AGC Abstract volume*, 59, 135.
- [6] AFIFI, A. M. ET AL. (1988): Phase relations among tellurides, sulfides, and oxides: I. Thermochemical data and calculated equilibria. - *Econ. Geol.*, 83, 377-394.
- [7] CIOBANU, C. L. & COOK, N. J. (2002): Tellurides, selenides (and Bi-sulphosalts) in gold deposits. 11th IAGOD Symposium – Geocongress. - CD vol. of extended abstracts, *Geol. Surv. Namibia*.
- [8] COOK, N. J. & CIOBANU, C. L. 2001. Paragenesis of Cu-Fe ores from Ocna de Fier-Dognecea (Romania), typifying fluid plume mineralisation in a proximal skarn setting. – *Mineral. Mag.*, 65, 351-372.
- [9] COOK, N. J. & CIOBANU, C. L. (2003): Cerveleite, Ag_4TeS , from three localities in Romania, substitution of Cu, and the occurrence of the associated phase, Ag_2Cu_2TeS . - *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 321-336.

MODELS AND EVIDENCE FOR THE PETROGENESIS OF S-TYPE GRANITIC MAGMAS

J. D. Clemens

School of Earth Sciences and Geography
CEESR, Kingston University, Penrhyn Rd., Kingston-upon-Thames, Surrey, KT1 2EE, UK

Despite a perception that it represents a perverse divergence, it is perfectly possible to believe in the existence S- and I-type granites (and the implications for the nature of their protoliths) [1], and to disbelieve in the applicability of the restite-unmixing model [2] for chemical variation in granitic magmas. The major advance represented by the White and Chappell S-I classification was the recognition that highly contrasting parental materials must be involved in the genesis of granitic magmas. The restite-unmixing model is commonly seen as a companion to the S-I classification, but it is really a separate issue. This model implies that the compositions of granites 'image' those of their source rocks in a simple way. However, there are other, equally valid models that can explain the data, and none of them represents a unique solution [3]. The most cogent explanation for the high-grade metasedimentary enclaves in most S-type granites is that they represent mid-crustal xenoliths; restitic enclaves are either rare or absent [4]. Inherited zircons in S-type rocks are certainly restitic. However, the occurrence of a substantial restitic zircon population does not imply an equally substantial restitic component in the rest of the rock. Zircon and zirconium behaviour are controlled by disequilibrium and kinetics, and Zr contents of granitic rocks can rarely be used to infer magma temperatures.

The evidence is overwhelming that the dark, microgranular enclaves that occur in both S- and I-type granites are igneous in origin [5]. They represent globules of quenched, more mafic magma mingled and modified by chemical exchange with the host granitic magma. However, magma mixing does not appear to have been a significant process affecting the chemical evolution of the host magmas at emplacement level. Likewise, multi-component mixing models erected for some granitic rock suites [6] are mathematically non-unique and, in some cases, violate constraints from isotopic studies. S- and I-type magmas commonly retain their distinct identities. This suggests limited mixing of source rocks, limited magma mixing and limited wall-rock assimilation. Though granite varieties intermediate between S- and I-types certainly exist, they are probably relatively minor in volume.

Crystal fractionation probably plays the major role in the differentiation of very many granitic magmas, including most S-types, especially those emplaced at high crustal levels or in the volcanic environment [3]. Minor mechanisms include magma mixing, wall-rock assimilation and restite unmixing. Isotopic variations within plutons and within granite suites could be caused by source heterogeneities, magma mixing, assimilation and even by isotopic disequilibrium [7]. However, source heterogeneity, coupled with the inefficiency of magma mixing is probably the major cause of observed heterogeneity.

Normal geothermal gradients are seldom sufficient to provide the necessary heat for partial melting of the crust; crustal thickening likewise fails to provide sufficient energy [8]. Generally, the mantle must be an important contributor to the thermal budget. This might be provided through mantle upwelling and crustal thinning, and possibly through the intra- and underplating of mafic magmas. In this context, it is noteworthy that upper crustal extension seems to have been common in regions undergoing granitic magmatism. Migmatites probably provide poor analogues of granite source regions because they are mostly formed by fluid-present reactions. In contrast, most granitic magmas are formed by fluid-absent reactions [9]. Where we do see rare evidence for arrested fluid-absent partial melting, the melt fraction is invariably concentrated into small shear zones, veinlets and small dykes. Thus, it seems likely that dyking is important in transporting granitic magma, on a variety of scales and at many crustal levels [10, 11]. However, one major missing link in the chain is the mechanism by which melt fractions, in small-scale segregations distributed over a wide area, can be gathered and focused to efficiently feed much wider-spaced major magma conduits. Answers may lie in the geometry of the melting zones and in the tendency of younger propagating fractures to curve toward and merge with older ones [12]. Self-organization almost certainly plays a role.

References

- [1] CHAPPELL, B. W. & WHITE, A. J. R. (1974): Two contrasting granite types. - *Pacific Geology*, 8, 173-174.
- [2] CHAPPELL, B. W. ET AL. (1987): The importance of residual source material (restite) in granite petrogenesis. - *Journal of Petrology*, 28, 1111-1138.
- [3] WALL, V. J. ET AL. (1987): Models for granitoid evolution and source compositions. - *Journal of Geology*, 95, 731-750.
- [4] CLEMENS, J. D. (2003): S-type granitic magmas – petrogenetic issues, models and evidence. - *Earth Science Reviews*, 61, 1-18.
- [5] VERNON, R. H. (1984): Microgranitoid enclaves in granites-globules of hybrid magma quenched in a plutonic environment. - *Nature*, 309, 438-439.
- [6] COLLINS, W. J. (1996): Lachlan Fold Belt granitoids: products of three-component mixing. - *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 87, 171-179.
- [7] HARRIS, N. ET AL. (2000): From sediment to granite: timescales of anatexis in the upper crust. - *Chemical Geology*, 162, 155-167.
- [8] ENGLAND, P. C. & THOMPSON, A. B. (1986): Some thermal and tectonic models for crustal melting in continental collision zones. - *Geological Society Special Publication*, 19, 83-94.
- [9] CLEMENS, J. D. & WATKINS, J. M. (2001): The fluid regime of high-temperature metamorphism during granitoid magma genesis. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140, 600-606.
- [10] CLEMENS, J. D. & MAWER, C. K. (1992): Granitic magma transport by fracture propagation. - *Tectonophysics*, 204, 339-360.
- [11] CLEMENS, J. D. ET AL. (1997): Ascent mechanisms of granitic magmas: causes and consequences. - in: *Deformation-enhanced Fluid Transport in the Earth's Crust and Mantle*, M. Holness, Editor, Chapman & Hall, London, p. 144-171.
- [12] ITO, G. ET AL. (1997): Magma transport in oceanic lithosphere through interacting dikes. - *Eos*, 78, F694.

**GOLD DEPOSITS CONTAINING TELLURIDES AND SELENIDES –
PROBLEMS AND OPPORTUNITIES**

N. J. Cook & C. L. Ciobanu

Geological Survey of Norway
NO-7491 Trondheim, Norway

Tellurium- and/or selenium-bearing deposits of Au (\pm Ag) are both economically important and worthy of scientific attention, inasmuch as the mechanisms leading to their formation are incompletely understood. The huge importance of such studies is underlined by the fact that the majority of the world's Au resources are provided by super-large and giant deposits of porphyry and epithermal type (each containing 100 to > 1000 t. Au [1]). All or parts of these deposits are commonly enriched in Se and Te.

Problems

Generalized characteristics and origin of Au-rich Cu-porphyry and epithermal Au deposits have been the subjects of numerous papers [1, 2 etc.]. The relative significance of S, Se and Te within large-scale porphyry-epithermal systems, the influence of these elements on the behaviour of Au and the concentration mechanisms thereof, are nevertheless poorly constrained. Although attempts have been made [e.g. 3, 4], the lack of a comprehensive, internally consistent thermodynamic database for many Se- and Te-bearing systems is a major factor precluding routine modelling. The limited level of current understanding is also due to the uneven treatment of trace mineralogy in the various deposit types within the magmatic-hydrothermal spectrum. For example, whereas ore mineralogical data are seldom reported for world-class porphyry or epithermal Au deposits, gold skarns worldwide are almost always described with attention to the trace minerals that accompany Au [5].

The conventional view is that Te- or Se-enriched deposits are a distinct style of mineralisation, formed at < 250°C. Observations [6-8] of porphyry, skarn and epithermal deposits in the Late Cretaceous Banatitic Magmatic & Metallogenic Belt, BMMB [9], SE Europe, have revealed that tellurides and selenides are not restricted to late-stage, low temperature mineralisation. A strong link between Au and Bi is widely reported from the skarns, with widespread participation of Bi-tellurides and maldonite in Au-bearing assemblages. We report a comparable Bi-Te mineralogy from all Au-enriched parts of porphyry Cu deposits. The speciation of Bi-tellurides in each association is dependant on the reduced or oxidised type of porphyry system. Furthermore, zones of Au-enrichment at upper levels in epithermal massive sulphide ores in the same belt have similar trace mineral associations as seen in the porphyry ores, irrespective of HS or LS character. Formation of these Au-Te-Bi associations is directly related to retrograde stages in skarn, secondary boiling in porphyry, or boiling at the upper parts because of fluid mixing in epithermal ores. In all, the fluids cross the main buffers in fO_2/fS_2 space.

Such observations are supported by experimental data [3, 4]. Consensus suggests that mixing of magma-derived fluids with meteoric waters may result in substantial changes in overall fluid character reflected in the distinct alteration styles, but does not change the Au-Bi-Te speciation. Instead, the trace minerals associated with Au in porphyry and epithermal deposits are primarily constrained by the reduced or oxidised type of hydrothermal system; itself dependant upon the intrusion (I or S type).

The above observations, in which formation of Bi-telluride assemblages have been modelled for a diverse range of deposits across a large metallogenic belt, are in sharp contrast to studies of Au-telluride rich vein provinces. In such cases, the Au-Te mineralogy remains unchanged with respect to the type of magmatic intrusion. For example, Au-telluride assemblages in the upper part of vein-epithermal systems in the Neogene Golden Quadrilateral, South Apuseni Mts. (SAM), Romania [10], are very similar to those from the Emperor Au-telluride deposit, Fiji [e.g. 11]. This is despite the fact that magmatism in the two provinces differs markedly: calc-alkaline (SAM), and alkaline (Fiji). Our study [10], in one deposit of the SAM, Larga, has corroborated evidence for significant roles for Te, Se (and Bi), and shown that Bi-telluride speciation is responsive to physical-chemical zonation across a hydrothermal system. In the Larga deposit, we note that Au is associated with Bi-tellurides rather than Au-tellurides at deeper levels. We therefore raise the question as to whether Au-telluride associations seen in magmatic-hydrothermal systems are less dependent on their magmatic parentage than the Au-Bi-telluride associations in the porphyry or epithermal deposits.

In comparison with porphyry or epithermal systems, skarns are intrinsically characterised by a greater interaction with their environment. In all BMMB skarns, the Bi-Te association reflects the overall reducing character of the retrograde fluids, despite the oxidised skarn type they represent. In any other skarn, the Bi-Te associations will reflect the changes induced by fluid-rock interaction during the development of that skarn, depending on the time of extraction from the fluids. Such studies can be extended to cover other Te- and Se-bearing systems. Comparative studies of orogenic (mesothermal) and metamorphosed deposits in Precambrian terranes (e.g. Fennoscandian, Ukrainian Shields) have demonstrated the value of the approach, showing that the same basic principles apply also in these types of Au-deposits.

Opportunities

With these ideas in mind, Project 486 of the International Geological Correlation Programme (IGCP) is designed to provide data that may help tackle the following:

- * Can we determine spatial and temporal zonal relationships between tellurides - (\pm selenides) and Au in porphyry/skarn and epithermal ores ?
- * Are Au-Te (\pm Se) ores a distinct type ? - or can they be formed in a variety of different deposits by a convergence of processes ?
- * Development of a quantitative thermodynamic database (from analytical and experimental data) to model the roles played by Te and Se in Au acquisition, transport and deposition.

References

- [1] KERRICH, R. ET AL. (2000): The geodynamics of world-class gold deposits; characteristics, space-time distribution, and origins. - Rev. in Econ. Geol., 13, 501-551.
- [2] SILLITOE, R. H. (2000): Gold-rich porphyry deposits: Descriptive and genetic models and their role in exploration and discovery. - Rev. in Econ. Geol., 13, 315-345.
- [3] AFIFI, A. M. ET AL. (1988): Phase relations among tellurides, sulfides, and oxides: II. Application to telluride-bearing ore deposits. - Econ. Geol., 83, 395-404.
- [4] SIMON, G. ET AL. (1997): Phase relations among selenides, tellurides, and oxides; II, Applications to selenide-bearing ore deposits. - Econ. Geol., 92, 468-484.
- [5] MEINERT, L. D. (2000): Gold in skarns related to epizonal intrusions. - Rev. in Econ. Geol., 13, 347-375.
- [6] COOK, N. J. & CIOBANU, C. L. (2001): Paragenesis of Cu-Fe ores from Ocna de Fier-Dognecea (Romania), typifying fluid plume mineralisation in a proximal skarn setting. - Mineral. Mag., 65, 351-372.
- [7] COOK, N. J. ET AL. (2002): Trace mineralogy of the Upper Cretaceous Banatitic Magmatic & Metallogenic Belt, SE Europe. - 11th IAGOD Symp.-Geocongress. CD vol. of ext. Abstr, Geol. Surv. Namibia.
- [8] CIOBANU, C. L. ET AL. (2003): Gold enrichment in deposits of the Banatitic Magmatic and Metallogenetic Belt, southeastern Europe. - Extended abstract, SGA Biennial Symposium, Athens, Greece, August 2003.
- [9] CIOBANU, C. L. ET AL. (2002): Regional setting and geochronology of the Late Cretaceous Banatitic Magmatic and Metallogenetic Belt. - Mineralium Deposita, 37, 541-567.
- [10] COOK, N. J. & CIOBANU, C. L. (2003, in press): Bismuth tellurides and sulphosalts from the Larga hydrothermal system, Metaliferi Mts., Romania: Paragenesis and genetic significance. - Mineral. Mag.
- [11] PALS, D. W. ET AL. (2003): Invisible Gold and Tellurium in Arsenic-Rich Pyrite from the Emperor Gold Deposit, Fiji: Implications for Gold Distribution and Deposition. - Econ. Geol., 98, 479-493.

DETRITAL CR-SPINELS IN CULM SEDIMENTS AND THEIR TECTONIC SIGNIFICANCE

R. Čopjaková & P. Sulovský

Institute of Geological Sciences
Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic

Detrital Cr-spinel is one of important minerals in heavy mineral assemblages. The chemical composition of the spinels provides specific information about the types of their source rocks in different tectonic settings. Cr-spinel $(\text{Mg,Fe}^{2+})(\text{Cr,Al,Fe}^{3+})\text{O}_4$ is a ubiquitous accessory mineral in basalts and peridotites. The spinel composition reflects the magma chemistry, degree of partial melting and fractional crystallization (Cr and Mg partitioning into the solid, Al partitioning into the melt), temperature, $f\text{O}_2$ (ratio of Fe^{2+} to Fe^{3+}) [1]. The Mg# in volcanic spinels reflects the cooling rate.

Detrital Cr-spinels were found in the heavy mineral assemblages of graywackes from Drahaný Culm. Spinel show significant variations in most important compositional parameters such as Mg# ($\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$), Cr# ($\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$), TiO_2 and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. These variations suggest multiple sources of spinels.

The detrital Cr-spinels are mostly homogenous with the exception of some grains from the Myslejovice Formation that show typical features of spinels from metamorphic rocks. These spinels have increased contents of ZnO (3.3–6.1 wt.%), very low Mg#, high Cr# and usually form symplectites with Cr-chlorite-kämmererite (Cr_2O_3 2–19 wt.%). Such spinels are typically present in Moldanubian metamorphic rocks such as eclogites.

In order to distinguish between volcanic and peridotitic spinels we used the TiO_2 content in conjunction with $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio [2]. High TiO_2 and low $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ volcanic spinels dominate the population in the Protivanov Formation. The proportion of volcanic spinels decreases toward the younger part of Culm sediments. This trend correlates very well with the decreasing amount of the volcanic pebbles in the conglomerates from older to younger Culm sediments.

We distinguished some types of volcanic spinels with the use of classification diagrams of authors [3, 4]. High Al_2O_3 (> 25 wt.%) with Mg# 0.5–0.7 and Cr# 0.3–0.5 compositions plot well within the field of MORB or MORB-type back-arc spinels. Spinel with 16.23 wt.% Al_2O_3 , $\text{TiO}_2 < 1$ wt.%, Cr# 0.5–0.7 and Mg# 0.3–0.7 may come from subduction-related back-arc basalts or continental tholeiites. It is not possible to distinguish these spinels from spinels of other tectonic settings on the basis of Mg# and Cr#. Spinel with high TiO_2 (>1.5 wt.%), low Al_2O_3 (above 18 wt.%), Mg# 0.47 and Cr# 0.60 fit well into the field of intraplate spinels, especially from ocean island basalts. Only one spinel with low Al_2O_3 (9 wt.%) and high Cr# 0.8 is close to the spinels from arc basalts and andesites.

The proportion of peridotite spinels with low TiO₂ and high Fe²⁺/Fe³⁺ increases toward the younger part of Culm sediments. A large part of peridotitic Cr-spinels has Cr# between 0.4–0.55 and Mg# 0.5–0.62. The comparison with data on spinels from ultramafic rocks [5] indicates that the compositional range of the detrital spinels closely matches that of spinels from ocean-floor peridotites with affinity to more Al-poor harzburgites.

The origin of many detrital spinels can be seen in the Letovice-Rehberg ophiolite, which represents a remnant of the Rheic ocean situated between Brunovistulicum and Moldanubicum. Letovice and Rehberg complexes exhibit complete ophiolite sequence [6]. Both complexes consist of serpentinites (former harzburgites), ultramafic cumulates, metagabbro bodies, the interlayered amphibolites and metagabbros (interpreted as a gabbro/dyke complex), amphibolites (represent former basalts and tuffs) and the alternation of amphibolites and gneisses (paragneisses represent the primary sedimentary cover). Spinel with chemical composition close to the spinels from MORB and BABB basalts came probably from upper part of ophiolite. The lower part of ophiolite (harzburgites) we can consider as source rock of "peridotite" spinels.

Some authors [7] regard as source region of volcanic and magmatic pebbles an island arc, denuded in lower Carboniferous. Our study of detrital spinels and their tectonic settings does not confirm the material coming from an island arc.

This research work was supported by Grant GACR (Grant No. 205/99/0567) and Grant FRVŠ of the Czech Republic (Grant No. 576/2003).

References

- [1] YONG, I. L. (1999): Geotectonic significance of detrital chromian spinel: a review. - *Geosci. J.*, 3, 1, 23-29.
- [2] LENAŽ, D. & KAMENETSKY, V. S. (2000): Melt inclusions in detrital spinel from the SE Alps (Italy-Slovenia): a new approach to provenance studies of sedimentary basins. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 139, 748-758.
- [3] KEPEZHINSKAS, P. K., TAYLOR, R. N. & TANAKA, H. (1993): Geochemistry of plutonic spinels from the North Kamchatka Arc – Comparisons with spinels from other tectonic settings. - *Mineral. Mag.*, 57, 389, 575-590.
- [4] KAMENETSKY, V. S., CRAWFORD, A. J. & MEFFRE, S. (2001): Factors controlling chemistry of magmatic spinel: an empirical study of associated olivine, Cr-spinel and melt inclusions from primitive rocks. - *J. Petrol.* 42, 655-671.
- [5] BARNES, S. J. & ROEDER, P. L. (2001): The Range of Spinel Compositions in Terrestrial Mafic and Ultramafic Rocks. - *J. Petrol.*, 42, 2279-2302.
- [6] HÖCK V., MONTAG O. & LEICHMANN J. (1997): Ophiolite remnants at the eastern margin of the Bohemian Massif and their bearing on the tectonic evolution. - *Mineral. Petrol.*, Austria : Springer Verlag, 60, s. 267-287.
- [7] TOMÁŠKOVÁ, A. & PRICHYSTAL, A. (1995): Valouny vulkanitů z kulmských slepenců: pravděpodobná geotektonická pozice a možné zdrojové oblasti vulkanitů. - *Geol. Vyzk. Mor. Slez.* v r. 1994, 75-77.

**LOW-TEMPERATURE HEAT CAPACITY OF ILVAITE FROM SERIPHOS (GREECE):
A TEST CASE FOR THE QUANTUM DESIGN® MICROCALORIMETER**

E. Dachs, Ch. Bertoldi & G. Amthauer

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

The heat capacity of natural ilvaite from Seriphos (Greece) was measured between 5 and 300 K with the Quantum Design® microcalorimeter (QDM), newly established at the Department of Mineralogy, Salzburg University (financed by FWF project P15880-NO3, which is gratefully acknowledged). This device allows the measurement on milligram-sized samples and is based on a relaxation-time calorimetric method [1]. Ilvaite from Seriphos was chosen, because low-temperature heat capacities have already been obtained for this substance by adiabatic and differential scanning calorimetry [2, 3] and a sound sample characterisation is available [3]. The natural ilvaite used has a composition close to the end-member formula [3]: $\text{Ca}_{0.992}(\text{Fe}^{2+}_{1.935}\text{Fe}^{3+}_{0.968}\text{Mg}_{0.022}\text{Mn}_{0.018}\text{Al}_{0.053})[\text{Si}_{2.003}\text{O}_7\text{O}(\text{OH})_{0.998}]$. Its unit cell parameters are [3]: $a_0 = 13.011(2)$ Å, $b_0 = 8.801(2)$ Å, $c_0 = 5.851(1)$ Å, $\beta = 90.05(1)^\circ$. For the QDM-measurement, a 4 x 4 mm-shaped 0.3 mm thick ilvaite plate weighing 17.73 mg was placed on the sample platform of the microcalorimeter and heat capacities were collected at 40 setpoints linearly spaced between 5 and 300 K (Figure 1, dots; each setpoint represents the mean of three separate measurements). A complete measurement lasts around 20 hours compared to several weeks required in adiabatic calorimetry. The amount of sample material for the adiabatic technique is in the order of grams, general a severe limitation for applying this method to synthetic samples. The agreement between QDM- and adiabatic heat capacities is satisfactory (Figure 1). Below 100 K the QDM-data are somewhat higher (maximal 4 % around 50 K), above 100 K at maximum 2 % lower than the adiabatic data reported by [2].

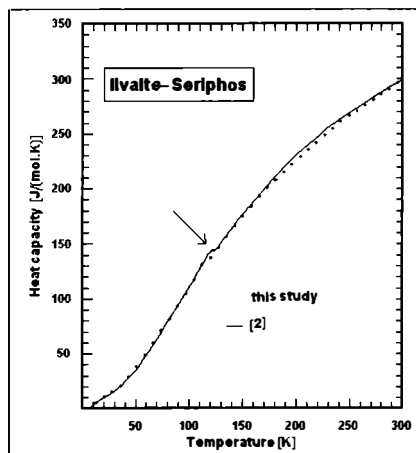


Figure 1
Low-temperature heat capacity of ilvaite from Seriphos, obtained by the Quantum Design® microcalorimeter on a 17.73 mg sample (dots, this study), compared to adiabatic calorimetry data using 408.794 g sample material (line, [2]). Arrow indicates an antiferromagnetic phase transition occurring around 120 K.

A close-up of the heat capacities is shown in Figure 2 for the temperature region 0–40 K and around 120 K, where an antiferromagnetic phase transition is known to occur. Worth mentioning is that our QDM-data show this transition at a 7 K lower temperature (113 K) compared to 120 K from adiabatic calorimetry [2]. The reason for this discrepancy is unclear but may be related to slightly different $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -ratios in the samples investigated.

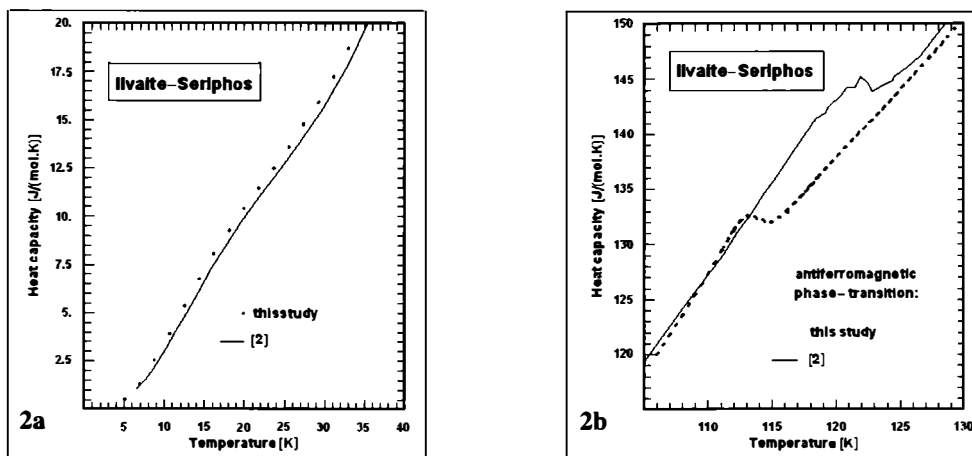


Figure 2

Close-up of ilvaite heat capacities versus temperature. a) temperature region 0–40 K: the concave curvature visible in both data sets is attributed to a maximum in the magnetic susceptibility in this temperature interval by [2]. The QDM-data are at maximum 4 % higher than the adiabatic data. b) temperature region 105–130 K: the QDM-measurements on our ilvaite sample, collected in 0.33 K intervals, indicate that the antiferromagnetic phase transition occurs around 113 K, whereas the adiabatic data show this transition at 120 K.

Numerically integrating our QDM-data yields a standard entropy for ilvaite from Seriphos of 291.7 [J/(mol.K)], which agrees within error with 292.3 ± 0.6 [J/(mol.K)] calculated by [2].

Further measurements with QDM on single-crystals and powders of various substances, whose low-temperature heat capacities are known from adiabatic calorimetry, will be undertaken to further test the reliability of this technique. QDM will then be used to measure low-temperature heat capacities of various synthetic samples and to determine standard entropies for a number of important rock-forming mineral end-members from these data.

References

- [1] BACHMANN, R. ET AL. (1972): Heat capacity measurements on small samples at low temperatures. - Review of Scientific Instruments 43/2: 205-214.
- [2] ROBIE, R. ET AL. (1988): Thermophysical properties of Ilvaite $\text{CaFe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})$; heat capacity from 7 to 920 K and thermal expansion between 298 and 856 K. - Phys. Chem. Minerals 15, 390-397.
- [3] BERTOLDI, CH. ET AL. (2002): The heat capacity of ilvaite. - Beih. Eur. J. Mineral. 14,(2002):19.

**THE PETROLOGICAL EVOLUTION OF HIGH-GRADE METAPELITES
FROM THE SAUWALD, SOUTHERN BOHEMIAN MASSIF**

I. Deibl, P. Tropper & P. W. Mirwald

Institute of Mineralogy and Petrography
University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

The Sauwald area is located at the southern rim of the Bohemian Massif in Upper Austria and contains S-type granites and migmatites (meta- and diatexites) with some inlayers of high-grade metapelitic paragneisses. These rocks formed during the post-collisional high T/low P stage of the Variscan orogeny (~320–330 Ma). Metapelitic samples from two localities near Kößldorf and Pyret were investigated. They contain the mineral assemblage garnet + cordierite + spinel + sillimanite + K-feldspar + plagioclase + quartz + biotite + muscovite + magnetite + graphite. The peak metamorphic assemblage is: garnet + cordierite + spinel + sillimanite + plagioclase + quartz and occurs either as inclusion assemblage in garnet or in the matrix. The absence of muscovite and the presence of K-feldspar porphyroblasts and sillimanite needles, suggests that the dehydration of muscovite took place already. The biotites show textures indicating partial melting (e.g. biotite-quartz myrmekites) but the absence of orthopyroxene indicates that the P-T conditions did not exceed the thermal limit (e.g. dehydration breakdown) of the biotite stability field.

Garnet exhibits a slight chemical zoning with increasing Fe contents towards the rims. Cordierite shows no obvious chemical zoning in Fe and Mg, but shows a slight increase in the Na content from the core to the rims from 0.029 to 0.043 Na a.p.f.u. Within plagioclase analyses, three groups can be distinguished: plagioclase inclusions in garnet show An-contents of 35–65, plagioclase porphyroblasts in the matrix show An-contents of 10–45 and albite rims around the matrix porphyroblasts show An-contents of 0–15. Also, two groups of sillimanite can be distinguished. The texturally older, coarse grained sillimanite needles contain >1 wt.% FeO, while the younger, finer grained needles show smaller FeO contents of <1 wt.%. Spinel occurs either as green, brown-green or brown grains. The green spinel grains are the only ones, that contain sillimanite inclusions. The chemical composition of these grains shows differences in the ZnO and Cr₂O₃ contents, which increase from the green to the brown spinel. Relict old biotite grains from the matrix show high TiO₂ contents of up to 6.74 wt.% TiO₂. Mineral chemical and textural data indicate the following stages of mineral growth: peak assemblage garnet + cordierite + spinel (green) + sillimanite + plagioclase (An₃₅₋₆₅) + quartz. This peak assemblage continuously changes mineral compositions and thus subsequently the post-peak assemblages: garnet + cordierite + spinel (brown-green and brown) ± sillimanite + plagioclase (An₁₀₋₄₅ and An₀₋₁₅) + quartz forms. The last stage of mineral growth is indicated by the growth of muscovite.

The P-T conditions of the assemblage garnet + cordierite + spinel + sillimanite + quartz were calculated by using (1.) the garnet – cordierite – spinel – sillimanite – quartz thermobarometry as calibrated by [1], who considered equilibria among the assemblages garnet – spinel – sillimanite – quartz, cordierite – spinel – sillimanite – quartz and garnet – cordierite – sillimanite – quartz for thermobarometric calculations. This yields pressures ranging from 2.9–5.3 kbar and temperatures of 752°C–764°C for calculations in the systems FAS and FASH. (2.) We also used the inverse equilibrium approach by [2] and obtained pressures of 2.8–3.9 kbar and temperatures of 645–814°C. These data are in good agreement with the P-T results of [3] which yielded P-T conditions of 780°C and 3.8 kbar. Our observed phase relations indicate heating along a clockwise P-T path into the stability field of the assemblage garnet + cordierite + spinel.

During the retrograde portion of the P-T path, the Fe# in garnet increases due to the backreactions of the melt such as: garnet + K-feldspar + melt \leftrightarrow cordierite + biotite and garnet + sillimanite + melt \leftrightarrow cordierite + biotite. These reactions are indicated by resorbed garnets and newly grown cordierite and biotite at the rims of some garnets. Based on the absence of retrograde muscovite, it can also be deduced that the rocks were cooled below 3.8 kbar [4].

References

- [1] NICHOLS, G. ET AL. (1992): *Contrib. Mineral. Petrol.*, 111, 362-377.
- [2] GORDON, T. M. (1992): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1793-1800.
- [3] KNOP, E. ET AL. (2000): *Beih. Eur. J. Mineral.*, 1, 98.
- [4] SPEAR, F. S. ET AL. (1999): *Contrib. Mineral. Petrol.* 134, 17-32.

**THERMOBAROMETRY INVOLVING CORDIERITE IN HIGH-GRADE METAPELITES
FROM THE SAUWALD, SOUTHERN BOHEMIAN MASSIF**

I. Deibl¹, P. Tropper¹, R. Kaindl² & P. W. Mirwald¹

¹Institute of Mineralogy and Petrography
University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

²Institute of Mineralogy and Petrology
University of Graz, Universitätsplatz 2, A-8010 Graz, Austria

The Sauwald area is located in the southern rim of the Bohemian Massif and contains migmatites and high-grade metapelitic and granitic gneisses. These rocks were metamorphosed during the post-collisional high T/low P stage of the Variscan metamorphic event (~330 Ma). The metapelitic samples were taken from two localities near Kößldorf and Pyret in Upper Austria. The investigated samples contain the mineral assemblage garnet + cordierite + spinel + sillimanite + K-feldspar + quartz + biotite + muscovite + magnetite + graphite. The peak metamorphic assemblage is: garnet + cordierite + spinel + sillimanite + K-feldspar + quartz.

The P-T conditions of the assemblage garnet + cordierite + spinel + sillimanite + quartz were calculated with the thermobarometry of [1] and this yields pressures ranging from 2.9–5.3 kbar and temperatures of 752–764°C for calculations in the systems FAS and FASH. (2.) Application of the inverse equilibrium approach by [2] yields pressures of 2.8–3.9 kbar and temperatures 645–814°C. Latter calculations were performed with dry cordierite and thus only provide limiting P-T estimates. Thermobarometric calculations involving THERMOCALC [3] yield P-T results ranging from 768°C/4.5 kbars ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0$) to 764°C/3.8 kbars ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5$) to 723°C/2.9 kbar ($a_{\text{CO}_2} = 1.0$). These results show that informations about the fluid-content of the cordierites is necessary. Current investigations with microraman spectroscopy at the Institute of Mineralogy and Petrology at the University of Graz yields clear evidence for considerable H₂O and CO₂ contents in the core and the rim of cordierite porphyroblasts, thus indicating that calculations involving high $a_{\text{(H}_2\text{O)}}$ might not yield correct P-T estimates.

An important part of the evaluation of the P-T- $a_{\text{(H}_2\text{O)}}$ conditions of these high-grade metapelites is the application of additional thermobarometric techniques involving cordierite. In recent years, an extensive evaluation of cordierite as a petrogenetic indicator in high-grade metapelites was performed [4, 5]. These studies focused on the incorporation of sodium in cordierite as a function of temperature, pressure and $a_{\text{(H}_2\text{O)}}$. [6] and [5] found an inverse correlation between the sodium content and temperature, allowing a potential application of this relation as a thermometer. Their study also showed that the incorporation of sodium into cordierite is virtually pressure-independent. [5] and [7] showed that the sodium content of cordierite is also a monitor of the presence of fluid or melt in metapelitic rocks. Therefore, the sodium content of cordierites may also serve as a monitor for $a_{\text{(H}_2\text{O)}}$ in the rocks.

Our data indicate temperatures of ca. 650–700°C for the cordierite cores in the presence of a fluid phase in an $a_{\text{H}_2\text{O}}$ range of 0.5 to 1.0. The Na content of cordierite in the presence of melt would indicate temperatures exceeding 850°C! The frequently observed assemblage cordierite + garnet in migmatites can also be used as a geobarometer based on the divariant reaction - (Mg, Fe)-cordierite \leftrightarrow (Mg, Fe)-garnet + aluminumsilicate + quartz + H₂O (MIRWALD & KNOP, 1995). Using the Mg# of the garnet and cordierite cores yields pressures of ca. 4 kbar for temperatures of 750°C. These data provide important independent P-T estimates in addition to thermobarometric estimates based on multi-equilibrium methods and are in good agreement with the P-T results of [8] which yielded P-T conditions of 780°C and 3.8 kbar.

References

- [1] NICHOLS, G. ET AL. (1992): *Contrib. Mineral. Petrol.*, 111, 362-377.
- [2] GORDON, T. M. (1992): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1793-1800.
- [3] HOLLAND, T. J. B. & POWELL, R. (1998): *J. Metam. Geol.* 16: 309-343.
- [4] MIRWALD, P. W. & KNOP, E. (1995): *Geol. Paläont. Mitt. Univ. Innsbruck*, 20, 153-164.
- [5] KNOP, E. & MIRWALD, P. W. (2000): *J. Conf. Abs.* 5: 58.
- [6] MIRWALD, P. W. (1986): *Fortschr. Mineral.*, 64, Beiheft 1, 113.
- [7] SCHEIKL, M. & MIRWALD, P. W. (2000): *J. Conf. Abs.* 5: 58.
- [8] KNOP, E. ET AL. (2000). *Beih. Eur. J. Mineral.*, 1, 98.

NEW ASPECTS ON THE MECHANISM OF SILICATE WEATHERING –
IMPACT OF POLYSILICIC ACIDS AND HYDROXYALUMINOSILICATE COLLOIDS

M. Dietzel¹, F. Gérard², J. Jaffrain², O. Nestroy¹, H. Weber³, A. Möller⁴ & J. Hillebrecht⁴

¹Institut für Technische Geologie und Angewandte Mineralogie
Technische Universität Graz, Rechbauerstrasse 12, A-8010 Graz, Austria

²Institut National de la Recherche Agronomique (INRA)
Centre de Nancy, Unité Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers, 54280 Champenoux, France

³Institut für Organische Chemie
Technische Universität Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Austria

⁴Geowissenschaftliches Zentrum Göttingen
Universität Göttingen, Goldschmidtstrasse 1, D-37077 Göttingen, Germany

The availability of both silica and aluminium in natural systems is mainly controlled by the dissolution and neoformation silicates. At a primary stage dissolved silica and aluminium are liberated into the solution by weathering of minerals and rocks. The concentration of free Al^{3+} and $\text{Si}(\text{OH})_4^\circ$ may be reduced by precipitation of new solid phases as well as by adsorption at solid surfaces or by the formation of dissolved complexes and colloids. Although, dissolved polysilicic acids as well as hydroxyaluminosilicates complexes and colloids (HAS) may affect the mechanisms of silicate weathering [1] and are assumed to be a precursor of aluminosilicates in natural environments [2, 3], the boundary conditions of their formation as well as the stability and the occurrence in nature are still a matter of debate [4, 5].

In analogy to the structures of silicates various linked Al- and Si-components occur in aqueous solutions as dissolved molecules, complexes, and colloids (e.g. polysilicic acids, HAS, Al13). Dissolution experiments by [6] confirmed that upon dissolution of silicate minerals monosilicic as well as polysilicic acids are liberated into the solution. Such polysilicic acids are thermodynamically stable only in alkaline solutions, but can survive up to several months in acid solutions. Considering this new aspect the occurrence and formation of polymeric silica complexes and colloids are experimentally studied and their occurrence is verified in natural environments. Experiments were carried out at 20°C and at constant pH values between 3.5 and 4.5 by the interaction of dissolved aluminium ions with monosilicic and polysilicic acid. As the experiments proceed various fractions of the solution were separated by ultrafiltration (0.5 to 300 kDalton). The concentrations of Si and Al as well as the polymerisation degrees of Si were analysed in the filtrated and unfiltrated solutions by ICP-OES and β -silicomolybdate reaction rate method, respectively [see 6]. Precipitates and colloids were characterized by photon correlation spectroscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction, infrared, and ²⁷Al-NMR spectroscopy.

The results show that the reaction of $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ with polysilicic acid can lead to the formation of a significant amount of HAS at rather low pH even in solutions which are undersaturated with respect to amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$ and proto-imogolite ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}(\text{OH})_3$), potential precipitates with respective high solubility products.

This implies a decrease of “free” dissolved Si and Al of 50 up to 80 mol%. Colloidal HAS ($0.5 < \text{Si/Al} < 2$) appear as spherical particles with typical size dimensions of 0.1 or 0.8 μm and survive several months. The destruction of polymeric silica molecules is inhibited within the HAS structure and polymerized silica reduces the substitution of Al within the Si-O-tetrahedron. Following the experimental results, linked silica tetrahedrons released by the dissolution of silicates can be fixed within dissolved polymers and HAS. Nevertheless, the occurrence of polysilicic acid and colloidal HAS have to be verified in natural systems. For this purpose soil samples from acidic soils were collected in France and Austria which are suitable for the existence of polysilicic acids and HAS. The respective soil solutions were separated by drainage centrifugation and 0.45 μm filtration and were subsequently analysed by the above methods.

The soil solutions comprise pH values between 3 and 5. Several solutions contain significant concentrations of dissolved polymeric silica. The proportion of silica fixed within such polymeric structures versus total dissolved silica reaches 30 mol% of Si. Subsequent ultrafiltration of the 0.45 μm filtrated soil solutions reduces the concentration of the dissolved aluminium and silica. Thus, linked silica molecules occur within such acidic solutions.

It is verified from experiments and analyses of soil solutions that dissolved and colloidal polymeric silica appear at high proportions of total dissolved silica in acidic waters. Such components are thermodynamically not stable but can survive for several months, especially in the presence of aluminium ions. The polymeric silica is primarily liberated from silicates by weathering. Nevertheless, the polymerisation degree of the liberated silica mostly does not represent the structure of the solids. This is caused by incongruent dissolution behaviours and low dissolution rates of silicates which provide a formation of a boundary layer at solid-liquid interface. The chemical composition and structure of such layers are different from that of the primary crystalline silicate and significantly affect the solid-liquid interaction. Thus, aspect of dissolved and colloidal polymeric silica has to be carefully considered for analyses and geochemical modelling in acidic soil and interstitial solutions with respect to both the mechanisms of the silicate weathering and the aluminium and silica speciation.

References

- [1] WEISSBART, E. J. & RIMSTIDT, J. D. (2000): Wollastonite: Incongruent dissolution and leached layer formation. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 4007-4016.
- [2] LOU, G. & HUANG, P. M. (1988): Hydroxy-aluminosilicate interlayers in montmorillonite: implications for acidic environments. - *Nature*, 335, 625-627.
- [3] XU, S. & HARSH, B. (1993): Labile and nonlabile aqueous silica in acid solutions: relation to the colloidal fraction. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 1271-1277.
- [4] GERARD, F. ET AL. (2002): Process controlling silica concentration in leaching and capillary soil solutions of an acidic brown forest soil (Rhône, France). - *Geoderma*, 107, 47-76.
- [5] DOUCET, F. J. ET AL. (2001): The formation of hydroxyaluminosilicates of geochemical and biological significance. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 2461-2467.
- [6] DIETZEL, M. (2000): Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3275-3281.

**NEUE IMPULSE IN DER ANGEWANDTEN MINERALOGIE:
MINERALOGISCHE ENTWICKLUNGSPOTENTIALE IN
ENERGIEWANDLUNG UND ENERGIESPEICHERUNG**

H. Dittrich

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung
Helmholtzstrasse 8, D-89081 Ulm, Germany

Der tägliche, selbstverständliche Umgang mit PC oder Mobiltelefon erfolgt häufig ohne tieferen Einblick in Komplexität der Systeme und Funktionsweise der Systemkomponenten, welche überwiegend auf Energiebereitstellung und Energiewandlungsprozessen und somit auf spezifische Eigenschaften der, in den Bauteilen verwendeten Materialien beruhen. Anhand verschiedener Beispiele aus aktueller Forschung und Entwicklung soll gezeigt werden, wie grundlegendes mineralogisches Wissen und Verständnis in der Entwicklung und Optimierung von Systemkomponenten eine wichtige Rolle spielen können.

Die physikalischen Prozesse der Energiewandlung werden bestimmt durch die Struktur-Eigenschaft-Korrelation der aktiven Materialien. So ist z. B. in der Photovoltaik die Wandlungseffizienz an Bandabstand, Absorptionskoeffizienten, p-/n-Dotierung und Leitfähigkeit des Halbleitermaterials gebunden. Als wirtschaftlichere Alternative zu den geläufigen Si-Solarzellen wurden und werden Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen im Materialsystem Cu-(In,Ga)-(S,Se) entwickelt [1], bzw. befinden sich bereits auf dem Markt (Fa. Siemens, Fa. Würth-Solar). Eine der möglichen Struktur-Eigenschaft-Korrelationen, welche Stöchiometrie, polykristallines Gefüge und elektrische Eigenschaft in CIGS-Dünnschicht-Solarzellen miteinander verknüpft, wurde mit Hilfe der Texturmessung der klassischen Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht [2, 3]. Beispielhaft zeigt sich die Bedeutung der mineralogischen Analysenmethodik in technischen Materialentwicklungen.

Ein weiterer Impuls bezieht sich auf das große Reservoir von anorganischen Verbindungen der speziellen Mineralogie. Eine systematische Suche nach neuen Photovoltaik-Materialien unter den sulfidischen Erzmineralen zeigte, daß die Gruppe der Sulfosalz-Mineralen eine wichtige Rolle in zukünftigen Dünnschicht-Solarzellen-Systemen spielen kann [4, 5]. Bei der Entwicklung geeigneter Dünnschicht-Depositionsverfahren der Sulfosalze liefern die Entstehungsbedingungen der vulkanisch-exhalativen Lagerstätten dieser Minerale wertvolle Hinweise auf geeignete Parameterfenster.

Auch auf dem Gebiet der SOFC-Brennstoffzellen spielen Verbindungen der Perowskit-Familie eine bedeutende Rolle. Wichtig für die Funktion der Elektroden bei Temperaturen zwischen 700° und 900°C sind die thermodynamischen Stabilitätsbereiche, welche zum großen Teil von Mineralogen untersucht wurden [6]. Sauerstoffionen-leitende Eigenschaften bestimmen die Effizienz der Energiewandlung. Ein geeignetes Modell zur Simulation von Ionenleitung in kristallinen und amorphen Festkörpern wird in der Mineralogie entwickelt [7].

Ein bedeutendes Gebiet der aktuellen Materialforschung ist die elektrochemische Energiespeicherung. Als Beispiel sei hier die Sekundär-Batterie (Akku) erwähnt. Das Funktionsprinzip besteht in einer reversiblen Ionen-Ein- und -Auslagerung an den Elektroden der Batterie (Rocking-Chair-Prinzip) unter externem Elektronenfluß, entsprechend den beteiligten Redox-Reaktionen. Auch in diesen Anwendungen finden sich überwiegend mineralische Verbindungen wieder:

	Li-Ionenbatterien	Ni-Metallhydrid
Kathodenmaterialien	Spinelle Li-Mn-Oxide (Birnessit...) Triphylin	Theophrastit Takovit
Anodenmaterialien	Graphit	AB ₅ -Legierungen

Die zu optimierenden Materialeigenschaften der Elektrodenmaterialien beziehen sich auf Kapazität, Leitfähigkeit und Stabilität der Elektroden. Optimale elektrochemische Eigenschaften sind oftmals gekoppelt an das Vorliegen stark gestörter Kristallstrukturen. Auch hier spielen klassische strukturelle Charakterisierungsmethoden der Mineralogie eine wichtige Rolle. Als Beispiele seien hier die quantitative Erfassung von Schichtstapelfehlern des Theophrastits [8] sowie die qualitative Erfassung teilweise Li-interkalierter Graphit-Strukturen [9] mittels der DIFFaX-Simulation erwähnt.

Es zeigt sich, daß ein weiter Bereich der aktuellen industriellen Materialforschung und -entwicklung auf mineralogischen Materialsystemen und Analysemethoden beruhen. Unter der Voraussetzung der Einarbeitung in relevante physikalisch-technische Aspekte der Anwendungen, kann der Mineraloge eine wichtige Position auf diesen Gebieten besetzen.

Literatur

- [1] DITTRICH, H. ET AL. (1988): Thin Film Solar Cells Based on Cu(Ga,In)Se₂ Chalcopyrite Semiconductors. - Proc. Euroforum Renew. Energies, Saarbrücken, Vol. 3, (Stepens & Assoc., Bedford, 1988), 202.
- [2] DITTRICH, H. ET AL. (1991): Epitaxial Effects and Diffusion in Polycrystalline Chalcopyrite Thin Films. - Proc. 10th EC Photov. Solar Energy Conf., Lisboa, (Kluwer, Dordrecht, 1991), 917.
- [3] DITTRICH, H. ET AL. (1991): Analysis of Growth Structures of Polykristalline Chalcogenide Thin Films by X-ray Diffraction. - in "Polycrystalline Semiconductors II: Proc. 2nd Int. Conf. Polycryst. Semicond., POLYSE, Schwäbisch Hall, 1990", Springer Proc. Phys. 54, J.H. Werner and H.P. Strunk (eds.), Springer, Berlin, 432.
- [4] DITTRICH, H. ET AL. (1994): New Photovoltaic Materials from Systematic Mineralogy. - Proc. 12th European PV Solar Energy Conf., Amsterdam 1994, H.S. Stephens & Ass., 587.
- [5] DITTRICH, H. ET AL. (1996): Photovoltaic Effects in Natural Sulfosalt Minerals. Proc. 10th Int. Conf. on Ternary and Multinary Comp., Stuttgart, in Cryst. Res. Technol. Berlin 31 Spec. Issue 1, 833.
- [6] MAJEWSKI, P., EPPLE, L., ROZUMEK, M., SCHLUCKWERDER, H. & ALDINGER, F. (2000): J. Mater. Res., 15(5), P1161.
- [7] ADAMS, ST. ET AL. (2002): Pathway models for fast ion conductors by combination of bond valence and reverse Monte Carlo methods. - Solid State Ionics, 154-155, 151-159.
- [8] TESSIER, C. ET AL. (1999): The Structure of Ni(OH)₂: From the Ideal Material to the Electrochemically Active One. - Jour. Electrochem. Soc., 146 (6), 2059-2067.
- [9] DITTRICH, H. ET AL. (2000): Stacking Fault Analysis in Layered Materials. - Proceedings E-MRS Strasbourg, Spring Meeting 2000, J. Inorg. Mat. 3, 1137-1142.

**ORIGIN OF THE DOLOMITE MINERALIZATION FROM A PEGMATITE DIKE
AT HORNI BORY, MOLDANUBICUM, CZECH REPUBLIC**

Z. Dolniček¹, K. Maly² & J. Dvořák³

¹Department of Geology
Palacký University, tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc, Czech Republic

²Muzeum Vysočiny
Masarykovo nám, 55, 586 01 Jihlava, Czech Republic

³Krásnéves 20, 594 44, Czech Republic

In the quarry near Horní Bory (50 km NW from Brno) samples of a typically hydrothermal assemblage occur as youngest fill of a pegmatite dike. Granulite and migmatitized paragneiss in this area belong to the Stráček Moldanubicum and are crosscut by numerous dikes of primitive pegmatites (Q, Kfs, Plg, Bt, Ms, ± Crd, Sch, Ap) [1].

The hydrothermal mineralization overgrows crystals of smoky quartz, muscovite and biotite in the pegmatite vugs. It is formed especially by coarse grained Fe-dolomite, less common are prismatic crystals of quartz and pyrite cubes, only accessory is siderite. The crystallization succession is as follows: quartz-dolomite-siderite-pyrite. The mineralization was studied using fluid inclusion and stable isotope techniques with the aim to better understand its genesis.

Fluid inclusions

Primary, primary-secondary and secondary fluid inclusions (FI) within dolomite have been studied by means of optical microthermometry. Secondary FI have low homogenization temperatures up to 52°C and low salinity from 0 to 3 wt. % NaCl equiv.

Two types of primary and primary-secondary FI can be distinguished. The first one are two-phase L+V inclusions containing aqueous solution, which have homogenization temperatures in the range 136–167°C. The low eutectic temperatures (-70 to -52°C) and brown coloration of the frozen FI indicate that Ca and Na chlorides are present. As the last solid phases in these FI melts either ice (melting temperature, T_m, between -7.4 and -14.0°C corresponding to bulk salinity 11–17.8 wt.% NaCl equiv.) or hydrohalite (T_m in the range -17 to +1.6°C indicating salinity 24–26.3 wt.% NaCl equiv.). The distribution of the measured data in the Th-salinity plot shows the presence of two separated pulses of fluid with the same temperatures but different salinities. Within both groups simple cooling of the fluid as the most probably depositional mechanism during crystallization of dolomite could be recognized.

The second type of fluid inclusions coexists with aqueous FI and this type is filled with vapour only. During cooling sometimes a small solid white phase nucleates on the wall of these FI; during the next deeper cooling a liquid phase condenses. The liquid did not freeze even at -196°C. Homogenization of the liquid phase to vapour was observed at temperatures -97.5 to -99.1°C. The solid phase (CO₂?, H₂S?) sublimated in a wide temperature interval from -94 to -60°C. Most probably, the vapour inclusions contain CH₄-N₂ fluids with predominant methane and a small admixture of the above mentioned gases.

The presence of cogenetic FI with different compositions allows direct determination of the real temperature and pressure on the basis of thermometric data only. Using the method of intersecting isochores, a pressure as high as 100–115 bar was found. Thus, the so called "pressure correction" to the Th values of aqueous FI reach in this case only about 5°C.

Stable isotopes

A pyrite sample showed the $\delta^{34}\text{S}$ value of +5.4 ‰ CDT. This value probably corresponds to average reduced sulphur derived from host metasedimentary and igneous rocks.

Fe-dolomite has $\delta^{13}\text{C} = -6.2$ ‰ PDB and $\delta^{18}\text{O} = +13.4$ ‰ SMOW. The calculated $\delta^{13}\text{C}$ value for the parent fluid (using trapping temperatures derived from FI) varies between -7.4 and -8.8 ‰ PDB, indicating the presence of the "deep" carbon or carbon of the homogenized Earth's crust. Calculated $\delta^{18}\text{O}$ of the parent solution is between -1.2 and +1.2 ‰ SMOW, which are typical values for marine water.

Conclusions

The dolomite mineralization from Horní Bory originated in a dynamic hydrothermal system with contribution of three types of fluids. The parent solutions were saline brines rich in Ca and Na chlorides. Fluid inclusion microthermometry indicates formation temperature between 141 and 173°C and very low pressure ranging from 100 to 115 bar. Near-zero oxygen isotopic composition of the parent fluid precludes a magmatic or metamorphic origin of the fluid but is easily comparable with sedimentary brines. Sulphur and carbon either may be leached from host rocks or were provided by the fluids. Based on our data, the genetic link to the fading pegmatite process seems to be not realistic. However, mineral composition, chemical composition of the minerals, isotopic composition of C, S, O, temperature, pressure, and fluid composition and salinities of the studied mineralization are very similar to the parameters of post-Variscan dolomites from epithermal polymetallic veins occurring within Moravicum (Svratka Dome) and Culm of the Nížký Jeseník Mts. [2, 3]. All these occurrences, partly hosted also by crystalline complexes, support an idea of large-scale migration of post-Variscan sedimentary brines through the Bohemian massif [4].

References

- [1] ŠPINAR, P. (1995): The relationship between pegmatites and Alpine-type veins in the quarry near Horní Bory. - *Vlastivědný sborník Vysočiny, odd. věd přírodních*, 12, 3-18. (in Czech).
- [2] DOLNÍČEK, Z. & MALÝ, K. (in print): Mineralogy and genesis of the epithermal veins from the quarry in Dolní Loučky near Tišnov. - *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.*, 88. (in Czech).
- [3] SLOBODNÍK, M. & DOLNÍČEK, Z. (2001): Fundamental features of fluids of hydrothermal mineralization near Hrabůvka, Nížký Jeseník Upland. - *Geol. Výzk. Mor. Slez. v r. 2000*, 8, 52-54. (in Czech).
- [4] SLOBODNIK, M., MUCHEZ, PH. & DOLNÍČEK, Z., ŽÁK, L. (1999): Regional occurrence of saline, mineralising fluids at the eastern border of the Bohemian Massif. - In: Stanley C. J. et al. (eds.): *Mineral deposits: Processes to Processing*, 901-904. A. A. Balkema. Rotterdam.

**THE PALEOGENE RECORD OF THE RHENODANUBIAN FLYSCH:
TECTONIC AND CLIMATIC IMPLICATIONS**

H. Egger

Geologische Bundesanstalt
Rasumofskygasse 23, A-1031 Wien, Austria

The Paleocene to lowermost Eocene formations of the Rhenodanubian Flysch were deposited in an abyssal environment, at the continental rise to the south of the European Plate. The pattern of paleocurrents indicates a number of small distributary systems for the turbiditic material, which entered the basin from the north and was deflected to the east and to the west. Heavy mineral assemblages in the turbidites suggest the erosion of medium-grade metasediments in the Danian and the progressive erosion of underlying metamorphic magmatic rocks in the Thanetian and Ypresian.

The most obvious sedimentary event is the breakdown in turbidite sedimentation during the late Danian to the early Thanetian. Remarkably, this death of turbidites is associated with high values of chlorite in the clay mineral assemblages of interturbidite shales, indicating increased mechanical erosion of the adjoining land areas. Tectonic uplift of these areas and associated block faulting and tilting is assumed to be responsible for this increase in erosion as well as for the synchronous cutting off of the basin from the source area of the turbidites. This tectonic activity is related to the onset of the collision of the European and the Adriatic Plates. A second major event documented in the Paleogene record is the change from a predominantly siliciclastic system to a carbonaceous system in the upper Thanetian. Associated with the global negative carbon isotope excursion (CIE) in the upper part of calcareous nannoplankton zone NP9 is a strong three-fold increase in the rate of hemipelagic sedimentation. This indicates enhanced continental run-off, which probably was the result of the establishment of a monsoonal climate. This is supported by the composition of clay mineral assemblages, which display a slight increase in kaolinite. The top of the enhanced kaolinite input is poorly constrained because of a very high input of smectite due to volcanic activity in sub-zone NP10a. This igneous activity is assigned to the opening of the Northern Atlantic Ocean and has no geodynamic relevance for the Rhenodanubian Basin.

**ARE YOU HUNTING PRE-VARISCAN ROCKS SOMEWHERE BETWEEN
SWITZERLAND AND BAVARIA ?
TRY AUSTRIA 'S TAUERN WINDOW !**

R. Eichhorn¹, U. Teipel² & G. Loth²

¹Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen
Rosenkavalierplatz 2, D-81925 Munich, Germany

²Bayerisches Geologisches Landesamt
Heßstrasse 128, D-80797 Munich, Germany

Until the 90's, the pre-Variscan evolution of the Tauern Window and its geotectonic setting have been a mystery due to missing or unreliable geochronological data. Concepts and models had to rely on petrological, geochemical and field data, only. Geotectonic and palaeogeographic conclusions were reduced to mere guesswork.

In recent years, the data situation improved significantly. Intense geochronological work led to the identification of Neoproterozoic to Ordovician relics of oceanic crust and subduction-related rocks in basement areas of all four Alpine domains (i.e. the Southalpine, Austroalpine, Penninic and External domains). A tentative reconstruction of the palaeogeographic situation before the Variscan orogeny puts these relics in a position at the northern Gondwana active margin [1].

High-quality zircon age data revealed a complex evolution at least in one of the four domains, the 'Habach terrane' [2] of the Penninic Tauern Window. SHRIMP data indicate geological events at 2.64–2.06 Ga, at ~830, 551–507, 496–482 and 422–414 Ma [3, 4]: The provenance region of the Archaean (2.64–2.06 Ga) zircons is assumed to be a terrane of Gondwana affinity, most probably the West African craton. The Habach terrane was formerly interpreted as a bottom-to-top sequence with the oldest at the bottom (Stubach Group), overlain by the Habach Group, consisting of the Basisschieferfolge, the Eruptivgesteinsfolge und the youngest unit, the Habach-phyllitsequenz. Nowadays, the "bottom-to-top" sequence is radically re-interpreted as a lateral and +/- coeval emplacement of all the units in an active continental margin with ensialic back arc development:

Radiometric and isotopic data revealed a subduction-induced magmatism in the Cambrian, between 551 and 507 Ma. Back-arc diorites and arc basalts were intruded by ultramafic sills and subsequently by small patches of mantle-dominated granitoids. Fore-arc (shales; Habach-phyllitsequenz) and back-arc (greywackes, cherts; Basisschieferfolge) basin sediments as well as arc (Eruptivgesteinsfolge) and back-arc (Stubach Group) magmatites were not only nappe-stacked by the Caledonian compressional regime closing the presumably narrow oceanic back-arc basin and squeezing mafic to ultramafic cumulates out of high-level magma chambers (496–482 Ma). It also induced uplift and erosion of deeply rooted crystalline complexes and triggered development of a successor basin filled with predominantly clastic greywacke-arkosic sediments (also Basisschieferfolge).

The Habach terrane is seen as the 'missing link' between similar units of the more westerly positioned External domain (e.g. Aar, Aiguilles Rouges) and the Austroalpine domain to the east (Oetztal, Silvretta).

New U-Pb SHRIMP data from zircons of metamagmatites from the Bayerischer Wald (Germany) reveals a complex evolution of this section of the Moldanubian Zone exposed in the western Bohemian Massif [5]. In fact, geochronological data and geotectonic implications from the Bayerischer Wald are quite similar to the evolution of the Habach terrane (Tauern Window): Inherited zircon cores indicate a Palaeoproterozoic-Archaean (2.70, 2.02 Ga) source region, presumably of Gondwana affinity (West African craton), and document Cadomian magmatism (640 to 560 Ma). Magmatism at 555–549 Ma in the south-western part of the Bayerischer Wald probably took place at an active continental margin with ensialic back-arc development. Magmatism and anatexis at 480–486 Ma and 491–457 Ma, respectively, are documented in the north-eastern parts of the Bayerischer Wald and point to an active continental margin setting, possibly with some lateral variation (accretion/collision) in the Lower Ordovician. A tentative palaeogeographic reconstruction puts the "Bayerischer Wald" in a close relationship with the Habach terrane (Tauern Window), as the "eastern" prolongation of terranes of the northern Gondwana margin.

References

- [1] VON RAUMER, J. F. (1998): The Paleozoic evolution in the Alps: from Gondwana to Pangea. - *Geologische Rundschau*, 87, 407-435.
- [2] FRISCH, W. & NEUBAUER, F. (1989): Pre-Alpine terranes and tectonic zoning in the Eastern Alps. - *Geological Society of America Special Paper*, 230, 91-100.
- [3] EICHHORN, R., HÖLL, R., LOTH, G. & KENNEDY, A. (1999): Implications of U-Pb SHRIMP zircon data on the age of the Felbertal tungsten deposit (Tauern Window, Austria). - *International Journal of Earth Sciences*, 88, 496-512.
- [4] EICHHORN, R., LOTH, G. & KENNEDY, A. (2001): Unravelling the pre-Variscan evolution of the Habach terrane (Tauern Window, Austria) by U-Pb SHRIMP zircon data. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142, 147-162.
- [5] TEIPEL, U., EICHHORN, R., ROHRMÜLLER, J., LOTH, G., HÖLL, R. & KENNEDY, A. (2003): U-Pb SHRIMP and Nd isotopic data from the western Bohemian Massif (Bayerischer Wald, Germany): Implications for Upper Vendian and Lower Ordovician magmatism. - *International Journal of Earth Sciences*, submitted.

ZUR LITHOLOGIE UND GEOLOGISCHEN POSITION VON PREBICHLFORMATION UND GRAUWACKENZONE ZWISCHEN DACHSTEINGRUPPE UND RADSTÄDTER TAUERN

Ch. Exner

Institut für Geologische Wissenschaften
Universität Wien, Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austria

Vorgestellt wird eine neue geologische Manuskriptkarte 1:25.000 und eine Tafel von handgezeichneten N-S Parallelprofilen im Gebiet des Kartenblattes "Radstadt" (ÖK. 126). Die geologische Feldaufnahme hat der Verfasser in den Sommermonaten 2000 bis 2002 vorgenommen. Sie soll zugleich anschließen an das geologische Kartenblatt "Schladming" (ÖK. 127) und an die prächtige neue geologische Sonderkarte der Dachsteinregion von G. W. MANDL [1]. Die klastischen Schichten unter dem Salinar des Haselgebirges wurden bereits von F. NEUBAUER [2] für den Sockel der Nördlichen Kalkalpen nicht nur in der namensgebenden Steiermark, sondern auch für die westlichen Bundesländer dem Begriff Prebichlformation zugeordnet. Die alpidische Epimetamorphose: Neukristallisation von Chloritoid, Albit, Hellglimmer und Chlorit mit niedrigthermaler Anchimetamorphose im höheren Teil (hier: Plattenserie) wurde bereits vor Jahrzehnten besonders von Salzburger und Innsbrucker Kollegen im Raume der westlich anschließenden Kartenblätter ÖK. 124 und 125 erforscht [3]. Sie haben geklärt, dass die Rotliegendensedimente des Perms im Zuge der alpidischen Metamorphose die rote primäre Sedimentfarbe verlieren und zu grünen und grauen Gesteinen umgewandelt sind, was sich nun auch im vorliegenden Gebiet auf Blatt "Radstadt" gut nachweisen lässt. Schließlich hat H. MOSTLER [4] die stratigraphische Interpretation der Prebichlformation von wahrscheinlichem Oberkarbon bis zum oberpermischen Haselgebirge für den Raum des einstigen Mitterberger Kupferbergbaues gegeben. Dessen Prinzip gilt im wesentlichen auch für die Kartierungsergebnisse des Verfassers: Grobklastische Wildbachsedimente und Ablagerung vulkanischer Tuffe im unteren (Wexlerserie) Bereich, dann eine interpermische Breccienbildung im mittleren (Filzmoosserie) und abschließend eine sehr mächtige Sandsteinentwicklung mit reichlicher Beimengung fein aufbereitenden vulkanoklastischen Materials eines fernen Lieferungsgebietes im oberen (Plattenserie) Bereich der Prebichlformation. Erst darüber folgt das oberpermische Salinar.

Die Prebichlformation ist im Gebiet des Kartenblattes "Radstadt" trotz der dichten Vegetationsbedeckung vorzüglich durch ein enges Netz von Forstwegen und künstlichen Einbauten (Ski-gebiet und Sommertouristik) aufgeschlossen. Die Liegendgrenze der Filzmoosserie folgt der morphotektonischen alten Talfurche in E-W Richtung: Terrassenlandschaft über den Mandlingtälern (Mühlebner und Hachau) – Flache Wasserscheide des Übermooses bei Filzmoos – Längstal des Fritzbaches (bis N Eben im Pongau). Mit geringen Abweichungen streichen die Gesteine der Prebichlformation E-W und fallen mittelsteil nach N und erreichen im NW-Sektor der Plattenserie söhlig Lagerung.

Wenn auch einige lokale tektonische Komplikationen gefunden wurden (tektonische Schuppenbildung mit vertikalen Schicht-Wiederholungen und lokale Bildung von Querfalten), scheint doch weithin eine stratigraphische, schwach diskordante Auflagerung der Prebichlformation über der komplizierter zusammengesetzten altpaläozoischen Grauwackenzone zu bestehen.

Nach derzeitiger Vermutung des Verfassers dürfte die Wexlerserie mit ihren anscheinend monometamorphen vulkanischen Tuffen weiter nach S ins Ennstal reichen, als im ersten Kartierungsbericht [5] angenommen wurde. Das diesbezüglich interessanteste Gestein ist der recht feste, Roßbrand-Bänderquarzit, der eventuell einen vulkanischen Metatuffit darstellt. Er baut die harte und N-fallende Felsplatte über dem weichen altpaläozoischen Schwarzphyllit der tief und steil eingeschnittenen Mandlingschlucht auf.

Die geologische Kartierung des Verfassers der letzten Jahre wurde in Zusammenarbeit des Wiener geologischen Universitätsinstitutes mit der Geologischen Bundesanstalt ermöglicht. Sie erbrachte in einer anderen, bereits computergestützten farbigen Manuskriptkarte der geologischen Umgebung von Wagrain [6] die Bestätigung der von HEISSEL, W. [7] gefundenen, innerhalb der altpaläozoischen Grauwackenzone isoliert vorkommenden Ginauscholle als Rest der einst transgressiv auflagernden Prebichlformation. Die Gesteine sind dieselben. Es handelt sich um einen tektonisch eingezwickten Sedimentkeil.

Literatur

- [1] MANDL, G. W. (1998): Geologische Karte der Dachsteinregion mit Profiltafel. Maßstab 1:50.000. - Verlag Geologische Bundesanstalt und Umweltbundesamt Wien.
- [2] NEUBAUER, F. (1993): In: von Raumer, J. F. und Neubauer, F. (Eds.): Pre-Mesozoic Geology in the Alps, 677 Seiten, Springer-Verlag, Berlin.
- [3] SCHRAMM, J. M. (1980): Bemerkungen zum Metamorphosegeschehen in klastischen Sedimentgesteinen im Salzburger Abschnitt der Grauwackenzone und der Nördlichen Kalkalpen. - Mitt. österr. geol. Ges., 71/72, 379-384.
- [4] MOSTLER, H. (1972): Zur Gliederung der Permoskyth-Schichtfolge im Raume zwischen Wörgl und Hochfilzen (Tirol). - Verh. Geol. B.-A., Jg. 1972, 155-162.
- [5] EXNER, CH. (2001): Bericht 2000 über geologische Aufnahmen in Prebichlformation und Grauwackenzone auf den Blättern 125 Bischofshofen und 126 Radstadt. - Jb. Geol. B.-A., 143, Heft 3 (im Druck).
- [6] EXNER, CH. (2002): Geologische Karte der Umgebung von Wagrain im Maßstabe 1:25.000. - Archiv der Geologischen Bundesanstalt in Wien.
- [7] HEISSEL, W. (1949): Bericht (1948) über Aufnahmen auf Blatt St. Johann im Pongau (5050). - Verh. Geol. B.-A., Jg. 1949, 59-61.

METAMORPHISM OF KOLET UM KHARIT METAVOLCANICS, SOUTH EASTERN DESERT, EGYPT: A CASE OF TRANSITIONAL GREENSCHIST-AMPHIBOLITE FACIES

E. S. Farahat

Department of Geology
 Minia University, El-Minia 61111, Egypt

The late Precambrian metavolcanics of Kolet Um Kharit (KUKh) at southern Eastern Desert of Egypt comprise mainly massive mafic lavas of tholeiitic nature. These rocks are thought to be of ensialic back-arc basin or rifted margin tectonic environments. The petrographical and mineral-chemical investigation of the mineral assemblages of KUKh metavolcanics (hornblende + actinolite + albite + epidote ± chlorite ± biotite ± titanite + ilmenite + magnetite ± calcite ± quartz ± K-feldspare) indicates monometamorphic conditions under transitional greenschist-amphibolite facies conditions. Amphiboles vary in composition from actinolite to magnesio-hornblende. Feldspars are represented by albite (An_{0.9}) and rarely oligoclase. Amphibole, amphibole-plagioclase geothermobarometry (Table 1) and thermometry-oxygen-barometry of ilmenite-magnetite intergrowths (Fig. 1) reveal metamorphic conditions of about 480–510°C, 5–7 kbar and log *f*O₂ of -18 to -21.

Table 1

Estimated P-T conditions.

	Temperature (°C)	Pressure (kbar)
[1]	~ 490-510	
[2]	~ 480-510	~ 6-7
[3]		5.03-6.84
[4]		5.3-7.31
[5]	--	5.4-7.18

Textural and chemical relationships in coexisting actinolite and hornblende, which is characteristic feature of transitional greenschist-amphibolite facies metamorphic rocks, have been examined in detail. Actinolite and hornblende coexist in a well-developed epitaxial intergrowth. The two amphiboles form porphyroblasts that are patchwork of the two phases. A different texture shows porphyroblasts with actinolite cores totally rimmed by hornblende. Coexisting actinolite and hornblende are characterized by sharp optical and chemical boundaries. Sharpness of the interfaces between the two phases, together with the P-T estimates (Fig. 2), is consistent with the presence of a miscibility gap (solvus) between actinolite and hornblende.

The compositional variations of Fe-Ti oxides with metamorphism are also discussed. Fe-Ti oxides are represented by ilmenite and magnetite. The good preservation of ilmenite reflects a very low CO₂ activity. Ilmenite from the investigated metavolcanics has anomalously high Mn-content (1.7–2.26 wt.% MnO) and depleted in Mg. It is free from hematite exsolution bodies (Hm is < 8 mol%) suggesting relatively reducing condition during metamorphism. The Mn-distribution coefficient for coexisting magnetite-ilmenite pairs ($KD = Mn^{mt}/Mn^{ilm} < 0.1$) proves that the calculated T-*f*O₂ solutions represent the last episode of re-equilibration of the oxides.

The metamorphic re-equilibration temperature (540–580°C) obtained for the coexisting Fe-Ti oxides (Fig. 1) are relatively higher than those derived from the silicate assemblages (480–510°C). This might be attributed to the fact that the investigated Fe-Ti oxides contain significant amounts of Mg, Mn, Cr, and Al. Therefore, the estimated temperatures obtained from the silicate assemblages are considered to be more reliable.

FARAHAT [8] described transitional greenschist-amphibolite facies mineral assemblages from other metavolcanic occurrences in the Egyptian Shield. Accordingly, major parts of metavolcanics in the Egyptian Shield might have undergone a similar P-T evolution.

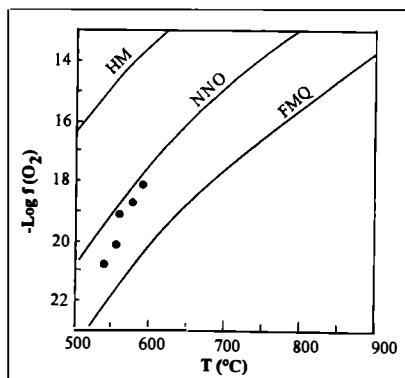


Fig. 1

Log f_{O_2} vs. T (°C) calculated using coexisting Fe-Ti oxide pairs. The curved lines give various buffers (HM = hematite-magnetite, NNO = nickel-nickel oxide; FMQ = fayalite-magnetite-quartz).

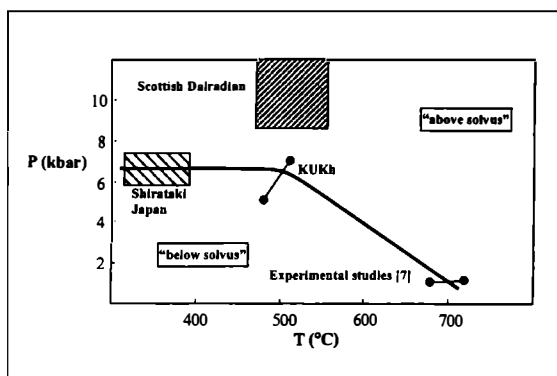


Fig. 2

Schematic P-T slope (heavy line) for the crest of solvus in Ca-amphiboles [6], combining P-T data of KUKh metavolcanics with those of other natural metabasites sequences and the experimental data [7].

References

- [1] SPEAR, F. S. (1980): NaSi \leftrightarrow CaAl exchange equilibria between plagioclase and amphibole, an empirical model. - Contributions to Mineralogy and Petrology, 72, 33-41.
- [2] PLYUSNINA, L. P. (1982): Geothermometry and geobarometry of plagioclase-hornblende bearing assemblages. - Contributions to Mineralogy and Petrology, 80, 140-146.
- [3] HAMMARSTROM, J. M. & ZEN, E. (1986): Aluminium in hornblende: an empirical igneous geobarometer. - American Mineralogist, 71, 1297-1313.
- [4] HOLLISTER, L. S., GRISSMO, G. C., PETERS, E. K., STOWELL, H. H. & SISSON, V. B. (1987): Confirmation of the empirical correlation of Al in hornblende with pressure of solidification of calc-alkaline plutons. - American Mineralogist, 72, 231-239.
- [5] SCHMIDT, M. W. (1992): Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: an experimental calibration of the Al-in hornblende barometer. - Contributions to Mineralogy and Petrology, 110, 304-310.
- [6] BEGIN, N. J. & CARMICHAEL, D. M. (1992): Textural and compositional relationships of Ca-amphiboles in metabasites of the Cap Smith Belt, Northern Quebec: Implication for a miscibility gap at medium pressure. - Journal of Petrology, 33, 1317-1343.
- [7] OBA, T. & YAGI, K. (1987): Phase relations on the actinolite-pargasite join. - Journal of Petrology, 28, 23-36.
- [8] FARAHAT, E. S. (2001): Comparative petrological studies of some pillowed lavas in the Eastern Desert, Egypt. - Ph.D. Thesis, Minia University, Minia, Egypt, 241p.

**DIE SULFIDMINERALISATIONEN VON ARZBERG (STEIERMARKE):
ERGEBNISSE PETROGRAPHISCHER, MINERALCHEMISCHER
UND GEOCHEMISCHER UNTERSUCHUNGEN**

M. M. Feichter^{1, 2} & A. Mogessie¹

¹Institut für Mineralogie und Petrologie
Universität Graz, Universitätsplatz 2, A-8010 Graz, Austria
²Rotekreuzstrasse 7, D-30627 Hannover, Germany

Das Revier Arzberg-Haufenreith liegt im oberostalpinen Deckenkomplex des Grazer Paläozoikums. Von etwa 1200 bis 1927 wurde sporadisch untertägiger Bergbau auf Ag-hältige Bleierze betrieben. Die Metallanomalien (Pb, Zn, Ba und Ag) beschränken sich auf niedrig- bis mittelgradig metamorphe, vorrangig mergelige Paraserien obersilurisch bis mitteldevonischen Alters ("Arzbergformation") der Schöckeldecke. Zwei sulfidische Mineralisationstypen werden unterschieden: (1) Geringmächtige, feinkörnige, stratiforme Vererzungen (Bleiglanz+Magnetkies+Pyrit), die lateral in Barytmineralisationen übergehen. Das konkordante Auftreten der Mineralisationen innerhalb der Wirtsgesteine spricht für eine synsedimentäre Metallanlieferung und -fällung in beckenförmigen Erzfallen [1]. Die stratiforme Mineralisation zeigt charakteristische Merkmale für "Stockwerk"-, bzw. "feeder"-Systeme aus SEDEX-, bzw. VMS-Lagerstätten. (2) Ein grobkörniger, epigenetischer Mineralisationstyp (Bleiglanz+Kupferkies+Pyrit), der an diskordante Quarz-Karbonat-Dehnungsgänge in tuffitischen Chlorit-Biotitschiefern gebunden ist.

Stratiforme magnetkiesreiche Vererzungen – in Paragenese mit Pyrit, bzw. Bleiglanz – sind lediglich im Süden des Stollensystems aufgeschlossen. Im Norden treten dagegen fast ausschließlich reine Bleiglanzmineralisationen auf. Zinkblende und Kupferkies sind als Nebengemengteile bevorzugt in den magnetkiesreichen Paragenesen vertreten. Als Akzessorien kommen Ag-führende Phasen (Freibergit, Pyrargyrit, Ag-Au-Hg Legierungen), Cobaltit [CoAsS], Ullmannit [NiSbS] und Breithauptit [NiSb] ausnahmslos in enger Assoziation mit Bleiglanz vor. Der beprobte Lagerstättenbereich liegt im mittelsteil nach Norden einfallenden Nordschenkel einer großräumigen E-W streichenden Antiklinale. Daher kann der kontinuierliche Übergang von S nach N mit einer räumlichen Zonierung einer stratigraphisch liegenden, proximalen Magnetkiesfällung zu einer hangenden, distalen Bleiglanz-Mineralisation interpretiert werden. Intensive Deformation wie Isoklinalverfaltung und multiple Abschiebungen unterschiedlichster Größenordnungen erschweren die Rekonstruktion des ursprünglichen Ablagerungsraumes und der Mineralsukzession.

Die stratiformen Sulfidvererzungen lassen sich mineralogisch und geochemisch in vier Paragenesetypen unterteilen, vom Typ I im Norden bis zum Typ IV im Süden des Untersuchungsgebietes. Diese Typen unterscheiden sich zusätzlich in Paragenese und Mineralchemie der Gangartminerale. Die magnetkiesdominierten Vererzungen sind an chloritreiche Paragenesen gebunden, während die bleiglanzreichen Typen in karbonatischen Nebengesteinen liegen, in denen als Besonderheit Stilpnomelan auftritt.

Kupferkies führt reproduzierbar hohe Ag-Gehalte (bis 7000 ppm in Paragenese III), während die Ag-Konzentrationen im Bleiglanz meist unterhalb der Nachweisgrenze der Mikrosonde liegen (< 500 ppm). Bis zu 700 ppm Co und Ni wurden in Magnetkies gemessen. Pyrit ist Co-dominiert (bis zu 8700 ppm Co, max. 2000 ppm Ni). Der Fe-Gehalt von Zinkblende schwankt in der Sulfidvererzung von 5 bis etwa 8 Gew.%. Die Zinkblenden der Barytmineralisation sind mit Fe-Gehalten < 1 Gew.% deutlich Fe-ärmer.

Die Fahlerze sind als Freibergite zu klassifizieren (Ag-Gehalte > 20 Gew.%, As < 1 Gew.%). Der durchschnittliche Ag-Gehalt liegt in der Typ I Mineralisation bei 27 Gew.% und steigt in den Typen II und III deutlich über 30 Gew.% an. In Berührungsparagenese mit diesen Ag-reichen Fahlerzvarietäten stehen wenige μm große Erzphasen mit Ag > 43 Gew.%, die sich optisch und chemisch von Freibergit und Pyrrargyrit abheben und wahrscheinlich eine eigenständige, homogene, fahlerzähnliche Mineralphase repräsentieren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erstmals Ag-Au-Hg Legierungen aus Arzberg dokumentiert. Sie sind bevorzugt an Rissfüllungen ausgeheilter Pyrite der Vererzungstypen I und II gebunden und mit Ag-Gehalten zwischen 66 und 84 Mol% sowie Au-Gehalten zwischen 17 und 32 Mol% als goldführendes Silber anzusprechen. Der Hg-Gehalt liegt zwischen 0 und 6 Mol%.

Die Chemismen von Karbonat und Chlorit unterliegen, bezogen auf ihre räumliche Entfernung zum Vererzungshorizont, starken Schwankungen. So beobachtet man eine Verschiebung von sehr Fe-reichen Varietäten (Siderit, Ankerit und Daphnit) im unmittelbaren Vererzungsbereich über Mg-reichere Ankerite im Alterationsbereich bis hin zu Calcit und Rhipidolith im hydrothermal unbeeinflussten Nebengestein. Die Begleitminerale der diskordanten Quarz-Karbonat-Gänge sind chemisch nahezu äquivalent ihren unmittelbaren Umgebungsgesteinen (tuffitische Chlorit-schiefer).

Hellglimmer sind ausnahmslos phengitisch ($3.4 < \text{Si}/^{4}\text{Al} < 4.8$) und reich an Ba (bis 7.7 Gew.% BaO). Stilpnomelan ist Fe-reich ($0.83 < X_{\text{Fe}} < 0.93$), liegt in enger Assoziation mit Siderit und Magnetit vor und führt außergewöhnlich hohe BaO-Konzentrationen (1.9–2.7 Gew.%). Feldspäte sind in die Alkalifeldspatreihe Orthoklas-Albit einzuordnen; die maximale Celsiankomponente in Kalifeldspat liegt bei knapp 3.8 Mol%, die Anorthitkomponente in Albit ist mit max. 0.3 Mol% sehr gering. Die Turmaline sind als Mischglieder der Schörl-Dravitreihe mit deutlicher Fe-Vormacht einzustufen [2].

Die Sulfidvererzungen in Arzberg sind Pb-dominiert (max. 36 %) sowie arm an Cu (< 0.2 %), Zn (< 1.5 %) und As (< 150 ppm). Au (< 620 ppb) und Ag (< 340 ppm) sind in den Paragenesetypen I bis III angereichert. Die Untergliederung in die Paragenesetypen I bis IV ist typisch für eine lateral und vertikal zonierte sedimentgebundene Sulfidlagerstätte mit $\text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Pb} (+\text{Ag}, \text{Au}) \rightarrow \text{Ba}$.

Pb-Isotopenmessungen ergeben ein ^{207}Pb - ^{206}Pb Modellalter von 460 Mio. Jahren, und deuten somit auf altes kontinentales Krustenblei als Metallquelle hin. Die Schwefelisotope der konkordanten Sulfiderze weisen positive Werte zwischen +3 und +6 ‰ [PDB] auf. Pyrite aus den tuffitischen Nebengesteinen haben sehr leichten Schwefel (-9 ‰). Die S-Isotopie von Baryt (+16.9 ‰) stimmt gut mit unter- bis mitteldevonischem Meerwasser (+18 ‰) überein.

Quarz und Karbonat zeichnen sich durch vergleichbar schwere Sauerstoffisotopenverhältnisse von +18 bis +20 ‰ [SMOW] aus. Homogene Sauerstoff-Isotopendaten von Quarzen der verschiedenen Vererzungstypen, sowie Fraktionierungen zwischen Quarz, Chlorit und Magnetit deuten auf Äquilibrierung mit metamorphen Fluiden bei 400–500°C hin.

Temperaturabschätzungen mittels Chloritthermometrie ergeben 320 bis 360°C, und mittels Siderit-Ankerit-Paaren 350 bis 580°C für die metamorphe Überprägung von Mineralisation und Nebengesteinen. Die Phengitkomponente in Hellglimmern weist auf Minimaldrucke von 3.0–5.5 kbar hin, während das Zinkblendebarometer (Zinkblende in Paragenese mit Pyrit und Magnetkies) unrealistisch hohe Drucke liefert.

Das Projekt P12180-TEC wurde vom Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF) unterstützt.

Literatur

- [1] WEBER, L. (1980): Die Blei-Zinkerzlagerstätten des Grazer Paläozoikums und ihr geologischer Rahmen. - Archiv für Lagerstättenforschung der Geologischen Bundesanstalt, 12, 289 Seiten.
- [2] FEICHTER, M. M., MOGESSIE, A., THALHAMMER O. A. R. & WEBER, L. (1998): Die Pb-Zn Lagerstätte Arzberg/Steiermark. - Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft, 143, 271-272.

**ZUR MINERALOGIE DES MAGNETIT-VORKOMMENS
WOLLANIG BEI VILLACH, KÄRNTEN**

A. Ferenczi & M. A. Götzinger

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

Obwohl die Magnetitvererzung Wollanig WNW Villach seit langer Zeit bekannt und Spuren bergmännischer Tätigkeit zu sehen sind (Pingen, Halden, Einbauten), liegen nur wenige Daten vor. Die geologischen Verhältnisse des Gebietes wurden von PLÖCHINGER (1953, 1980) und ANDERLE (1977) dargestellt.

Die Magnetitvererzung liegt an der SW-Flanke des Wollanig in ca. 800 m SH im (mittelostalpinen) Altkristallin. Dieses wird hier durch Zweiglimmer-Schiefergneise (Disthen, Stauroolith) mit eingelagerten Amphiboliten und Marmoren gebildet. Die geologische Entwicklung ist durch einen sauren Magmatismus kaledonischen Alters (409 ± 32 Ma [3]) und einer mittelgradigen bis hochgradigen variszischen Metamorphose, gefolgt von einer schwachen, alpinen Diaphtorese (84 ± 3 Ma [3]) charakterisiert. Die Gesteine sind von mehreren kleinen Pegmatitkörpern durchschlagen. Diese sind auffällig mineralarm (K-Feldspat, Albit, Quarz, wenig Muskovit, Turmalin, Apatit, stellenweise Granat). Die Magnetit-Mineralisation steht mit Granatamphiboliten in Zusammenhang. Nach [2] sind die Amphibolite (sowie Hornblendeschiefer und Kalksilikatgesteine) an die Grenze zwischen Marmoren und Glimmergesteinen gebunden.

Im Bereich des Magnetitvorkommens treten gemäß eigener Begehung folgende Gesteine auf:

- 1) Amphibolite und Granatamphibolite mit Übergängen zu Granat-Biotit-Schiefen
- 2) Magnetit-Amphibolite (\pm Epidot)
- 3) Magnetit-Klinopyroxen-Epidot-Gesteine
- 4) Magnetit-Epidot-Andradit-Gesteine
- 5) Magnetit-Quarz- (\pm Epidot, Andradit)-Gesteine

Die Gesteine 2 bis 4 dürften das Bergbauinteresse geweckt haben, denn sie enthalten etwa 20 bis 40 Vol.% Magnetit.

1) Amphibolite und Granatamphibolite mit Übergängen zu Granat-Biotit-Schiefen

Diese relativ feinkörnigen Amphibolite (Korngr. um 1 mm) zeigen einerseits Schollen von Meta-Eklogiten und andererseits Übergänge zu Granat-Biotit-Schiefen. In diesen weisen die ca. 3 mm großen Granate sehr deutlichen Zonarbau auf (Angaben in Mol.%):

Kernbereich: Alm 71, Spess 2, Gross 15, Andr 12

Rand: Alm 60, Spess 13, Gross 15, Andr 12

Ilmenite haben ca. 2 Mol.% Pyrophanit-Komponente; Klinopyroxene sind teilweise in Amphibole umgewandelt.

2) Magnetit-Amphibolite (\pm Epidot)

Diese Gesteine sind deutlich kornvergrößert (4 bis 8 mm). Magnetit (reliktisch) enthält Entmischungslamellen von Hämatit-Ilmenit. Titanomagnetite zeigen schwankende Ti-Gehalte (bis

20 Gew.%) und konstanten Mn-Gehalt (2.5 Gew.%). Reine Magnetite sind selten. Ilmenite weisen schwankende Pyrophanit-Komponenten auf (2 bis 15 Mol.%).

Epidote besitzen fallweise Allanit-Kerne. Es gibt Übergänge zum Gestein 3.

3) Magnetit-Klinopyroxen-Epidot-Gesteine

Mit 2 bis 4 mm Korngröße der genannten Minerale zeigt der Klinopyroxen diopsidischer Zusammensetzung allerdings Auflösungserscheinungen zu einem sehr feinkörnigen Mineralgemenge. Teilweise gibt es Amphibol-Neusprossung, aber vor allem Epidot (ohne Allanit). In geringer Menge gibt es Titanomagnetit (bis 12 Gew.% Ti und 0.5 bis 1 Gew.% Mn). Dieser ist älter als der reine Magnetit, der hier mengenmäßig deutlich überwiegt.

4) Magnetit-Epidot-Andradit-Gesteine (\pm Calcit, Quarz)

In diesem "Kalksilikat"-Gestein (Korngröße 2 bis 10 mm) sind Neusprossungen auffällig: Der Magnetit ist \pm Ti-frei, enthält jedoch bis 15 Gew.% Mn. Um den Magnetit bildete sich häufig Epidot, der wieder an Granat grenzt. Es ist praktisch reiner Andradit mit einer Gitterkonstante von 12.016 ± 0.003 Å. Calcit, Plagioklas (Ab91), geringe Mengen Quarz und gelegentlich zersetzter Klinopyroxen runden das Bild ab. Dieses Gestein bildet den Übergang von 3 zu 5.

5) Magnetit-Quarz-(\pm Epidot, Andradit)-Gesteine

Mit einer Korngröße bis 15 mm (vor allem Magnetit) ist dieses Gestein das grobkörnigste und im Gelände besonders auffällig (schwarz-weiß). Nahezu reiner Magnetit (0.8 Gew.% Mn und 0.4 Gew.% Ti) bildet ovale, ellipsoidische Körner in der weißen Quarz-Matrix. In Schlieren und Bändern bzw. Lagen treten Andradit und Epidot auf (Gestein 4).

Auffällig in allen Gesteinen ist eine durchgehende, feinkörnige Apatit-Führung, wobei in 1 und 5 geringere Mengen zu finden sind, deutliche Anreicherungen hingegen in 2 bis 4. Es handelt sich um rundlichen, kurzprismatischen, flächenreichen Apatit. Dieser enthält häufig (reinen) Magnetit als tropfenförmige Einschlüsse und umgekehrt findet sich tropfenförmiger Apatit im Magnetit als Einschluß. Titanit kommt als Neusprossung nach Ti-reichem Magnetit und zersetztem Klinopyroxen vor.

Die Entstehung dieses Vorkommens ist noch unklar. Leider lassen die nunmehr schon sehr schlechten Aufschlußverhältnisse keine klaren Beobachtungen und Schlüsse zu. Einen möglichen Einfluß könnten die in dem Bereich häufigen Pegmatite gehabt haben: Temperaturerhöhung, Quarz-Zufuhr und das Fluidangebot. Mineralinhalt und der zonare Aufbau der Gesteine mit Übergangszonen vom Amphibolit bis zum Magnetit-Quarz-Gestein erwecken den Eindruck eines Reaktions-Skarnes. Mineralneusprossungen von Amphibol und Epidot liefern den Hinweis auf erhöhte Fluidaktivitäten.

Literatur

- [1] ANDERLE, N. (1977): Geologische Karte der Republik Österreich, Blatt 200 Arnoldstein, 1:50.000. - Geologische Bundesanstalt Wien.
- [2] PLÖCHINGER, B. (1953): Erläuterung zur geologischen Neuaufnahme des Draukristallinabschnittes westlich von Villach. - In: Küpper, H., Exner, Ch., Grubinger, H.: Skizzen zum Antlitz der Erde, Kober-Festband, Verlag Brüder Hollinek, Wien, 422 S., 193-206.
- [3] PLÖCHINGER, B. (1980): Das Altkristallin nordwestlich von Villach und im Klagenfurter Becken. - In: Der Geologische Aufbau Österreichs, R. Oberhauser (Red.), S 371-373, Geol. B.-A. Wien, Springer Wien.

CHARACTERIZATION OF REACTION TEXTURES IN SKARN NEAR REŠICE,
MOLDANUBICUM, WESTERN MORAVIA

J. Filip¹ & S. Houzar²

¹Institute of Geological Sciences
Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic

²Department of Mineralogy and Petrography
Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, Czech Republic

The well-exposed skarn at Rešice near Moravský Krumlov (western Moravia) is situated in the Gföhl Unit within the Moldanubicum of Western Moravia. The skarn body ca 50 m thick with ENE-WSW direction, dips 60–70° to SSE. It forms lenses, divided into number of large blocks by near N-S trending faults, enclosed in felsic fine-grained Gföhl gneiss and partly in migmatized biotite paragneiss accompanied by granulites, serpentinites, eclogites, amphibolites, and rare by marbles. The contact with the host rocks is tectonic, some small boudins are enclosed in surrounding gneiss. The Rešice skarn underwent of complex metamorphic evolution [1], high-pressure regional metamorphism at T up to 850°C and P > 1.4 GPa (eclogite to granulite facies conditions) was followed by decompression and Variscan metamorphism under amphibolite facies. In the skarn body, iron calcic skarn predominates over magnesium- and very rare REE-skarn. The most frequent petrographic type is banded clinopyroxene (Hd₅₅₋₆₀) – garnet (Adr₂₅Alm₁₈-Grs₅₅Py₂) skarn gradating into either massive garnetite or clinopyroxene rocks. Scarce Cpx ± Grt ± Pl skarn, amphibole + Cpx skarn, Mg-skarn and very rare skarn with biotite and REE-mineralisations (allanite and secondary REE-fluorcarbonates) spatially associated with massive magnetite layer [2], also compose this skarn body, as well as many pegmatite dikes of different composition and origin. Feldspars-bearing calc-silicate rocks, skarnoids, and hornfelses are characteristic rocks near marginal skarn along the contact with Gföhl gneiss. Within this skarn iron-rich Grt and Cpx represent the oldest mineral association [1] whereas amphibole-bearing mineral assemblages are clearly younger. Many grains of garnet contain clouds of inclusions of minute minerals, for example sphene, clinopyroxene, and zircon.

Primary (pre-metamorphic) origin of skarn remains ambiguous: a hypothesis that it have been originally metasomatic Mg-(Ca-) skarn is more possible [3].

The Rešice skarn displays unique textures, which illustrate mainly the metamorphic multistage overprint. The following reaction textures in various skarn types have been distinguished:

- (i) Oriented Mg-hercynite (X_{Fe 65}) intergrowths within magnetite grains.
- (ii) Pyroxene – magnetite – ilmenite symplectite.
- (iii) Coronal textures around garnets – Grt (Adr₈Alm₆₁Grs₂₂Py₉) → Pl (An₂₀₋₈₀) + Mag → Cpx (X_{Fe 53-95}) → Qtz.
- (iv) Amphibole (X_{Fe 80}) coronas around garnet (X_{Fe 90}) in pyroxene skarn (X_{Fe 55}).
- (v) Clinopyroxene (X_{Fe 55}) - plagioclase (An₁₀₋₂₀) ± potassium feldspar symplectites after garnets.

- (vi) Fine clinopyroxene-amphibole \pm zoisite symplectites between magnetite and garnet.
- (vii) Poikiloblastic intergrowths of amphibole ($X_{\text{Fe}} 55$) and plagioclase (An_{25}).

Well-developed transformation textures enable to understand the reaction mechanisms, diffusion processes and kinetics of the reactions. We assume that these textures can be rigorously explained only as the products of reaction in an open system (influx of Na and K and increased oxygen activity). Limited infiltration of external aqueous fluids significantly contributes to preservation of these textures during younger metamorphism of amphibolite facies. Only spatially restricted infiltration of H_2O (+ boron)-rich fluids in last stage of metamorphism exists and produces some amphibole-bearing skarns and alpine-like veins with amphibole, epidote and ferroaxinite [2]. In analogous skarns in Gföhl and various units of the Moldanubicum no similar reaction textures have been described. Only in the magnetite skarn of Kottaun (Moldanubicum, Lower Austria) Cpx-Mag symplectites (our (ii) type) was found which are considered to be pseudomorphs after ilvaite [4].

The research work was supported Research Project MKOCEZ 00F402.

References

- [1] PERTOLD, Z., PERTOLDOVÁ, J. & PUDILOVÁ, M. (1997): Metamorphic history of skarns in the Gföhl unit, Moldanubicum, Bohemian Massif, and implications for their origin. - *Acta Universitatis Carolinae -geologica*, 41, 3-4, 157-166.
- [2] FILIP, J., HOUZAR, S. & SULOVSKEÝ, P. (2002): Allanite and its alteration products from pegmatite and skarn near Rešice, Western Moravia, Czech Republic. - *Acta Musei Moraviae, Sci. geol.*, 87, 87-101. (in Czech with English summary).
- [3] NĚMEC, D. (1991): Regional typization of the iron skarns of the Bohemian-Moravian Heights (Českomoravská vrchovina). - *Acta Musei Moraviae, Sci. nat.*, 76, 51-82.
- [4] GÖTZINGER, A. M. (1981): Mineralogische Untersuchungen des Magnetitvorkommens Kottaun bei Geras, niederösterreichisches Moldanubikum. Ein Beitrag zur Genese von Skarnen. - *Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss., Mathem.-naturw. Kl., Abt. I*, 190/4, 45-78.

**A RECORD OF DEVONIAN HIGH-GRADE METAMORPHISM
IN THE CENTRAL HOHE TAUERN ?**

F. Finger & A. Bankhammer

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

We have studied muscovite gneisses which occur as intercalations within the amphibolites of the Zwölferzug formation, between the Felbertal and the Stubachtal. Such rocks have been mapped as "Muskowitaugengneis" by [1] and [2], while [3] introduced the name muscovite-plagioclase gneisses. Based on zircon typology investigations, [3] considered the gneisses as the metamorphosed products of highly fractionated granitoids. [4] presented concordant SHRIMP zircon ages of 374 ± 10 Ma for one sample, described as a high- to medium-K, I-type granodiorite. They interpreted the dated rock as a potentially subduction related, early-Variscan I-type granitoid. On the other hand, it seems clear that the rocks must have experienced a strong, probably Variscan, high-grade metamorphic overprint, like their amphibolitic host rocks. [1] described a pre-Alpine metamorphic paragenesis with plagioclase, K-feldspar, garnet and coarse muscovite. Relics of garnets, although mostly totally transformed into chlorite, could often be observed also in our samples.

We have analysed twenty samples of these gneisses by XRF methods. Major element compositions are intermediate to felsic (SiO_2 60–70 wt.%, $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{tot}}$ 5–7 wt.%, MgO 2–3 wt.%) and broadly granodioritic (K_2O 1–3 wt.%, Na_2O around 3 wt.%). However, when compared to other Variscan I-type granodiorites (e.g. [5, 6, 7]), the CaO contents are remarkably low (often below 1 wt.%). Furthermore, the gneisses have unusually high A/CNK ratios (often > 1.8 !). Clearly, the rocks do not show a typical granitoid major element composition, and are either no magmatic rocks at all (metasediments ?), or were affected by severe chemical alteration. If the latter was the case, then the major phase of chemical alteration must have occurred prior to the Alpine orogeny, because the preserved pre-Alpine mineral paragenesis with many big muscovites is already indicative of a strongly peraluminous rock composition.

The trace element spectrum of the rocks is characterised by high Cr (100–200 ppm) and high Ni contents (30–60 ppm), low Rb (< 50 –100 ppm) at moderate Sr contents (100–200 ppm), and high Ba (500–1000 ppm). These trace element patterns would rather fit to a paragneiss than a felsic granitic rock (see e.g. [8]). LREE concentrations are 30–100 times enriched relative to chondrite, the HREE and Y are less enriched (Y_N 10–20). Nb varies between 10 and 15 ppm, Zr between 150 and 200 ppm.

Interestingly, several of the gneisses contain big accessory monazite. A pre-Alpine generation of monazite shows secondary coronas consisting of apatite, allanite and epidote [9], a younger generation of small monazites grew during the Alpine metamorphic overprint. Chemical dating by means of the electron microprobe yielded a weighted average age of 373 ± 15 Ma (95 % CL) for the older monazite generation (Fig. 1).

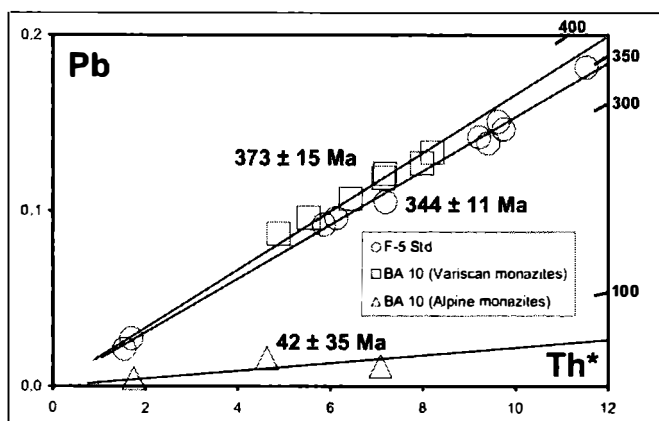


Fig. 1
Total Pb vs. Th* isochron diagram after [12] using the values listed in Tab. 1. Time scale shown is based on the position of zero-intersect isochrons. Drawn isochrons refer to the calculated weighted average ages for the two monazite age groups in sample BA 10 and the monazite standard F5 (recommended age 341 ± 2 Ma).

	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Th	U	Pb	Th*	Age
1	12,63	10,87	0,60	4,306	0,100	0,016	4,627	78 ± 117
2	14,42	11,24	0,67	1,454	0,093	0,005	1,751	59 ± 155
3	12,26	10,53	1,11	6,587	0,156	0,012	7,084	37 ± 38
4	13,07	12,84	0,04	2,953	0,789	0,096	5,530	390 ± 49
5	12,94	12,91	0,02	3,304	0,959	0,107	6,431	373 ± 42
6	12,78	12,33	0,04	4,163	1,171	0,127	7,978	358 ± 34
7	12,86	12,61	0,01	4,058	0,957	0,121	7,181	378 ± 37
8	12,99	12,68	0,05	4,403	1,165	0,133	8,203	365 ± 33
9	12,99	13,10	0,02	3,826	1,018	0,119	7,148	373 ± 38
10	13,53	13,23	0,05	2,673	0,675	0,087	4,879	400 ± 55

Tab. 1

Chemical characteristics (wt.%) and Th-U-Pb model ages of monazites from sample BA 10. Errors on the age are 2σ . Th* values calculated after [12]. Note the extremely low Y₂O₃ contents of the Variscan monazites and the systematically higher Y contents and Th/U ratios (low U) of the Alpine monazites (analyses 1-3).

This age is practically identical to the zircon age published by [4] for another sample of this gneiss unit. However, since their yttrium contents were always extremely low (Tab. 1), we believe that the c. 370 Ma old monazite relics grew in paragenesis with garnet and, therefore, probably date an early Variscan high-grade metamorphic event. Alternatively, if the monazites are magmatic and their host rock granitic with a c. 370 Ma intrusion age, then this granite should have had an unusual mineralogy involving considerable amounts of magmatic or restitic garnet. Zircons separated from the same sample (BA 10) are rounded and do not look like granite-zircons. They may eventually be detrital in origin. However, zircons from granulitic rocks often show such morphological features as well [10]. Therefore, it is also at issue whether the zircon age published by [4] perhaps dates an early-Variscan, high-grade, possibly even granulite-facies metamorphic event in the Zwölferzug.

Likewise it should be checked, if some of the Devonian/Early Carboniferous zircon ages recently reported from basement units of the central Hohe Tauern [11] could not be interpreted as metamorphic ages as well. Furthermore, we need to investigate, if there is evidence of a (second?) phase of Variscan metamorphism in the Zwölferzug formation or other parts of the Stubach complex posterior to 370 Ma, i.e. in the Carboniferous, as may be indicated by c. 320 Ma K-Ar ages of amphiboles [1].

References

- [1] PESTAL, G. (1983): Ph.D. thesis, Vienna University, 117 pages.
- [2] FRANK, W. ET AL. (1987): Geologische Karte der Republik Österreich, Blatt 152, Geol. B.-A. Wien.
- [3] LOTH, G. & HÖLL, R. (1994): In: Seltmann et al. (eds) Metallogeny of Collisional Orogens, Prague, 357-363.
- [4] EICHHORN, R. ET AL. (2001): Contrib. Mineral. Petrol. 139, 418-435.
- [5] FRASL, G. & FINGER, F. (1988): Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 68, 433-439.
- [6] FINGER, F. ET AL. (1993): in Neubauer F. & von Raumer J.: Springer Verlag, p. 375-391.
- [7] JANOUŠEK, V. ET AL. (2000): J. Petrol. 41, 511-543.
- [8] LINNÉ, M. (1996): Miner. Petrol. 58, 215-234.
- [9] FINGER, F. ET AL. (1998): American Mineralogist 83, 248-258.
- [10] HOPPE, G. (1966): Berichte deutsch. Ges. geol. Wiss., B, Miner. Lagerstättenf. 11, 47-81.
- [11] KEBEDE, T. KLÖTZLI, U. S. & PESTAL G. (2003): Mitt. Österr. Mineral. Ges. 148.
- [12] SUZUKI ET AL. (1991): Sediment. Geol. 75, 141-147.

**GENETISCHE PROBLEME DER GEBÄNDERTEN EISENERZLAGERSTÄTTEN:
EIN BEISPIEL AUS DER TSCHECHISCHEN REPUBLIK**

B. Fojt

Institut für Geowissenschaften
Masaryk-Universität, Kotlářská 2, CZ-61137 Brno, Czech Republic

Die gebänderten Eisenformationen gehören zu den größten Lagerstätten der Welt. Auch in dem Gebiet der Tschechischen Republik sind diese Erzvorkommen verbreitet, allerdings in viel kleinerem Maßstab. Die gebänderte/geschichtete Assoziation einiger kleiner Erz-Lokalitäten, die bis 1865 abgebaut wurden, befinden sich im Gebiet des Jeseníky Gebirges (Altvatergebirges). 12 Erzlager sind in den Biotit/Chlorit-Gneisen der Desná-Einheit (Desná-Gewölbe) eingelagert. Das Alter der prograden Metamorphose der Gneise im Rahmen der Amphibolit-Fazies [1] wurde mit 570–650 Ma errechnet [4]. Diese führte an manchen Stellen nicht nur zu einer Rekristallisation des Gestein- und Erzgefüges, sondern auch zu einem partialen begrenzten Schmelzprozeß und der Neuentstehung granodioritähnlicher Matrix. Vor 340 bis 300 Ma [5] wurden die Gesteine durch eine retrograde Metamorphose, die Grünschieferfazies erreichte, überprägt. Auch in der "höheren devonischen Etage" gibt es mehr als 20 kleine stratiforme (gebänderte) Eisenerz-lagerstätten, deren geologische, mineralogische, texturale und chemische Daten den SEDEX - Lagerstätten vom Lahn-Dill-Typus entsprechen.

Die oben erwähnten präkambrischen linsenförmigen Erz-Körper bilden zwei subparallele Streifen in der Nachbarschaft der Amphibolit-Ausläufer des Sobotín-Amphibolit-Massivs und sind mehr als 10 km lang. Die Mächtigkeit einzelner Lager variiert von 0.3 bis 3.6 m. Die Eisengehalte bewegen sich von 24 bis zu 52 Gew.%. Die gebänderte Textur des Erzes besteht hauptsächlich aus granoblastischen Individuen von Magnetit und Quarz. Sehr selten findet man massive Magnetit-Texturen. Als Nebenbestandminerale sind Chlorit/Biotit oder Amphibol, Apatit, weniger schon Calcit, Epidot, Albit, sehr selten auch Ilmenit vorhanden. Getrennt von den Magnetit-Streifen befinden sich an einigen Lokalitäten Granat-Aggregate und Pyrit-Bänder.

Eine historische Übersicht der genetischen Ansichten kann in drei Gruppen zusammengefaßt werden: 1) die ältesten [3] hielten die Magnetit-Anhäufungen für magmatogene Seggregate der Metabasite 2) in der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts haben die Forscher [8] diese Erze zu den sedimentären, oder sedimentär-exhalativen (BIF) Lagerstätten gezählt 3) zuletzt haben die Autoren [6, 7] mehrmals die Idee des sogenannten "Filter-Pressing-Prozesses" der Basite bei der Entstehung der Magnetite geäußert. Die Quarz-Aggregate wurden bei dieser Deutung als jüngere (metamorphogene) Silifizierungs-Phase und die Granat-Assoziation als vulkano-sedimentäre Gondite betrachtet. Wesentlich dabei ist die neuerliche Diskussion und Ergänzung dieser Meinung [3].

Wichtige Aspekte zur Lösung der genetischen Aspekte:

a) Beziehung zwischen Erz und Quarz: Beide Komponenten des gebänderten Erzgefüges und die Nebengesteine (Gneise) zeigen die gleichen Rekrystallisationserscheinungen. Die räumliche Koexistenz beider Mineralien in den Erzlagern, obwohl nicht in der Form von Magnetit und Quarz, entspricht dem ursprünglichen protolithischen Bild - vergleichbar mit den jüngeren devonischen Eisenerzlagerstätten des Altvatergebirges.

b) Beziehungen zwischen Erz, Granat- und Pyrit-Aggregaten: Almandin-Spessartite und Pyrite im Hangenden der vererzten Zonen haben ihren Platz außerhalb der Magnetit-Bänder – wieder ganz ähnlich wie bei einigen Eisenerzlagerstätten im silesischen Devon. Die Spurengehalte von Nickel und Kobalt der Pyrite und Magnetite zeigen im Diagramm Ni/Co denselben Trend mit fast ähnlichen Regressions-Gleichungen und Regressionsfaktoren. Die Isotopen-Zusammensetzung des Pyritschwefels weist auf einen Schwefel biogen-sedimentären Ursprungs ($\delta^{34}\text{S} = 10$ bis -35‰ CDT) hin.

c) Pauschalchemismus der Erze und Nachbargesteine: Die Ergebnisse der Erzanalysen im Diagramm von KLEIN & BEUKES [2] unterstreichen einen engen Zusammenhang mit der proterozoischen "iron formation". Der Chemismus der Gneise aus der unmittelbaren Umgebung der Erz-Lager weist auf einen Grauwacken-Protolithen hin. Die erhöhte magnetische Suszeptibilität ist wahrscheinlich mit dem vulkano-pyroklastischen Anteil der ursprünglichen Fels-Matrix verbunden.

d) Chemismus der Mineralien des Erzgefüges: Es gibt keine Unterschiede zwischen den Chloriten und Biotiten der Gneise und der Erz-Bänder. Beide sind typische Mg>Fe Glieder. In den Gneisen sind nur untergeordnet akzessorische Amphibole (Aktinolithe) vertreten. In dem Erz treten alterierend Amphibole ($X_{\text{Mg}} = 0.74\text{--}0.91$) und Biotite auf. Die Apatite im Gestein und Erz sind Fluor-Apatite (bis 3.8 % F). Die Menge des Apatits im Erz ist an manchen Stellen einiger Lokalitäten ziemlich hoch (bis 12 % in einigen Proben). Ilmenit ist im Gneis mehr vertreten, als im Erz. Die Gehalte der Pyrophanit-Komponente in den Ilmeniten variieren sehr deutlich – auch an ein und derselben Lokation.

Es ist somit eindeutig, daß die Erze und Nebengesteine von derselben Metamorphose überprägt wurden. Bei der mehrphasigen metamorphen Differentiation, Rekrystallisation und Mobilisation haben sich die Mineralbestandteile des Erzgefüges geändert – wahrscheinlich auch konform mit dem Gesteinsmilieu.

Alle weiter oben angeführten Argumente sprechen für eine vulkanosedimentäre Genese der Vererzung während des Proterozoikums und können im Sinne von [9] als "Meta-Exhaliten" bezeichnet werden.

Literatur

- [1] FEDIU KOVÁ, E., FIŠERA, M., CHÁB, J., KOPEČNÝ, V., OPLETAL, M. & RYBKA, R. (1985): Garnets of the predevonian rocks in the eastern part of the Hrubý Jeseník Mts (North Moravia, Czechoslovakia). - Acta Univ. Carol., 3, 197-234. Praha.
- [2] KLEIN, C. & BEUKES, N. J. (1993): Proterozoic iron-formations. - In: Condie, K. C., ed.: Proterozoic crustal evolution, 10, 383-418. Elsevier, Amsterdam.

- [3] KRETSCHMER, F. (1911): Das metamorphe Diorit- und Gabbromassiv in der Umgebung von Zöptau (Mähren). - Jahrbuch Geol. Reichsanst., 61, 53-179. Wien.
- [4] KRÖNER, A., ŠTIPSKA, P., SCHULMANN, K. & JÄCKEL, P. (2000): Variscan evolution of the northeastern margin of the Bohemian Massif, Czech Republic. - Journ. Geol. Soc., spec. publ., 179, 175-197. London.
- [5] MALUSKI, H., RAJLICH, P. & SOUČEK, J. (1995): Pre-Variscan, Variscan and Early-Alpine thermo-tectonic history of the north-eastern Bohemian Massif: An $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ study. - Geol. Rundschau, 84, 345-358. Stuttgart.
- [6] MÜCKE, A. & FARHAD, F. (2001): Whole-rock compositions of Precambrian iron formations and Phanerozoic ooidal ironstones: Comparative considerations and mineralogical differentiation of subtypes. - In: Piestrzyński et al., eds.: Mineral deposits at the Beginning of the 21st Century., 971-974. Kraków.
- [7] MÜCKE, A. & LOSOS, Z. (2000): Polymetamorphic overprinted and silicified magnetite ores from the Desná gneisses (Silesicum, Czech Republic). - Acta Mus. Moraviae, Sci. Geol., 85, 47-80. Brno.
- [8] POUBA, Z. (1970): Pre-Cambrian banded magnetite ores of the Desná Dome. - Sbor. Geol. věd, LG, 12, 7-64. Praha.
- [9] SPRY, P. G., PETER, J. M. & SLACK, J. F. (1997): Meta-Exhalites as Exploration Guides to Ore. - Geological Survey of Canada, Contribution no. 1997162.

**PRECAMBRIAN GOLD EXPLORATION:
NEW PARADIGMS, SOUND SCIENCE AND GEOPOLITICAL CONSTRAINTS**

B. Foster

Exploration Consultants Limited
Henley on Thames, UK

Precambrian shield areas of the world are extremely important sources of gold, copper and zinc (volcanic-hosted massive sulphide deposits), chrome, nickel +/- PGE's (orthomagmatic deposits), and iron (sedimentary deposits). Most of the deposits yielding these metals were developed during the intrusive and volcano-sedimentary activities and subsequent orogenic events that contributed to crustal growth and stabilization of the cratonic. Foremost amongst these is gold, the search for which led to (and is still leading to) opening up of some of the most inaccessible parts of the world. With its relatively low exploration costs and often low capitalization requirements, especially where exploited by open pit methods, gold remains a key focus for exploration in these ancient geological terranes. Add to this the high gold price of mid-2003, which is probably sustainable for at least the coming year or two, and it is very likely that the cratonic regions of the world are likely to experience even greater levels of exploration activity in the near future.

Historically and today the major gold-yielding cratons of Archaean age have proved to be: the Superior and Slave of Canada; the Sao Francisco and Amazonian of Brazil; the Kola-Karelian of Fennoscandia; the West African craton extending from Mauritania east and south, under cover sequences, to Niger and Sierra Leone; the Kalahari (Zimbabwe and Kaapvaal) of Southern Africa; the Tanzania craton; the Dharwar of southern India; and the Yilgarn craton of western Australia. An early Proterozoic example of an accretionary orogen that has, since c. 2.0 Ga, behaved as a stable block is the Birimian terrane underlying much of Côte d'Ivoire, western Ghana, southern Niger, and western Mali. The latter is an important host to significant gold deposits including Ashanti/Obuasi, Prestea, Sadiola, and Morila.

Gold deposits exploited in these cratonic regions are dominated by fault- and shear-zone-hosted mesothermal deposits generated during compressional tectonism, but also include possible porphyry-style deposits (e.g. Boddington in the Yilgarn craton) and gold-rich volcanic-hosted massive sulphide deposits (e.g. Horne and Bousquet in the Superior craton). The giant deposits of the Witwatersrand Basin are also of early Precambrian age, with the host sediments deposited c. 2.9–2.7 Ga in an active orogenic foreland environment. The origin of the gold in the Witwatersrand conglomerate units is still hotly debated but there is considerable evidence of widespread migration of aqueous and hydrocarbon fluids throughout the West and Central Rand sequences, indicating an important role for hydrothermal processes.

Increasingly, late Precambrian terranes are also being recognized as targets for gold exploration, the Pan-African terranes of Central and Northern Africa being potentially important examples. Significant gold discoveries in the Hoggar Block of southern Algeria, in particular, highlight exploration opportunities in what is probably the largest consolidated accretionary arc terrane in the world, extending 3,500 km from the eastern margin of the West African Craton to the Red Sea, where gold deposits in eastern Sudan and Egypt have also been exploited.

Within the past decade explorationists have targeted the Pan-African terranes of Central Africa in the search for potentially giant iron oxide-copper-gold (IOCG) deposits, reportedly with some degree of success. No doubt, it is timely and appropriate to consider the potential for the discovery of such deposit-types in early- and mid-Proterozoic terranes and perhaps extending as far back as the late-Archaeon.

The abundance, grade-tonnage profiles, and economics of deposits in various cratons and geographic regions differ considerably and a full understanding of the underlying reasons for these variations is critical to the development of future exploration strategies. The Superior, Kalahari, and Yilgarn cratons appear to be particularly well-endowed both with major gold deposits -

Deposit	Craton	Gold resource (t)
Kalgoorlie	Yilgarn	1389
Ashanti	Birimian (Ghana)	710
Fazenda Brasileiro	Sao Francisco	600
Hemlo	Superior	597
Morro Velho	Sao Francisco	480
Kerr Addison	Superior	324
Campbell	Slave	311
Bulyanhulu	Tanzania	310
Lamaque-Sigma	Superior	258
Giant-Lolor	Slave	225
Prestea	Birimian (Ghana)	219
Barnat - Canadia - East	Superior	165
Con - Rycon - Negus	Slave	164
Norseman	Yilgarn	150
Cam and Motor	Kalahari (Zimbabwe)	146
Pamour - Hainor	Superior	145
Ankerite - Aumori - Delnite	Superior	143
Sheba - Fairview	Kalahari (Kaapvaal)	126
Globe and Phoenix	Kalahari (Zimbabwe)	120
Sons of Gwalia	Yilgarn	105
Boddington	Yilgarn	104
Mt. Charlotte	Yilgarn	103

(Table 1) and with a spectrum of small- to medium-sized deposits that suggest geologically favourable conditions for gold metallogenesis and thus ostensibly offer greater opportunities for brownstone and greenfields exploration.

*Table 1
Larger craton-hosted mesothermal gold deposits.*

However, in addition to a scientifically sound knowledge of the metallogenic potential of a cratonic terrane, today's exploration strategies have also to be underpinned by an appreciation of all pertinent political, legal, and fiscal factors ("sovereign risk") and (critically) by an awareness of dollars likely to be expended for each ounce of gold discovered and produced. It has also to be recognized that the metallogenic "favourability" of a terrane based on past discoveries and mining activities (the empirical approach) may be influenced by historical decisions whether or not to explore that are no longer pertinent today. Equally, major companies are now commonly looking to "purchase" gold via direct buy-ins to discoveries and also via company takeovers or mergers, the latter having been a common phenomenon in the gold sector within the past five years.

These factors are briefly reviewed in the context of the major cratons to provide a framework to justify future exploration decisions.

**BAUMATERIALKARTIERUNG DER GOTISCHEN KAPELLE,
BURGRUINE KROPFSBERG, TIROL**

C. Franzen, M. Unterwurzacher, A. Diekamp & P. W. Mirwald

Institut für Mineralogie und Petrographie
Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

Die Aufnahme von Baumaterial ist eine notwendige Grundlage für Restaurierungsarbeiten und stellt einen wichtigen Teilbereich der wissenschaftlichen Dokumentationsuntersuchungen dar. Die Ruine Kropfsberg bei Reith im Alpbachtal befindet sich auf der östlichen Seite des Ausganges des Zillertales auf einem Härtling im Inntal, der aus Schwazer Dolomit aufgebaut ist. Die Burganlage stammt zu wesentlichen Teilen aus dem 13. Jahrhundert und wurde bis ins 17. Jahrhundert ausgebaut. Der innere Teil des Komplexes wird von einer Ringmauer umgeben. Reste eines Palasbereiches sowie einer gotische Kapelle sind erhalten. Die Erhaltung der Ruine stellt vielfältige denkmalpflegerische Anforderungen. Nach einer früheren Maßnahme am Palas-komplex [1] wurde nun mit einer Gesteinskartierung die Erhaltungskampagne auf die Kapelle ausgedehnt.

Kartierungsunterlagen bildeten orthographische entzerrte Fotos in digitaler Form, die es erlauben, die Ergebnisse der Geländeaufnahme auf den Rechner zu übertragen. Die untersuchten Mauerwerke enthalten zahlreiche verschiedene Gesteinstypen (Alpiner Buntsandstein, drei Karbonate (Kalke und Dolomite), quartärer Quelltuff, Gneis, Amphibolit sowie zwei Ziegelarten). Die Gesteinspalette spiegelt einen guten Teil der regionalen Geologie wider. Die Baugesteine wurden aus dem fluviatilen Geröll gesammelt oder lokal gebrochen. Die Geröllsteine, die insbesondere in der Ringmauer Verwendung fanden, stammen aus den quartären Alluvionen des Inn. Ausgewählte Putz- und Fugenmörtel wurden hinsichtlich Struktur und Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse aus der Gesteinsaufnahme sowie der Mörteluntersuchungen dienen zur Korrelation mit den bauhistorischen Befunden und bilden eine Entscheidungshilfe im weiteren Umgang mit der historischen Bausubstanz. So belegen erste Ergebnisse an verschiedenen Stellen einen klaren Zusammenhang zwischen der Verwendung von bestimmtem Baumaterial zu einzelnen Bauphasen.

Insgesamt kann gesagt werden, dass die unterschiedlichen Bauzeiten sich in verschiedenen Mauerwerkstechniken und in der Materialverwendung widerspiegeln. Zum Beispiel kann der dunkelrote Buntsandstein als Werkstein insbesondere im unteren Teil der Ringmauer, die sonst zum größten Teil als Rollsteinmauerwerk ausgeführt ist, angetroffen werden. Quelltuff wurde überwiegend als Architekturmaterial für die Gliederungselemente in den gotischen Bruchsteinmauerwerksteilen verwendet.

[1] HAUSER, W. & MIRWALD, P. W. (1996), Material- und Bauhistorische Analyse als Grundlage zur Entwicklung des Konservierungskonzeptes (Burgruine Kropfsberg/Tirol. - Restauratorenblätter Bd. 17, 20 Jahre Steinkonservierung 1976-1996, Bilanz und Perspektiven, S.73-78.

**BULK MODULI AND PHASE TRANSITIONS OF CARBIDONITRIDOSILICATES
AND OXONITRIDOSILICATES AT HIGH PRESSURES UP TO 36 GPa**

A. Friedrich¹, K. Knorr², A. Lieb³, H. A. Höppe³, B. Winkler¹, W. Schnick³ & M. Hanfland⁴

¹Institut für Mineralogie, Abteilung Kristallographie
Johann Wolfgang Goethe-Univ., Senckenberganlage 30, D-60054 Frankfurt a. M., Germany

²Institut für Geowissenschaften
Christian-Albrechts-Universität, Olsenhausenstrasse 40, D-24098 Kiel, Germany

³Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität, Butenandtstrasse 5-13/D, D-81377 München, Germany

⁴European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)
B.P. 220, F-38043 Grenoble, France

A new exciting field in material science was opened by the systematic investigation of nitridosilicates [1-3]. Nitridosilicates and oxonitridosilicates can be formally derived from oxosilicates by a total or partial exchange of nitrogen for oxygen. All of them are synthesised by high-temperature reactions and mainly form condensed three-dimensional networks. The exceptional thermal and chemical stability combined with high performance mechanical properties (hardness and strength) make these compounds very interesting for the materials science community. The replacement of oxygen by the more covalently behaving nitrogen extends the structural possibilities significantly. New structural features appear which are not known in oxosilicate chemistry. For example, nitridosilicates with star-like units $[N^{(4)}(SiN_3^{(2)})_4]$ of four SiN_4 -tetrahedra, which share a common corner, were recently found for the first time [4-6]. A further extension of the nitridosilicates can be found by a formal exchange of the central nitrogen of the $[N^{(4)}(SiN_3^{(2)})_4]$ unit by carbon in carbidonitridosilicates [7]. Nitridosilicates allow a long range of cation- and anion-substitution mechanisms leading to a variation of their physical properties. We have begun to study the influence of substitution effects on the properties of these materials by in situ high-pressure X-ray diffraction as well as ab initio computations.

In situ high-pressure powder diffraction experiments up to pressures of 36 GPa were performed at beamline ID09 of the ESRF. The samples were loaded into diamond anvil cells using liquid neon as a pressure-transmitting medium. Pressures were determined by means of the laser-induced ruby fluorescence method. Full powder diffraction rings were recorded on a MAR345 image plate system using a wavelength of 0.4138 Å. The images were processed and integrated with FIT2D [8]. LeBail refinements were carried out with GSAS [9].

Carbidonitridosilicates: $Ln^{III}_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Ho, Er$)

In the $Ln_2[Si_4N_6C]$ compounds [7], the carbon atom is negatively polarised. It connects four Si tetrahedra-centres to form a star-like unit $[C^{(4)}(SiN_3^{(2)})_4]$. $Ho_2[Si_4N_6C]$ [$P2_1/c$, $a = 5.931(1)$, $b = 9.900(1)$, $c = 11.877(3)$ Å, $\beta = 119.69(1)^\circ$, $V = 605.74(5)$ Å³] and isotypic $Er_2[Si_4N_6C]$ [$V = 602.70(5)$ Å³] were both investigated up to pressures of 36 and 21 GPa, respectively.

Both compounds show a similar compressional behaviour. Hence, the substitution of lanthanides, such as Ho and Er, seems to have no significant influence on the high-pressure properties. A third-order Birch-Murnaghan equation of state was fitted to the P-V data of $\text{Ho}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ between 0.0001 and 36 GPa. The values obtained for the isothermal bulk modulus and its pressure derivative are $B_0 = 159(3)$ GPa and $B' = 5.6(2)$. The bulk modulus is higher if compared to the computed bulk moduli of other nitridosilicates, such as $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$ with $B_0 = 131.9(3)$ GPa, and $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ with $B_0 = 131(2)$ GPa and $B' = 5.0(2)$ [10]. The more covalent character of the Si-C bond compared with the Si-N bond might have an influence on the improved hardness and structural high-pressure stability of these compounds. The axial compressibilities show anisotropic behaviour with the b axis being most compressible. Quantum-mechanical DFT-based computations of the high-pressure properties of $\text{Y}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ are on-going and will be compared to the experimental results, allowing a further evaluation of the influence of lanthanide substitution.

Oxonitridosilicates (Sions):

With $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ (space group $P2_13$) a novel layer structure type was found [11]. The topology of the layer is hyperbolically corrugated, which can explain the unprecedented cubic symmetry for a layer silicate. The layer is built up by three-membered rings of corner-sharing SiON_3 tetrahedra, cross-linked through additional SiON_3 tetrahedra. While such small rings are not favoured in oxosilicates due to the electrostatic repulsion of SiO_4 tetrahedra, they are frequently found in less ionic nitridosilicates. Quantum-mechanical DFT-based computations at high pressures revealed a bulk modulus of $B_0 = 131(2)$ GPa for $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ [10]. However, when calculating the elastic constants of $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ by imposing finite strains, very large errors for the bulk modulus [$B_0 = 155(23)$ GPa] indicated structural instabilities and a possible phase transition at high pressures up to 18 GPa. Our experiments up to 28 GPa confirmed the proposed instability of this structure type. We detected a first-order phase transition occurring in a range between 8 and 10 GPa. This phase transition is reversible and shows a slight hysteresis. The space group symmetry is reduced to $P2_12_12_1$ following a group-subgroup relationship, which indicates a displacive structural mechanism.

The authors gratefully acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) through a Research Fellowship (WI 1232/17-1) within the project SPP-1136. Thanks are due to the ESRF for synchrotron beam time.

Literature

- [1] SCHNICK, W. & HUPPERTZ, H. (1997): Nitridosilicates - a Significant Extension of Silicate Chemistry. - Chem. Eur. J., 3, 679-683.
- [2] SCHNICK, W., HUPPERTZ, H. & LAUTERBACH, R. (1999): High-Temperature Syntheses of Novel Nitrido- and Oxonitridosilicates and Sialons Using RF Furnaces. - J. Mater. Chem., 9, 289-296.
- [3] SCHNICK, W. (2001): Nitridosilicates, Oxonitridosilicates (Sions), and Oxonitridoaluminosilicates (Sialons) - New Materials with Promising Properties. - Int. J. Inorg. Mater., 3, 1267.

- [4] HUPPERTZ, H. & SCHNICK, W. (1996): BaYbSi₄N₇ - überraschende strukturelle Möglichkeiten in Nitridosilicaten. - *Angew. Chem.*, 108, 2115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, 1983.
- [5] HUPPERTZ, H. & SCHNICK, W. (1997): Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften der Nitridosilicate SrYbSi₄N₇ und BaYbSi₄N₇. - *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 623, 212.
- [6] HUPPERTZ, H. & SCHNICK, W. (1997): Eu₂Si₅N₈ and EuYbSi₄N₇ - The First Nitridosilicates with a divalent Rare Earth. - *Acta Crystallogr. Sect. C*, 53, 1751.
- [7] HÖPPE, H. A., KOTZYBA, G., PÖTTGEN, R. & SCHNICK, W. (2001): High-temperature synthesis, crystal structure, optical properties, and magnetism of the carbidonitridosilicates Ho₂[Si₄N₆C] and Tb₂[Si₄N₆C]. - *J. Mater. Chem.*, 11, 3300-3306.
- [8] HAMMERSLEY, A. (1998): FIT2D, Version 10.27, Reference Manual, ESRF, Grenoble, France.
- [9] LARSON, A. C. & VON DREELE, R. B. (1994): Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 86-748.
- [10] WINKLER, B., HYTHA, M., HANTSCH, U. & MILMAN, V. (2001): Theoretical study of the structures and properties of SrSiAl₂O₃N₂ and Ce₄[Si₄O₄N₆]O. - *Chemical Physics Letters*, 343, 622-626.
- [11] IRRAN, E., KÖLLISCH, K., LEONI, S., NESPER, R., HENRY, P. F., WELLER, M. T. & SCHNICK, W. (2000): Ce₄[Si₄O₄N₆]O – a Hyperbolically Layered Oxonitridosilicate Oxide with an Ordered Distribution of Oxygen and Nitrogen. - *Chem. Eur. J.*, 6, 2714-2720.

**P-T METAMORPHIC PATH OF GARNET-KYANITE-BEARING SCHISTS:
CHEPELARE FORMATION, CENTRAL RHODOPE, BULGARIA**

M. Georgieva^{1,2}, A. Mogessie², C. Hauzenberger², A. Proyer² & Z. Cherneva¹

¹Geological Institute

Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bontchev Str., bl. 24, 1113 Sofia, Bulgaria

²Institute of Mineralogy and Petrology

University of Graz, Universitätsplatz 2, A-8010 Graz, Austria

In the tectonic evolution of the Rhodope massif two successive compressional and extensional events which occurred during the Alpine time are distinguished. Both stages resulted from the collision between Eurasian and African plates in early Cretaceous time. During the compressional stage, the rocks have been subjected to regional metamorphism and a system of large-scale south verging thrusts emerged. The extensional stage began with tectonic erosion of the anomalous thickened crust and continued with the formation of detachment fault system. The later has been connected with a development of granitic and migmatitic domes and imposed graben depressions filled with sediments of Palaeogene age. The Late Cretaceous-Tertiary extensional system in the Central Rhodopes area consists of two plates: an upper plate (Asenitsa unit) that has been affected by amphibolite facies metamorphism (550°C / 13 kbar); and a lower plate (Arda unit) that has been affected by migmatization (620–680°C / 4–8 kbar). The Arda unit migmatites were exhumed during the Oligocene (35–34 Ma) and formed the core of the Central Rhodopian Dome [1].

This work presents new petrologic data and preliminarily P-T estimations on garnet-kyanite-bearing schists from Chepelare formation, Central Rhodope.

Chepelare formation crops out in the N periphery of the Central Rhodopian Dome (CRD), in the vicinity of the town of Chepelare. It consists of medium- to coarse grained biotite gneisses, banded two mica gneisses with garnet porphyroblasts, micaschists with garnet and kyanite porphyroblasts, amphibolites, fine-grained aplitic gneisses, and fine- to coarse-grained marbles in an irregular alternation. According to the latest tectonic subdivision of the CRD, it occupies the uppermost levels of Arda 1 tectonic unit.

Within the Chepelare formation garnet-kyanite schists form layers and lenses with irregular form and shapes with thickness up to 900 m [2]. Matrix mineral assemblage consists of Grt, Ky, Bt, Qtz, Pl ± Phen, Sil, Chl and accessory zircon, apatite, ilmenite, pyrite, graphite, rutile. Garnet and kyanite have variable proportions and form large porphyroblasts.

The analysed garnet porphyroblasts (3–4 mm) are almandine type (X_{Fe} 0.58–0.60, X_{Mg} 0.28–0.30, X_{Ca} 0.11–0.12, X_{Mn} 0–0.01). Garnets are found as largely unzoned grains only with variably developed Mn-enriched rim as resorption during retrogression or around large inclusions. Grain boundaries are corroded and grain shapes are elongated to the foliation. Inclusions of St, Ky, Pl, Bt, Chl and Qtz, are found near the garnet rim. Accessory rutile, ilmenite, ± zircon, xenotime, pyrite, apatite, allanite are widespread within the garnet.

Kyanite elongated to the foliation grains, includes rounded Qtz. Si content in phengites range from 6.54 to 6.59. Staurolite was found only as inclusion in Grt, in association with Pl, Bt, Qtz, Rt and Ilm. Its absence in matrix assemblage suggests temperatures higher than St-stability field - 700°C [3].

Thermobarometric calculations have been performed using PET and TWQ software. Different calibrations of Grt-Bt and Grt-St geothermometers and GASP and GRAIL geobarometers were used. Reequilibration of garnet rim and diffusion changes in some of the inclusions made the exact determination of peak metamorphic conditions difficult. Preliminary geothermometric and geobarometric results characterise changing metamorphic conditions: from 600–650°C / 7–8 kbar for garnet inclusions assemblage to 700–750°C / 9–10 kbar for the matrix. These results are consistent with the presence of Ky inclusions in garnet, consumption of staurolite and complete homogenisation of garnet composition.

Because of strong retrogression of the rock, it is possible that some P-T to be underestimated, taking in mind that recently mineralogical evidence for UHP from garnet-kyanite-bearing schists have been reported - maximum P of 6.8 GPa [4].

The first author thanks the Austrian Exchange Service for the scholarship to do research at the University of Graz for one academic year 2002/2003.

References

- [1] IVANOV, Z. ET AL. (2000): ABCD-GEODE workshop, Borovets, Guide to excursion (B), 6-17.
- [2] KOSTOV, I. ET AL. (1962): Dysten deposit in the vicinity of village of Chepelare, Smolian district. - Trav. Geol. Bulg., ser. Geoch. Miner. et Petr., 3, 69-92. (in Bulgarian).
- [3] SPEAR, F. (1993): Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths. - Mineralogical Society of America, Washington DC.
- [4] KOSTOPOULOS, D. ET AL. (2003): First evidence of UHP metamorphism in the Central Rhodope massif of southern Bulgaria. - Geophysical Research Abstracts, Vol. 5, 08327.

**CHARAKTERISIERUNG DER POLIERSUSPENSION PP 503 HX
(KUNSTSTOFFGLASFERTIGUNG) UND DAS ALTERUNGSVERHALTEN VON IM
PROZESSKREISLAUF SICH BEFINDLICHEN SUSPENSIONEN DER
GRUNDZUSAMMENSETZUNG PP 503 HX**

M. Habäck^{1,2}, G. Amthauer¹ & A. Kaufmann²

¹Institut für Mineralogie
Universität Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria
²Rodenstock GmbH, Abteilung FP-F
Bahnhofstrasse 45, D-94209 Regen, Germany

Die Firma Rodenstock GmbH ist national und international in der Brillenherstellung, von Kunststoffgläsern und auch Silikatgläsern tätig.

In der Flächenbearbeitung von Brillengläsern sind die Hauptarbeitsgänge Schleifen und Polieren. Beim Schleifen wird die geforderte geometrische Form erzeugt. Eine geschliffene Glasoberfläche besteht aus muschelförmigen Kratern und aus Rissen, die in die Tiefe gehen, da der Abtrennvorgang vorwiegend durch Bruch- und Splittervorgänge erfolgt. Durch das nachfolgende Polieren werden die muschelförmigen Krater und die Tiefenrisse entfernt. Das Ergebnis des Polierprozesses soll eine Oberfläche höchster Präzision und Sauberkeit sein, die frei von Ablagerungen und Fremdpartikel ist.

In der Brillenglasfertigung wird zum Polieren von Kunststoffgläsern eine Suspension eingesetzt, die aus Al_2O_3 -Feststoffpartikeln besteht, welche in einer Mischung aus Wasser, Aluminiumnitrat, organischen Komponenten und Entschäumer homogen verteilt sind. Für die Untersuchung wurde das Poliermittel PP 503 HX (Loh Opticservice) ausgewählt.

In dieser Arbeit wurden durch Anwendung verschiedener Messmethoden die Poliersuspension im ursprünglichen Zustand (Neuansatz) charakterisiert. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde der Alterungsprozess (Eintrag von Kunststofffabrieb) und die damit verbundenen chemischen und physikalischen Veränderungen gegenüber einem Neuansatz beschrieben.

Die Anwendung der Röntgenbeugungsanalyse lieferte keinen Hinweis auf die Alterung, da mit "harten" Polierkörnern (Al_2O_3) ein "weiches" Material poliert wird. Es erfolgt kein Verschleiß der Polierkörner. Beim Polieren von Silikatgläsern erfolgt ein Abrieb des Polierkorns, da ein "hartes" Material mit einem "weichen" Polierkorn (CeO_2) bearbeitet wird [1]. Der Poliermechanismus wird durch tribochemische Reaktionen hervorgerufen.

Bei der Ermittlung des Zetapotentials zeigte sich, dass verschiedene Partikelarten bei den sich im Prozesskreislauf befindlichen Suspensionen auftreten, verursacht durch den Kunststoffeintrag.

Die Neigung der Poliersuspensionen zur Bildung von Agglomeraten konnte mit Hilfe der Elektronenmikroskopie beobachtet und durch die Methodik der Streuungsmessung an Teilchenkollektiven (Korngrößenanalyse) bewiesen werden. Die Viskositätsmessungen, mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters, zeigten bei einer Temperatur von 12°C (Prozessrelevanz) ein Absinken der Viskosität bei den Suspensionen, die sich im Prozesskreislauf befinden (zusätzlicher Eintrag von Kunststoffpartikeln).

Diese charakterisierten Veränderungen korrelieren mit dem Polierabtrag und den Oberflächen-sauberkeiten.

Literatur

- [1] KALLER, A. (1991): On the polishing of glass, particularly the precision polishing of optical surfaces. - Glas-technische Berichte 64 Nr. 9 (1991), 241-252.

**IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON OH-DEFEKTEN IN
EISENHALTIGEN ($^{IV}\text{Fe}^{2+}$) SPINELLPHASEN**

M. M. Halmer, E. Libowitzky & A. Beran

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

Vorausgegangene experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass Mg-Silikat-Spinellphasen, die bevorzugt in der Übergangszone des Erdmantels auftreten, beachtliche Mengen an Wasser (< 2.7 Gew.%) in Form von OH-Gruppen enthalten. Unsere Probenauswahl beinhaltet natürliche Spinellphasen aus unterschiedlichen geologischen Milieus (z.B. MgAl-Spinell, Franklinit, Gahnit), aber auch synthetische Spinelle (z.B. nicht-stöchiometrische Verneuil-MgAl-Spinelle). Die IR-Spektroskopie ist eine höchst empfindliche Methode, mit der geringste Spuren von an Sauerstoff gebundenem Wasserstoff in "trockenen" Mineralphasen gemessen werden können. Das Ziel der Studie ist, die Anwesenheit von OH-Defekten in Spinellen von natürlichen Paragenesen zu erkunden und Modelle über den strukturellen Einbau von Wasserstoff zu entwickeln. Mit IR-spektroskopischen Messungen an synthetischen Phasen wurden bereits positive Ergebnisse bezüglich des Wassergehalts in Spinellen erzielt. Diese nicht-stöchiometrischen Verneuil-MgAl-Spinelle sind durch zwei starke Banden mit unterschiedlichen Bandenintensitäten charakterisiert, die bei 3355 und 3540 cm^{-1} liegen und eine zusätzliche Schulter bei 3500 cm^{-1} aufweisen. Die Wassergehalte für die synthetischen Spinelle liegen zwischen 7 und 270 Gew.ppm. Die Werte wurden mit Hilfe der Kalibrierung von LIBOWITZKY & ROSSMAN [2] ermittelt. Natürlich vorkommende Franklinit- (ZnFe_2O_4) und Gahnitkristalle (ZnAl_2O_4) zeigen breite Absorptionen mit zwei Maxima in einem Wellenzahlbereich von 5500–3400 cm^{-1} . Diese Spektren erinnern an jene der synthetischen OH-haltigen Verneuil-MgAl-Spinelle, die eine geringe Menge Eisen enthalten. Nach SKOGBY & HÅLENIUS [1] können die zwei breiten Absorptionen den d-d Übergängen von $^{IV}\text{Fe}^{2+}$ zugeschrieben werden. Im Wellenzahlbereich mit geringeren Absorptionen (3600–3100 cm^{-1}) sind nur undeutlich OH-Banden zu erkennen, da diese von den Absorptionsbanden des Fe^{2+} stark überlagert bzw. teilweise verdeckt werden. Jedoch kann die Anwesenheit dieser schwachen Banden bei 3540 und 3500 cm^{-1} , die zuvor eindeutig OH-Banden im eisenhaltigen Verneuil-Spinellkristall zugeschrieben wurden, als ein Hinweis für die Existenz von OH-Defekten in natürlichem Franklinit interpretiert werden.

Diese Arbeit wurde teilweise von der EU mit dem "Human Potential Program" HPRN-CT-2000-0056 unterstützt.

Literatur

- [1] SKOGBY, H. & HÅLENIUS, U. (2003): An FTIR study of tetrahedrally coordinated ferrous iron in the spinel-hercynite solid solution. - American Mineralogist, (in press).
- [2] LIBOWITZKY, E. & ROSSMAN, G. R. (1997): An IR absorption calibration for water in minerals. - American Mineralogist, 82: 1111-1115.

**NITRILOTRIACETATO ZIRCONATES OF ALKYL AND POLYALKYL AMINES:
STRUCTURAL AND PHYSICAL PROPERTIES**

E. Haussühl^{1,2}, S. Haussühl³ & E. Tillmanns¹

¹Institut für Mineralogie und Kristallographie
Universität Wien, Althanstrasse 14, A-1090 Vienna, Austria

²Institut für Mineralogie, Abteilung Kristallographie
Johann Wolfgang Goethe-Universität, Senckenberganlage 30, D-60054 Frankfurt a. M., Germany

³Institut für Kristallographie
Zülpicherstrasse 49B, D-50674 Köln, Germany

A large percentage (> 40%) of the nitrilotriacetato zirconates $X_m(\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3]_2)_n \cdot y\text{H}_2\text{O}$ possesses an acentric structure within the so far investigated inorganic cations X. Therefore, we expected a considerable number of the zirconates formed by organic cations like amines to exhibit polar structures, too. Such crystals might be candidates for pyroelectric, piezoelectric and non-linear optical applications. The syntheses were successfully carried out employing the method of LARSON & ADAMS [1] with the alkyl monoamine cations $(\text{C}_r\text{H}_{2r+1}\text{NH}_3)^+$ for $r = 1$ to 8 and alkyl diamine cations $(\text{C}_r\text{H}_{2r}(\text{NH}_3)_2)^{2+}$ for $r = 2$ to 12. The structural properties of most of these species have already been reported as NCS in Z. Kristallogr. during the last years. Large single crystals of these compounds having optical quality could be grown from aqueous solutions by standard methods (controlled lowering of temperature or controlled evaporation). In the cases of larger r values the nitrilotriacetato zirconates possess plastic properties which impede the measurement of physical properties.

The following general results were obtained from the study of about 80 phases with different cations:

1. The nitrilotriacetato zirconates of the amines so far investigated crystallize exclusively in orthorhombic and monoclinic space groups.
2. The salts of the monoamines exhibit a rather high percentage of acentric structures (about 60 %), whereas the salts of the symmetric diamines form centrosymmetric structures, so far without exception.
3. The maximum pyroelectric and piezoelectric effects are in most cases considerably stronger than those found in tourmaline or α -quartz, respectively.
4. Despite a heavy anisotropy of expansion and elastic stiffnesses the volume thermal expansion and the mean elastic stiffness $C = (c_{11} + c_{22} + c_{33} + c_{44} + c_{55} + c_{66} + c_{12} + c_{13} + c_{23})/9$ differ only slightly within these nitrilotriacetato zirconates. However, the salts of the diamines show distinct smaller values of α and larger values of C . An analogous behaviour is observed with the temperature dependence of the elastic properties.

These common properties stem from the similarity of the structural arrangement of the anionic layers.

Literature

[1] LARSEN, E. M. & ADAMS, A. C. (1967): Potassium bis (Nitrilotriacetato) Zirconate (IV). - *Inorg. Synth.* 10. 7-8.

The authors are gratefully indebted to the Austrian Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung FWF (P14125-GEO) and the International Centre for Diffraction Data for financial support of this work (Grant 90-03 ET).

DIE KONTROVERSE DISKUSSION DES ORDNUNGSVERHALTENS
VON Fe²⁺ UND MG IN OLIVINEN

R. Heinemann¹, H. Kroll¹, A. Kirfel² & B. Barbier²

¹Institut für Mineralogie

Corrensstrasse 24, D-48149 Münster, Germany

²Mineralogisch-Petrologisches Institut

Poppelsdorfer Schloß, D-53115 Bonn, Germany

‘In-situ’-Neutronenbeugungsexperimente an natürlichen Olivin-Einkristallen (Fa12) [1, 2] und synthetischen Olivin-Pulvern (Fa50) [3] zeigen oberhalb ~900°C (Fa12) bzw. ~600°C (Fa50) einen starken Anstieg der Fe,Mg-Ordnung bei steigendem Fe²⁺-Gehalt auf dem M2-Platz. Dies steht im Widerspruch zu allen zuvor veröffentlichten Ergebnissen, die mit Röntgen-Methoden gewonnen wurden, und auch zu neuesten Ergebnissen, die mit Mössbauer-Spektroskopie an synthetischen, ins Gleichgewicht getemperten und abgeschreckten Fa50-Pulvern [4] erhalten wurden. Bei diesen war mit steigender Temperatur ein stetiger, leichter Anstieg der Fe-Mg-Ordnung mit steigendem Fe²⁺-Gehalt auf dem M1-Platz zu beobachten.

Um diesen Widerspruch zu klären, haben wir Röntgeneinkristallmessungen an natürlichen Olivinen (Fa25 und Fa48) durchgeführt. Dazu wurden in Bonn ‘in-situ’ Datensätze bis $\sin\theta/\lambda = 0.7$ (1/Å) zwischen RT und 900°C gemessen, in Münster wurden Kristalle bei Temperaturen zwischen 525°C und 700°C ins Gleichgewicht getempert, abgeschreckt und anschließend Datensätze bis $\sin\theta/\lambda = 1.1$ (1/Å) bei RT gemessen. Die Sauerstoff-Fugazitäten wurden durch CO/CO₂- bzw. Fe/FeO-Puffer kontrolliert.

Die bei den ‘in-situ’-Messungen bestimmten Gitterkonstanten, ebenso wie die bei den Strukturverfeinerungen bestimmten Temperaturkoeffizienten und interatomaren Abstände (M-O) verlaufen stetig. Im Gegensatz zu [1, 2, 3] erfolgt bei hohen Temperaturen kein ‘cross-over’ der thermischen Parameter und M-O-Abstände. Die verfeinerten Besetzungszahlen zeigen, daß mit

steigender Temperatur der Fe-Mg-Ordnungsgrad unter Anreicherung des Fe²⁺ auf dem M1-Platz stetig ansteigt. Eine Umkehrung der Richtung des Fe,Mg-Platzwechsels, d. h. Bevorzugung von Fe²⁺ auf M2, die beim Olivin Fa48 nach [3] bei ca. 600°C erfolgen soll, ist nicht zu erkennen.

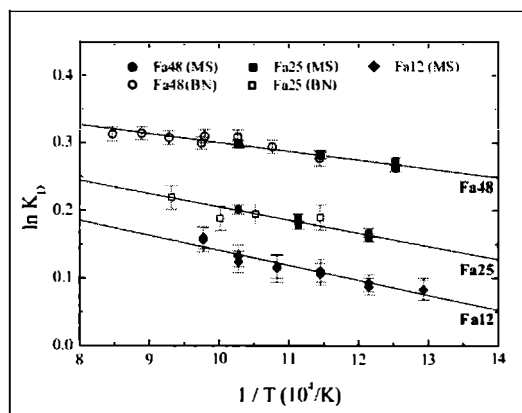


Fig. 1
Die $\ln K_D$ -Geraden der Olivine mit Fa12, Fa25 und Fa48.

Die $\ln K_D$ -Geraden der Olivine mit Fa12 [5], Fa25 und Fa48 verlaufen nahezu parallel. Die aus den 'in-situ' Messungen und aus den RT-Messungen an abgeschreckten Proben berechneten $\ln K_D$ -Werte stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen überein, d. h. die an unterschiedlich behandelten Kristallen auf zwei unterschiedlichen Einkristalldiffraktometern von zwei verschiedenen Operatoren gemessenen Daten führen zu gleichen Ergebnissen. Zudem zeigt dies, daß Olivin-Kristalle ohne 'resetting' von mindestens 700°C abgeschreckt werden können, was von [1, 2, 3] infrage gestellt worden ist.

Literatur

- [1] ARTIOLI, G. ET AL. (1995): High-temperature Fe-Mg cation partitioning in olivine: In-situ single-crystal neutron diffraction study. - *Am. Min.* 80, 197-200.
- [2] RINALDI, R. ET AL. (2000): Octahedral cation ordering in olivine at high temperature. I: in situ neutron single-crystal diffraction studies on natural mantle olivines (Fa12 and Fa10). - *Phys Chem Miner* 27, 623-629.
- [3] REDFERN, S. A. T. ET AL. (2000): Octahedral cation ordering in olivine at high temperature. II: an in situ neutron powder diffraction study on synthetic MgFeSiO_4 (Fa50). - *Phys Chem Miner* 27, 630-637.
- [4] MOROZOV, M. ET AL. (2001): Mössbauer effect study of the Mg^{2+} , Fe^{2+} -distribution in synthetic olivine (fa50 fo50). - Beihefte zum *E. J. M.* 13, 127.
- [5] HEINEMANN, R. ET AL. (1999): Temperature dependence of Fe,Mg partitioning in Acapulco olivine. - *Am. Min.* 84, 1400-1405.

FIRST EVIDENCE OF VOLCANISM ON THE ANAFI ISLAND

E. Hejl & J. Leichmann

Institute for Geology and Paleontology
University of Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

Anafi Island is situated approximately 20 km west from the island of Thira, which belongs to the archipelago of Santorini. Its geographical position suggests that Anafi could belong to the present-day Hellenic volcanic arc. However, no volcanic activity was reported from the island yet. REINECKE et al. [1] described four major tectono-stratigraphic units. They are from the base to the top:

- 1) Palaeogene flysch
- 2) Series of greenschists
- 3) High temperature metamorphites and associated granites
- 4) Theologos formation – continental sediments of Plio- to Pleistocene age [2]

We found several geological phenomena, indicating that the Anafi Island was affected by volcanic and hydrothermal activity in Neogene and/or Quaternary times. They are: (i) Dikes and sills of rhyolites, (ii) hydrothermal veins and hydraulic fractured rocks, (iii) penetrative hydrothermal alteration of country rock.

Dikes of Rhyolite (i) with a thickness of up to 2 m intruded the units 2, 3 and 4. In addition to the dikes, rhyolite sills with a thickness of up to 1 m occur in the basal part of the Theologos formation (unit 4). Within the fine-grained sediments of the latter, the rhyolite intrusions have caused contact metamorphic rims. The evidence of volcanic activity is restricted on the basal members of Theologos formation. We suppose therefore that the volcanism was contemporaneous with the opening of the basin.

The rhyolites are porphyritic rocks with corroded quartz phenocryst, up to 5 mm large. The feldspar phenocrysts are replaced by a mixture of clay mineral close to nacrite, and Ba-rich muscovite. The matrix consists of clay minerals, chemically identical with those from phenocryst, but much finer-grained, and quartz. The matrix is locally strongly carbonatized, thus the rock can be mistaken with marble being common on the island. Some veins contain large xenolites of country rocks within the fine-grained matrix. Apart from massive rhyolites we found layers of black volcanic glass at the base of Theologos fm., spatially close related to rhyolite veins. The siliciclastic sediments of the basal Theologos fm. contain an important portion of reworked volcanic material.

Hydrothermal carbonate veins (ii) are very common, mainly in the rocks of the third tectonic unit. They are several hundred meters long and up to 30 cm thick. In association with these veins, hydraulic fractured breccias appear rarely. These breccias form irregular domains several tens of meters in diameter. The matrix between the rock fragments is mainly carbonate. Some carbonate veins are associated with faults, which are manifested by several meters high and up to 500 m long scarps.

The rhyolites as well as carbonate veins are accompanied by several hundred meters thick alteration zones (iii). The original feldspar of felsic rocks is strongly kaolinised, the mafic rocks are limonitised. Carbonatisation is very common too. The alteration affects all four main tectonic units.

Because the volcanic and hydrothermal activity affects even the Plio-Pleistocene rocks of the Theologos fm., we suppose that this volcanic activity is closely connected with the magmatism in the present-day Hellenic arc. The volcanic activity of Anafi Island was short-lived only. The volcanism was probably initiated by an extensional event contemporaneous with the formation of the Theologos sedimentary basin. Syn- and postsedimentary folding of the Theologos fm. indicates rapid quenching of the extensional regime, which was followed by compression and extinction of volcanic activity.

Literature

- [1] REINECKE, E., ALTHERR, R., HARTUNG, B., HATZIPANAGIOTOU, K., KREUZER, H., HARRE, W., KLEIN, H., KELLER, J., GEENEN, E. & BÖGER, H. (1982): Remnants of a Late Cretaceous High Temperature Belt on the Island of Anáfi (Cyclades, Greece). - N. Jb. Miner. Abh., 145, 2, 157-182.
- [2] VORWERK, W., (1979): Das Neogen im Nordwestteil der Insel Anaphi (Kykladen) Griechenland. Unpubl. - Diplomarbeit. Math. naturwiss. Fakultät, Universität Kiel. 83 p.

**PD-BISMUTHOTELLURIDES AND OTHER TELLURIDES FROM SOME
CU-NI-PGE DEPOSITS, EASTERN DESERT, EGYPT**

H. M. Helmy

Minia University
Minia, Egypt

Pd-bismuthotellurides and other tellurides are described from three Cu-Ni-PGE deposits from the Eastern Desert of Egypt. These deposits – Abu Swayl, Genina Gharbia and Gabbro Akarem – are hosted in Late Precambrian Mafic-ultramafic rocks and have different geologic history. Abu Swayel deposit occurs in conformable, lenslike mafic-ultramafic rocks in metasediments. The mineralization and the enclosing rocks have been metamorphosed to amphibolite facies (550–650°C and 4–5 kbar) and syn-metamorphically sheared. The amphibolite facies metamorphism and the associated fluid regimes resulted in remobilization and transport of Cu-rich sulfides (50 % by volume chalcopyrite) and PGE and in the development of hydrosilicates. Tellurides are represented by michenerite (PdBiTe), merenskyite (PdTe₂), Pd-Bi melonite (NiPdBi)Te₂, melonite (NiTe₂), hessite (AgTe₂), altaite (PbTe) and joseite. They occur as inclusions in mobilized sulfides and along cracks in metamorphic silicates; garnet and plagioclase.

The Genina Gharbia and Gabbro Akarem Cu-Ni-PGE deposits are hosted in concentrically zoned (Alaskan-type) complexes. Genina Gharbia Cu-Ni-PGE ore forms either disseminations in peridotite or massive patches in hornblende-pyroxenite in vicinity to metasediments. The host rocks are not metamorphosed, important petrographic features are the dominance of hornblende, biotite and Cl-bearing apatite and alteration of plagioclase to epidote. The disseminated and network sulfide ore are dominated by pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite and minor pyrite. Accessory sulfides comprise cobaltite, molybdenite and valleriite. Sulfide textures and host rock petrography suggest a prolonged late-magmatic hydrothermal event. The tellurides comprise michenerite, merenskyite, palladian bismuthian melonite, altaite, hessite, a bismuthotelluride (BiTe) and native tellurium. These tellurides are present mainly at the contact between sulfides and silicates.

The Gabbro Akarem concentrically zoned complex is not metamorphosed. The Cu-Ni-PGE deposit is hosted in dunite pipes where net-textured and massive sulfides are found in association with Al-Mg-rich spinel and Cr-magnetite. Tellurides are represented by michenerite, merenskyite, Pd-Bi melonite and hessite. They occur mainly as inclusions in net-textured sulfides. The role of late- and post-magmatic hydrothermal processes is limited as indicated by typical magmatic textures of sulfides also the silicate mineral assemblage.

The different geologic history of the different deposits enables to examine the role played by late-magmatic and post-magmatic metamorphic fluids in the diversity of telluride mineralogy. The high tellurium activities, as indicated by various tellurides, at Abu Swayel and Genina Gharbia are attributed to the participation of hydrothermal solutions generated during amphibolite facies metamorphism and late-magmatic hydrothermal fluids, respectively. The limited role played by hydrothermal fluids in the Gabbro Akarem deposit is responsible for the low Te activity. It is suggested that the hydrothermal fluids introduced by late- and post-magmatic processes largely control tellurium activity in Cu-Ni-PGE deposits hosted in mafic-ultramafic rocks. Involvement of a sedimentary component either early, during magma contamination or later, during metamorphism highly increases the tellurium activity.

LANGZEITVERHALTEN VON RESTSTOFFEN DER MÜLLVERBRENNUNGSANLAGEN

S. Heuss-Aßbichler

Department für Geo- und Umweltwissenschaften
Universität München, Theresienstrasse 41/III, D-80333 München, Germany

In den Industrieländern fällt jährlich Siedlungsmüll in der Größenordnung von 450 kg pro Kopf an. Bisher wurde ein Großteil dieser Reststoffe unbehandelt deponiert. Eines der umweltpolitischen Ziele der EU ist das Aufkommen von Reststoffen zu vermeiden und Wertstoffe konsequent zurückzugewinnen. Die Verwertung der anfallenden Abfälle kann stofflich oder energetisch erfolgen. Nach den gesetzlichen Vorgaben darf in Deutschland ab 2005 kein Reststoff mehr unbehandelt deponiert werden. Kriterium ist der gesamte organische Kohlenstoffgehalt im Abfall. Neben der mechanisch-biologischen Behandlung können diese Vorgaben nur durch thermische Behandlung der Reststoffe erreicht werden. Das anfallende Müllvolumen wird in Müllverbrennungsanlagen MVA um etwa 90 Prozent verringert. Die Entsorgung bzw. Weiterverwertung der anfallenden Reststoffe soll ohne Umweltbelastung erfolgen. Durch Multibarrierensysteme in den Deponien soll eine wirksame und auch dauerhafte Sperre gegen Schadstoffemission erreicht werden; langfristig ist das Ziel eine "nachsorgearme Deponie". Das bedeutet, dass im Zeitabschnitt nach der Ablagerungsphase bzw. der endgültigen Stilllegung eines Deponieabschnitts bis hin zur Entlassung aus der Nachsorge die Umsetzungsreaktionen abgeschlossen sein sollen, so dass zu keiner Zeit eine Beeinträchtigung des Allgemeinwohls erfolgen kann.

Entgegen den ersten Erwartungen verhalten sich die anfallenden MVA-Reststoffe nicht inert. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Materialien sehr reaktiv sein können. Noch während der Ablagerungsphase ist durch den Ablauf verschiedener exothermer Reaktionen mit einer Erwärmung des Materials zu rechnen [1]. Ebenso können verschiedene, zum Teil ökotoxische Elemente ausgewaschen werden. Ein weiterer Aspekt ist die langfristige Emission von Wasserstoffgas [2]. In Hinblick auf die Deponiesicherheit ist daher neben dem Charakterisieren der Reststoffe und dem Erfassen der Auslaugungsprozesse in der Deponie das Langzeitverhalten der MV-Reststoffe von großer Umweltrelevanz.

Säurepuffersysteme der sekundär gebildeten Karbonate sollen maßgebend das Langzeitverhalten von MV-Schlacken bestimmen. Generell wird eine Mobilisation von Schwermetallen bei einer Abnahme des pH-Wertes auf Werte $< \text{pH } 7$ erwartet. Bisher werden zur Beurteilung der Materialien Elutionsverfahren wie DEV-S4-Test oder pHstat-Versuche bei $\text{pH } 4$ herangezogen. Untersuchungen in MV-Schlacke-Monodeponien haben jedoch gezeigt, dass die Karbonatbildung durch Reaktion von Portlandit mit CO_2 und damit der Aufbau der Karbonatpufferkapazität viel langsamer erfolgt als bisher prognostiziert wurde. Damit findet auch die erwartete Fixierung von Schwermetallen in den karbonatischen Phasen nur begrenzt statt. Der Vergleich der 24-Stunden-Tests mit den Ergebnissen aus Lysimeterversuchen über mehreren Monate zeigte, dass die Gesamtverfügbarkeit der Schwermetalle durch verschiedene Faktoren, wie die Korngröße der Materialien oder die Bindungsart der Schwermetalle im Primärmaterial beeinflusst wird [3].

Durch Korrosionsprozesse von metastabilen Phasen, z.B. MVA-Schmelzprodukte, oder Zersetzung von kristallinen Phasen in MV-Schlacke kann langfristig der Anteil der Schwermetalle im Sickerwasser ansteigen. Die Bildung von Speichermineralen wie CSH-Phasen, Ettringit, Ellesatit oder Me/Me-Hydroxisalze ist ebenfalls nur zu einem geringen Anteil festzustellen. Zudem fällt es auf, dass der pH-Wert der Sickerwässer (pH 7 bis 10) relativ niedrig ist. Dennoch sind die Sickerwässer dieser Monodeponien nur geringfügig belastet.

Eine alternative Methode, um Langzeitreaktionen in einer Deponie abschätzen zu können, ist die Untersuchung von Reaktionsabläufen in salzreichen Systemen. Mit den hierdurch induzierten, erhöhten Korrosionsprozessen, verbunden mit erhöhter Löslichkeit der verschiedenen Spezies, sind Rückschlüsse auf die Freisetzungsmechanismen und -faktoren in den MV-Reststoffen möglich. Solche Systeme sind durch die gemeinsame Lagerung von chlorreichen Rauchgasreinigungsrückständen RGR gemeinsam mit MVA-Schlacke gegeben. Drei verschiedene Phänomene sind zu nennen [4]:

- 1) Die erhöhten Salzgehalte in den Reststoffen werden nicht sofort aus dem Material herausgewaschen. Vielmehr werden durch kontinuierliche Lösungsprozesse, Transport entlang der Korngrenzen der porösen Materialien und Ausfällungsprozesse Salze und Schwermetalle aus den Reststoffen herausgelöst und in den Porenräumen aufkonzentriert. Die Inkrustationen tragen dazu bei, dass die – reaktiven – Phasen nicht mehr unmittelbar mit dem Sickerwasser in Kontakt kommen. Die niedrigen pH-Werte der Sickerwässer im Vergleich zu den hohen pH-Werten der eluierten Deponiematerialien dokumentierten diesen Tatbestand. Nach dem Erreichen eines Schwellenwertes ist jedoch mit einer massiven Mobilisation der Schwermetalle zu rechnen, wodurch die je nach Elutionsverfahren zu erwartenden Werte weit überschritten werden können.
- 2) Bei diesen salzreichen Lösungen kann eine Durchlässigkeitsdiskontinuität innerhalb der Deponie eine verstärkte Ausfällung der Salze begünstigen und zur Ausbildung eines Salzhorizontes führen. Hierdurch können leichtlösliche Schwermetalle innerhalb der Deponie gebunden werden.
- 3) Ein besonders wirksamer Mechanismus zum Fixieren von Schwermetallen und Salzen ist die Zugabe von Aluminium- oder Eisenhydroxiden. Durch Adsorptionsprozesse kann rasch und effektiv der Anteil ökotoxischer Elemente, wie z.B. Blei, herabgesetzt werden.

Mit Kurzzeittests wie Elutionsreaktionen oder Auslaugungsreaktionen durch Lysimeter kann das Langzeitverhalten der MV-Reststoffe nicht ausreichend beschrieben werden. Modellierungen können diese Prozesse bisher ebenfalls nur unbefriedigend beschreiben, da hier die Adsorptionsprozesse oder Bindungen von Schwermetallen in Salzen oder amorphen Phasen nur unzureichend wiedergegeben werden. Im Hinblick auf die Deponiesicherheit sind andere Verfahren zu entwickeln, mit denen sich das Langzeitverhalten der Rohstoffe erfassen lässt.

- [1] KLEIN, R., BAUMANN, T., NESTLE, N. & NIESSNER, R. (2003): Numerische Simulation der Temperaturentwicklung in Monodeponien aus Rückständen der Hausmüllverbrennung, - Müll und Abfall 35.
- [2] MAGEL, G., UNZEITIG, H., HEUSS-ABBICHLER, S., FEHR, K. T. & GERTHNER, F. (2002): Wasserstoffproduktion auf einer Deponie für MV-Rückstände. - Müll und Abfall 06/2002, 338-343.
- [3] HIRSCHMANN, G. (1999): Langzeitverhalten von Schlacken aus der thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen - Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, Umwelttechnik, Nr. 220, VDI Verlag.
- [4] HEUSS-ABBICHLER, S. & SPIEGEL, W. (2001): The use of additiva for long-term stabilization of boiler ashes and gas cleaning residues of municipal solid waste incinerator. - In: Eight International Waste-Management and Landfill Symposium, eds. T. H. Christensen, R.Cossu & R. Stegmann, Vol.1, Sardinia, 657-666.

**100 YEARS AFTER PIERRE TERMIER'S DISCOVERY OF THE TAUERN WINDOW:
WHAT LESSON SHOULD WE LEARN ?**

V. Höck & C. Tomek

Institute of Geology and Paleontology
University of Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

The discovery of the Tauern window by Pierre Termier during his short stay at the International Geological Congress (Vienna 1903) field trip was a milestone in the geological study of the Eastern Alps. Termier's discovery came as a consequence of a new "nappe hypothesis" wave, introduced by M. Bertrand, H. Schardt, M. Lugeon and others in the Central and Western Alps. Termier's paper, the Tauern core of the Eastern Alps was widely regarded as the oldest (Paleozoic). This theory was unfortunately lastly published just in 1903 by Carl Diener in "Bau und Bild der Alpen" in the large publication "Geologie von Österreich" edited by Eduard Suess. But Termier's "veni, vidi, vici" was not that simple like nearly all the textbooks inform us. We will deal with this history in more detail in the following.

Termier probably came to the IGC pre-excursion led by Franz Becke in the Zillertal in July 1903 already prepared for the revolution. He was in close contact with other proponents of the nappe theory, mainly with Maurice Lugeon. And it was just Lugeon in 1902, who – without any visit(!) – destroyed Victor Uhlig's theory about the geological evolution of the West Carpathians and completely reinterpreted the structural history of the Tatra Mts. Victor Uhlig was at that time a leading person of the Austrian geology and follower of Eduard Suess as a professor of geology at the Vienna University. Moreover, Lugeon's paper about the West Carpathians was full of basic mistakes. Lugeon did not read carefully Uhlig's papers and overlooked the Eocene (Lutetian) transgression on the nappe edifice that he regarded as a post-Eocene one, similar to the Swiss Alps. After this, Lugeon, in summer 1903, also visited the IGC pre-excursion in the West Carpathians. His discussions with Uhlig were very sharp. Lugeon, therefore, discredited the new theory by this incredible mistake. Many of the followers of the new nappe thinking were, moreover, self confident and ready to fight. So this was the situation just before the Congress in summer 1903.

Termier came to the Zillertal excursion to find proves for the nappe theory. He saw immediately that the "Kalkphyllites" regarded as Paleozoic are in fact identical to the French "schistes lustrés," known to him as being Mesozoic or Cenozoic in his French Alps. Moreover, he saw the arching structure of the Hohe Tauern and deduced that these, in fact, are the lowermost nappes of the whole edifice. He discussed the matter with Franz Becke, who helped him a lot in understanding the petrography of Tauern rocks. Termier informed already the Congress participants about his observations and similarly Lugeon made it about the Carpathians. Both presented also basic information about the nappe evolution of the Western and Central Alps. Later, Termier informed in November 1903 the French Geological Society about his new interpretations and all was published in April 1904.

The main recognition of the Tauern window as a tectonically lowermost structure of the Eastern Alps was correct and started an extremely fruitful era of the Alpine research in Austria. But the publication was full of mistakes in geological details. Only one field trip and the study of literature in German (!) were not adequate to the complicated problems. Termier unfortunately visited also the Semmering area during other field trip and his parallelization of the Semmering unit with Permo-Carboniferous "Zone de Vanois" of the Western Alps in the same article was highly incorrect. This story was immediately sarcastically commented by W. Hammer. Diener answered to Termier by a new paper published in Stuttgart and Franz Kossmat criticized heavily the "traineau ecrasseur" hypothesis of Termier that the Southern Alps after the overcome of the Tauern are now presented as a part of the Northern Limestone Alps. Kossmat and Hammer were completely right. Would it be today, the Lugeon's paper about the Carpathians and the Termier's paper about the Eastern Alps would be by reviewers regarded most likely as not suitable for publication.

However, Eduard Suess and with him also Victor Uhlig decided during 1905–1907 to accept the new theory. It was an incredible testimony about the psychic and mental spirit of more than 75 years old Suess. The nappe theory and Tauern window are already part of his third volume of the "Antlitz der Erde". Also Uhlig was not bitter more than two years after the hard controversy with Lugeon. He visited critical locations of the new theory in Switzerland, discussed with proponents and accepted. Suess and Uhlig both developed the basic division of the nappes in the Alps. Their "Ostalpine" and Lepontine (today Penninic) nappes division is widely accepted until today. The influence of both on the young generation of Austrian geologists was enormous. Eduard Suess's son Franz Eduard Suess and students of Uhlig like L. Kober and F. Trauth were convinced proponents of a new theory. The fights between old and new, however, lasted for another 40 years. W. Hammer remained unconvinced. All the time he criticized the technical impossibility of the new theory. Otto Ampferer and he proposed different mechanism for the nappe edifice structure. Their "Verschluckung Theorie" was never widely accepted by Alpine geologists.

Leopold Kober and his student Alexander Tollmann were uncritical fans of the Termier's genius. They followed his theory until seventies and eighties of last century. In the meantime, however, it was found that the situation with the Tauern window is not that simple. Ronald Oxburgh's (1968) discovery of young – Neogene – metamorphic age of the Tauern rocks changed the situation completely. Plate tectonics later in 1968 confirmed that Ampferer and Hammer were right and that "traineau ecrasseur" concept of Lugeon and Termier were wrong. Jane Selverstone – student of Clarke Burchfiel at MIT - later applied her teacher's theory of extensional nappes to Tauern in 1985 and a new – non compressional concept - started.

So what is the lesson from this history? One must be prepared for new discoveries as Termier and Lugeon were. One must be courageous enough, self confident and lucky and stay in the right moment at the right place. One must publish quickly regardless of small details. (These were nearly all wrong by both). How similar is this history with nearly contemporaneous Alfred Wegener story about continental drift. How similar with Joe Tuzo Wilson discovery of the plate tectonics and hot spot theory in early sixties of last century.

THE AGE OF THE KONRADSHHEIM LIMESTONES (GRESTEIN UNIT, AUSTRIA)

V. Höck¹, A. Ślęczka², A. Gasiński² & M. B. Bąk²

¹Institute of Geology and Paleontology
University of Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

²Institute of Geological Sciences
Jagiellonian University, Oleandry 2a, 30-063 Kraków, Poland

The Gresten unit is one of the units situated in front of the Northern Calcareous Alps (NCA) [1]. The most characteristic lithofacies are the Gresten Beds, with arkoses, sandstones and shales, intercalated by coal in the lower part (Hettangian), and calcareous deposits in the upper part (Sinemurian-Toarcian). The Gresten facies in the foreland of the NCA is known only from the Gresten unit and from several boreholes at the basement of the Molasse Zone in the eastern part of Lower Austria [2]. However, similar deposits are developed also within the western part of the Pieniny Klippen Belt and in the Apuseni Mts [3].

The Gresten Beds of the Gresten Unit are covered by Aalenian spotted marls, the Posidonia Marls (Bajocian - Callovian) and radiolarites (Oxfordian). The Malmian and Neocomian sediments are represented mainly by siliceous Aptychus limestones and spotted marls similar to the deposits from the NCA. In the vicinity of the village Konradsheim and in the Pechgraben area the Konradsheim Limestones were also included into the Malmian sediments. The Konradsheim limestones are developed usually as thick to very thick self- and matrix supported conglomerates and sedimentary breccias, usually displaying a gradation. The clasts are represented generally by fragments of limestones, up to tens of centimetres in diameter. The Malmian age of the Konradsheim Limestones in the Konradsheim area (NÖ) was established [4] on the basis of a macrofauna and in the Pechgraben area (OÖ) it was based on the occurrence of Tithonian Aptychus and Ammonites in the conglomerates [5]. In general, the Malmian age of the Konradsheim Limestones is accepted [1]; however, Schnabel [6] mentioned the occurrence of Cretaceous foraminifera in shales connected with the Konradsheim Limestones near Konradsheim.

The present study was carried out in two areas: on the Castle hill in the Konradsheim village and in the Pechgraben area. Near Konradsheim several samples were collected from the intercalations of greenish marls between the Konradsheim conglomerates layers, exposed on the lower bend of the road to the church. In the Pechgraben area two exposures were sampled. Several samples were taken from marly limestones and marls intercalated with the Konradsheim conglomerate layers, exposed in an abandoned quarry. The quarry is situated in the area Hohenberg, along the road from Stangl to Kohlgraben. Other samples were collected from the area of Arthofer from the big exposure on road bend near Dichlberger, where a complex of conglomeratic Konradsheim Limestones lay above the folded Scheibbsbach Beds. Samples were collected from conglomerates and marly shales.

Biostratigraphical investigations of pelitic intercalations within the Konradsheim Limestones, both, from the Konradsheim and Pechgraben area, that contain foraminifera assemblages with *Caudammina (Hormosina) ovulum* (Grzybowski), explicitly show that those limestones are of Cretaceous age, not older than Barremian [7]. The age of a part of the Konradsheim Limestones, younger than previously accepted is also supported by the occurrence of the Radiolaria assemblages of Early Cretaceous age in clasts from conglomerates in the Arthofer area. The co-occurrence of *Pseudoaulophacus (?) florealis*, *Triactoma luciae*, *Pseudoeucyrtis (?) fusus*, *Sethocapsa leiostraca*, *Podobursa triacantha* and *Parvicingula mashitaensis* indicate an age not older as Early Valanginian. The Radiolaria assemblage represents a low-latitude Tethyan microfauna. The age of rounded, redeposited clasts that contain the Radiolaria is older than the age of the host rocks. A similar co-existence of Malmian and younger pebbles were also described from conglomerates of the Gresten Unit near Scheibbs [8]. Our results imply that the monomictic conglomerates build up mainly of calcareous pebbles, described as the Konradsheim Limestones, could be deposited during different periods of Late Jurassic and Cretaceous.

The sedimentary structures of the conglomerates from Konradsheim Limestones show that they could represent deposits of high concentration turbidity currents and debris flows, that filled submarine channels. The additional occurrence of the Konradsheim Limestones as blocks within marly deposits imply that, in some cases, they can also represent resedimented bodies (olistolithes). The provenience of material is open for discussion, however, a source area for a part of the radiolarian limestones was probably connected with the Tethyan realm. The observed similarity between conglomerates of the Konradsheim Limestones from the Gresten Klippen and a part of a sedimentary breccia, built mainly from limestones clasts, from the Gruber quarry in the northeastern part of the Tauern Window (Grossarl valley) implies a possibility of a connection between both conglomerates.

References

- [1] OBERHAUSER, R. (ed.), (1980): Der Geologische Aufbau Österreichs. - Springer-Verlag, Wien, New York, 695p.
- [2] JANOSCHEK, W. R. & MATURA, A. (1980): Outline of the Geology of Austria. - Abhandlungen der Geologischen Bundesanstalt, 34, 7-98.
- [3] JANOVIĆI, V. ET AL. (1976): Geologia Muntilor Apuseni. - Editura Academiei Republica Socialiste Romania, Bucuresti, 631p.
- [4] TRAUTH, F. (1950): Die fazielle Ausbildung und Gliederung des Oberjura in den nördlichen Ostalpen. - Verh. Geol. B. A. 1948, 145-218.
- [5] WIDDER, R. W. (1988): Zur Stratigraphie, Fazies und Tektonik der Grestener Klippenzone zwischen Maria Neustift und Pechgraben - O.Ö. - Mitteilungen der Gesellschaft Geol. Bergbaustudenten. 34/35, 79-133.
- [6] SCHNABEL, W. (1970): Zur Geologie des Kalkalpennordrandes in der Umgebung von Waidhofen/Ybbs, Niederösterreich. - Mitteilungen der Gesellschaft Geol. Bergbaustudenten., 19, 131-188.
- [7] GRADSTEIN, F. M. ET AL. (1994): Cenozoic biostratigraphy of the North Sea and Labrador Shelf. - Micropaleontology 40. Supplement, 1-152.
- [8] FAUPL, P. & SCHNABEL, W. (1987) Ein Breccienvorkommen bei Scheibbs (Niederösterreich). Zur Kenntnis paläogener Grobklastika aus der Buntmergelschicht. - Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt, 130, 153-161.

CELEBRATION 2000: P-WAVE VELOCITY MODELS OF THE BOHEMIAN MASSIF

P. Hrubcova & CELEBRATION 2000 Working Group

Geophysical Institute

Academy of Sciences of the Czech Republic, Bocni II/1401, 142 00, Czech Republic

The deep structure of the Bohemian Massif (BM), the largest stable outcrop of Variscan rocks in Central Europe, was studied along two refraction profiles, CEL09 that traverses the whole massif in the NW-SE direction, and CEL10 that extends along its eastern edge almost perpendicular to CEL09. Good quality recordings with clear first arrivals of crustal and upper mantle phases show an apparent velocity 5.9 km/s for the upper crust with a slightly higher gradient in the NW part of the BM and an apparent velocity 8.0 to 8.1 km/s for the upper mantle. The decrease of amplitudes of crustal phases, visible in some sections may be connected with a specific upper crustal structure (zero to negative velocity gradient zone). Pronounced Moho reflections in the central part of the BM suggest a well-defined Moho in that part and not so clear a Moho with a smaller velocity contrast in other parts of the BM.

For interpretation, the tomographic inversion routine of Hole [1] was used as an efficient tool to determine the seismic P-wave velocity distribution in the crust using first arrivals. Tomographic models were verified by forward ray tracing modelling based on a well-established algorithm developed by ČERVENÝ & PŠENČIK [2], where, apart from first arrivals, also further phases were included. 2-D velocity models of first arrivals and reflected phases show a high P-wave velocity gradient zone reaching the depth of 5–7 km followed by a small gradient and a laterally homogeneous P-wave velocity distribution in the middle crust. Differences in velocity distribution in the lower crust delimit the central part of the BM (sharp Moho discontinuity) from other tectonic units within the BM (lower crust with high gradient transition zone). The position of the Moho discontinuity ranging from 32 km to 40 km and reflectors within the crust complement the P-wave velocity distribution. The presented models also show the contact of the BM with its neighbouring units – Carpathians, Paleozoic Platform, Vienna Basin and the Alps.

References

- [1] HOLE, J. A. (1992): Non-linear high-resolution three-dimensional seismic travel time tomography. - J. Geophys. Res. 97, 6553-6562.
- [2] ČERVENÝ, V. & PŠENČIK, I. (1983): Program SEIS83, Numerical Modelling of Seismic Wave Fields in 2D Laterally Varying Layered Structures by the Ray Method. - Charles University, Prague.

**THERMODYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN DER MISCHREIHE
HEDENBERGIT-PETEDUNNIT $\text{Ca}(\text{Fe,Zn})\text{Si}_2\text{O}_6$**

A. L. Huber & K. T. Fehr

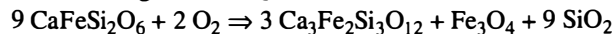
Department für Geo- und Umweltwissenschaften
Universität München, Theresienstrasse 41/III, D-80333 München, Germany

Eine Vielzahl gesteinsbildender Prozesse ist eng verknüpft mit dem Mischungsverhalten unterschiedlicher Klinopyroxene. Unabdingbare Voraussetzung für die Modellierung dieser petrogenetischen Prozesse ist eine exakte thermodynamische Charakterisierung von Klinopyroxen-Mischreihen.

Während Hedenbergit bei niederen Drucken stabil ist, beginnt das Stabilitätsfeld von Petedunnit hin zu hohen Drucken ab etwa 1.2 GPa. Synthesen der Reihe Hedenbergit-Petedunnit $\text{Ca}(\text{Fe,Zn})\text{Si}_2\text{O}_6$ belegen ab etwa 1.2 GPa eine lückenlose Mischbarkeit [1]. Das thermodynamische Mischungsverhalten der homogenen Mischreihe Hedenbergit-Petedunnit $\text{Ca}(\text{Fe,Zn})\text{Si}_2\text{O}_6$ wird durch die mittlere molare freie Mischungsenthalpie ΔG_m

$$\Delta G_m = \Delta G^{\text{id}} + \Delta G^e = RT \sum_i x_i \ln a_i$$

bestimmt. Kennzeichnende Größen der Mischkristallreihe sind die Aktivitäten ($a_i = x_i \gamma_i$), die anhand einer Zustandsgleichung zu ermitteln sind. Zur experimentellen Bestimmung der Aktivität von Hedenbergit in Petedunnit nutzt man die Zersetzung von Hedenbergit in Anwesenheit von Sauerstoff zu Andradit, Magnetit und Quarz:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist eine Funktion der Sauerstofffugazität, die mittels EMK-Methoden (elektromotorische Kraft) gemessen wird. Ersetzt man in der Reaktion Hedenbergit durch Hedenbergit-Petedunnit-Mischkristalle, so reflektieren die Gleichgewichtskonstanten die chemischen Potentiale von Hedenbergit in Petedunnit. Dementsprechend können die Aktivitäten von Hedenbergit gemäß

$$4 F * \text{EMK} = 2/9 \ln a_{\text{hd}} \quad (\text{F: Faradaykonstante})$$

direkt aus den EMK-Experimenten ermittelt werden. Die Aktivität dieser Mischreihe ist temperaturabhängig (Abb. 1). Die Mischreihe weist kein Exzess-Mischungsvolumen auf [1]. Dies bedeutet, dass die Aktivitätskoeffizienten γ_i nicht vom Druck abhängen. Die Aktivität zeigt als Funktion der Zusammensetzung ein nicht lineares Verhalten (Abb. 1), woraus sich das nicht ideale Verhalten der Mischreihe Hedenbergit-Petedunnit ableitet. Die Nichtidealität impliziert die Existenz der mittleren freien molaren Exzess-Enthalpie ΔG^e .

$$\Delta G^e = x_{\text{hd}} \mu_{\text{hd}}^e + x_{\text{pd}} \mu_{\text{pd}}^e$$

Mit Hilfe von EMK-Methoden kann das chemische Exzess-Potential μ_{hd}^e von Hedenbergit bestimmt werden. Das chemische Exzess-Potential μ_{pd}^e von Petedunnit ist unbekannt. Die Aktivität von Petedunnit kann dennoch anhand des Redlich-Kister-Modells

$$\Delta G^e = x_1 x_2 (A_0 + A_1(x_2 - x_1) + A_2(x_2 - x_1)^2 + \dots)$$

sowie der Darkenfunktion

$$\Phi = RT \ln \gamma_{hd} (1-x_{hd})^{-2} = \mu_{hd}^e (1-x_{hd})^{-2}$$

$$= (A_0 + A_1(4x_{hd}-1) + A_2(2x_{hd}-1)(6x_{hd}-1) + \dots)$$

ermittelt werden. Im Vergleich mit den Messdaten wird deutlich, dass die Mischreihe Hedenbergit-Petedunnit mit einem drei-Parameter-Redlich-Kister-Modell

$$\Delta G_m = \Delta G^{id} + \Delta G^e$$

$$= RT \sum_i x_i \ln x_i + x_1 x_2 (A_0 + A_1(x_2 - x_1) + A_2(x_2 - x_1)^2)$$

$$= RT \sum_i x_i \ln a_i,$$

mit A_0, A_1, A_2 in J/mol

$$A_0 = -55737(2468) + 49.3(2.2) \cdot T(K) \quad r^2 = 0.9943 \quad sd = 294$$

$$A_1 = -44566(4046) + 11.8(3.8) \cdot T(K) \quad r^2 = 0.7612 \quad sd = 733$$

$$A_2 = -149688(10504) + 112.7(9.9) \cdot T(K) \quad r^2 = 0.9774 \quad sd = 1903$$

vollständig charakterisierbar ist (Abb. 1).

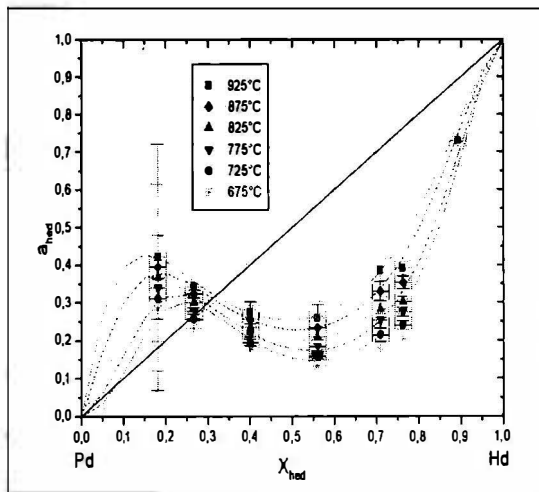


Abb. 1
Aktivität von Hedenbergit in der Mischreihe mit Petedunnit.

Im Gegensatz zur Mischkristallreihe Hedenbergit-Petedunnit ist die Reihe Hedenbergit-Diopsid mit zwei Redlich-Kister- bzw. Margulesparametern beschreibbar [2]. Die Existenz von drei Parametern des Redlich-Kister-Modells für die Reihe Hedenbergit-Petedunnit weist auf Nahordnungsphänomene in der Mischkristallstruktur hin. Dies ist umso bedeutender, da anhand von Raumtemperatur- [1] bzw. Tieftemperatur- ($T = 83 \text{ K}$) Mößbauerspektroskopie, keine Hinweise auf eine Nahordnung in der Mischreihe Hedenbergit-Petedunnit nachgewiesen werden konnten.

Literatur

- [1] HUBER, A. L. ET AL. (2002): Characterisation of synthetic hedenbergite ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$)-petedunnite ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$) solid solution series by X-ray powder diffraction and ^{57}Fe Moessbauer spectroscopy. - Physics and Chemistry of Minerals, subm.
- [2] MEYRE, C. ET AL. (1997): A ternary solid solution model for omphacite and its application to geothermobarometry of eclogites from the Middle Adula nappe (Central Alps, Switzerland). - Journal of Metamorphic Geology, 15, 687-700.

**WHOLE-ROCK GEOCHEMISTRY OF FELSIC GRANULITES FROM THE GFÖHL UNIT
(MOLDANUBIAN ZONE, AUSTRIA AND CZECH REPUBLIC): PETROGENETIC IMPLICATIONS**

V. Janoušek & F. Finger

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

The presumed root of the Variscan orogen in the Bohemian Massif, the Moldanubian Zone, represents a tectonic assemblage of medium- to high-grade metamorphic rocks, intruded by numerous granitoid masses. Its uppermost, allochthonous Gföhl Unit consists of anatectic gneisses, HP-HT granulites (minimum $P \sim 1.5$ GPa, 950–1050°C), Grt/Spl peridotites, pyroxenites and eclogites [1-4]. The age of the HP granulite metamorphism is constrained at ~ 340 Ma [2 and references therein]. Among the granulites prevail leucocratic types with the assemblage Grt + Ky + Qtz + mesoperthite (former ternary feldspar); mafic-intermediate pyroxene-bearing types are subordinate.

The felsic granulites ($\text{SiO}_2 > 70\%$) are acidic ($\text{SiO}_2 = 74.5$, median), slightly peraluminous ($A/\text{CNK} \sim 1.1$), potassium- ($\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 1.5$) and rather iron-rich ($\text{FeO}_t = 1.9$, $\text{mg}\# \sim 30$). At given SiO_2 the CaO (1.0 %) is fairly high. No significant regional trends in the whole-rock geochemistry are apparent. The felsic granulites show variably low ΣREE , slight LREE enrichments ($\text{Ce}_N/\text{Yb}_N = 1.5\text{--}8.7$) and pronounced negative Eu anomalies ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.11\text{--}0.72$), deepening with increasing acidity. Compared to the average upper crust, Cs, U and Th are depleted, perhaps indicating some element mobility during the high-pressure metamorphism [5-6]. On the other hand, Rb and K as well as MREE and HREE (+Y) seem to be in the upper crustal range and much of the trace-element signature (e.g. variable depletions in Nb, Ti, Ba and Sr) can be explained in the terms of the protolith composition. High concentration ranges of these elements, resulting from closed-system evolution, are typical of many acid volcanic rocks [7]. Trends of rapidly falling Sr and Ba with rising Rb are also common in evolved granites crystallizing Kfs-dominated assemblages. The sharp drop in Zr, Y and P indicates crystallization of zircon and apatite, characteristic of fractionated I-type granite suites [8].

According to [6, 9-10] and our data, the felsic granulites contain radiogenic Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{340} = 0.7106\text{--}0.7706$, median 0.7283) and unradiogenic Nd ($\epsilon^{340}_{\text{Nd}} = -4.2$ to -7.5 , median -6.0). In the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{340} - \epsilon^{340}_{\text{Nd}}$ plot the analyses from Austria and Czechia form subparallel, partly overlapping fields, with the former apparently shifted to lower (i.e. more negative) $\epsilon^{340}_{\text{Nd}}$ values. These fields run diagonally from the less to more felsic rocks, the latter with considerably more radiogenic Sr-Nd isotopic compositions. Apparently, the whole-rock Rb-Sr system failed to equilibrate, on a large scale, in Variscan times. Likewise some zircons it may preserve memory of the igneous protolith age (?Silurian-Ordovician: see SHRIMP data of [2, 11]). In the Ab-Qz-Or ternary, the normative compositions of felsic granulites fall close to the low-pressure minimum. This further reinforces the argument for origin from upper crustal acid igneous rocks (rhyolites/fractionated granites) [5] subducted into the mantle during the Variscan collision [4].

The remarkable compositional uniformity of the felsic granulites requires an unusually siliceous and rather homogeneous metaigneous protolith, widely available in the pre-Variscan crust. As noted already by [6], the major- and trace-element chemistry together with the Sr-Nd isotopic compositions of the Gföhl gneisses match almost perfectly those of the felsic granulites. Subtle differences are in the U and Th (that are generally undepleted), also Nb, Sr, Zr and Hf tend to be slightly higher. The Gföhl gneisses, whose igneous protolith has been dated by SHRIMP at 482 ± 6 Ma [12], may in part represent retrogressed granulites [13].

For instance, analogous whole-rock geochemistry show orthogneisses and metarhyolites from the Fichtelgebirge, dated at 455–480 Ma [14 and references therein], i.e. falling within the spectrum of inherited ages observed in the granulites. The Sr isotopic system many of the Fichtelgebirge samples has been disturbed, but the Wunsiedel orthogneiss gave a whole-rock Rb-Sr age of 480 ± 4 Ma with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i = 0.7095$ [14] that compares well with the mean of the felsic granulites recalculated to 480 Ma (0.7086 ± 0.010 , 1s). Moreover, the $\epsilon^{480}\text{Nd}$ values for samples from Fichtelgebirge with $\text{SiO}_2 > 70$ % (orthogneisses: -3.5 ± 0.4 , metarhyolites: -4.8 ± 1.1) are also matching the mean $\epsilon^{480}\text{Nd}$ (-4.9 ± 1.9) for the felsic Moldanubian granulites.

Taken together, the bulk of the South Bohemian granulites does not seem to represent HP melts separated in Variscan times from the unmelted residua (cf. [15-17]) but rather metamorphosed (even though in part anatexic) equivalents of an older igneous complex.

This work was financed by the FWF project 15133–GEO that is gratefully acknowledged.

References

- [1] CARSWELL, D. A. & O'BRIEN, P. J. (1993): Thermobarometry and geotectonic significance of high-pressure granulites: examples from the Moldanubian zone of the Bohemian Massif in Lower Austria. - *Journal of Petrology*, 34, 427-459.
- [2] KRÖNER, A. ET AL. (2000): Zircon ages for high pressure granulites from South Bohemia, Czech Republic, and their connection to Carboniferous high temperature processes. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 138, 127-142.
- [3] COOKE, R. A. (2000): High-pressure/temperature metamorphism in the St. Leonhard Granulite Massif, Austria: evidence from intermediate pyroxene-bearing granulites. - *International Journal of Earth Sciences*, 89, 631-651.
- [4] O'BRIEN, P. J. & RÖTZLER, J. (2003): High-pressure granulites: formation, recovery of peak conditions and implications for tectonics. - *Journal of Metamorphic Geology*, 21, 3–20.
- [5] FIALA, J. ET AL. (1987): Moldanubian granulites and related rocks: petrology, geochemistry, and radioactivity. - *Rozprawy Československé akademie věd, řada matematických a přírodních věd*, 97, 1-102.
- [6] VELLMER, C. (1992): Stoffbestand und Petrogenese von Granuliten und granitischen Gesteinen der südlichen Böhmisches Masse in Niederösterreich. - PhD. thesis, Georg-August-Universität, Göttingen.
- [7] HILDRETH, W. (1979): The Bishop Tuff: evidence for the origin of compositional zonation in silicic magma chambers. - *Geological Society of America Special Paper* 180, 43-75.
- [8] CHAPPELL, B. W. & WHITE, A. J. R. (1992): I- and S-type granites in the Lachlan Fold Belt. - *Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Earth Sciences*, 83, 1-26.

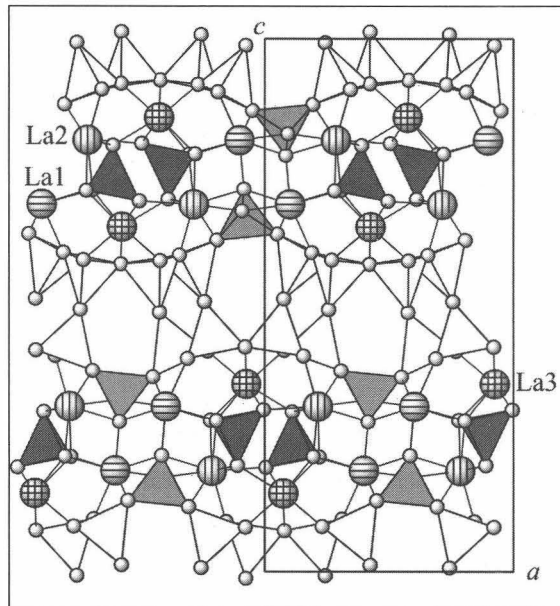
- [9] VALBRACHT, P. J. ET AL. (1994): Sr and Nd isotopic determinations in three Moldanubian granulite massifs in southern Bohemia. - *Journal of the Czech Geological Society*, 39, 114.
- [10] BECKER, H. ET AL. (1999): Geochemistry of glimmerite veins in peridotites from Lower Austria - implications for the origin of K-rich magmas in collision zones. - *Journal of Petrology*, 40, 315-338.
- [11] FRIEDL, G. ET AL. (2003): U-Pb SHRIMP dating and trace element investigations on multiple zoned zircons from a South-Bohemian granulite. - *Journal of the Czech Geological Society*, in print.
- [12] FRIEDL, G. ET AL. (1998): New SHRIMP-zircon ages for orthogneisses from the south-eastern part of the Bohemian Massif (Lower Austria). - *Acta Universitatis Carolinae, Geologica*, 42, 251-252.
- [13] COOKE, R. A. & O'BRIEN, P. J. (2001): Resolving the relationship between high P-T rocks and gneisses in collisional terranes: an example from the Gfohl gneiss-granulite association in the Moldanubian Zone, Austria. - *Lithos*, 58, 33-54.
- [14] SIEBEL, W. ET AL. (1997): Early Palaeozoic acid magmatism in the Saxothuringian belt: new insights from a geochemical and isotopic study of orthogneisses and metavolcanic rocks from the Fichtelgebirge, SE Germany. - *Journal of Petrology*, 38, 203-230.
- [15] VRANA, S. & JAKEŠ, P. (1982): Orthopyroxene and two-pyroxene granulites from a segment of charnockitic crust in southern Bohemia. - *Věstník Českého geologického ústavu*, 57, 129-143.
- [16] JAKEŠ, P. (1997): Melting in high-P region - case of Bohemian granulites. - *Acta Universitatis Carolinae, Geologica*, 41, 113-125.
- [17] KOTKOVA, J. & HARLEY, S. L. (1999): Formation and evolution of high-pressure leucogranulites: experimental constraints and unresolved issues. - *Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy*, 24, 299-304.

SYNTHETIC LaAlSiO_5 : A MIXED-ANION RARE EARTH ALUMOSILICATE

V. Kahlenberg & H. Krüger

Institut für Mineralogie und Petrographie
 Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

The crystal structure of a new synthetic lanthanum alumosilicate with composition LaAlSiO_5 has been investigated using single crystal diffraction data collected at room conditions. LaAlSiO_5 crystallizes in the non-centrosymmetric orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with twelve formula units per cell ($a = 11.0525(7) \text{ \AA}$, $b = 5.2261(3) \text{ \AA}$, $c = 23.7049(21) \text{ \AA}$, $V = 1369.2(3) \text{ \AA}^3$, $R(|F|) = 0.023$ for 2875 independent observed reflections) and belongs to the group of mixed anion alumosilicates. Basic building units are isolated $[\text{SiO}_4]$ groups as well as tetrahedral double layers of composition $[(\text{Al},\text{Si})_5\text{O}_{11}]$. The two single layers comprising a single double layer are related by 2_1 screw axes running along $[100]$. Each of these two layers can be thought of as being built from the condensation of unbranched as well as open-branched *zweier* single chains running parallel $[010]$. Therefore, the whole anion can be classified as a hybrid *zweier* double layer. Stacking of the layers parallel to $[001]$ results in the formation of a three-dimensional structure in which lanthanum cations and isolated SiO_4 -groups are incorporated for charge compensation. The three crystallographically independent La-atoms are coordinated by 7–8 oxygen ligands. Concerning the connectedness of tetrahedra in the structure of LaAlSiO_5 one singular (Q^0), one primary (Q^1) and four quaternary (Q^4) groups can be distinguished (cf. Figure 1).



Bond valence calculations were performed to obtain the Al/Si distributions for the symmetrically independent T-sites. Four out of six tetrahedra show a strong preference for either Al or Si, whereas the remaining two tetrahedral centers show a Al:Si ratio close to 1:1. Using the silicate classification procedure introduced by Liebau the structural formula of the present compound can be written as $\text{La}_3\{hB, 2_x^2\} [(\text{Al},\text{Si})_5\text{O}_{11}][\text{SiO}_4]$.

Figure 1
 Projection of the crystal structure of LaAlSiO_5 parallel $[010]$. White, medium and dark grey tetrahedra correspond to Q^0 , Q^1 and Q^4 units.

**AB-INITIO DETERMINATION OF $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ FROM CONVENTIONAL
POWDER DIFFRACTION DATA**

V. Kahlenberg¹, B. Marler², J. C. Muñoz Acevedo³ & J. Patarin⁴

¹Institut für Mineralogie und Petrographie
Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

²Institut für Mineralogie
Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum, Germany

³Laboratorio de Cristalografía
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Univ. de Chile, Blanco Encalada 2008, Santiago, Chile

⁴Laboratoire de Matériaux Minéraux
ENSCMu., UPRES-A 7016, 3 rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse, France

The crystal structure of $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ has been determined by direct methods using integrated intensities of conventional powder diffraction data and subsequently refined with the Rietveld technique. The title compound was prepared from $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by careful thermal decomposition at 440°C. Sodium trisilicate adopts monoclinic symmetry, space group $\text{P}2_1/c$ with unit cell parameters $a = 7.1924(5)\text{Å}$, $b = 10.6039(8)\text{Å}$, $c = 9.8049(7)\text{Å}$, $\beta = 120.2478(4)^\circ$, $V = 646.0(9)\text{Å}^3$ and $Z = 4$. It belongs to the group interrupted framework silicates of four- and three-connected $[\text{SiO}_4]$ -tetrahedra with a ratio of $\text{Q}^3:\text{Q}^4 = 2:1$. There exist different possibilities to subdivide the interrupted framework structure of $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ into tetrahedral layers which build up the whole network by corner sharing.

Figure 1 shows the connectivity between the Si-atoms of a single tetrahedral layer perpendicular to $[001]$ in sodium trisilicate. Within the corrugated sheet, chains can be isolated which consist of four-membered (S4R) and six-membered (S6R) rings. At the interface between neighboring chains, S8R are formed. Each S4R consists of two Q³ and two Q⁴ groups, whereas a single S6R contains four Q³ and two Q⁴. A projection of $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ parallel to $[100]$ is given in Figure 2.

As can be seen the framework contains channels running along a with pore openings formed by ten-membered rings. Charge balance within the structure is achieved by the incorporation of sodium atoms which are coordinated by 4 to 6 oxygen ligands. The Na₂ atoms are located within the central regions of the tunnels mentioned above, whereas the Na₁ ions occupy positions closer to the boundary of the channels. The porous character of the new phase is reflected in a framework density $\text{FD} = 18.6 \text{ T-atoms}/1000 \text{ Å}^3$, a value which is comparable to those observed in zeolitic materials.

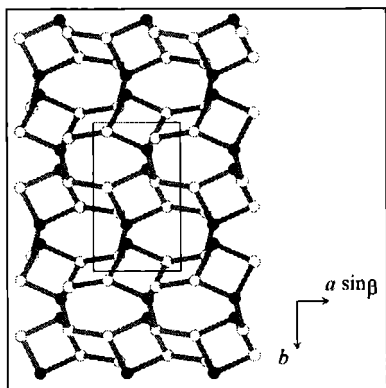


Fig. 1
Projection of a single tetrahedral layer parallel to [001]. Q⁴- and Q³-atoms are represented by black and white spheres, respectively.

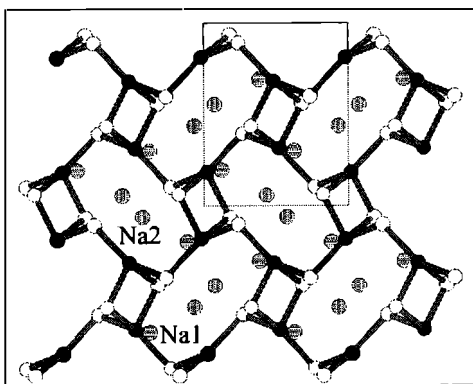


Fig. 2
Projection of the framework parallel to [100].

POLYTYPISM AND STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN
SODIUM DISILICATE ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)

V. Kahlenberg¹, H. Krüger¹ & S. Rakić²

¹Institut für Mineralogie und Petrographie
Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

²Department of Physics
Faculty of Science, University of Novi Sad, 21000 Novi Sad, Serbia and Montenegro

Alkali disilicates have been studied frequently because of their complex polymorphism as well as for their interesting material scientific applications as ion exchangers in washing powders or sodium ion conductors. Melts with composition $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_5$ have been used by geoscientists as models for silicate melt phases. At ambient pressure, as many as six different polymorphs of $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (phases α_{III} , α_{II} , α_1 , β , γ , δ) are known to appear as a function of temperature and synthesis conditions ([1] and references cited in there). Furthermore, the structures of three high pressure phases, C-, κ -, and ϵ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ have been described. In the course of an ongoing project on the crystal chemistry of the alkali disilicates we studied samples obtained from the devitrification of glasses. Synthesis conditions covered a pressure and temperature range up to 700°C and 3 Kbar. Structural studies were conducted using X-ray and neutron diffraction at room conditions and at elevated temperatures.

For the single layer silicate α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ high temperature single crystal diffraction studies have been performed. The compound undergoes two reversible transitions at 678°C and 707°C. The transformations are involved with minor distortions of the SiO_4 -groups and rotations of the tetrahedra about the direction normal to the layer.

Another unsolved structural problem within the group of the known sodium disilicates was the crystal structure of γ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, a metastable modification which can be obtained from the low temperature crystallization of glasses in the range between 500–580°C at ambient pressures. According to our studies the γ -phase shows a reversible phase transformation at about 563°C. The crystal structures of the LT- and the HT-modification have been determined from single crystal diffraction data. They belong to the rare group of interrupted framework silicates and exhibit low framework densities comparable to zeolite-type materials.

From the hydrothermal experiments single crystals of two new $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ phases (C and κ) have been obtained and structurally characterized. Both compounds are based on identical tetrahedral single layers containing six-membered rings and can be considered as polytypes: differences between the structures can be attributed to different ways of stacking of adjacent sheets.

In summary one can say that even in comparatively simple binary systems like Na_2O - SiO_2 there are still a lot of open questions concerning the structural data and the phase relationships of the sodium silicates.

[1] KAHLBERG, V. ET AL. (1999): The crystal structure of δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - Journal of Solid State Chemistry, 146, 380-386.

A COMBINED IN-SITU X-RAY AND MÖSSBAUER STUDY
OF THE $P2/n \leftrightarrow C2/c$ PHASE TRANSITION IN OMPHACITE $(\text{Na,Ca})[\text{Al,Mg,Fe}^{2+}]\text{Si}_2\text{O}_6$

Katerinopoulou¹, G. Amthauer¹, A. Bieniok¹, M. Bernroider¹, E. Dachs¹,
R. Heinemann², A. H. Kroll², W. Lottermoser¹, G. Redhammer¹ & G. Tippelt¹

¹Institut für Mineralogie
Universität Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

²Institut für Mineralogie
Universität Münster, Corrensstrasse 24, D-48149 Münster, Germany

At intermediate compositions of the pyroxene solid solution jadeite $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ - augite $\text{Ca}(\text{Mg, Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$ and at low temperatures an ordered phase with the space group $P2/n$ occurs, which is known as the mineral omphacite. In addition, natural omphacites may contain variable amounts of acmite $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$. At temperatures around 860°C, the $P2/n$ omphacite undergoes a phase transition to the $C2/c$ space group which is caused by increasing cation disordering (see [1] and references therein). The space group $P2$ has also been described for the ordered omphacite [2]. In the $P2$ structure, there are four distinct M1 and four distinct M2 sites whereas in the $P2/n$ structure there are two distinct M1 and two distinct M2 sites. Structure refinements of the $P2/n$ omphacite show that Mg^{2+} and Al^{3+} are strictly ordered between the two kinds of M1 sites and that Na and Ca are partially ordered between the two kinds of M2 sites. Mg and Al alternate in successive M1 octahedra parallel to the c-axis. This ordering is mainly caused by the different ionic sizes and charges of Mg^{2+} and Al^{3+} as well as by their presence in approximately equal amounts. This ordering at the M1 sites is combined with an ordering at the M2 sites, i.e. Na^+ prefers the M2 sites close to Al^{3+} and Ca^{2+} the M2 sites close to Mg^{2+} in order to achieve local charge balance. An ideal formula for an ordered omphacite would be $(\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})[\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{0.5}]\text{Si}_2\text{O}_6$, i.e. $\text{Jd}_{50}\text{Di}_{50}$. In the present investigation a natural omphacite from the island of Syros, Greece is used [3]. Its structure and composition are determined by electron microprobe, scanning electron microscope, and single crystal X-ray diffraction. The transition temperature and the nature of the phase transition are determined by in-situ high temperature X-ray powder diffraction in treated and untreated samples under Argon and vacuum. In addition, heating experiments under controlled oxygen fugacities were performed with the same sample below and above phase transition temperature. The oxidation state and site distribution of iron in treated and untreated samples of both phases have been determined by Mössbauer spectroscopy. At present time, in-situ high temperature Mössbauer measurements are carried out.

Literature

- [1] CARPENTER, M. A. & BOFFA BALLARAN, T. (2001): In: EMU Notes in Mineralogy 3. Solid Solutions in Silicate and Oxide Systems. C. A. Geiger (ed.) 155-178.
- [2] CLARK J. R. & PAPIKE J. J. (1968): Amer.Min. 53: 840-868.
- [3] BRÖCKER, M. & ENDERS, M. (2001): Chemical Geology 175: 581-603.

**SINGLE ZIRCON U-Pb GEOCHRONOLOGY OF PRE-VARISCAN AND VARISCAN
BASEMENT UNITS OF THE CENTRAL TAUERN WINDOW, EASTERN ALPS (AUSTRIA)**

T. Kebede¹, U. S. Klötzli¹ & G. Pestal²

¹Laboratory for Geochronology - Department of Geological Sciences
Geo-Center, University of Vienna, Althanstrasse 14, A-1090 Vienna, Austria

²Geological Survey of Austria
Tongasse 10-12, A-1031 Vienna, Austria

Variscan and pre-Variscan basement units of the Tauern Window (TW) were strongly overprinted by Alpine orogeny; and, hence, delimiting the basement assemblages into their respective components remains to be challenging. In the last decade several geochronological investigations have been conducted on the TW basement units, however, distinction between the pre-Variscan and Variscan components of the basement rocks of the TW was not done unambiguously. Thus, here we present new single zircon U-Pb ages (all calculated at 2σ) derived from selected lithotectonic units (Basisamphibolit, Biotitporphyroblastenschiefer and equivalent lithologies, Zwölferzug, Habach Phyllite, and Zentralgneis) of the central TW basement sequence. These and published previous age data are combined to resolve outstanding problems such as the relation of Basisamphibolit to Zwölferzug, stratigraphic position and maximum sedimentation age of the Biotitporphyroblastenschiefer, and distinction of the lower and the upper magmatic sequences [UMS & LMS; 1, 2] of the Habach Formation.

Conventional U-Pb zircon geochronology of the different varieties of the Basisamphibolit, namely the coarse-grained garnetiferous metagabbro, banded amphibolite, and medium-grained amphibolite yielded 343 ± 1 Ma, 349 ± 1 Ma, and 352 ± 2 Ma concordia ages, respectively, which are considered as protolith formation ages distinct from that of the Zwölferzug garnet amphibolite ($486 +5/-4$ Ma; [3]). The Basisamphibolit and the Zwölferzug were equated together for several years [4]; however, apart from their different $\epsilon\text{Nd}(t)$ values [3], which suggest distinct evolutionary history; the magmatic protolith ages of these rocks provide additional evidence that they are unrelated. Unlike the Basisamphibolit, which formed during Variscan tectonics (Lower Carboniferous), the Zwölferzug garnet amphibolite may have formed coeval with the LMS of the Habach Formation at the margin of Gondwana [cf. 5], and thus need to be disengaged and treated separately in reevaluation of the lithotectonic setup of the TW basement units.

Moreover, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and conventional U-Pb detrital zircon dating of samples from the banded porphyroblastic biotite schist (Wager Alm, Amertal), porphyroblastic biotite schist (Lemperbach) and two-mica plagioclase gneiss (Brentling and Lemperbach) from the Biotitporphyroblastenschiefer yielded maximum sedimentation ages at 362 ± 5.7 Ma, 368 ± 17 Ma, and 368 ± 16 Ma, respectively. In addition, a banded garnetiferous leucocratic gneiss sample (Zwölferzug) also produced a maximum sedimentation age at 357.9 ± 9.7 Ma.

The banded garnetiferous leucocratic gneiss was believed to be a granitic orthogneiss emplaced into the Zwölferzug garnet amphibolite. However, the presence of abundant detrital zircon grains of which some produced older ages (496 ± 13 Ma, 550 ± 6 Ma, 587 ± 13 Ma) than that of the garnet amphibolite ($486 \pm 5/-4$ Ma; [3]) strongly suggest a sedimentary origin of the unit. Furthermore, conventional U-Pb dating of a pinkish euhedral magmatic zircon population (derived from the abundant gabbroic clasts) and rounded detrital zircon grains from the meta-agglomerate (Habach Phyllite, Felberberg) yielded an upper intercept age at 536 ± 8 Ma and nearly concordant age at 506 ± 8.5 Ma, respectively. The 536 ± 8 Ma age is interpreted as a magmatic protolith age of a gabbroic source rock that is comparable to LMS of the Habach formation [e.g., 7]. Even though, the detrital zircons were well screened the 506 ± 8.5 Ma age can be tentatively considered as maximum sedimentation age for the meta-agglomerate of the Habach Phyllite, which was considered to be part of the sedimentary cover of the UMS [2].

Overall, the Upper Devonian maximum sedimentation ages obtained from the detrital zircons derived from samples of the Biotitporphyroblastenschiefer and Zwölferzug coupled with protolith ages of the Basisamphibolit, which has unconformable contact with the Biotitporphyroblastenschiefer [6], further constrain the maximum sedimentation age of these sediments to be Upper Devonian to Lower Carboniferous. Hence, the Basisamphibolit and the Biotitporphyroblastenschiefer form parts of the Variscan basement sequence of the central TW; but not Upper Proterozoic to Lower Paleozoic pre-Variscan basement as formerly contemplated. The LMS of the Habach Formation [488–547 Ma; 3, 7] and the Zwölferzug garnet amphibolite predate the opening of the Paleo-Tethys in the Early Silurian [e.g., 8], may constitute parts of the European Hun Terranes and also represent part of the pre-Variscan basement rocks in the TW. Conversely, the UMS of the Habach Formation constitutes part of the Variscan basements. Thus, distinction must also be made between the LMS and the UMS of the Habach Formation, which represent parts of the pre-Variscan and Variscan basements, respectively. The lithotectonic positions of the central TW basement units require reevaluation and reinterpretation in view of the new age data, which may have significant contribution to the geological history of the eastern Alps in general.

Reference

- [1] KRAIGER, H. (1988): Die Habachformation – ein Produkt ozeanischer und kontinentaler Kruste. - Mitt. Österr. Geol. Ges., 81, 47-64.
- [2] HÖCK, V. (1993): The Habach-Formation and the ‘Zentralgneis’ - a key in understanding the Paleozoic evolution of the Tauern Window (Eastern Alps). - In: Raumer, J. F. von, Neubauer, F. (eds) Pre-Mesozoic geology in the Alps. Springer, Berlin Heidelberg, pp 361-374.
- [3] QUADT, A. VON (1992): U-Pb zircon and Sm-Nd geochronology of mafic and ultramafic rocks from the central part of the Tauern Window (Eastern Alps). - Contribution Mineralogy Petrology, 110, 57-67.
- [4] FRASL, F. & FRANK, W. (1966): Zur Mineralogie und Geologie des Landes Salzburg und der Tauern. - Aufschluß, 15, 30-58.
- [5] RAUMER, J. F. VON ET AL. (2002): Organization of pre-Variscan basement areas at the north-Gondwana margin. - International Journal Earth Sciences, 91, 35-52.
- [6] PESTAL, G. (1983): Beitrag zur Kenntnis der Geologie in den mittleren Hohe Tauern in Bereich des Amer- und des Felbertales. - Ph.D. Thesis, Univ Wien.

- [7] EICHHORN, R. ET AL. (1999): Implications of U-Pb SHRIMP zircon data on the age and evolution of the Felbertal tungsten deposit (Tauern Window, Austria). - *International Journal Earth Sciences*, 88, 496-512.
- [8] STAMPFLI, G. M. & BOREL, G. D. (2002): A plate tectonic model for the Paleozoic and Mesozoic constrained by dynamic plate boundaries and restored synthetic oceanic isochrons. - *Earth Planetary Science Letters*, 196, 17-33.

This work is financially supported by FWF (Project No. 14228).

**STABLE ISOTOPE STUDY ON TRAVERTINES FROM BUDAKALASZ
(BUDA MTS., HUNGARY)**

S. Kele¹, O. Vaselli² & Cs. Szabó¹

¹Lithosphere Fluid Research Lab. - Department of Petrology and Geochemistry
Eötvös University, Budapest, Hungary

²Department of Earth Sciences
University of Florence, Florence, Italy

Travertines from the Pannonian Basin have been studied for almost one hundred years. However, principles, concepts and technical background in geology have been dramatically changed during the past decades. As a consequence, beside stratigraphic and microfacies descriptions, valuable information can be contributed to paleohydrological and paleoclimatological studies by using geochemical and stable isotope data obtained on travertines. The major goal of this work is to carry out a detailed C and O stable isotope study on Budakalász travertine (Buda Mts., Hungary) in agreement with previous microfacies analyses (KOVACS, 1995) to find out the origin of CO₂ in water from which travertine deposited.

The Pleistocene Budakalász travertine deposit lies on early Oligocene Hárshegy Sandstone and Kiscell Clay Formations. Early Pleistocene limnic clay and gravel terrace can be found under the limestone suggesting a former limnic and fluvial environment (SCHEUER ET AL., 1987). The travertine is covered by a few meters thick loess and overlain by a thin humus layer. The Ezüsthegy quarry is approximately 800 meters long and 15–20 meters high. Sixty travertine samples have been collected at three vertical sections of the travertine quarry. Microfacies and petrographic analyses have been performed on some samples. Selected travertines were analyzed for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ using Finnigan 250 MAT Delta-S mass-spectrometer.

Based on petrographic and microfacies analyses, the Budakalász travertine samples of the three sections studied can be divided into two stratigraphic groups. The lower part of each section (approx. 15 meters thick) consists of massive travertine that represents smooth slope facies, and in the terrace pools, shrub facies (Fig. 1) as the result of bacterial activity. The whole lower part of the sections is characterized by values of $\delta^{13}\text{C}(\text{PDB}) = 2.2\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O}(\text{PDB}) = -12.1\text{‰}$. The upper part of the beds studied represents marsh pool facies, deposited from a small lake, and has values of $\delta^{13}\text{C}(\text{PDB}) = 1.7\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O}(\text{PDB}) = -10\text{‰}$. Between the lower and upper parts of the sections calcareous mud layers were observed inferring to terrestrial period and could have been a relatively long break in deposition. Based on the isotopic data, and using Pentecost's (1995) classification, the Budakalász travertine is thermogene fresh water limestone which formed presumably associated with late activity of the Miocene volcanism widely recognized around the studied area.

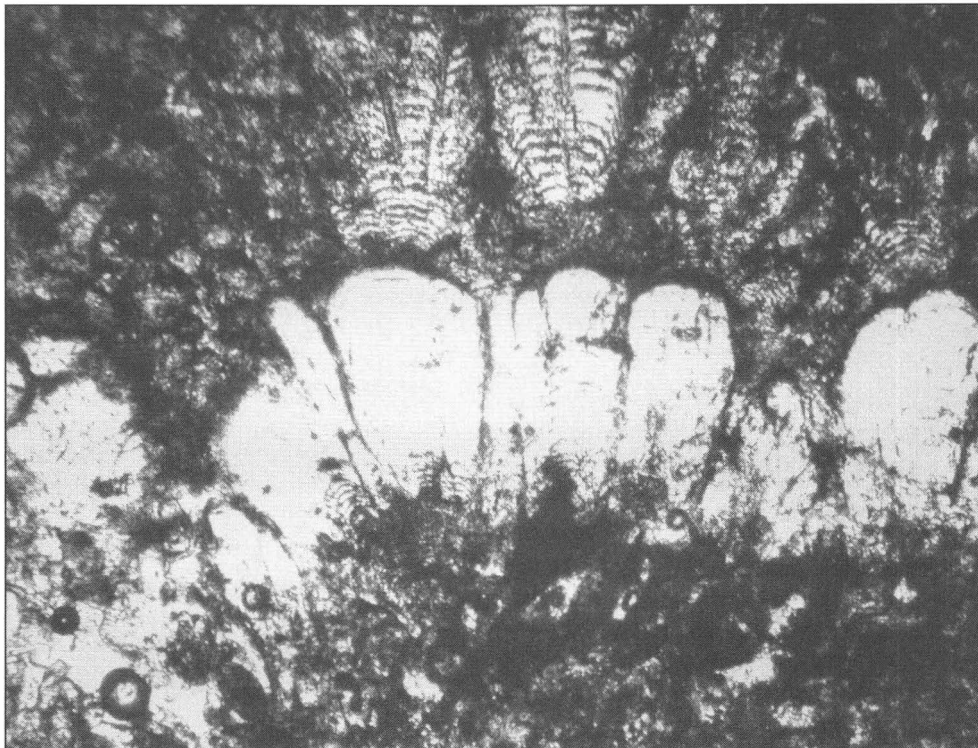


Fig. 1
Bacterial shrub-facies in travertine.

References

- KOVÁCS, A. (1995): M. Sc. thesis, Eötvös University, Budapest, Department of Applied and Environment Geology.
PENTECOST, A. (1994): *Quaternary Science Review*, 14, 1005-1028.
SCHEUER, GY., SCHWEITZER, F. & SZLABÓCZKY, P. (1987): *Építőanyag*, 39, 102-107.

**THE "BOZENER QUARZPORPHYR" (SOUTHERN ALPS, ITALY):
SINGLE ZIRCON U/Pb AGE EVIDENCE FOR 10 MILLION YEARS OF MAGMATIC
ACTIVITY IN THE LOWER PERMIAN**

U. S. Klötzli¹, V. Mair² & G. M. Bargossi³

¹Laboratory for Geochronology - Department of Geological Sciences
Geo-Center, University of Vienna, Althanstrasse 14, A-1090 Vienna, Austria

²Amt für Geologie und Baustoffprüfung
Eggentalerstrasse 48, I-39053 Kardaun, Italy

³Department of Earth Sciences
University of Bologna, Piazza di Porta S. Donato, I-40126 Bologna, Italy

During the Permian the Southern Alps were affected by a prominent igneous activity that produced voluminous basic to acidic volcanic and plutonic rocks. The magmatism originated during a period of post-orogenic extension and transtensional faulting controlling magma ascent and emplacement.

The "Bozener Quarzporphyr", well known for its usage in road and house construction, forms part of the Atesina Volcanic District (AVD). Together with the Monte Luco volcanics, and the Cima d' Asta, Bressanone, Ivigna, Monte Croce and Monte Sabion intrusives, it constitutes a major part of the Permian magmatism in the central-eastern Southern Alps. The rocks represent a continuum of lithologies ranging from basaltic andesites to rhyolites, and from gabbros to monzo-granites, respectively, and where acidic varieties are more common. The metaluminous to slightly peraluminous rocks exhibit mineralogical, petrographical, and geochemical characteristics of a high-K calc-alkaline suite. Isotopic and geochemical evidence support a hybrid nature of both volcanic and plutonic rocks being derived by complex interactions between mantle melts and crustal material [1].

Published radiometric age determinations of different volcanic and plutonic rocks range between 297 Ma and 270 Ma (Rb/Sr and K/Ar biotite ages, U/Pb zircon ages, Th/Pb allanite ages [2, 3, 4]). For the Collio Basin single zircon U/Pb ages for the magmatic activity range between 283 ± 1 Ma and 281 ± 2 Ma [5]. A somewhat younger volcanic activity is recorded in the Monte Luco sequence, as suggested by palynostratigraphic "ages" (260 Ma–255 Ma) determined on lacustrine sediments (Tregiovo Formation) intercalated with rhyolitic ignimbrites [6].

The volcanics of the AVD have not been dated directly previously. Therefore, a detailed single zircon U/Pb study was made in order to establish the absolute age and duration of the AVD igneous activity (reported errors are ± 2 sigma).

In concordance with field evidence the oldest volcanic activity of the AVD is recorded in the Formazione di Plazzolet: Ignimbritic rhyolites forming intercalations within the Ponte Gardena Conglomerate are dated at 284.9 ± 1.6 Ma. Rhyodacitic porphyries exhibit the same age (284.5 ± 1.7 Ma).

After a break of c. 5 Ma the volcanic activity continues with the extrusion of the Formazione di Monte Luco: a pyroclastic flow, interpreted as a surge product, is dated at 279.6 ± 1.5 Ma, whereas a rhyodacitic lava dome has an age of 278.4 ± 1.5 Ma. The overlying rhyodacitic ignimbrite, termed Ignimbrite di Gargazzone, shows at its base an age of 276.5 ± 1.1 Ma. A subvolcanic body found within these ignimbrites, the so called Subvulcanite di Terlano, is indistinguishable in age (276.1 ± 1.5 Ma). Rhyolitic ignimbrites of the Formazione di Nalles more to the SE of the Formazione di Gargazzone again show the same age as the latter two formations (276.7 ± 1.1 Ma). The next higher unit is called Ignimbrite di Gries. It is made up by rhyolitic ignimbrites which in some parts were deposited concordantly on the Formazione di Nalles but in other areas show an erosive contact to the Ignimbrite di Gargazzone. Its age is 276.9 ± 2.3 Ma. Also with an erosive contact to the Formazione di Nalles the rhyolitic lavas of the Lave di Andriano formation were extruded at 274.6 ± 2.1 Ma. This suggests that after the deposition of the Formazione di Nalles and Gargazzone and going hand in hand with erosional events there seems to be a hiatus in the volcanic activity of 1–2 Ma.

Somewhat problematic is the age of 277.0 ± 2.0 Ma found for the rhyolitic ignimbrites of the Ignimbrite di Vadena. According to the mapping results these deposits should be younger than the Ignimbrite di Gries. The volcanic activity terminates with the formation of the Ignimbrite di Predonico at 274.1 ± 1.4 Ma.

The following conclusions can be drawn from the age data: a) The very long volcanic activity suggested by the published age data [2, 3, 4] cannot be further substantiated. The new single zircon U/Pb age data suggest that the volcanism in the AVD lasted only c. 10 Ma. b) The activity was not continuous but was interrupted twice for some million years. c) Compared to the Collio Basin [5] the volcanism was more long lasting. d) The palynostratigraphic "ages" of the Tregiovo Basin [6] have to be corrected according to the age found for the Formazione di Monte Luco (c. 279 Ma). e) The determined ages fit well into the general age pattern found for the Permian magmatism in the Southern Alps.

References

- [1] ROTTURA, A., ET AL. (1998): Origin and significance of the Permian high-K calc-alkaline magmatism in the central-eastern Southern Alps, Italy. - *Lithos*, 45, 329-348.
- [2] BARTH, S. (1994): Calc-alkaline basic to silicic rock suites from the Late Hercynian Atesina - Cima d'Asta volcano-plutonic complex. - *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 168, 15-46.
- [3] ROTTURA, A., ET AL. (1997): Petrogenesis of the Monte Croce granitoids in the context of the Permian magmatism of the Southern Alps. - *European Journal of Mineralogy*, 9, 1293-1310.
- [4] CASSINIS, G. & NERI, C. (1999): Outline of the Permian stratigraphy in the Southern Alps. - In: *Field Trip Book, International field conference on "The continental Permian of the Southern Alps and Sardinia (Italy)"*, Brescia, Italy, 7-11.
- [5] SCHALTEGGER, U. & BRACK, P. (1999): Radiometric age constraints on the formation of the Collio Basin (Brescian Prealps). - In: *Field Trip Book, International field conference on "The continental Permian of the Southern Alps and Sardinia (Italy)"*, Brescia, Italy, 71.
- [6] BARTH, S. & MOHR, B. (1994): Palynostratigraphically determined age of the Tregiovo sedimentary complex in relation to radiometric emplacement ages of the Atesina volcanic complex (Permian, Southern Alps, Italy). - *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*, 192/2, 273-292.

**REGOLITH MIXING RELATIONSHIPS ON THE SURFACE OF MARS:
INFLUENCE ON MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY**

C. Kolb¹, R. Abart^{2,3} & R. Kaindl²

¹Space Research Institute
Austrian Academy of Sciences, A-8042 Graz, Austria

²Institute of Mineralogy and Petrology
University of Graz, A-8010 Graz, Austria

³Institute of Mineralogy and Petrography
University of Basel, CH-4056, Switzerland

Due to the cessation of active plate tectonics several billions years ago, the Martian sedimentary record represents a long term archive of the exogenic cycle. Meteoritic and aeolian gardening is an important physical process acting on this record. The fingerprint of chemical fractionations and mineralogical transformations may provide insight into the processes involved in primary material degradation and sediment formation and they may allow to reconstruct the environmental conditions on the ancient Martian surface. In this context the main target is to identify chemical trends or mineral phases that are diagnostic for specific processes and environments. Weathering under warm and wet conditions would have produced typical secondary mineralogical remnants such as clay minerals [1]. Hydrothermal activity and acid fog weathering would produce sulphates and chlorides [2], and biological activity could be the source of carbonates and iron oxides such as magnetite [3]. In particular the variation of element concentrations with depth may allow to reconstruct past changes in the contributions from different source materials [4, 5] and in soil formation processes, which involve volcanic aerosols and hydrothermal activity [2, 6].

Given that the evolution of the rate of meteoritic infall is known a depth profile of the Ni concentration in the Martian regolith may give insight into the evolution of the rate of soil formation during the geologic past. Pristine, cosmic material, which is continuously delivered to the Martian surface through meteoritic infall, contains considerable quantities of organic matter – the prerequisites for the evolution of life. Organic material has, however, not yet been detected on the surface of the planet. The lack of organic material on the Martian surface despite of the continuous meteoritic delivery is ascribed to the reactivity of the Martian soil [7]. This is obviously a result of intense atmosphere-surface interaction under strong UV solar-radiation and has important influence on future human space-flight and Exobiology in general - and possibly involves adsorbed superoxide [8]. Such radicals not only drive the degradation of organic matter, they may also contribute to oxidative weathering of primary minerals [9]. It is known from earlier missions, that iron and sulphur occur in high oxidation states in the Martian regolith, and provided, that this is not the case in the magmatic and meteoritic precursor materials, the Martian surface may act as an oxygen sink and in this respect may have a considerable effect on the evolution of the Martian atmosphere [10].

We present a study of regolith mixing relationships, in particular stressing the meteoritic contribution in the Martian soil by means of least squares (LS) analysis of chemical data from APXS-*Mars-Pathfinder* (MPF) [11] and XRF-*Viking* [12] measurements. Despite of other possible soil formation processes, the soil composition may be represented as a mixture of primitive cosmic material (CI-chondrite), the MPF-soil free rock (SFR) and physical weathering products of MPF-andesites (PWP). In our LS analysis 13 major elements were taken into account. The SFR and CI-chondrite compositions were taken from [11] and [13], respectively. Prior to LS analysis a CIPW normative calculation was done on the SFR chemistry. In analogy to Antarctic weathering scenarios, minerals with high susceptibility to physical disintegration were assigned to a fraction of detritus PWP according to their normative ratios in parent andesites. To account for the uncertainties inherent in analytical data from Mars, the individual element concentrations were weighted accordingly. The convergence of linear regression lines to a single point indicate the existence and the composition of a Global Dust Unit (GDU). GDU material appears to be intimately admixed to MPF surface soils and also to *Viking* deep soil samples. Some GDU material also appears to adhere to MPF rock samples. According to the inferred meteoritic contribution, 1.4 wt.% C is missing in the Martian soil. Similarly, 0.4 wt.% Ni should be present in surface soils. This is more than APXS X-ray mode data would suggest. Secondary fluorescence of Fe_{K α} may have reduced the Ni_{K α} radiation in the presence of abundant iron. Alternative in-situ analytical techniques, such as Laser-induced Plasma Spectroscopy (LIPS), may help to resolve this problem. APXS spots were targets of vis/NIR reflectance analysis during the Pathfinder mission. Consequently, the oxidation states of these samples can be determined by means of terrestrial analogue calibration. Three dimensional regression analysis of oxidation states suggests that the meteoritic fraction is main source material for oxidation processes. Based on terrestrial analogue calibration the product phases may comprise nanophased ferric oxides, which are thought to be present on the Martian surface [14].

References

- [1] WYATT, M. & H.Y. McSWEEN, JR. (2002): Spectral evidence for weathered basalt as an alternative to andesite in the northern lowlands of Mars. - *Nature*, 417, 263-266.
- [2] NEWSOM, H. E. & HAGERTY, J. J. (1999): Mixed hydrothermal fluids and the origin of the Martian soil. - *J. Geophys. Res.*, 104, 8717-8728.
- [3] THOMAS-KEPRTA, K. L. ET AL. (2002): Magnetofossils from Ancient Mars: a Robust Biosignature in the Martian Meteorite ALH 84001. - *Appl. Env. Micro.*, 68, 3663-3672.
- [4] FLYNN, G. J. & MCKAY, D. S. (1990): An Assessment of the Meteoritic Contribution to the Martian Soil. - *J. Geophys. Res.*, 95, 14,497-14,509.
- [5] KOLB, C. ET AL. (2003): The meteoritic component on the surface of Mars: Implications for organic and inorganic geochemistry. - 66th Annual Meteoritic Society Meeting, #5014.
- [6] WIENS, R. C. ET AL. (2002): Critical Issues in Martian Geochemistry Involving Minor and Trace Elements, and the Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). - LPSC, XXXIII, #1348.
- [7] OYAMA, V. I. & BERDAHL, B. J. (1977): The Viking Gas Exchange Experiment Results From Chryse and Utopia Surface Samples. - *J. Geophys. Res.*, 82, 4669-4676.
- [8] YEN, A. S. ET AL. (2000): Evidence that the Reactivity of the Martian Soil is due to Superoxide Ions. - *Science*, 289, 1909-1912.

- [9] YEN, A. S. (2001): Composition and Color of Martian Soil from Oxidation of Meteoritic Material. - LPSC, XXXII, #1766.
- [10] LAMMER, H. ET AL. (2002): Loss of water from Mars: Implications for the oxidation of the soil. - submitted to *Icarus*.
- [11] WÄNKE, H. ET AL. (2001): Chemical Composition of Rocks and Soils at the Pathfinder Site. - *Space Sci. Rev.*, 96, 317-330.
- [12] CLARK, B. C. ET AL. (1982): Chemical Composition of Martian Fines. - *J. Geophys. Res.*, 87, 10,059-10,067.
- [13] WASSON, J. T. & KALLEMEYN G. W. (1988): Composition of Chondrites. - *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A325, 535-544.
- [14] MORRIS, R. V. ET AL. (2000): Mineralogy, composition, and alteration of Mars Pathfinder rocks and soils: Evidence from multispectral, elemental, and magnetic data on terrestrial analogue, SNC meteorite, and Pathfinder samples. - *J. Geophys. Res.*, 105, 1757-1817.

SYNTHETIC MARS ANALOGUE MATERIALS

C. Kolb¹, R. Abart^{2,3}, G. Raggl⁴, P. Ulmer⁵ & W. Lottermoser⁶

¹Space Research Institute
Austrian Academy of Sciences, A-8042 Graz, Austria

²Institute of Mineralogy and Petrology
University of Graz, A-8010 Graz, Austria

³Institute of Mineralogy and Petrography
University of Basel, CH-4056, Switzerland

⁴Institute of Mineralogy and Petrography
University of Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Austria

⁵Institute of Mineralogy and Petrography
ETH-Zürich, CH-8092 Zürich, Switzerland

⁶Institute of Mineralogy
University of Salzburg, A-5020 Salzburg, Austria

For most planetary investigations only remotely sensed or robotic lander data are available. With the exception of meteorites, the Moon is the only celestial body, from which material was brought into terrestrial laboratories, up to now. For the correct identification of the extraterrestrial materials, comparisons with terrestrial analogue materials are absolutely necessary. From former Mars missions several well defined material properties of the Martian surface soil are known: bulk chemistry (*Viking*, *Mars Pathfinder*), vis/NIR reflectance spectra (*Mars Pathfinder*, *Phobos 2*, ground-based telescopes), grain size limits (*Mars Pathfinder*), specific surface (*Viking*), thermal emission spectra (TES on *Mars Global Surveyor*). Mössbauer spectroscopy – a part of *Beagle 2* (lander of ESA's Mars Express mission) – will provide useful data on oxidation states in addition to existent vis/NIR reflectance spectra [1]. From reflectance studies at the *Pathfinder* landing site [2] it was found that almost all iron in the Martian dust or soil occurs in oxidation state III ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 20-3$), which is in contrast to oxidation states of Martian andesites ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 3-0.7$). Obviously, oxidation occurred during soil formation. The mineralogy of the weathering products is hardly known. Studies of multispectral properties argue for hematite and nanophase goethite. Maghemite, akaganeite, schwertmannite, and nanophase lepidocrocite are also possible interpretations for Martian ferric weathering minerals [2]. Mg-sulphates, chlorides and clay minerals are additionally regarded as weathering phases [3, 4, 5].

The synthesis of analogue mixtures may give insight on formation processes of Martian surface materials. Provided that the condition of formation of the terrestrial analogue materials is known properly, this could lead to a better knowledge of the formation of these materials on other planets. In this context it is important that the co-genetic mineral-paragenesis is considered as an integrity.

Hence, the search for numerous planetary analogue sites on Earth is an important task in comparative planetology [6]. Further, appropriate analogue materials in planetary simulation experiments could reveal processes, which are not only important for the understanding of the planet of interest, but also for the solar system in general. To decide between natural and synthetic phase mixtures in analogue mineralogy, one has to take under consideration the aim of each experiment. The advantage of nature-sediments is the possibility of cheap delivery of large amounts of soil. The disadvantage is the uncertainty in characterising of natural soils (not useful e.g. in quantitative adsorption-experiments and other experiments with high or even unknown complexity) and the (recent) difference in soil-forming-processes between Earth and Mars. Synthetic mixtures may nicely complement natural materials. An advantage of synthetic materials is the possibility of fine-adjustment of their components and therefore the evaluation of their influence. The physico-chemical properties of the prepared material can fit as much as possible the observed data from space missions. The synthesis of analogue materials may be adjusted to the kind of experiments and the complexity of the desired information. To define and characterise analogue materials, several analytic techniques are necessary: chemical analysis (XRF), X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance vis-NIR-spectroscopy, FTIR-spectroscopy, Combustion Analysis, Mössbauer spectroscopy, grain size analysis, Scanning Electron Microscopy, nitrogen desorption and adsorption experiments (pore volume and specific surface area), etc.

We prepared synthetic mixtures of synthetic rock glass powder with - partly nanophased - ferric oxides, sulphates, chlorides and clay minerals. The synthetic rock glass matches the chemical composition of Martian fines diminished by anticipated weathering phases. Additionally, the oxidation state of iron was adjusted to different levels by means of glass synthesis under controlled oven atmospheres. Comparisons with data from the Martian surface and other analogue materials will be shown. Especially, vis/NIR Reflectance and Mössbauer Spectroscopy results are considered.

References

- [1] KLINGELHÖFER, G. ET AL. (1996): Mineralogical analysis of Martian soil and rock by a miniaturized back-scattering Mössbauer spectrometer. - *Planet. Space Sci.*, 44, 11, 1277-1288.
- [2] MORRIS, R. V. ET AL. (2000): Mineralogy, composition, and alteration of Mars Pathfinder rocks and soils: Evidence from multispectral, elemental, and magnetic data on terrestrial analogue, SNC meteorite, and Pathfinder samples. - *J. Geophys. Res.*, 105, 1757-1817.
- [3] TOULMIN, P. ET AL. (1977): Geochemical and Mineralogical Interpretation of the Viking Inorganic Chemical Results. - *J. Geophys. Res.*, 82, 4625-4634.
- [4] McSWEEN JR., H. Y. & KEIL, K. (2000): Mixing relationships in the Martian regolith and the composition of globally homogeneous dust. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 2155-2166.
- [5] WYATT, M. & McSWEEN JR., H. Y. (2002): Spectral evidence for weathered basalt as an alternative to andesite in the northern lowlands of Mars. - *Nature*, 417, 263-266.
- [6] KOLB, C. ET AL. (2001): Mineralogy of Mars Soil Analogue material. - IWF-137, 50 pp.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF AN APPARENTLY NEW
MAGNESIUM SILICATE MINERAL: A POLYTYPE OF CARLOSTURANITE ?

U. Kolitsch¹, E. Belluso², A. Gula^{1,2} & G. Ferraris²

¹Institut für Mineralogie und Kristallographie
Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austria

²Dipartimento di Scienze Mineralogiche e Petrologiche
Università degli Studi di Torino, Via Valperga Caluso, 35, I-10125 Torino, Italia

Preliminary results will be presented on the crystal structure and physico-chemical properties of an apparently new magnesium silicate mineral which may be a polytype of carlosturanite, $M_{21}[T_{12}O_{28}(OH)_4](OH)_{30}\cdot H_2O$ (where M = Mg, Fe, Ti, Mn, and Cr; and T = Si and Al) [1-3]. Carlosturanite (CST) is a water- and Mg-rich, Si-poor, serpentinite-like, asbestiform mineral, which is locally common in low-grade serpentinite rocks in the Italian Western Alps [4]. On the basis of chemical composition, XRPD and TEM data, a structure model of CST differing from that of lizardite only by substitution of rows of $[Si_2O_7]^{6-}$ by $[(OH)_6H_2O]^{6-}$ groups was proposed [2]. However, subsequent HRTEM images suggested possible variants of the proposed model [5].

The present studies used samples from two very close localities in the Po Valley, Cuneo, Piedmont, Italy. Fibrous samples intergrown with a not well identified layer silicate, from the first locality, were investigated by TEM, XRPD, SEM-EDS and EPMA, and results suggested a close relation to CST. Well-crystallised samples from the second locality provided brownish, transparent to translucent, lath-shaped crystals (platy on (100) and elongated along [010]) suitable for a single-crystal structure determination (Mo-K α radiation, CCD area detector, $2\theta_{max} = 60^\circ$, $R_{int} = 1.8\%$). These crystals are monoclinic, space group $C2/m$, with $a = 14.583(3)$, $b = 9.414(2)$, $c = 18.306(4)$ Å, $\beta = 102.09(3)^\circ$, $V = 2457.4(9)$ Å³, and $Z = 2$. By the transformation matrix (102/010/-100) an F-centred cell with $a = 36.46$, $b = 9.414$, $c = 14.583$ Å, $\beta = 100.93^\circ$ is obtained. This cell orientation suggests a close, polytypical relation (see below) to CST which has the unit cell $a = 36.70$, $b = 9.41$, $c = 7.291$ Å, $\beta = 101.1^\circ$, $V = 2470.8$ Å³, space group Cm [1, 2]. The structure has been solved and refined to $R1 = 3.0\%$ and $wR2_{all} = 9.4\%$ for 6643 'observed' reflections with $F_o > 4\sigma(F_o)$.

The structure refinement gave the formula $(Mg,Fe,Ti,Mn)_{24}(Si,Al)_{12}O_{32}(OH)_{32}$, which appears richer in octahedral cations than that given for CST. However, because only a TEM-based structure model is known for CST [2], and the determination of its correct chemical formula was hampered by intergrowths with serpentine minerals and fibrous diopside, the chemical formula of CST may in fact be very close to that of the new mineral. The X-ray powder diffraction patterns of both species are very similar, especially if the probable influence of preferred orientation is considered.

The structure is characterised by two interpenetrating octahedral sheets composed of MgO_6 octahedra: one sheet parallel to (-201) and another, staggered sheet parallel to (001). At the intersection, both sheets are vacant and a [010] tunnel corresponding to an empty row of octahedra occurs. Thus, the octahedral sheets actually consist of two kinds of [010] strips: one is six-octahedra wide and parallel to (-201); the other is two-octahedra wide and parallel to (001). Silicate strips with a fixed width run along the b-axis. They are built from 6-membered rings linked along [010] via a single common O_{Si} atom. These silicate strips decorate the (-201) octahedral sheets in an alternating way (strips attached to the sheet bottom alternating with strips attached to the top; both 'bottom' and 'top' strips are linked to each other along [102] via two common O_{Si} ligands, thus resulting in 4-, 6- and 8-membered rings. The presence of silicate strips decorating octahedral sheets reveals some structural relations to the strip-like members of the 2:1 sheet silicates (ganophyllite/eggletonite, tamaite, minnesotaite, bannisterite, ajoite).

A refinement of the occupancies of all 8 Mg positions confirmed, along with polyhedral distortions of these positions, that most of these sites host variable but minor amounts of Fe and Ti (and very minor Mn), in agreement with the EPMA data.

It appears likely that the crystal structure of CST can be obtained from that of the apparent new polytype by shifting one *TO* layer of *b*/2. In this way, the periodicity of 14.583 Å is halved and the F-centred cell mentioned above becomes the C-centred cell reported for CST [1, 2]. Simulation of HRTEM images of both phases is in progress.

G. C. Piccoli and M. Ciriotti are thanked for kindly providing the studied samples. Financial support by the Austrian Science Foundation (FWF) (Grant P15220-N06) is gratefully acknowledged.

References

- [1] COMPAGNONI, ET AL. (1985): Carlosturanite, a new asbestiform rock-forming silicate from Val Varaita, Italy. - *American Mineralogist*, 70, 767-772.
- [2] MELLINI, ET AL. (1985): Carlosturanite: HRTEM evidence of a polysomatic series including serpentine. - *American Mineralogist*, 70, 773-781.
- [3] MELLINI, M. & ZUSSMAN, J. (1986): Carlosturanite (not 'picrolite') from Taberg, Sweden. - *Mineralogical Magazine*, 50, 675-679.
- [4] BELLUSO, E. & FERRARIS, G. (1991): New data on balangeroite and carlosturanite from alpine serpentinites. - *European Journal of Mineralogy*, 3, 559-566.
- [5] FERRARIS, G. (1997): Polysomatism as a tool for correlating properties and structure. In S. Merlino (ed.): *Modular aspects of minerals*. EMU Notes in Mineralogy, 1, 275-295.

Cs₃ScSi₈O₁₉, A NEW MICROPOROUS SILICATE WITH EIGHT-MEMBERED RINGS

U. Kolitsch & E. Tillmanns

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

During investigations of the system Sc₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂, which contains several important ceramic phases, a new microporous compound, Cs₃ScSi₈O₁₉, was synthesized as colourless, glassy plates from a CsF-MoO₃ flux. The crystal structure was determined from single-crystal X-ray diffraction data (Mo-K α radiation, CCD area detector, $2\theta_{\max} = 60^\circ$, $R_{\text{int}} = 1.3\%$). The compound is orthorhombic, space group *Pnma*, with $a = 11.286(2)$, $b = 7.033(1)$, $c = 26.714(5)$ Å, and $Z = 4$ ($R_1 = 2.6\%$ and $wR_{2,\text{all}} = 7.3\%$ for 3066 'observed' reflections with $F_o > 4\sigma(F_o)$).

The structure of Cs₃ScSi₈O₁₉ represents a novel, mixed octahedral-tetrahedral framework structure type. It is based on isolated, nearly regular ScO₆ octahedra [$d_{\text{av}}(\text{Sc}-\text{O}) = 2.112$ Å] sharing corners with SiO₄ tetrahedra to form an open framework with four-, six- and eight-membered rings; the latter are composed of SiO₄ tetrahedra only. Three non-equivalent Cs atoms occupy large voids in the framework, close to the puckered eight-membered rings. The voids are connected into channels running along several directions. One Cs position is split into four partially occupied and disordered sites. Determinations of the unit-cell parameters at 120 K suggest no phase transition, and an only very small volume shrinkage of ca. 0.4 %.

The structure is compared with that of the structurally related compound Cs₂TiSi₆O₁₅ [1, 2] and with other natural and synthetic microporous titan- and zircono-silicates, which recently have attracted considerable interest due to their microporous properties, e.g. [3]. Cs₃ScSi₈O₁₉ or derivatives may be important in the context of immobilisation of radioactive Cs waste, cationic conductivity or catalysis.

Financial support by the Austrian Science Foundation (FWF) (Grant P15220-N06) is gratefully acknowledged.

References

- [1] GREY ET AL. (1997): The crystal structure of Cs₂TiSi₆O₁₅. - *Journal of Solid State Chemistry*, 131, 38-42.
- [2] NYMAN ET AL. (2000): Integrated experimental and computational methods for structure determination and characterization of a new, highly stable cesium silicotitanate phase, Cs₂TiSi₆O₁₅ (SNL-A). - *Chemistry of Materials*, 12, 3449-3458.
- [3] ROCHA, J. & ANDERSON, M. W. (2000): Microporous titanosilicates and other novel mixed octahedral-tetrahedral framework oxides. - *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2000, 801-818.

CHEMICAL TRANSPORT REACTION STUDIES OF THE SYSTEM $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$:
GROWTH AND STRUCTURAL STUDIES OF SINGLE CRYSTALS OF MULLITE AND
OTHER PHASES

U. Kolitsch¹, M. Weil² & E. Tillmanns¹

¹Institut für Mineralogie und Kristallographie

Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austria

²Institut für Chemische Technologien und Analytik, Bereich Strukturchemie

Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9/164-SC, A-1060 Wien, Austria

The system $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ contains several important binary ceramic phases, but the complete system is poorly known. Flux growth experiments in this system have yielded high-quality crystals of several oxidic Sc compounds by using various selected solvent mixtures [1-5], and have provided results on the apparent low-temperature instability of several Sc phases previously reported in this system. For comparison purposes, we have started studies of the phases and phase equilibria using the technique of chemical transport reactions [6] which are known to sometimes yield metastable phases. The studies of the system $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ were conducted in the overall temperature range $1100 \rightarrow 950^\circ\text{C}$ (endothermal transport), and were performed in sealed and evacuated silica glass ampoules which were filled with variable amounts of high-purity powders of the component oxides and the transport media. After run times of 7-10 d and quenching of the ampoules in cold water, runs with Cl_2 (oxidizing conditions, provided from PtCl_2) and HCl (reductive conditions, provided from NH_4Cl) as transport media yielded several phases as small (< 1 mm), often well-formed crystals: synth. rutile, synth. anatase, synth. corundum, synth. mullite, Sc_2O_3 , and synth. thortveitite ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), whereas experiments with HgCl_2 as transport medium yielded no crystals at all. Studies with TeCl_4 have not been performed yet. The growth of synthetic anatase confirms that metastable compounds can be prepared at high temperatures using this technique.

Chemical transport reactions have not been used so far to produce single crystals of mullite, but only to prepare very thin, microcrystalline protective mullite coatings on SiC ceramic bodies, e.g., [7-10]. Our studies show that mullite single crystals with dimensions suitable for determination of various physico-chemical properties can be prepared using the technique of chemical transport reactions.

The average crystal structures of two colourless, prismatic mullite crystals from different experiments (starting materials: $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$; transport medium: Cl_2 or HCl) were determined from highly redundant single-crystal X-ray diffraction data (Mo-K α radiation, CCD area detector) and refined in space group *Pbam* to R1(F) values of 2.0 and 1.9 %, respectively. No first- or second-order satellite reflections or any streaking were recognisable on the recorded CCD frames, despite overexposure.

The two crystals have the following, similar unit-cell parameters (first value refers to crystal grown using Cl₂): a = 7.591(2) / 7.600(2), b = 7.709(2) / 7.700(2), c = 2.895(1) / 2.894(1) Å, and V = 169.41(9) / 169.36(9) Å³. The structure of the Cl₂-grown crystal shows a reasonably good agreement with the mullite model (both coordinates and occupancies) proposed by SAALFELD & GUSE [11] or ANGEL & PREWITT [12], whereas the other, HCl-grown crystal has distinctly different occupancies, and appears to be poorer in Si. Largest variations in metal-oxygen bond lengths are shown by the T*-Oc* distances. The unit-cell dimensions of both crystals are anomalously enlarged (especially the b-axes), and can, at present, only be explained by incorporation of impurity cations (Ti and/or Sc?), but not by a simple variation of the Al:Si ratio, or by the additional influence of quenching the grown crystals. Results from chemical analyses are not available yet, but will ultimately provide a more detailed picture of these anomalous mullites.

Financial support by the Austrian Science Foundation (FWF) (Grant P15220-N06) is gratefully acknowledged.

References

- [1] KOLITSCH, U. & TILLMANNNS, E. (2003): Sc₂TiO₅, an entropy-stabilized pseudobrookite-type compound. - *Acta Crystallographica*, E59, i36-i39.
- [2] KOLITSCH, U. & TILLMANNNS, E. (2003): Bi₃ScMo₂O₁₂: the difference from Bi₃FeMo₂O₁₂. - *Acta Crystallographica*, E59, i43-i46.
- [3] KOLITSCH, U. & TILLMANNNS, E. (2003): Li₃Sc(MoO₄)₃: substitutional disorder on three (Li,Sc) sites. - *Acta Crystallographica*, E59, i55-i58.
- [4] KOLITSCH, U. & TILLMANNNS, E. (2003): The crystal structure of synthetic Sc₂Si₂O₇ at 100, 200 and 293 K: thermal expansion and behaviour of the Si₂O₇ group. - *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement No. 20*, 139.
- [5] KOLITSCH, U. & TILLMANNNS, E. (2003): Synthesis and crystal structure of K₂ScFSi₄O₁₀, and its close relation to narsarsukite. (To be submitted).
- [6] GRUEHN, R. & GLAUM, R. (2000): Neues zum chemischen Transport als Methode zur Präparation und thermochemischen Untersuchung von Festkörpern. - *Angewandte Chemie*, 112, 706-731. (in German).
- [7] BASU, S. N. ET AL. (1998): Formation of mullite coatings on silicon-based ceramics by chemical vapor deposition. - *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 16, 343-352.
- [8] ARMAS, B. ET AL. (2001): Low-pressure chemical vapor deposition of mullite layers using a cold-wall reactor. *Surface and Coatings Technology*, 141, 88-95.
- [9] HOU, P. ET AL. (2001): Structure and high-temperature stability of compositionally graded CVD mullite coatings. - *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 19, 467-477.
- [10] SOTIRCHOS, S. V. & NITODAS, S. F. (2002): Factors influencing the preparation of mullite coatings from metal chloride mixtures in CO₂ and H₂. - *Journal of Crystal Growth*, 234, 569-583.
- [11] SAALFELD, H. & GUSE, W. (1981): Structure refinement of 3:2-mullite (3Al₂O₃·2SiO₂). - *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 1981, 145-150.
- [12] ANGEL, R. J. & PREWITT, C. T. (1986): Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure. - *American Mineralogist*, 71, 1476-1482.

BAZRSi₂O₇, A NEW MINERAL FROM THE EIFEL VOLCANIC AREA, GERMANY

U. Kolitsch¹, C. L. Lengauer¹, W. Krause², H.-J. Bernhardt³, O. Medenbach⁴ & G. Bläß⁵

¹Institut für Mineralogie und Kristallographie
Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austria

²Henriette-Lott-Weg 8, D-50354 Hürth, Germany

³Zentrale Elektronen-Mikrosonde
Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum, Germany

⁴Institut für Mineralogie
Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum, Germany

⁵Merzbacherstrasse 6, D-52249 Eschweiler, Germany

A new silicate mineral was found in November 1990 in the active leucite-nephelinite quarry at Löhley about 1 km NW of Üdersdorf in western Eifel volcanic area, Germany. The locality and mineralogy are described by HENTSCHEL [1, 2]. The locality is known among micromount collectors for aesthetic skeletal perovskite crystals and several rare minerals such as batisite and barytolamprophyllite [1, 2], fersmanite, wöhlerite, volborthite, galenite, willhendersonite, wairakite and natural, unnamed BaCu₂Si₂O₇ [3-5], as well as the new mineral batiferite [6]. Several late-hydrothermal zeolites cover some of the above early-hydrothermal minerals. The mineralogy of the occurrence is similar to that of the nearby Graulai quarry [3], 16 km NW of the Löhley quarry. The new silicate was formed under hydrothermal conditions in cavities and narrow voids of a melilite- and leucite-nephelinite country rock. It is associated with perovskite, götzenite, wöhlerite, dark greenish "clinopyroxene", fluorapatite, leucite, titanite, magnetite and sanidine.

The crystals of the new mineral exhibit a idiomorphic, blocky (i.e. thick tabular {001}) habit with a maximum diameter of about 0.8 mm. Only five crystals on two specimens are currently known. All crystals found so far have crystallised on perovskite crystals or in immediate contact with them. The chemical composition and the optical properties were determined on the same single crystal used earlier for the structure determination. Slight variabilities of the chemical composition are due to substitution of Ba by K, Na and Ca, and of Zr by Ti (and Al?), as indicated by SEM-EDS (EPM analyses are presently underway). This is also suggested by slightly varying optical properties. Ba, Zr and Si are, however, always dominant.

The crystal structure of the new mineral has been solved by direct methods and refined in space group *P4/mbm* (*a* = 8.901(1), *c* = 8.074(1) Å, *V* = 639.7(1) Å³, *Z* = 4) to *R*₁ = 1.5 % and *wR*_{2,all} = 3.8 % from 800 'observed' reflections with *F*_o > 4σ(*F*_o). The data were collected with a four-circle diffractometer (MoKα X-radiation, CCD area detector, 293 K, 2θ_{max} = 70°). The structure contains one unique Ba, Zr and Si atom, and five unique O atoms. Chains of corner-sharing ZrO₆ octahedra run along [001], and the SiO₄ tetrahedra form Si₄O₁₂ rings arranged approximately parallel to {110}. The chains and rings are corner-linked via common oxygen ligands to form a three-dimensional framework.

The 10-coordinated Ba-atoms are located in the large voids of this framework. The ZrO_6 octahedron is fairly regular, with Zr-O distances ranging between 1.9579(5) and 2.0791(6) Å (average 2.053 Å). The average Si-O bond length, 1.614 Å, is identical to that in $KTaSi_2O_7$ (see below). The average Ba-O bond length is 2.931 Å.

The mineral, ideally $BaZrSi_2O_7$, is isostructural with the synthetic material $KTaSi_2O_7$ (space group $P4/mbm$ [7]) and closely related to the ferro-electric compound $KNbSi_2O_7$ (space group $P4bm$ [8-10]). The non-centrosymmetric structure and ferro-electricity of $KNbSi_2O_7$ is due to a sequence of alternating short and long Nb-O bonds along the tetragonal c-axis. The hypothetical high-temperature paraelectric modification of $KNbSi_2O_7$ would crystallise in the same centrosymmetric space group as $KTaSi_2O_7$ [7]. A close structural relation also exists with $K_4Sc_2(OH)_2[Si_4O_{12}]$ (pseudo-tetragonal, space group $Pbam$ [11]) which can be reformulated as $K_2Sc[Si_2O_6](OH)$. Somewhat surprisingly, the chemically related compounds $SrZrSi_2O_7$, $CaZrSi_2O_7$ (gittinsite), $BaTiSi_2O_7$ and $SrTiSi_2O_7$ all have different crystal structures. A comparison with other minerals containing Si_4O_{12} rings shows that the structure of the new mineral may be compared with that of members of the nenadkevichite group (pseudo-tetragonal). In the latter, there exist chains of corner-linked NbO_6 or TiO_6 octahedra extending along the pseudo-tetragonal a-axis, as well as Si_4O_{12} rings, but these rings are oriented parallel to $\{100\}$, i.e. turned by 90° with respect to the chain orientation in the new mineral.

Mr. F.-J. Emmerich is thanked for kindly providing the studied samples. Financial support by the Austrian ScienceFoundation (FWF) (Grant P15220-N06) is gratefully acknowledged.

References

- [1] HENTSCHEL, G. (1987): Die Mineralien der Eifelvulkane. - 2nd, extended ed., Chr. Weise Verlag, Munich, Germany, 177 pp. (in German).
- [2] HENTSCHEL, G. (1989): Die Minerale der Üdersdorfer Lava. - *Lapis*, 14 (11), 14-25. (in German).
- [3] HENTSCHEL, G. (1993): Die Lavaströme der Graulai: eine neue Fundstelle in der Westeifel. - *Lapis* 12 (9), 11-23. (in German).
- [4] BLAß, G. & GRAF, H. W. (1993): Neufunde von bekannten Fundorten (VIII). - *Mineralien-Welt*, 4 (5), 41-48. (in German).
- [5] GUTH, G. (2000): Interessante Neufunde für den Basaltbruch Liley bei Üdersdorf in der Westeifel. - *Mineralien-Welt*, 11 (2), 28-36. (in German).
- [6] LENGAUER, C. L. ET AL. (2001): Batiferrite, $Ba[Ti_2Fe_{10}]O_{19}$, a new ferrimagnetic magnetoplumbite-type mineral from the Quaternary volcanic rocks of the western Eifel area, Germany. - *Mineralogy and Petrology*, 71, 1-19.
- [7] LEE, J.-G. ET AL. (1996): A potassium tantalum(V) tetrasilicate $KTaSi_2O_7$. - *Journal of Solid State Chemistry*, 123, 123-128.
- [8] CROSNIER, M. P. ET AL. (1991): Potassium niobate silicate ($K_2(NbO)_2Si_4O_{12}$): a new material for nonlinear optics. - *Ferroelectrics*, 124, 61-66.
- [9] CROSNIER, M. P. ET AL. (1992): The potassium niobyl cyclotetrasilicate $K_2(NbO)_2Si_4O_{12}$. - *Journal of Solid State Chemistry*, 98, 128-132.
- [10] FOSTER, M. C. ET AL. (1999): $K_2(NbO)_2Si_4O_{12}$: a new ferroelectric. - *Journal of Applied Crystallography*, 32, 421-425.
- [11] PYATENKO, YU. A. ET AL. (1979): Crystal structure of $K_4Sc_2(OH)_2[Si_4O_{12}]$. - *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 248, 868-871. (in Russian).

**AKTUELLE UMWELTBELASTUNGEN DURCH LAGERSTÄTTEN UND
HISTORISCHE BERGBAUE IM OBERPINZGAU, SALZBURG**

F. Koller¹, R. Seemann² & P. Englmaier³

¹Institut für Geologische Wissenschaften
Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austria

²Mineralogisch-Petrographische Abteilung
Naturhistorisches Museum, Burgring 7, A-1014 Wien, Austria

³Institut für Ökologie und Naturschutz
Universität Wien, Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austria

Im Rahmen des Projektes "Umweltgeochemische Untersuchungen an historischen Bergbauen im Tauernfenster" sind einige charakteristische Lagerstätten im Oberpinzgau für detaillierte Beprobungen ausgewählt worden. Es handelt sich durchwegs um sulfidische und vorwiegend polymetallische Vorkommen in metamorphen Serien des Tauernfensters und der Innsbrucker Quarzphyllite, - alle im Nahbereich des nördlichen "Fensterrandes". Die in Bezug auf Erzparagenesen und Nebengestein stark unterschiedlichen Vorkommen sind durch künstliche - und z.T. durch natürliche Aufschlüsse zugänglich. Dadurch ist auch die für geochemische Umsetzung und Mobilisierung notwendige Wasserwegigkeit bevorzugt gegeben.

Die Beprobungsreihen erfolgten zu unterschiedlichen Jahreszeiten an Bergwässern, ausgehend vom Grubengebäude, vom Stollenmund oder von den Halden soweit möglich bis zum Vorfluter. Parallel dazu sind ober Tag im Umgriff Probenahmen an geeigneten Pflanzen durchgeführt worden. Um einen Bezug zwischen den verschiedenen Lagerstätten und den korrespondierenden Bergwässern herzustellen, kamen in den Wasserproben – abgesehen von den physikalischen Daten und den Hauptelementen, die Spurenelemente As, Sb, Cd, Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Cr zur Bestimmung. Die zur Untersuchung herangezogenen Erzvorkommen bzw. Bergbaue im Oberpinzgau sind:

1. Pb-Zn-Lagerstätte Achselalm und Flecktrogalm, Hollersbachtal:

Stark absätzige, NE-SW-streichende Quarz-Calcit-Gänge in Gesteinsserien der Habach-Gruppe. Die Gänge sind vorwiegend mit Fluorit, Sphalerit und Galenit angereichert, daneben geringere Mengen an Pyrit, Arsenopyrit, Chalkopyrit und Greenockit. Die komplexe Vererzung liegt im Achsel- und Flecktrogrevier. Zugänglich sind einige alte, zum Teil wasserführende und verbrochene Stollen mit vorwiegend Obertag-Entwässerung. Im ehemaligen Bergbaurevier befinden sich etliche Halden.

2. Sulfidlagerstätte Bämbad, Hollersbachtal:

Komplexe Sulfidlagerstätte in metamorphen Gesteinsserien der Habachformation mit Chloritschiefern, Quarziten und Talkschiefern. Als Mineralphasen werden u.a. Galenit, Chalkopyrit, Pyrit, Arsenopyrit, Pyrrhotin, Stannin, Tetradymit, Molybdänit, gediegen Bismut, gediegen Gold und Eclarit beschrieben. Bedingt begehbar sind einige z.T. verbrochene Stollen mit teilweiser Wasserführung. Vor Ort finden sich einige Halden.

3. Sulfidische Cu-Lagerstätte Hochfeld, Untersulzbachtal:

Deutlich schichtgebundene Cu-Fe-Vererzung in Biotit-Chloritschiefern der Habachformation ("Knappenwandmulde"); teilweise wechsellagernd mit Albitgneisen, Quarziten und Epidot-amphiboliten, die in genetischem Zusammenhang mit einem altpaläozoischen Inselbogenmagmatismus stehen. Hauptbestandteile der Vererzung sind Chalkopyrit, Pyrit und Pyrrhotin. In geringeren Mengen treten Sphalerit, Galenit, Magnetit, diverse Telluride, Ag- und Bi-Phasen sowie gediegen Gold und Bismut auf. Zugänglich sind ca. 3 km alte Stollen aus dem Anfang des 16. bis ins 20. Jh. Die in mehreren Etagen angelegten Stollen und Schächte sind meist wasserführend. Obertaghalden sind kaum vorhanden.

4. Ag-reiche sulfidische Lagerstätte Peitingalm-Gamskogel, Habachtal:

Pyritdominierte Cu-Ag-Vererzung, die an Quarzmylonite und Phyllite der Habachformation gebunden ist. Hauptmenge ist Pyrit und Chalkopyrit, daneben u.a. Galenit, Sb-Fahlerze, Sphalerit, Bi- und Ag-Phasen sowie gediegen Gold. Die Aufschlüsse des alten Bergbaurevieres am Gamskogel sind relativ weit verstreut; - nur mehr ein geringer Teil ist zugänglich. Im Bereich des Maria-Theresiastollens - mit noch ca. 100 m begehbaren Reststrecken - sind ca. 10 weitere Stollenmundlöcher bekannt. Die meisten Stollen haben Wasserführung oder sind "abgesoffen". Zahlreiche kleinere Halden liegen vor.

5. Pyritlagerstätte Rettenbachtal bei Mittersill:

As-reiche Pyritlagerstätte in Schiefen der Innsbrucker Quarzphyllite. Folgende Erzphasen sind beschrieben: Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit, Arsenopyrit, Millerit, Tetraedrit, Galenit, Sphalerit, Bournonit und Antimonit. Viele der tiefer liegenden Strecken sind wasserführend, mit Drainagen ins Kulturland und Siedlungsgebiet.

6. Pyritvererzung Wieseckrinne ("Stinkende Gräben"), Stockeralm, Untersulzbachtal (natürl. Aufschluß):

Pyritreiche, sulfidische Vererzung in Kyanit-Quarziten, Schiefen und Gneisen der Habachgruppe ("Habachmulde"). Neben As-reichen Phasen auch Chalkopyrit, Magnetit, Sphalerit und Galenit. Großflächige z.T. stark und tiefgründig verwitterte Obertag-Aufschlüsse mit natürlichen Halden. Zahlreiche Gerinne und Quellen im Aufschlussbereich an der Ostseite des Untersulzbachtals. Auf der anderen Talseite, in derselben Serie, befindet sich der aus dem 18. und 19. Jh. stammende Finkalmstollen.

Über die Zusammensetzung der vorrätigen oder ehemals abgebauten Erze - samt den umgebenden Gesteinen im Anstehenden - weiß man vielfach gut Bescheid. Im Gegensatz dazu gibt es wenige Daten über die Gehalte an Schwermetallen in den jeweiligen Halden und austretenden Bergwässern, samt den durch Verwitterung löslichen Anteilen. Durch Berg- und Oberflächenwässer mobilisiert, gelangen sie meist mitten im Kulturland, ins umgebende Erdreich und in den Grundwasserkörper. Mit zunehmender Entfernung erfolgt dabei allerdings eine Verdünnung. Es bilden sich Kontaminationsfahnen, die ihren Ausgangspunkt in der Lagerstätte oder in den alten Halden haben. Dasselbe gilt aber auch für natürlich aufgeschlossene Vererzungszonen.

Die Wässer der einzelnen Lagerstätten haben nach den Analysen charakteristische Spurenelementspektren mit jahreszeitlichen bzw. witterungsbedingten Variationen. Die pH-Werte schwanken zwischen 2.5 und 8.5, die elektrische Leitfähigkeit zwischen 65 und 1.250 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Die Schwankungsbreite der Spurenelementgehalte der Erzwässer (in $\mu\text{g/l}$):

As:	0.5	bis	106
Cd:	0.1	bis	7.3
Co:	0.02	bis	37.2
Ni:	0.1	bis	96.3
Cr:	0.2	bis	32.5
Cu:	4.6	bis	310
Pb:	4.3	bis	165
Sb:	0.1	bis	2.4
Zn:	92	bis	1420

Die Schwankungsbreite der Spurenelementgehalte der Pflanzen (in mg/kg):

As:	0.1	bis	7.6
Cd:	0.04	bis	8.8
Co:	0.3	bis	3.1
Ni:	2.2	bis	16.9
Cr:	0.3	bis	16.0
Cu:	1.8	bis	256
Pb:	1.5	bis	212
Sb:	0.1	bis	1.2

Folgende Pflanzen kamen dabei zur Untersuchung: div. Moose, Pilze (*Suillus sp.*) sowie *Saxifraga aizoides*, *Silene vulgaris*, *Gypsophila repens* und Fichte (Jungwuchs, Nadeln).

**PUMPELLYITE WITHIN THE SCHNEEBERG COMPLEX (EASTERN ALPS):
A RELICT OF PROGRADE METAMORPHISM ?**

K. Krenn, R. Kaindl & G. Hoinkes

Institute of Mineralogy and Petrology
University of Graz, Universitätsplatz 2, A-8010 Graz, Austria

Introduction

Indicators for alpine thrust tectonics are rarely preserved within metapelites of the Eastern Alps. Our study area, the Schneeberg Complex (SC), shows fine grained sericitic garnet mica schists, which are intensely deformed in three dimensional scale. They occur adjacent to paragonite-hornblende metabasites metamorphosed at HP-LT conditions [1].

Textural observations of pumpellyite within recrystallized quartz grains suggest early prograde formation. These minerals are investigated by optical and scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy and compared to a pumpellyite hornfels sample of California and data from literature. Exhumation history of the study area is determined by fluid inclusion data and quartz rheology.

Geological and structural setting

The Schneeberg Complex (SC) and its adjacent Ötztal Basement Complex (ÖC) are part of the Austroalpine tectonic unit and consist of medium to high-grade metamorphic rocks of varying tectonometamorphic history. Peak conditions of the eo-alpine overprint were reached in the Texel group with minimum pressures of ca. 1.2 GPa and 500–550°C, forming staurolite and kyanite up to eclogitic parageneses [2]. There, exclusively eo-Alpine Rb-Sr and K-Ar cooling ages are revealed around 100–80 Ma [3], whereas in central and north-western parts of the ÖC mixed ages and Variscan ages dominate (for overview see [4]).

The incorporated Schneeberg Complex includes Alpine staurolite growth and eo-Alpine pressure dominated metamorphism. At the NW margin of the SC, high pressure low temperature mineral assemblages, presented by paragonite-hornblende schists [4], reflect peak metamorphic conditions for the metabasic units within the central SC around 8–10 kbar and 550–600°C and yield Ar/Ar ages of 84.5 ± 1 Ma [5] for Eoalpine amphibolite facies conditions.

The study area within the Seewertal Valley defines the hanging wall limb of the Schneeberger main syncline that includes various lithologies with garnet-mica schists, amphibolites, quartzites and hornblende-garnet schists and gneisses. Lithologies are intensely prograde mylonitized followed by intense tight folding that occurs predominantly perpendicular to the main direction of stretch. Rims of garnet porphyroblasts, up to cm in scale, overgrow these mylonitic and folded layers that are embedded within a fine grained sericitic matrix. Garnets show rotated quartz inclusion patterns with straight grain boundaries, suggesting low differential stress during growth [6].

Petrography and microstructures of the studied metapelites

Structures are evaluated parallel and perpendicular to foliation (x-z and y-z sections). Within ductile deformed quartz layers (y-z-sections) pumpellyite, always included in biotite, occurs at fold hinge areas. Pumpellyite forms aggregates and lenses up to 0.4 mm in size. Optical properties are very similar to epidote with high relief and anomalous grey-brown birefringence.

By Raman Spectroscopy the pumpellyite is clearly distinguished from epidote and clinozoisite. Pumpellyite within hornfels from California is comparable to the studied crystals but reflects a distinct shift in wavenumber (Figure 1). This may be attributed to chemical differences between pumpellyites in hornfels rocks and metapelites [7].

Chemical analyses with the SEM show higher Mg contents in pumpellyite compared to epidote (around 3 wt.% MgO).

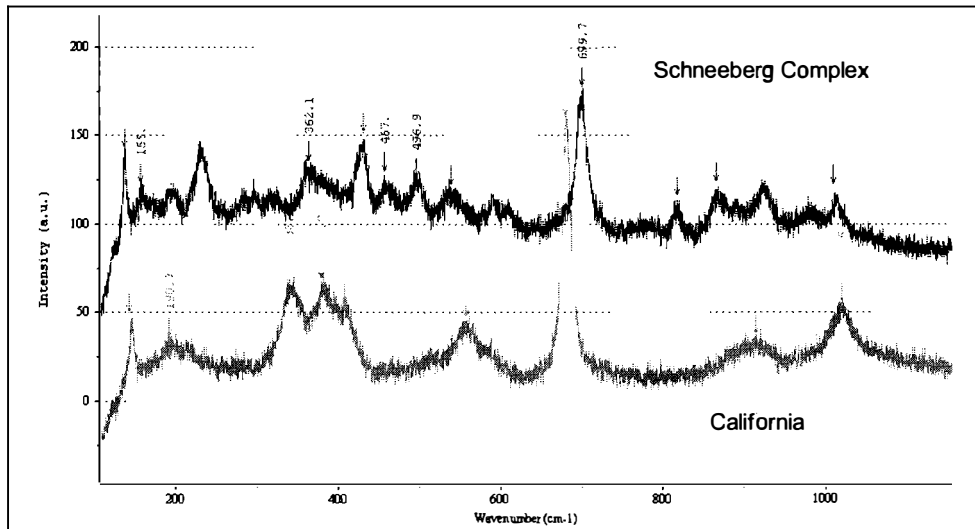


Figure 1

Raman spectra of pumpellyite within metapelite from the SC (black) and metabasite from California (grey).

Interpretation and conclusion

Prograde growth of pumpellyite within fold hinge areas of ductile deformed quartz aggregates is established. Host mineral quartz is recrystallized by grain boundary migration after peak metamorphism. Retrograde isothermal decompression down to low pressure and high temperature conditions, derived from combined fluid inclusions and quartz deformation textures, [8] contradict growth of pumpellyite during uplift within fold hinge areas of tightly deformed quartz layers. Therefore, the timing of formation is related to the crustal thickening of the Ötztal-Stubai Complex during onset of alpine thrust tectonics at ca. 120–100 Ma. [4].

References

- [1] KONZETT, J. & HOINKES, G. (1996): Paragonite-hornblende assemblages and their petrological significance: an example from the Austroalpine Schneeberg Complex, Southern Tyrol, Italy. - *Journal of Metamorphic Geology*, 14:85-101.

- [2] HOINKES, G. & THÖNI, M. (1983): Neue geochronologische und geobarometrische Daten zum Ablauf und der Verbreitung der kretazischen Metamorphose im Ötztalkristallin. - Jahresbericht, Hochschulschwerpunkt S15, 73-83.
- [3] EXNER, U. ET AL. (2002): Relative chronology and absolute age dating of structures related to eo-Alpine high pressure metamorphism and Oligocene magmatism in the SE Ötztal complex (Texel Group, South Tyrol, Italy). - Mitt. naturw. Ver. Steiermark, 132, 63-82.
- [4] THÖNI, M. (1999): A review of geochronological data from the Eastern Alps. - Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 79, 209-230.
- [6] STÖCKHERT, B. ET AL. (1997): Low differential stress during high pressure metamorphism: The microstructural record of a metapelite from the Eclogite Zone, Tauern Window, Eastern Alps. - Lithos, 41, 103-118.
- [7] POTEL, S. ET AL. (2002): Composition of Pumpellyite, epidote and chlorite from New Caledonia - How important are metamorphic grade and whole-rock composition? - Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 82, 229-252.
- [8] KRENN, K. ET AL. (2003): Structural evolution of the Schneeberg Complex during onset of extensional tectonics (Eastern Alps, Austria). - Geophysical Research Abstracts, Vol.5, 2003.

STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON MINERALIEN

M. Kunz

Naturhistorisches Museum
Augustinergasse 2, CH-4001 Basel, Schweiz

Mineralogie wird heute oft unter Verweis auf die begrenzte Vielfalt der zu untersuchenden Objekte als eine altmodische und ausgeforschte Wissenschaft bezeichnet. In der Tat lässt sich nicht leugnen, dass die ca. 5000 verschiedenen Mineralarten im Vergleich z.B. zur Vielfalt des Lebens eine äusserst überschaubare Menge an möglichen Studienobjekten darstellen. So ist es auch nicht überraschend, dass die makroskopische qualitative Beschreibung und Klassifizierung der Mineralwelt, abgesehen von exotischen Neuentdeckungen, abgeschlossen ist. Mit der Entdeckung der Röntgenbeugung und der Entwicklung automatischer Diffraktometer machte auch die quantitative mikroskopische Beschreibung der Mineralstrukturen grosse Schritte vorwärts, so dass heute von den allermeisten Mineralien eine detaillierte strukturelle Beschreibung verfügbar ist. Das bedeutet nun aber nicht, dass die Arbeit in der Mineralogie erledigt ist. Vielmehr haben wir damit nun die Grundlagen, um die entscheidenden naturwissenschaftlichen Fragen nach der Ursache von beobachteten Phänomenen zu stellen. Nachdem wir wissen, welche physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften die Mineralien aufweisen, geht es darum zu verstehen, warum wir bei verschiedenen äusseren Bedingungen, unterschiedliche Phasen mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften beobachten, warum gewisse Zusammensetzungen interessante physikalische Eigenschaften aufweisen, und andere nicht.

Der Schlüssel dazu ist das Verständnis des Zusammenhangs zwischen mikroskopischer Kristallstruktur und makroskopischen, physikalischen Eigenschaften. Um dieses Programm zu verfolgen, stehen uns zwei wichtige Werkzeuge zur Verfügung: Zum Einen sind das die gesammelten Daten mineralogischer Arbeiten der vergangenen Jahrzehnte, welche uns in zunehmend umfangreichen und benutzerfreundlichen Datenbanken zur Verfügung stehen. Zum Anderen müssen wir das bekannte Wissen ergänzen durch Untersuchungen von Mineralien unter kontrollierten äusseren Bedingungen. Als kontrollierbare äussere Bedingungen dienen uns dabei Druck, Temperatur, elektrische Felder, aber auch chemische Zusammensetzung. Nicht ausser Acht gelassen werden sollte dabei auch die Notwendigkeit der quantitativen Messung physikalischer Eigenschaften von Mineralien, welche zur Zeit nur von wenigen Forschungsgruppen betrieben wird.

In meinem Vortrag möchte ich anhand zweier Beispiele den möglichen Nutzen vom Gebrauch von Datenbanken einerseits und von Experimenten unter kontrollierten äusseren Bedingungen andererseits, illustrieren. Die ausgewählten Beispiele mögen darauf hinweisen, dass das grundlegende Verständnis der die Erde aufbauenden Materialien trotz umfangreicher beschreibender Datenmenge noch in den Anfängen steckt.

WATER TRACES AND CHEMISTRY OF CASSITERITES

Z. Losos¹ & A. Beran²

¹Institute of Geological Sciences
Masaryk University Brno, Kotlářská, 611 37 Brno, Czech Republic

²Institut für Mineralogie und Kristallographie
University Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austria

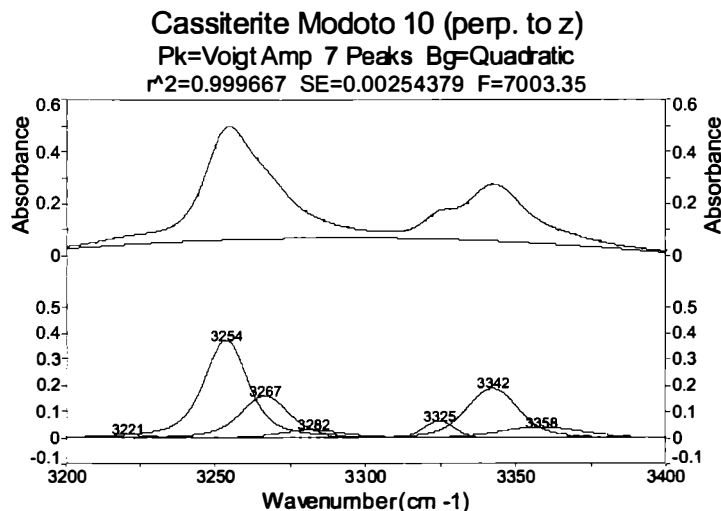
The presence of water (OH groups) in natural cassiterite was originally established by BERAN & ZEMANN [1] on the basis of IR-spectroscopy. Cassiterites are characterized by absorption bands centered in the 3250 and 3350 cm⁻¹ region.

Our suite of 16 cassiterite samples originate from localities in Czech Republic, Great Britain, Mongolia, Portugal, France, Bolivia, Brazil and Russia. Most of the cassiterites come from greisen (high temperature hydrothermal) deposits (Cínovec, Krupka, Horní Slavkov, Cornwall). A sample from Potosi belongs to the cassiterite-sulphidic deposit of Bolivia type. Cassiterite from Li-pegmatite is represented by a sample from Rožná.

Single-crystal plates cut parallel to the z-axis were used for the IR measurements. Band deconvolution procedure revealed distinct absorption maxima with varying intensities. Generally 2 types of IR absorption spectra were found.

IR spectrum type I is represented by synthetic cassiterites. It is characterized by only one sharp maximum centered at 3255 cm⁻¹, with an additional weak band centered at 3265 cm⁻¹. Chemically these cassiterites are pure SnO₂, suggesting that the absorption band at 3255 cm⁻¹ corresponds to structural OH groups solely coordinated by Sn.

Fig. 1
Typical polarized IR spectrum type II (E vector perpendicular to z-axis) of a natural cassiterite crystal from Modoto, Mongolia. The result of band deconvolution by the PeakFit 4 program is shown in the lower part of the diagram.



The IR spectrum type II, represented by a natural cassiterite sample from Modoto, shows a very complex absorption pattern with several absorption bands. Most of these bands can also be observed in the spectra of cassiterite samples from other localities. The spectra are characterized by two band groups with maxima centered around 3250 and 3350 cm^{-1} (Fig. 1). Each band group can be separated in three peaks with different intensities at individual samples:

- The first sharp band maximum at 3254 cm^{-1} corresponds to that of synthetic cassiterites. An additional band can be observed in the 3219–3224 cm^{-1} region and a more intense band in the 3265–3270 cm^{-1} region.
- The second absorption maximum is centered at 3340–3350 cm^{-1} , two additional bands which are centered at 3324–3327 cm^{-1} and 3360–3370 cm^{-1} can be separated.

Most of natural cassiterite crystals, especially from greisens, show under the microscope sharp colour zoning (from colourless over yellow to brown and black-brown with changing intensity). Zoning is often oscillatory, the dark-brown to black zones are typical for marginal parts of the crystals. However, small areas are microscopically homogeneous in colour and were measured by polarized and unpolarized FTIR microspectroscopy. All the measured areas of different colour reveal similar types of absorption spectra (band positions), except the black-brown zone, where the distinct absorption bands differ in intensities.

Extremely strong absorption of the visible light and of the IR-radiation is observed in cassiterite from the Li-pegmatite in Rožná (CZ). Slabs of black-brown colour with a thickness of about 0.5 mm are opaque for visible light, as well as for IR-radiation.

The individual absorption bands of natural cassiterites, especially in the 3320–3370 cm^{-1} region are probably correlated with OH groups that are coordinated to different trace elements (Ti, Fe, Nb, Ta, W) or cation vacancies. Natural samples are strongly varying in their trace element content. No significant correlation with the striking colour zoning in some of the samples could be observed. Very dark-coloured, nearly opaque cassiterites, rich in Fe, Nb and Ta (several tenths of wt.%) reveal also higher concentrations of OH defects, showing an IR spectrum, characterized by strong absorptions in the 3350 cm^{-1} region.

Based on the molar OH absorption coefficient for cassiterite, determined to 65 000 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{cm}^{-2}$ by MALDENER ET AL. [2] the calculated analytical water content ranges from about $2.7\cdot 10^{-4}$ to $1.9\cdot 10^{-2}$ wt.%. The synthetic samples prepared from melts contain H_2O concentrations of only about $2.7\text{--}9.5\cdot 10^{-4}$ wt.%. As a general feature samples from hydrothermal occurrences show enhanced H_2O values, ranging from $3.6\cdot 10^{-3}$ to $1.9\cdot 10^{-2}$ wt.%.

Acknowledgements

This work was supported by the EU through the Human Potential Program (Project No RTN1-1999-00353 "HYDROSPEC")

References

- [1] BERAN, A. & ZEMANN, J. (1971): Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen. XI. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Rutil, Anatas, Brookit und Cassiterit. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, 15: 71-80.
- [2] MALDENER, J., RAUCH, F., GAVRANIC, M. & BERAN, A. (2001): OH absorption coefficients of rutile and cassiterite deduced from nuclear reaction analysis and FTIR spectroscopy. - *Mineral. Petrol.*, 71: 21-29.

**THE TAUERN WINDOW AND THE OROGENIC STRUCTURE OF THE EASTERN ALPS
FROM TRANSALP DEEP SEISMIC REFLECTION MEASUREMENTS**

E. Lueschen^{1,2} & TRANSALP Working Group²

¹Department of Earth and Environmental Sciences
Geophysics Section, University of Munich, Theresienstrasse 41, D-80333 Munich, Germany

²Universities of Munich, Salzburg, Leoben, Bologna, Milan, Rome, Trieste,
Company ENI-AGIP-Division-Milan, GeoForschungsZentrum Potsdam

The TRANSALP Group, comprising of partner institutions from Italy, Austria and Germany, acquired data on a 340 km long deep seismic reflection line crossing the Eastern Alps between Munich and Venice [1, 2]. Although the field campaign was split into four different parts, between fall 1998 and summer 2001, the project gathered for the first time continuous sections in the Alps using consistent field acquisition and data processing parameters. These sections include the orogen itself, at its broadest width, as well as the two adjacent basins. Vibroseis near-vertical seismic profiling formed the core of the field data acquisition, mainly designed to get a high-resolution image of the upper and middle crust. It was contemporarily complemented by explosive near-vertical seismic profiling for imaging the lower crust, cross-line recording for three-dimensional control, wide-angle recording by a mobile 3-component receiver array for velocity control and seismicity recording by a stationary array for lithospheric tomography and seismicity studies.

The key observations of all these surveys favour north-south compression tectonics by crustal wedging of both the European and Adriatic-African continental margins along transcrustal ramps as the main mountain-building processes. These observations are (Fig. 1): 1) Bi-vergent structure at whole crustal scale beneath the Alpine axis. This bi-vergent pattern is characterised by some asymmetry and culminates in a relatively narrow zone above the crustal root zone. 2) Transcrustal ramp-like structures. The bi-vergent pattern appears to be bounded at depth by a predominant, about 1–2 s (approximately 3–6 km) thick, reflection pattern, the ‘Sub-Tauern-Ramp’, which can be traced from the Inn Valley dipping to the south at an angle of about 30 degree with a length of 80–100 km into the alpine root zone at 55 km depth. A northward dipping structure, the ‘Sub-Dolomites-Ramp’ can be traced to the Valsugana backthrust fault system. Both structures show enhanced seismicity in the brittle upper crust. 3) Crustal root and asymmetric crustal structure of maximum 55 km thickness little south of the Alpine axis. The Adriatic-African middle and lower crust shows higher seismic velocities, higher densities and a thickened reflective lower crust with respect to the European crust.

The Tauern Window – a narrow crystalline metamorphic belt of European origin – appears as a huge wedge in the hanging wall of the ‘Sub-Tauern-Ramp’ (Fig. 2). Except north-dipping reflectors at its northern boundary, which might represent backthrust faults, this wedge is dominated by southward dipping patterns of reflections. The inner parts of the Tauern Window are less clearly characterised by seismic reflections, probably because of complex folding.

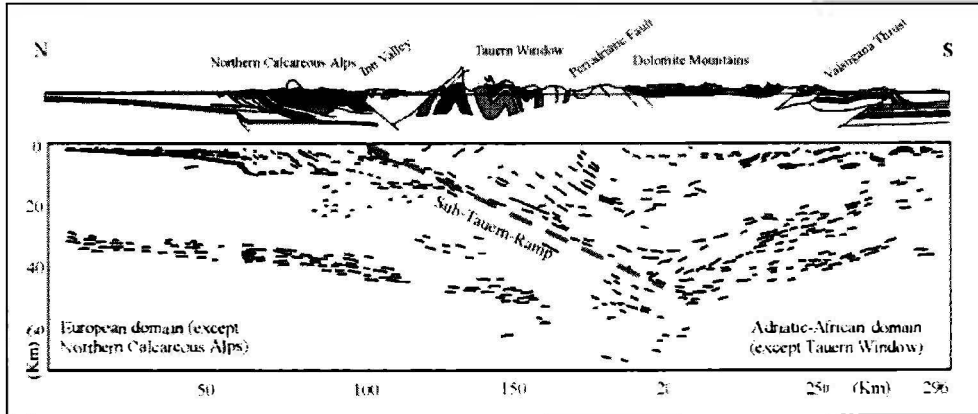


Fig. 1
Summarised reflective structures, compiled from Vibroseis and explosive seismic sections and cross-line recording.

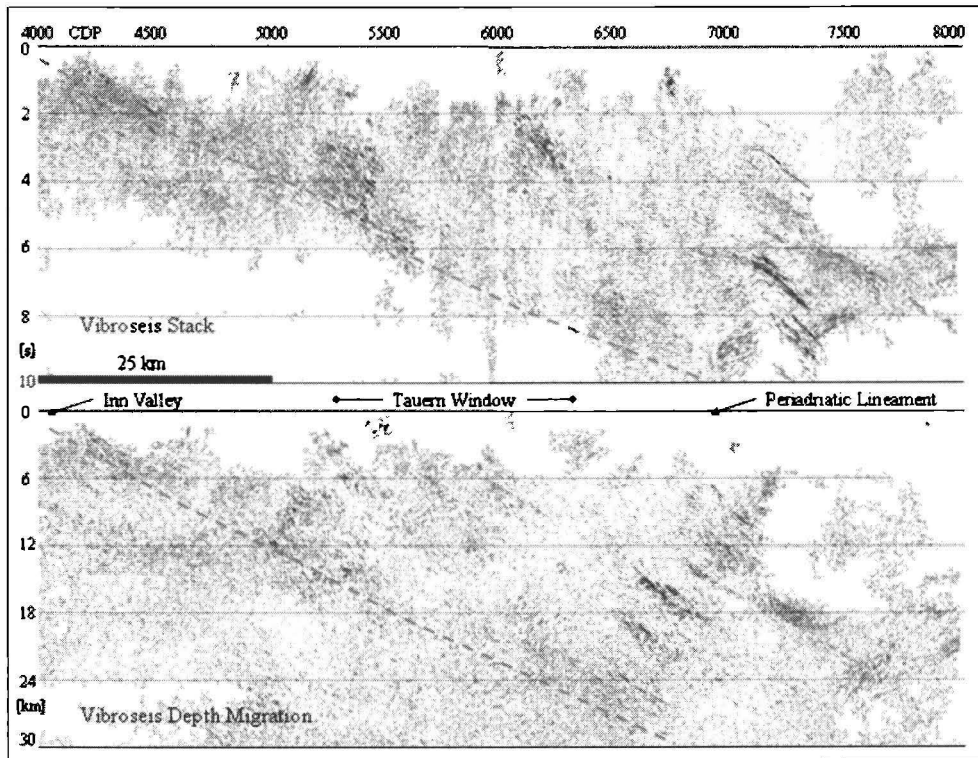


Fig. 2
The Tauern Window within a 100 km long part of the seismic section obtained by the Vibroseis technique, stack section after common-midpoint (CMP) stacking (top) and depth-migrated section (bottom). 'Sub-Tauern-Ramp' is outlined by a dashed line. Additional explosive and cross-line recordings in the CDP-range 6000–7000 have shown that the ramp-reflections are even stronger pronounced than shown here.

The strong sub-parallel reflections beneath the Periadriatic Lineament are interpreted to represent slip surfaces and fracture zones within the deformed wedge of the Tauern Window, as indicated by reduced seismic interval velocities. Uprising fluids from dewatering processes in the Alpine root zone may be responsible for enhancing the reflection strength. Our new evolution model describes the Tauern Window as part of the former European continental margin, exhumed and upthrust along the 'Sub-Tauern-Ramp'. Alternative views concern the role of the Periadriatic Lineament, which is not directly seen in the seismic sections. Seismic Anisotropy in the Tauern Window, showing preferred orientations in E-W direction, is compatible with N-S compression and E-W stretching seen in the microfabric.

References

- [1] TRANSALP Working Group (2001): European Orogenic Processes Research Transects the Eastern Alps. - EOS, Transactions, American Geophysical Union, 82, No.40, pages 453, 460-461.
- [2] TRANSALP Working Group (2002): First Deep Seismic Reflection Images of the Eastern Alps Reveal Giant Crustal Wedges and Transcrustal Ramps. Geophysical Research Letters, 29, No. 10, DOI 10.1029/2002GL014911, 92-1 – 92-4.

**LONG-TERM EXPERIMENTS ASSESSING HYDROGEN PRODUCTION IN RESIDUES
FROM MUNICIPAL SOLID WASTE INCINERATORS**

G. Magel, S. Heuss-Aßbichler & K. T. Fehr

Department of Geo- and Environmental Science, Mineralogical Section
University of Munich, Theresienstrasse 41, D-80333 Munich, Germany

The monofill at Waldering is the oldest monofill in Bavaria for the residues from a municipal solid waste incinerator (MSWI). Bottom ash (BA) and residues of the air pollution control system (APC) from the MSWI in Rosenheim have been deposited there since 1976. After the first section was entirely filled, it was covered with a landfill liner and cap, according to the German law for waste treatment. During final operations on the landfill liner an explosion occurred. The analysis of the landfill gas revealed that hydrogen gas was produced within the landfill body. Due to the sealing, the hydrogen gas could not diffuse to the atmosphere and instead concentrated within the landfill. Above a concentration of 4 %, hydrogen is an explosive gas in the presence of oxygen.

Abiotic hydrogen generation in MSWI-residues has been noted in only a few studies, which conclude that hydrogen production largely terminates after three months and therefore constitutes no long-term problem [1, 2]. However, the prolonged hydrogen production in Waldering contradicts these statements.

In order to investigate long-term hydrogen production, material deposited up to 12 years ago in the monofill in Waldering has been analysed and compared to fresh material from the MSWI in Rosenheim.

The APC-residues contain a large amount of portlandite and therefore generate alkaline conditions in contact with water. As a result of the deposition of BA together with APC-residues, all material in the monofills is buffered at pH-values above 11 for several decades [3].

The pore water in the landfill residues contains a high concentration of chlorine, due to the large amount of chlorine salts such as sylvine, halite and calcium-chloride-hydroxide [3] present in the APC-residues.

Both the alkaline pH-value and the high chlorine concentrations in the aqueous solution influence the hydrogen production in the MSWI-residues:

- Higher pH values lead to greater hydrogen production.
- The hydrogen production is initially high at high chlorine concentrations. During the course of the reaction, the reaction rate slows down.

The hydrogen production rate in MSWI-residues is not constant. Repeated fluctuation were observed during all long-term experiments with BA indicating that several processes influence the production of hydrogen within BA. Due to the recurrent deceleration and acceleration of the hydrogen producing reactions, no mathematical modelling can be applied, but the long-term hydrogen production rate can instead be empirically determined.

For BA a long-term hydrogen production rate of $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ ml H₂/h*g was analysed. At a consistent hydrogen production rate, the hydrogen-generating reaction will take several decades or even centuries to terminate.

The hydrogen production rate is $5.2 \cdot 10^{-3}$ ml H₂/h*g upon first contact of fresh APC-residues with water, and therefore four times higher than the maximum hydrogen production rate of fresh BA. This violent reaction is the result of the small grain size of the aluminium particles in the APC-residues, which provides a large surface area for the reaction. However, despite a low metal content and the large surface area, this material still produces hydrogen years after its deposition. Hydrogen is expected to be produced at a rate of $5 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ ml H₂/h*g from the APC-residues over several decades.

Owing to a slow hydrogen production rate, a prolonged generation of hydrogen has to be expected in Waldering. Assuming that the production rate is constant, the hydrogen production terminates after 26–355 years in BA and after 4–26 years in APC-residues.

Literature

- [1] JAROS, M. & HUBER, H. (1997): Emissionsverhalten von MVA - Schlacke nach forcierter Alterung. - Waste Reports, Abfallwirtschaft - Waste Management, Universität für Bodenkultur Wien 6, pp. 72.
- [2] FÖRSTNER, U. & HIRSCHMANN, G. (1997): Verbundvorhaben Deponiekörper: Langfristiges Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacken. - pp. 202, Umweltbundesamt, Projektträger Abfallwirtschaft und Altlastensanierung des BMBF.
- [3] MAGEL, G., HEUSS-ABBICHLER, S. & FEHR, K. T. (2001): Abiotic H₂ generating reactions in a MSWI monofill. - in: Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, pp. 489-498, Sardinia.

THE METAMORPHIC EVOLUTION OF THE ORTLER CRYSTALLINE

V. Mair¹ & R. Schuster²

¹Amt für Geologie und Baustoffprüfung
Eggentalerstrasse 48, I-39053 Kardaun (BZ), Italy

²Geologische Bundesanstalt
Rasumofskygasse 23, A-1030 Wien, Austria

In the Martell valley (western Südtirol) the Martell granite intrudes into medium-grade micaschists and paragneisses of the Ortler crystalline basement.

The intrusion is situated at the lithological and tectonical contact of three different units: a) the Laaser series, characterized by intensely deformed, mylonitic amphibolites, micaschists, paragneisses and almost pure marbles; b) the Martell Micaschists, which are a more or less homogeneous stack of Grt-Sta-Bt-bearing micaschists; c) The Zebbu Schuppenzone: this unit consists mainly of quartzphyllites with small intercalations of greenschists, quartzites and impure marbles. The Martell Granit forms an inhomogenous intrusive body consisting of prevalent coarse grained leucogranitic, pegmatitic and minor fine-grained aplitic rock types, and an extensive surrounding dyke swarm. This study was performed to get information on the age of the Martell granite and its relationship to the different surrounding country rock units.

Sample RS32/01 represents a fine-grained Martell granite with a mineral assemblage of Pl + Kfp+ Qtz + Ms + Grt ± Trm ± Bt. It was collected in the central region of the intrusive body at the road near to St. Johannhütte in the central Martell valley. The whole rock (WR) and two garnet fractions (Grt1, Grt2) were analyzed by the Sm-Nd method. The two garnet separates show quiet similar Sm contents (1.50 ppm and 1.76 ppm), but different Nd contents (0.38 ppm and 0.15 ppm). For this reason they show different ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd ratios of 2.5 and 6.69 respectively. Most probable the garnet separate with the lower spread Grt1 is contaminated by a Nd-rich, Sm-poor phase. The isochron age calculated with all three data points is 279 ± 24 Ma. Calculations of the individual garnet separates with the whole rock yield 291 ± 3 Ma and 277 ± 3 Ma respectively. The Ar-Ar age determination of the magmatic muscovite from the same sample yielded a plateau type spectra and a value of 250 ± 2 Ma.

From the road along the Zufritt Lake a coarse-grained pegmatite dyke (RS33/01) outcropping at the rim of the Martell granite with a mineral assemblage of Pl + Kfp+ Qtz + Ms + Grt + Trm was sampled. The rock is characterized by a primary magmatic foliation and a slight overprint of mylonitic greenschist-facies deformation. The garnets have low Sm (1.05 ppm) and Nd (0.16 ppm) contents and a ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd ratio of 4.08. The Sm-Nd garnet-whole rock age is 274 ± 3 Ma. For the same sample a Ar-Ar plateau type age of 230 ± 3 Ma has been measured on a coarse-grained muscovite.

A fine-grained quartzphyllite (RS35/01) from the Zebra Schuppenzone was collected to the west of the Zufritt Lake, about 10 m to the west of the Zebra line that separates the Zebra Schuppenzone from the Martell Micaschists. It is characterised by a mineral assemblage of Ms + Chl + Qtz + Pl ± Grt. Garnet is scarce and up to 1 cm in diameter, whereas biotite or chloritoid has never been found in this unit. The rock shows a S-C deformation or crenulation cleavage respectively, which indicates NNW-directed ductile deformation. The muscovites from this sample yielded a plateau type age spectra of 87 ± 2 Ma.

Three samples from the Martell Micaschists were investigated. The first one, a typical staurolite-garnet micaschist (RS34/01) was collected near the sample described above, less than 10 m to the east of the Zebra fault, not far from the top but outside the small contact aureole of the granite. The rock shows a planar schistosity and extended planar layers of quartz lenses and bands. Staurolite crystals up to 2 cm in length crosscut the schistosity. Muscovite from this sample yielded a total gas age of 170 ± 4 Ma with individual age steps of 154 to 186 Ma. The biotite Rb-Sr age from the same sample is 86 ± 1 Ma.

From the Peder valley ca. 3 km W of the sampling point described above a staurolite-garnet micaschist (RS36/01) was used for dating. It is rich in up to several centimeters large and perfectly crystallized postdeformative staurolite porphyroblasts, which occur in a fine-grained, graphitic white mica matrix. Further up to several millimeters large garnet and biotite porphyroblasts are present. The Ar-Ar muscovite age spectra from this sample is saddle shaped and yielded a total gas age of 196 ± 3 Ma. The individual steps are in the range of 176 to 208 Ma. The Rb-Sr age of the biotite porphyroblasts is 138 ± 2 Ma.

Another staurolite-garnet micaschist from the Laaser Spitz (RS37/01) ca 6 km N of the Zufritt lake is also rich in staurolite. However, the individual crystals are only up to 1 cm in size and form black, elongated batches without sharp crystal edges. Muscovite from this sample yielded also a saddle shape spectra with a total gas age of 195 Ma and individual steps of 177 to 209 Ma.

Based on a Rb-Sr-WR-isochron BOCKEMÜHL [1] postulated a Lower Permian age (271 Ma) for the Martell granite. The new data prove this age and argue for a intrusion at about 275 Ma. The Ar-Ar ages of the muscovites are 250 and 230 Ma in age. However, these age values have to be taken with care, because micas from pegmatitic rocks often contain excess argon. In addition, an eo-Alpine overprint of the rocks has to be considered, which, as implied by the deformation structures of the granite, increases from the center to the border of the intrusion leading to an increasing rejuvenation of the ages.

The medium-grade staurolite-garnet micaschists of the Martell Micaschists yielded pre-Alpine Ar-Ar muscovite ages in the range of 170 to 196 Ma and a Rb-Sr biotite age of 138 Ma (sample RS36/01). These ages might be interpreted as Permo-Triassic cooling ages or Variscan ages partly reset during the eo-Alpine tectonometamorphic event. One argument for the first possibility is that ages of c. 200 Ma are typical for areas, which contain Permian pegmatites [2]. Several arguments though argue for the second possibility: The Variscan amphibolite facies mineral assemblage garnet + staurolite + biotite + plagioclase + quartz is partially replaced and/or overgrown by the eoalpine greenschist facies assemblage of garnet + plagioclase + biotite + musco-

vite ± chloritoid + paragonite ± margarite. In addition the eo-Alpine deformation features such as folds and mylonites are of medium to high greenschist facies with generally decreasing temperatures from NE to SW.

The sample RS34/01, collected from the uppermost part (at the SW-end) of the Martell Micaschist unit near the Zebra fault, indicates some rejuvenation, and shows a typical eo-Alpine Rb-Sr age of 86 Ma. As the blocking temperature for the Rb-Sr system in biotite (c. 300°C) is much lower than that for the Ar-Ar system in muscovite (c. 40°C) it implies eo-Alpine temperatures between 300 and 400°C for this area at the contact with the Zebra Schuppenzone.

The quartzphyllite of the Zebra Schuppenzone sampled a few meters above the Zebra fault shows an eo-Alpine muscovite age of 87 Ma. Since the staurolite micaschists immediately underlying the Zebra fault show Ar-Ar muscovite age of 170 Ma and a typical eo-Alpine Rb-Sr age of 86 Ma, it seems clear that the Zebra fault is eo-Alpine in age. In addition the quartzphyllites of the Zebra Schuppenzone have to be considered as a separate tectonic unit with a slightly higher eo-Alpine overprint than the underlying rocks. This is in strong contrast to previous investigations by [3], [4] and [5] reported also in [6], which argued that the quartzphyllites were the strongly retrogressed pendants of the underlying micaschists.

References

- [1] BOCKEMÜHL, C. (1988): Der Marteller Granit (Südtirol, Italien); Petrographie, Geochemie, Altersbestimmungen. - Unpubl. Diss. Univ. Basel.
- [2] SCHUSTER, R., SCHARBERT, S., ABART, R. & FRANK, W. (2001): Permo-Triassic extension and related HT/LP metamorphism in the Austroalpine - Southalpine realm. - Mitt. Geol. Bergbau Stud. Österr., 44, 111-141.
- [3] ANDREATTA, C. (1952): Polymetamorphose und Tektonik in der Ortlergruppe. - N. Jb. Mineral. Mh. Stuttgart, 1, 13-28.
- [4] GREGNANIN, A. & PICCIRILLO, E. M. (1972): Litostratigrafia, tettonica e petrologia degli scisti austriaci di alta e bassa pressione dell'area Passiria-Venosta (Alto Adige). - Mem. Ist. Geol. Min. Univ. Padova, 28, 1-55.
- [5] GREGNANIN, A. & PICCIRILLO, E. M. (1972): Hercynian metamorphism in the Austridic crystalline basement of the Passiria and Venosta Alps. - Mem. Soc. Geol. It., 13, 241-255.
- [6] HOINKES, G. & THÖNI, M. (1993): Evolution of the Ötztal-Stubai, Scarl-Campo and Ulten basement units. In: von Raumer, J. F. & Neubauer, F. (Eds.), Pre Mesozoic Geology in the Alps. Springer Verlag, Berlin, 485-494.

THE METAMORPHIC EVOLUTION OF THE ORTLER CRYSTALLINE

V. Mair¹, P. Tropper² & A. Piber²

¹Amt für Geologie und Baustoffprüfung
Eggentalerstrasse 48, I-39053 Kardaun (BZ), Italy

²Institute of Mineralogy and Petrography
University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

The Ortler crystalline represents a polymetamorphic Austroalpine crystalline basement which occurs southwest of the Ötztal crystalline between the Vinschgau- and the Ulten Valley. During the Eo-Alpine orogeny, the Ötztal Crystalline was juxtaposed onto the northern part of the Ortler Crystalline and its sedimentary cover [6].

Tectonostratigraphy

Tectonically, the Ortler crystalline represents a stack of three distinct units which can be distinguished by their polymetamorphic P-T evolution:

A): The Laaser Series: It is the lowermost unit and is characterized by intensely deformed, mylonitic amphibolites, micaschists, paragneisses and almost pure marbles (Laas Marble).

B): The Martell Micaschists: It is on top of the Laas Series and is comprised of a more or less homogeneous stack of micaschists (Grt-Sta-Bt-bearing schists) with intercalations of amphibolites, orthogneisses and rarely marbles.

C): The Zebbru Schuppenzone: This unit consists mainly of quartzphyllites with small intercalations of greenschists, quartzites and impure marbles. This unit is tectonically emplaced onto the Martell Micaschists and occurs at the base of the overlying sedimentary cover (Ortler Trias).

Deformation history

The Variscan orogeny led to the formation of large-scale (km) folds, directed E-W and a penetrative foliation. Crosscutting relations between the foliation and the pegmatite dike swarms of the Permian Martell Granite [2] clearly indicate a Variscan age of the deformation. During the Eo-Alpine orogeny, the Variscan fold system was re-deformed which led to the formation of mylonites with WNW oriented stretching lineations and \pm N-directed fold axes in the crystalline basement and the sedimentary cover. A second Eo-Alpine deformation phase caused the formation of a new fold system with fold axes directed towards WSW and NNW-directed thrusts. This deformation phase re-activated the early Eo-Alpine W-directed thrust systems such as the Zebbru Line and the Zumpanell Line and led to the formation of a second penetrative foliation striking 60°- 80° and falling 30°- 40° south.

Metamorphic evolution

The Laas series and the Martell Micaschists clearly show a polymetamorphic evolution with an earlier Variscan and a later Eo-Alpine metamorphic overprint. In contrast to the Martell Micaschists, the Laas Series shows a stronger Eo-Alpine re-equilibration, thus erasing almost all of the Variscan metamorphic history. The Variscan mineral assemblage is in both units comprised of garnet + staurolite + biotite + plagioclase + quartz, the Eo-Alpine mineral assemblage contains garnet + plagioclase + biotite + muscovite ± chloritoid + paragonite ± margarite. While the P-T conditions of the Variscan event have not been constrained yet, the Eo-Alpine metamorphic conditions in both units range from 6.7–8.5 kbar and 480–500°C constrained from paragneisses and quartzphyllites. These data are in accordance with geochronological investigations which clearly indicate an Eo-Alpine metamorphic evolution. Previous investigations by [1], [3] and [4] reported also in [6] suggested that the deformation and metamorphic evolution of the Ortler Crystalline was mainly Variscan of age with a slight Eo-Alpine overprint, while our results clearly show that the Eo-Alpine metamorphic overprint was very strong and pervasive and thus led in the Laas Unit to a complete recrystallization during the Alpine orogeny. The metamorphic overprint decreases towards the W, indicated by the diminishing overprint of the Martell micaschists that in their westernmost part (Upper Peder and Sulden Valley) have almost preserved their variscan mineral assemblage.

Acknowledgements

Financial and logistic support from the projects CARG-PAT and CARG-PAB of the Autonomous Provinces of Trento and Bolzano-Südtirol.

References

- [1] ANDREATTA, C. (1952): Polymetamorphose und Tektonik in der Ortlergruppe. - *N. Jb. Mineral. Mh. Stuttgart*, 1, 13-28.
- [2] BOCKEMÜHL, C. (1988): Der Marteller Granit (Südtirol, Italien); Petrographie, Geochemie, Altersbestimmungen. - Unpubl. Diss. Univ. Basel.
- [3] GREGNANIN, A. & PICCIRILLO, E. M. (1972): Litostratigrafia, tettonica e petrologia degli scisti austriaci di alta e bassa pressione dell'area Passiria-Venosta (Alto Adige). - *Mem. Ist. Geol. Min. Univ. Padova*, 28, 1-55.
- [4] GREGNANIN, A. & PICCIRILLO, E. M. (1972): Hercynian metamorphism in the Austridic crystalline basement of the Passiria and Venosta Alps. - *Mem. Soc. Geol. It.*, 13, 241-255.
- [5] HAMMER, W. (1912): Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte der Österr.- ungar. Monarchie im Maßstabe 1: 75.000, Blatt Glurns und Ortler.
- [6] HOINKES, G. & THÖNI, M. (1993): Evolution of the Ötztal-Stubai, Scarl-Campo and Ulten basement units. - In: von Raumer, J. F. and Neubauer, F. (Eds.), *Pre Mesozoic Geology in the Alps*. Springer Verlag, Berlin, 485-494.

**STRUCTURAL AND CHEMICAL INVESTIGATIONS OF OSUMILITES
FROM THE EIFEL DISTRICT (GERMANY)**

A. Malsy & T. Armbruster

Laboratorium für chemische und mineralogische Kristallographie
Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Switzerland

The group of double-ring silicates can be described by the general crystal-chemical formula ${}^{\text{VI}}\text{A}_2{}^{\text{IX}}\text{B}_2{}^{\text{XIII}}\text{C}{}^{\text{XVIII}}\text{D}{}^{\text{IV}}(\text{T}2)_3{}^{\text{IV}}(\text{T}1)_{12}\text{O}_{30}$ [1]. Various minerals of this group have been detected relatively late for two reasons: First because they were mistaken for other minerals, second because the light, lithophile elements which play an important role to this group are often overlooked in microprobe analyses [2].

Osumilite (space group $P6/mmc$, $a \approx 10.098(3)\text{Å}$, $c = 14.312(4)\text{Å}$) named after the province of Osumi was first recognized as a new mineral by Miyashiro who deduced its crystal structure in 1956 [2]. The structure is based on double-six-membered rings of T1 tetrahedra that are predominantly occupied by Si and secondary by Al, a remarkably consistent Si content at 10.5 Si is reported [3]. The T2 tetrahedra are mainly occupied by Al with little Fe and Mg [3]. Octahedra (A) are mainly occupied by Mg and Fe, together with T2 tetrahedra they build 12-membered T2/A-rings. T1 double rings and T2/A rings are alternately stacked above each other, thus forming continuous channels along the c-axis [4]. Along these channels the C site (0, 0, 1/4) is situated between two sets of double rings and is occupied by large alkali- or alkaline-earth ions (mainly K), whereas the D site (0, 0, 0) in the center of the double-rings is assumed to be empty. An additional atomic position ${}^{\text{IX}}\text{B}$ at $1/3, 2/3, 0$ or $\text{B}' (1/3, 2/3, z)$ is well known from osumilite related double-ring silicates (e.g. roedderite and sugilite). B' is slightly shifted from the mirror plane and occurs in space group $P6/mmc$ as a split position. This site was hitherto not considered for osumilite.

For this study crystal-structures including site occupancies of five natural osumilites from Eifel district were refined from X-ray single-crystal data. Three crystals from Sattelberg were yellow; one from Bellerberg was blue and the other orange in color. Chemical variations and the adjustment of the structure were analyzed and compared with data by ARMBRUSTER & OBERHÄNSLI (1988). The latter authors found significantly more alkalis (Na, K) by electron microprobe-analyses than they could locate in corresponding structure refinements.

In this investigation special care was taken to resolve electron density on low-occupied positions by using a state of the art CCD-equipped diffractometer. With the exception of one crystal, significant electron density above the assumed noise level of $\pm 0.5 e/\text{Å}^3$ at the B' site ($1/3, 2/3, z$) was detected. Electron microprobe analyses carried out on the same crystals as used for structure refinements, indicate that mainly Na occupies this B' position up to 22 %. Thus, the sought-after site for excess alkalis is the interstitial B' position.

Although Fe populations were refined on the octahedral A and tetrahedral T2 site, it is striking that microprobe analyses gave significantly higher Fe concentrations than site occupancy refinements. A suggested explanation for this discrepancy is submicroscopic hematite inclusions adulterating microprobe data. Hematite inclusions have no bearing on site-occupancy refinements, but overstate the Fe concentration of microprobe analyses.

Regression analyses indicate a positive correlation between refined Fe population on octahedral and tetrahedral sites for all samples except the yellow ones from Sattelberg. Samples from Sattelberg incorporate Fe almost exclusively on the T2 site (up to 8 %) suggesting ferric iron. This assumption is also confirmed by the observed T2–O bond-lengths and supported by the conspicuous yellow hue.

References

- [1] FORBES, W. C. ET AL. (1972): Crystal chemistry of milarite-type minerals. - *American Mineralogist*, 57, 463-472.
- [2] HAWTHORNE, F. C. ET AL. (1991): The crystal chemistry of the milarit-group minerals. - *American Mineralogist*, 76, 1836-1856.
- [3] OLSEN, E. & BUNCH, T. E. (1970): Composition of natural osumilites. - *American Mineralogist*, 55, 875-879.
- [4] ARMBRUSTER, T. & OBERHÄNSLI, R. (1988): Crystal chemistry of double-ring silicates: Structural, chemical, and optical variation in osumilites. - *American Mineralogist*, 73, 585-594.

POLYMETALLIC MINERALIZATION IN SVRATKA DOME (MORAVICUM, CZECH REPUBLIC):
STABLE ISOTOPE AND FLUID INCLUSION STUDY

K. Maly¹ & Z. Dolniček²

¹Muzeum Vysočiny Jihlava
Masarykovo nám, 55, 586 01 Jihlava, Czech Republic

²Department of Geology
Palacký University, tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc, Czech Republic

Polymetallic mineralization is widespread in the Moravicum, the western margin of the Bohemian Massif, Czech Republic. The ore occurrences have been mined since the 13th century and new prospected during 1958-1965. The geological reserves of Pb-Zn, Cu, Ag, and F-Ba ores are small and therefore not significant.

We found three principal types of polymetallic mineralizations:

1) The **Pb-Zn(-Sb) mineralizations** are vein type or metasomatic (in marble). The most common ore minerals are sphalerite (from 0.18 to 4.44 wt. % Fe; 0.00-0.59 wt. % Cd) and galena (up to 1404 ppm Ag, 974 ppm Bi, 2100 ppm Sb). Chalcopyrite, arsenopyrite, pyrite, antimonite, boulangerite, tetrahedrite, freibergite, bourmonite, pyrargyrite etc. are not frequent. Gangue minerals are represented by quartz, carbonates (dolomit-ankerite) and (calcite and siderite are rare) barite (sometimes it is missing or rare).

The estimated isotopic composition of total sulfur ($\delta^{34}\text{S}_{\Sigma}$) in the hydrothermal fluids is different in the various localities, it changes from 5 to 11 ‰ CDT (in one locality is $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma}$ is from about -1 to +1 ‰ CDT). Temperatures of crystallization of sulfides are between 180 and 220°C (and new calculated for the sphalerite-galena mineral pairs according to [1]). The isotopic composition of oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) of the hydrothermal fluids was calculated and is in the range from +3 to +12 ‰ SMOW (according to [2]). Isotopic composition of oxidized carbon ($\delta^{13}\text{C}$) in the hydrothermal fluids was determined in the range -9 to -3 ‰ CDT (according to [3]).

Primary fluid inclusions contain a fluid of the H₂O-NaCl (Ca, K, Mg, Cl) type; inclusions of the H₂O-NaCl (Ca, K, Mg-Cl)-CH₄ type were found only once. The salinity of the entrapped fluids and the temperature of homogenization are different depending on the locality and the mineral. The salinity is between 5.1 (barite) and 11,8 (sphalerite) wt. % NaCl equiv. The temperature of homogenization is about 130°C (barite), 140-240°C (quartz), 175°C (sphalerite). The pressure of formation of the sulfides is assumed to be about 50-60 MPa.

2) The **Cu-Pb(-Zn) mineralization** is of vein type, it is probably younger than the Pb-Zn(-Sb) mineralization. It is composed of galena (up to 107 ppm Ag, 134 ppm Bi and 828 ppm Sb), chalcopyrite (up to 349 ppm Ag, 4138 ppm Zn), quartz, calcite and barite. Other minerals are rare: pyrite, marcasite, tetrahedrite, dolomit-ankerite. The mineralization is typical by numerous secondary minerals such as malachite, azurite, brochantite, posnjakite, langite, copper, silver, djurleite, covellite are common and characteristic.

The estimated isotopic composition of total sulfur ($\delta^{34}\text{S}_{\Sigma}$) in the hydrothermal fluids is between +9 and +11 ‰ CDT. Temperatures of crystallization of sulfides are between 95 and 105°C (minerals pairs sphalerite-galena, sphalerite-chalcopyrite, chalcopyrite-galena). The isotopic composition of oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) of the hydrothermal fluids was in the range from -7 to +9 SMOW. Isotopic composition of oxidized carbon ($\delta^{13}\text{C}$) in the hydrothermal fluids was determined -9 to -5 ‰ CDT.

Primary fluid inclusions (in quartz and barite) are H_2O -NaCl(-Ca, K, Mg-Cl) type; their liquid vapour ratio is variable (liquid-only inclusions were found too). The salinity changes between 0.1 and 6.1 wt.% NaCl equiv. (on average about 3 wt.% NaCl equiv.). Temperature of homogenization is between 104 and 170°C (on average about 120°C).

3) The **calcite-barite-fluorite mineralization** is also of vein-type and probably the youngest one (Upper Permian-Lower Triassic paleomagnetically).

A detailed mineralogical study proved polyphase evolution of the mineralization. The oldest is dolomite fill, followed by two generations of calcite, then fluorite and barite, and finally two generations of calcite. Typical is the presence of hematite, goethite and common sulfides, especially chalcopyrite (9–40 ppm Ag, 670–1090 ppm Zn) and galena (330 ppm Ag, 500 ppm Sb, 12 ppm Bi), rarely occurs sphalerite (0.5 % Fe, 0.9–1.6 % Cd), marcasite (770 ppm As), pyrite (0.7–2.2 % As, 7 ppm Mn, 18 ppm Ni, 9 ppm Co), tetrahedrite, bravoite and gersdorffite.

The mineralization is clearly of low-temperature (Th of fluid inclusions < 50–125°C) and originated from highly saline fluids (salinities up to 24 wt. % NaCl equiv.), which locally mixed with meteoric waters, mainly in late stages. The solutions contain especially Na and Ca chlorides. $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfide minerals decrease from the dolomite stage (c. +5 ‰ CDT) through fluorite-barite (c. -9 ‰ CDT) to late calcite (-30 ‰ CDT); barite has +11 to +19 ‰ CDT. Neither among coexisting sulfides nor between sulfides and barite the isotopic equilibrium was reached (unrealistic calculated isotopic temperatures from -47 to +1170°C). The calculated $\delta^{13}\text{C}$ values of the parent fluid range between -7 and -13 ‰ PDB) and calculated $\delta^{18}\text{O}$ value of the fluid is 0 ± 3 ‰ SMOW.

The calculated values of $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma}$ of the Pb-Zn(-Sb) and Cu-Pb(-Zn) types indicate that sulfur of the hydrothermal fluid may be derived from country rocks. The carbon of homogenization of the Earth's crust mixed with carbon from the surrounding marbles, limestones and carbon from graphitic rocks are assumed to be the source of carbon in the hydrothermal fluids. The oxygen of water of the hydrothermal fluids was isotopically equilibrated with the metamorphic rocks at high temperature (metamorphic waters s.l.). Meteoric waters took part in the formation of late stage Cu-Pb(-Zn) mineralization. The genesis of the hydrothermal solutions are probably connected with late (retrograde) phases of Variscan metamorphism. The genetic connection of the mineralization with a magmatic source or with tectonic lineaments [4] is improbable.

The genesis of the fluorite-barite veins was probably connected with post-Variscan migration of the basinal brines along NW-SE fault structures at low temperatures. The sulfate may come from P-Tr marine water. Reduced sulfur may be derived either from an isotopically light external source or originates directly within the hydrothermal system due to some of the sulphate-reducing processes. The formation conditions are well comparable with other occurrences of Mesozoic fluorite-barite mineralization within remaining parts of the Bohemian massif as well as elsewhere in Europe.

References

- [1] OHMOTO, H. & RYE, R. Q. (1979): Isotopes of sulphur and carbon.- In: Barnes, H.I. (ed.): Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd ed., J. Wiley and Sons. New York.
- [2] ONEIL, J. R., CLAYTON R. N. & MAYEDA, T. K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. - J. Chem. Phys., 51, 5547-5558.
- [3] MATSUHISA, Y., MORISHITA, Y. & SATO, T. (1985): Oxygen and carbon isotope variations in gold-bearing hydrothermal veins in the Kushikino mining area, Southern Kyushu, Japan. - Economic Geology, 80, 1985, 283-293.
- [4] BERNARD, J. H. (1991): Empirical types of ore mineralization in the Bohemian Massif. - Czech geological Survey. Praha.

**GEOGENIC PLATINUM GROUP ELEMENT (RU, RH, PD, OS, IR AND PT)
AND RE BACKGROUND ABUNDANCES IN THE AUSTRIAN ALPS**

T. Meisel

Institut für Allgemeine und Analytische Chemie
Montan-Universität Leoben, Franz-Josef-Strasse 7. A-8700 Leoben, Austria

The Federal Environment Agency of Austria (Umweltbundesamt, UBA), in cooperation with the General and Analytical Chemistry (University of Leoben, Austria) started an environmental sampling project in soils along major Austrian motorways (from Vienna to Vorarlberg). Emphasis was put on platinum group elements (PGE) since some of these metals are used in automobile catalytic converters. At all sample sites the Rh, Pd, Pt but also Ir and Re significantly exceed natural background values and reach concentrations up to 13 ng/g, 25 ng/g, 134 ng/g, 1.1 ng/g and 9.8 ng/g respectively on the top soil layer adjacent to the motorways.

In this study not only the contaminated soil surface was sampled but also the layer 5–10 cm below the surface and 10 m away from the polluted area. This was done to estimate the natural background level of the sample site. The bedrock below the soil layers is the only PGE source in soils other than automobile catalytic converter. Since motorways are mainly build in valleys, probably on stream sediments, the analysis of soils could give a good average for the geogenic or natural background of the region. It is the aim of this work to compare the regional background level with estimates of continental upper crust based on loess [1], impact melts [2] and European graywackes [3].

The continental upper crust is severely depleted in PGE relative to the Earth's core and mantle and contains < 0.001 % of the terrestrial PGE budget [1]. The extremely low abundance and the analytical difficulties involved in analyzing these elements as well as finding representative samples makes estimations that are essential for geochemical modeling a challenging task. For this study we applied an analytical procedure [4] based on an on-line cation exchange ICP-MS isotope dilution determination after acid attack in a high pressure asher (HPA-S Anton Paar, Graz).

The variation within one site is similar to the variation amongst localities. Thus an overall average can be taken as being representative for all soils sampled in this study. The PGE average abundances in uncontaminated Austrian soils (average of 11 samples from 8 localities) is presented in table 1 and plotted as mantle normalized values in figure 1. Higher Os and Ir abundances than the upper crustal estimates is the most apparent feature. Whereas for all the other elements a comparison is made difficult due to the high variances in concentrations. If Os and Ir are preferentially enriched in soils or if the PGE abundances in an average bedrock is different to the loess (e.g. due to lesser abundance of higher density PGE bearing minerals such as chromite in loess) cannot be said at this stage of the study.

ng/g	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Re
this work	0.073	0.105		0.050	0.730	0.800	0.185
Lit. [1]	0.031	0.022	0.210		0.510	0.520	0.198
Lit. [2]	0.030	0.030	0.106	0.380		0.500	0.400
Lit. [3]	0.050	0.050	0.100	0.060	0.400	0.400	0.400

Table 1

PGE abundances in soils and PGE estimates of the continental crust.

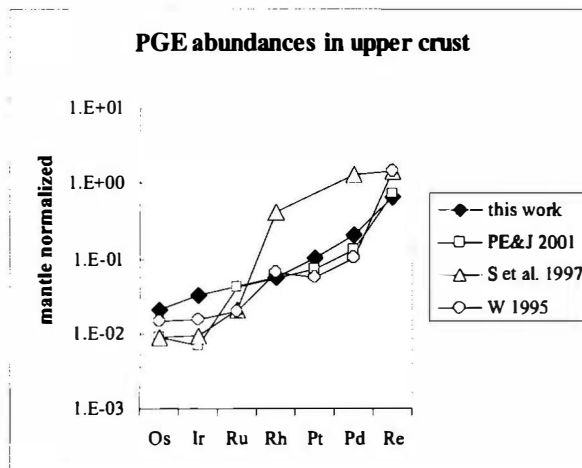


Fig. 1

Mantle normalized abundances in Austrian soils and in estimates for the continental crust. PE & J [1] estimated based on loess, S [2] based on impact melts from the Scandinavian shield [3] based on European graywackes.

References

- [1] PEUCKER-EHRENBRINK, B. ET AL. (2001): Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element constraints: Loess and the upper continental crust. - *g-cubed*, 2, 2001GV000172.
- [2] SCHMIDT, G. ET AL. (1997): Highly siderophile elements (Re, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, Au) in impact melts from three European impact craters (Sääksjärvi, Mien, and Dellen): Clues to the nature of the impacting bodies. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 2977-2987.
- [3] WEDEPOHL, K. H. (1995): The composition of the continental crust. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232.
- [4] MEISEL, T. ET AL. (2003): A simple procedure for the determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt) using ID-ICP-MS with an inexpensive on-line matrix separation in geological and environmental materials. - *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18, 720-726.

**A METAMORPHOSED EARLY CAMBRIAN CRUST-MANTLE TRANSITION IN THE
SPEIK COMPLEX, EASTERN ALPS, AUSTRIA**

F. Melcher¹ & T. Meisel²

¹Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
Stilleweg 2, D-30655 Hannover, Germany

²Institut für Allgemeine und Analytische Chemie
Montan-Universität Leoben, Franz-Josef-Strasse 7, A-8700 Leoben, Austria

In the Austroalpine Speik Complex (Eastern Alps, Austria), highly melt-depleted, metamorphosed harzburgites are interlayered with a suite of metamorphosed orthopyroxenites, clinopyroxenites and gabbros. Small pods and narrow bands of chromitite are abundant in the Kraubath and Hochgrössen massifs. At Kraubath, coarse-grained orthopyroxenites occur as cm- to m-wide veinlets and pods, but also as intrusive plugs several tens of metres wide. Intimately associated meta-clinopyroxenite and metagabbro are present as bodies up to several metres thick at a distinct stratigraphic level within the Kraubath and Pernegg massifs. In the ultramafic rocks, relict magmatic olivine, orthopyroxene, clinopyroxene and spinel are overprinted by a metamorphic assemblage of forsterite, diopside, tremolite, anthophyllite, chlorite, serpentine, talc and Cr-Ferich spinel. Calcic amphibole, epidote, zoisite and chlorite dominate the metamorphic paragenesis in metagabbros, besides few relicts of clinopyroxene and garnet. The polymetamorphic evolution of the Speik Complex includes rarely preserved pre-Variscan (> 400 Ma) eclogite facies conditions [1], Variscan (~300 Ma) amphibolite facies (600–700°C, > 5 kb) and Eoalpine (~100 Ma) greenschist- to amphibolite facies conditions reaching 550°C and 7–10 kb.

Orthopyroxenites are characterized by high concentrations of SiO₂, MgO and Cr, and by U-shaped chondrite-normalized rare earth elements (REE) patterns similar to those of their harzburgite hosts [4]. The REE patterns of the clinopyroxenites are flat to slightly enriched in light REE [4]. Metagabbro compositions are variable, but generally characterised by low SiO₂ and high mg-numbers (61–78). Their REE patterns all have Gd_N/Yb_N > 1; some samples have large positive Eu anomalies implying the original presence of cumulus plagioclase.

In metaperidotites, two types of chondrite-normalized platinum-group element (PGE) patterns are observed: (1) flat patterns without significant fractionation from Os to Pd; Re_N/Os_N is < 0.5. (2) Positively sloping patterns with low concentrations of the IPGE, but significant fractionation between IPGE and PPGE (Pd_N/Os_N = 10 to 50) are observed in a few peridotites; Re_N/Os_N ranges from 2 to 17. Chromitites have a variety of normalized PGE patterns, and carry up to 4 ppm total PGE [2, 3, 5]. Many have negative slopes typical for ophiolitic-podiform chromitite. Also present are flat patterns, zig-zag patterns with positive peaks of one or more of the PGE, and positive slopes. In the orthopyroxenites and clinopyroxenites, Pt, Pd and Re are distinctly enriched compared to the IPGE.

$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{(i)}$ ratios are chondritic to slightly suprachondritic, ranging from 0.1185 to 0.1288 in most metaperidotites of the Speik Complex, and from 0.123 to 0.127 in most chromitites. In-situ LA-ICPMS analyses of platinum-group minerals (laurite, ruarsite) separated from podiform chromitite reveal a large variation from subchondritic to chondritic $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (0.1158–0.1244) [3]. Those metaperidotites that have positively sloping chondrite-normalized PGE patterns, have significantly lower Os (< 1 ppb) and/or higher Re concentrations (up to 0.8 ppb); these samples yield radiogenic $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios ranging from 0.17 to 0.77. Radiogenic $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (0.14 to > 10) and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (~0.7 to > 400) are also typical for orthopyroxenite, metaclinopyroxenite and chromitite associated with orthopyroxenite.

The Os isotopic data of the metaperidotites contain no or little age information, because (1) of large scatter in $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, and (2) low Re/Os ratios. On the other hand, the Re-Os isotope compositions of the pyroxenites define an errorchron at 550 ± 17 Ma and a supra-chondritic $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ of 0.179 ± 0.003 (Fig. 1A). An isochron age of 554 ± 37 Ma with $\epsilon_{\text{Nd}(i)} +0.7$ is indicated by the Sm-Nd isotope compositions of whole-rock pyroxenites and gabbros from the Kraubath massif (Fig. 1B). The harzburgites of the Speik Complex plot on an errorchron of 745 ± 45 Ma and $\epsilon_{\text{Nd}(i)} +6$; this possibly dates an ancient melt extraction event in the mantle.

The pyroxenites and gabbros represent a cogenetic suite of magmatic dykes intruded into uppermost, highly depleted suboceanic mantle close to the crust-mantle transition zone in an oceanic basin close to the north-western margin of Gondwana. Second-stage melting in a supra-subduction zone setting during the Early Cambrian resulted in formation of highly depleted residual mantle and radiogenic, high-(Si, Mg) mantle melts. From such melts, the intrusive orthopyroxenite/clinopyroxenite/gabbro suite formed as cumulates under the influence of variable melt-rock reaction. Despite the polymetamorphic history of the Austroalpine basement complex, geochemical data, in combination with Re-Os, Sm-Nd isotope investigations provide constraints for the age, origin and source of melts percolating refractory upper mantle.

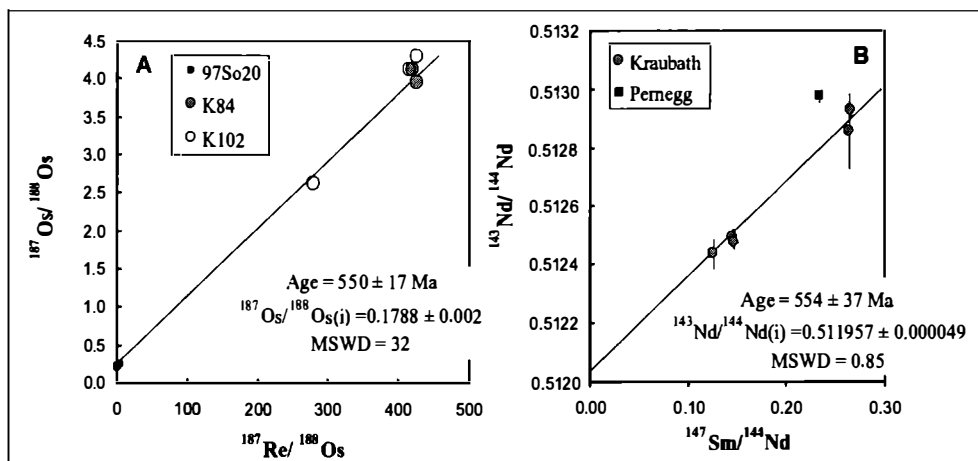


Fig. 1
Radiometric data from the Speik Complex. A) Re-Os errorchron of orthopyroxenites from the Kraubath massif. B) Sm-Nd isochron of orthopyroxenites and metagabbro from the Kraubath massif.

References

- [1] FARYAD, S. W., MELCHER, F., PUHL, J., HOINKES, G. & FRANK, W. (2002): Relics of eclogite-facies metamorphism in the Austroalpine basement, Hochgrössen (Speik Complex), Austria. - *Mineralogy and Petrology*, 74, 49-73.
- [2] MALITCH, K. N., MELCHER, F. & MÜHLHANS, H. (2001): Palladium and gold mineralization in podiform chromitite at Kraubath, Austria. - *Mineralogy and Petrology*, 73, 247-277.
- [3] MALITCH, K. N., THALHAMMER, O. A. R., KNAUF, V. V. & MELCHER, F. (2003): Diversity of platinum-group mineral assemblages in banded and podiform chromitites from the Kraubath ultramafic massif, Austria: evidence for an ophiolitic transition zone? - *Mineralium Deposita*, 38, 282-297.
- [4] MELCHER, F., MEISEL, T., PUHL, J. & KOLLER, F. (2002): Petrogenesis and geotectonic setting of ultramafic rocks in the Eastern Alps: constraints from geochemistry. - *Lithos*, 65, 143-164.
- [5] MELCHER, F., PUHL, J., MALI, H. & MEISEL, T. (1999): Chromite and platinum-group element mineralization in ultramafic rocks of the Speik Complex, Eastern Alps. - In: *Mineral Deposits: Processes to Processing*. Balkema Stanley, C.J. (ed.), Rotterdam, pp. 739-742.

PHOSPHIN BEI DER VERBRENNUNG PHOSPHORHALTIGER ABFÄLLE

J. Metschke

Müllkraftwerk Schwandorf Betriebsgesellschaft mbH
Alustrasse 50-52, D-9242 Schwandorf, Germany

Phosphate und sonstige Phosphorverbindungen kommen in sehr unterschiedlichen Größenordnungen in den verschiedenen zur thermischen Verwertung gelangenden Abfällen vor. Nachstehend ein Überblick über den Gehalt an Phosphorverbindungen in den für thermische Abfallbehandlungsanlagen relevanten Abfällen:

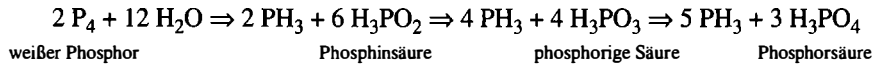
Abfallart	Gramm Phosphor/kg Abfall
Hausmüll	1 – 4
Klärschlamm	2 – 55
Getreide, Stroh	4 – 10
Gras, Heu	1 – 3
Tiermehl	10 – 30
Knochenmehl	70 - 90

Im Zusammenhang mit dem Verarbeitungs- und Verfütterungsverbot von Tier- und Knochenmehl während des Höhepunktes der BSE-Krise wurden auch diese Abfälle in einigen thermischen Abfallbehandlungsanlagen angeliefert und zusammen mit anderen Abfallarten verbrannt. Bei orientierenden Messungen wurden entlang des Weges der Schlacken Phosphorwasserstoffkonzentrationen (Phosphin, PH_3) ermittelt, die zum Teil deutlich über der zulässigen maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) von 0,1 ppm lagen.

Phosphin ist ein selbstentzündliches, explosives Gas und außerdem ein starkes Stoffwechsel- und Nervengift. In der Praxis wird es als Pflanzenschutzmittel verwendet. Acetylen zum Schweißen ist häufig mit Phosphin odoriert. Daher rührt der typische "carbidische" Geruch des Gases. Phosphin ist schwerer als Luft und die Geruchsschwelle liegt mit etwa 1 ppm deutlich über dem MAK-Wert.

Es war deshalb für die Anlagenbetreiber von größtem Interesse, die Entstehung von Phosphinen bei der Verbrennung von Hausmüll und hausmüllähnlichen Abfällen aufzuklären.

Die reduzierende Atmosphäre (Reaktion mit Kohlenstoff und/oder mit metallischem Aluminium) im Müllbett des Verbrennungsrostes bei hohen Temperaturen kann zur Freisetzung von elementarem Phosphor aus den im Abfall enthaltenen Phosphor- und Phosphatverbindungen führen. Der so gebildete rote Phosphor kann sich bei der Abkühlung der Schlacke bei etwa 600°C zu weißem Phosphor umwandeln, der mit dem stark alkalischen Wasser des Nassentschlackers unter Disproportionierung zu Phosphin und Phosphorsäure reagiert.



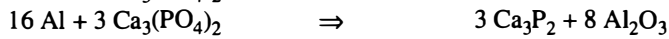
Als potentielle Phosphorträger in den Abfällen kommen mehrere Quellen in Frage. Beim Verbrennungsprozess können sich aus den Phosphorverbindungen und Metallen bestimmte Phosphide bilden.

Elementarer, roter Phosphor kann in sehr fein verteilter Form als Bestandteil von Flamm- schutzmitteln in PVC und Nylon-Erzeugnissen vorkommen.

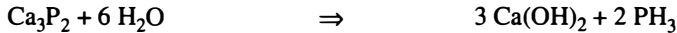
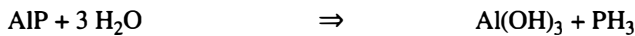
Aber auch der in der Knochensubstanz enthaltene Hydroxylapatit kann mit stets in den Abfällen vorhandenem metallischem Aluminium oder Zink oder auch Alkalien und Erdalkalien zu Calciumphosphiden (Metall-Phosphorverbindungen) reduziert werden.

Diese Phosphide hydrolisieren mit dem Wasser des Entschlackers zu Metallhydroxiden und Phosphin.

Beispiele für die Bildung von Phosphiden auf dem Verbrennungsrost:



Mögliche Reaktionen im Entschlacker:



Grundsätzlich läuft bei der Bildung von Phosphin unter den Bedingungen einer Müllver- brennungsanlage also ein zweistufiger Prozess ab:

1. Unter reduzierenden Bedingungen bei gleichzeitig hohen Temperaturen kann sich elementarer Phosphor bilden. Dieser reagiert mit Metallen zu Phosphiden. Oder es reagieren Metalle direkt mit Phosphaten unter Bildung von Phosphiden.

2. Mit Wasser zusammen reagieren diese Phosphide oder auch der elementare Phosphor z. B. im Entschlacker unter Freisetzung von Phosphin. Begünstigt wird diese Reaktion u. a. durch alkalische Lösungen. U. U. reicht auch schon die Luftfeuchtigkeit aus, um diese Reaktionen in Gang zu setzen.

Vom gesamten in der Schlacke enthaltenen Phosphor wird im Allgemeinen nur ein sehr geringer Anteil (etwa 0.01–0.02 %) während des Durchlaufs über den Müllverbrennungsrost zu elemen- tarem Phosphor oder zu Phosphin reduziert.

Bei den Untersuchungen wurde auch festgestellt, dass die im Entschlacker freigesetzte Phosphin- fracht nicht unbedingt proportional der Menge an "reaktionsfähigem Material" (Phosphide oder elementarer Phosphor) ist. Milieufaktoren wie der pH-Wert, die Temperatur, das Redoxpotential und der Salzgehalt des Wassers bestimmen die Reaktivität und damit die Geschwindigkeit und die Dauer der Phosphinfreisetzung.

Auch die Korngrößenverteilung und die Porosität der Schlacken und damit direkt auch der Heiz- wert des verbrannten Abfalls sowie bestimmte begleitende Phasen in der Schlacke haben er- heblichen Einfluss auf die Freisetzung des Gases. Das mag auch erklären, dass bei der Mitver- brennung von Tier- und/oder Knochenmehl auf Grund des deutlich höheren Brennwertes und der daraus resultierenden stärkeren Versinterung und Verglasung der Schlacke die Phosphin- freisetzung nicht im gleichen Maße zunimmt wie der gesamte Phosphorgehalt in den Schlacken.

Die Phosphide und elementarer Phosphor sind größtenteils fein verteilt in der Matrix des Schlackefeinkorns zu finden. Eine Anreicherung an der Oberfläche konnte nicht festgestellt werden. So erklärt es sich, dass nach der Benetzung der Schlacke der Großteil des Phosphins während der ersten 8–10 Stunden frei gesetzt wird.

Unter Einwirkung von UV-Licht zerfällt Phosphin zusammen mit Luftsauerstoff in Wasserstoff und Phosphorpentoxid. Die Halbwertszeit ist abhängig von der Umgebungstemperatur. Bei den Untersuchungen unter Laborbedingungen wurde eine Halbwertszeit von 10,7 Stunden ermittelt.

Die Mitverbrennung von Tier- und Knochenmehl in den thermischen Abfallbehandlungsanlagen der BRD ist in der Zwischenzeit eingestellt worden. Die heute messbaren Konzentrationen an Phosphin auf dem Weg der Schlacke liegen im Allgemeinen in der Größenordnung des MAK-Wertes. Vor längere Zeit andauernden Arbeiten an Entschlackern werden vorsichtshalber orientierende Messungen durchgeführt.

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DER HYDRISCHEN REAKTION
GIPS - BASSANIT: EINE INDIREKTE METHODE ZUR ERFASSUNG
ANOMALEN PVT-VERHALTENS VON WASSER ?

P. W. Mirwald

Institut für Mineralogie und Petrographie
Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

Wasser ist eine Verbindung von enormer und vielfältiger Bedeutung. Im Bereich der Erdwissenschaften spielt Wasser einerseits die Rolle einer Mineralkomponente andererseits ist es Lösungs- und Transportmedium bei Prozessen in der Erdkruste und Erdmantel.

Die Kenntnis der Eigenschaften von Wasser ist immer noch begrenzt, trotz seiner einfachen chemischen Zusammensetzung. Die gilt insbesondere für seine Eigenschaften bei hohen Drucken und Temperaturen.

Vor kurzen konnten Hinweise gewonnen werden, daß – entgegen der allgemeinen Annahme – Wasser hinsichtlich seiner PVT-Eigenschaften kein kontinuierliches Verhalten aufweist. Es konnte gezeigt werden, daß es bei Wasser unter hohen Drucken und Temperaturen P-T Bereiche verschiedenen PVT-Verhaltens gibt, die durch Anomalien begrenzt sind (vergl. Abb. 1) [1, 2].

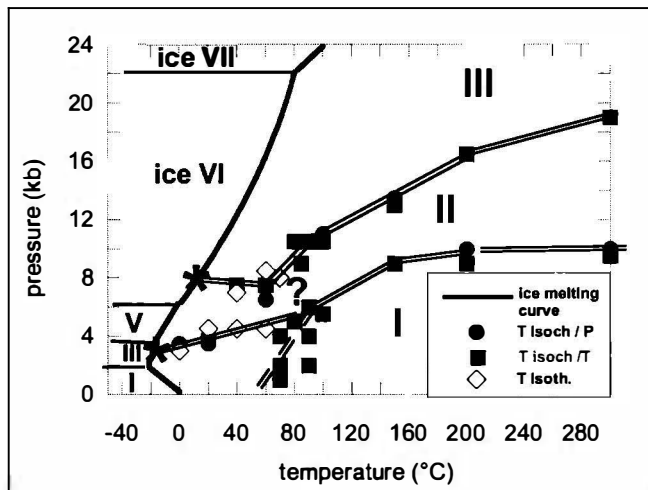


Abb. 1
Phasendiagramm von H₂O mit den Schmelzkurven von Eis I, III, V und VI sowie einer versuchsweisen Lokalisierung von PVT-Anomalien von Wasser [1]. Die Darstellung beruht auf Daten der Kompressibilität, Thermischen Expansion und des isochoren Koeffizienten von Wasser, die aus den Steam Tables [4] berechnet wurden.

Kompressionsexperimente an Wasser mittels einer konventionellen Kolben-Zylinderapparat haben den Temperaturbereich bis ca. 50°C – bei Drücken bis zu 12 Kb – erschlossen [2]. Eine Erweiterung dieser Experimente zu höheren Temperaturen gestaltet sich experimentell sehr schwierig. Deshalb wurde eine Methode gesucht die vermuteten PVT-Anomalien von Wasser zu höheren Temperaturbedingungen zu erfassen.

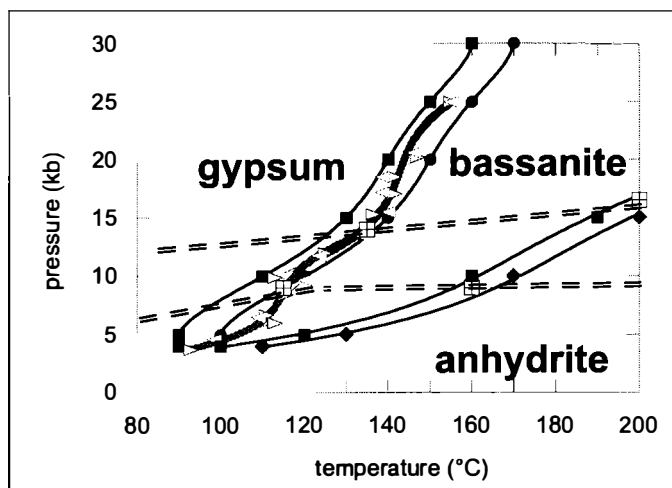
Es wurde eine experimentelle Studie unternommen, in der das P-T-Verhalten der hydrischen Reaktion von Gips Bassanit untersucht wurde, denn es schien wahrscheinlich, daß diskontinuierlich veränderliche Wassereigenschaften sich hierbei bemerkbar machen.

Die Versuche wurden mit einer Kolben Zylinder Apparatur in einem "22mm Druckgefäß" durchgeführt. Als Druckzelle diente eine konventionelle Salzzelle. Die in einer Goldkapsel befindliche Probenmenge betrug ca. 120 mg Gips und ca. 8 mg H₂O. Die erforderlichen kontinuierliche Temperaturänderungen im Bereich von 1–10K/h wurden über ein NiCrNi Thermoelement mittels eines fein regelbaren Kontrollers gesteuert. Der Druck wurde stets zu Versuchsbeginn fixiert und veränderte sich dann während des Experiments nur quasi-isochorisch. Die Dehydrataion bzw Hydratationsreaktion wurde mittels differentieller Druckanalyse (DPA) verfolgt, d.h. es wurde der Kolbenweg, die Druckänderung sowie die Temperatur kontinuierlich gemessen. Alle Meßdaten wurden über ein Datenloggersystem für die Auswertung gespeichert.

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der bis zu 25 kb Druck durchgeführten Versuche. Die bislang einzige Untersuchung von YAMAMOTA & KENNEDY [3] kann in seinem generellen Ergebnis bestätigt werden. Jedoch zeigen die eigenen Versuche, daß die Reaktionsgrenze tatsächlich eine Feinstruktur aufweist. Die in ca 1.5 Kb Druckintervallen vorgenommenen Messungen zeigen, daß die Reaktionsgrenze zwei Wendepunkte, bei 8 und 15 kb, aufweist. Ein Vergleich mit der P-T-Lage der bisher bekannten Anomalien von Wasser, die ebenfalls in Abb. 1 dargestellt sind, zeigt eine signifikante Korrelation mit diesen Wendepunkten in der Dehydratations/Hydratationsgrenze. Man kann daraus schließen, daß - trotz der Tatsache, daß die mit Bassanit koexistierende Fluidphase kein reines Wasser sondern eine Lösung darstellt – sich die Anomalieeigenschaften von Wasser auch bei hydrischen Reaktionen bemerkbar machen. Möglicherweise kann indirekte Methode auch bei höheren P-T Bedingungen angewendet werden kann.

Abb.2

Die Gleichgewichtskurve Gips Bassanit bei hohen Drücken anhand der experimentellen Daten von [3] (volle Kreise und Quadrate) und der eigenen DPA-Messungen (Dreiecke mit der Spitze in Richtung des Reaktionspfades). Die teilweise wiedergegebene Reaktion Bassanit-Anhydrit beruht ebenfalls auf Daten von [4].



Literatur

- [1] MIRWALD, P. W. (2001): Mitt. Österr. Miner.Ges. 146, 193-195
- [2] MIRWALD, P. W. (2002): Ber. Dtsche. Mineralog. Ges., No.1, 2002, p.110
- [3] YAMAMOTO, H. & KENNEDY, G. C. (1969): Amer. J. Sci. 267-A, 550-557.
- [4] HAAR, GALLAGHER & KELL (1984): NBS/NRC Steam Tables, Mc-Graw-Hill.

**PLATINUM GROUP MINERALS
FROM THE YUBDO MAFIC-ULTRAMAFIC ROCKS, WESTERN ETHIOPIA**

A. Mogessie

Institute of Mineralogy and Petrology
University of Graz, Universitätsplatz 2, A-8010 Graz, Austria

The Yubdo platinum deposit is located in Western Ethiopia 520 km from Addis Ababa. Platinum has been mined from the Yubdo area since ancient times. MURDOCK [1] suggested that platinum grains of Yubdo were used to decorate objects in Egypt in the 7th century B C. The period of greatest mining activity in the area, involving British and Italian companies, falls in the years between 1926 and 1941. An estimated 2700 kg of platinum has been extracted from the deposit during its mining history and the annual production reached its peak of 233 kg in 1933. After the mine closures in 1941, several attempts were made to study the elluvial-alluvial platinum deposits and other mafic-ultramafic intrusions in the area. In 1972 the Nippon mining Co. estimated 12,060 kg of platinum reserves in the weathered lateritic deposit with an average platinum content of 0.336 g/t of ore on the basis of the investigations of sample material taken from 29 pits. Placer platinum and gold workings are common in the Yubdo area along the Alfe and Birbir rivers in addition to the known elluvial-alluvial lateritic placer deposits on top of the birbirite and dunitic rocks belonging to the ultramafic body. The presence of sperrylite in the dunite and birbirite rocks of Yubdo as well as the growth of the Pt-Fe nuggets under surfacial conditions have been reported by AUGUSTITHIS [2]. CABRI ET AL. [3] studied the Pt-Fe alloys and identified several PGM inclusions with sulphides, arsenides and oxides.

The 9 km long and 4–5 km wide ultramafic intrusion of Yubdo strikes NNE-SSW and is crossed by the Birbir river in the eastern and southern part of the intrusion. The mafic-ultramafic rocks are underlain by Precambrian basement rocks of sedimentary origin consisting mainly of gneisses, quartzites, mica schists, amphibolites and chlorite schists. Acidic intrusive rocks include syn-tectonic granodiorites, hybrid granites, quartz-diorite and diorite porphyries which intrude the ultramafic rocks.

The central part of the ultramafic body is dominated by a serpentinised dunite with a cumulate texture and a forsterite content of 81–84 mol.%. Due to the serpentinisation, the olivine grains are commonly rimmed by talc, serpentine, carbonate and opaque minerals. Peridotites rich in amphibole and olivine are found with intercalated dunite and pyroxenite at the east and southern parts of the ultramafic body. Apart from common hornblende, the altered parts contain cummingtonite. The olivine grains are serpentinised at the margins and the opaque minerals consist mainly of chromite and martitised magnetite, where the latter occurs as interstitial single and intergranular grains within olivine. Pyroxenites are found at the outer rim of the ultramafic body and consist of diopsidic pyroxenes. The alteration products are serpentine, amphibole and chlorite. Birbirite, which is found at the top of the dunite and pyroxenites in the center of the ultramafic body, consists of diffuse iron oxides located around the margins of olivine grains.

Several Pt-Fe primary grains were identified enclosed in chromite phases and along alteration zones Pt-Fe alloys found in serpentinised zones have variable sizes and shapes. Some are elongate and relatively large (ca. 20–30 μm) compared to the rounded small grains in the chromites. The most abundant platinum-group minerals (PGM) have intermediate compositions between $\text{Pt}_{1.6}\text{Fe}$ and $\text{Pt}_{3.1}\text{Fe}$ with some grains of tulameenite. The PGM in altered rocks have relatively higher values of Pt (69–72 at. %), Cu (1.48–4.97 at. %), Pd (1.39–154 at. %) and lower Fe contents compared to those found in the core of chromite grains .

The nuggets in the pan concentrates have a composition close to Pt_3Fe and some are tulameenite (Pt_2FeCu). Fe content of the Pt_3Fe varies between 23–30 at % and has up to 3.66 at % Cu. Tulameenite grains have more than 32 at. % Fe and up to 16 at. % Cu. Most of the grains have Rh contents between 0–2.09 at % , Pd 0–1.46 at % and Ir 0–2.99 at %. Ru values are very low, generally < 0.5 at %. The average Rh and Ir values in the Pt-Fe nuggets are slightly higher compared to Ru, Os and Pd. PGM occurring as inclusions within the Pt-Fe nuggets consist of alloys, sulphides, sulpharsenides, sulphantimonides, antimonides and telluro-antimonides. They vary widely in shape from laths of osmium-rich phases to equidimensional crystals of laurite. Os-Ir alloys are the most abundant PGM found as inclusions in the Pt-Fe nuggets. The compositions of the Os-Ir alloys are relatively homogeneous with 82–95 at. % Os and 1.18–4.92 at. % Ir. PGM-Sulphide inclusions in the Pt-Fe nuggets include: rhodian-pentlandite ($\text{Rh}(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$), kashinite ($(\text{Ir},\text{Rh})_2\text{S}_3$), prassoite ($\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$), laurite ($\text{Ru},\text{Os})\text{S}_2$ and an unidentified Rh-Fe-Ni-S phase. Irsarsite (IrAsS), platarsite (PtAsS), hollingworthite (RhAsS), genkinite ($(\text{Pt},\text{Pd})_4\text{Sb}_3$), iridium-rhodium sulphantimonide ($\text{Ir},\text{Rh})\text{SbS}$ and an unidentified RhSbS phase were also identified in the placer nuggets as inclusions forming euhedral crystals. Possible new PGM from Yubdo are antimonides ($(\text{Rh},\text{Pt},\text{Pd})\text{Sb}_2$, $(\text{Rh},\text{Pt})\text{Sb}$, and $(\text{Rh},\text{Pt})\text{Sb}_2$); sulpharsenide ($\text{Ru},\text{Rh},\text{Pt})\text{AsS}$), and tellurides ($(\text{Rh},\text{Ir},\text{Pt})\text{SbBiTe}$, $(\text{Pt},\text{Pd},\text{Rh})(\text{SbAsTe})$). In addition placer nuggets of native gold (76.10–94.03 at. % Au) and electrum (46.10 at. % Au) are found associated with the Pt-Fe nuggets. The embayed and sculptured surfaces of the platinum-iron nuggets and their intimate association with fine grained iron oxides in the cavities of the nuggets documented from Yubdo are also features of gold grains considered to have grown in a lateritic environment indicating that the processes of formation of gold in laterites are likely to be paralleled by comparable development of platinum-group minerals (PGM). Based on the investigation made one can conclude that 1) the occurrence of droplets of PGM in chromites from bore hole ultramafic samples at depth suggests a magmatic origin; and 2) a remobilization and transport of the Pt-Fe alloys have taken place from a possible dunitic source and concentrated them in the laterites.

PGE analyses of 130 mafic-ultramafic samples from Yubdo indicate enrichment of Pt, Rh and Pd (PPGE) than Ir, Ru, and Os (IPGE). The absence of Os and Rh in the core analyses and their abundance in the inclusion phases might suggest introduction of these elements with hydrothermal fluids during the serpentinisation and lateritisation stage.

This project was supported by the Austrian Research Fund (FWF) – P13643-GEO.

References

- [1] MURDOCK, T. G. (1944): United States Technical Project in Ethiopia: mineral investigation of platiniferous Yubdo area. - Ethiopian Institute of Geological Survey. Ministry of Mines and Energy, Addis Ababa, Unpubl. Rep., 5p.
- [2] AUGUSTITHIS, S. S. (1965): Mineralogical and geochemical studies of the platiniferous Dunite-Birbirite-Pyroxenite Complex of Yubdo/Birbir, Western Ethiopia. - *Chemie der Erde*, 24, 159-196.
- [3] CABRI, L. J., CRIDDLE, A. J., LAFLAMME, J. H. G., BEARNE, G. S. & HARRIS, D. C. (1981): Mineralogical study of complex Pt-Fe-nuggets from Ethiopia. - *Bull. Mineral.*, 104, 508-525.

**QUATERNARY CLIMATE PLAYING SPRINGBOARD WITH AN
UPLIFTING, YOUNG MOUNTAIN RANGE:
MODEL AND POSSIBLE GEOMORPHOLOGIC CONSEQUENCES IN THE EASTERN ALPS**

F. Neubauer

Institute of Geology and Paleontology
University of Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

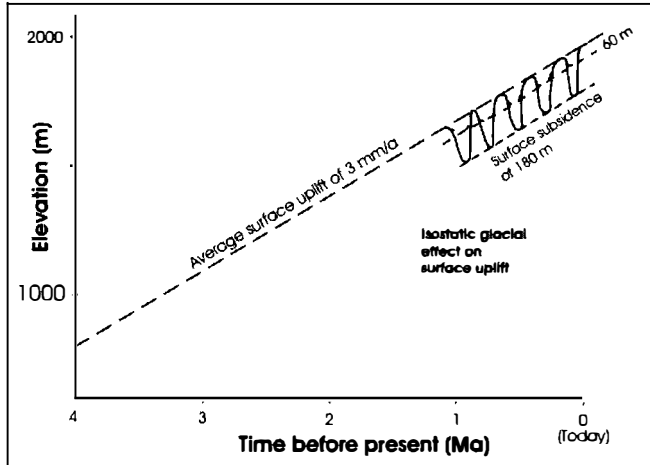
As well known from continents at higher latitudes, Pleistocene inland ice glaciers represent a load exerting subsidence of the surface of continental crust during ice build-up and surface uplift during ice decay. The amount of subsidence during ice-loading and isostatic rebound after ice melting mainly depends from three factors: (1) thickness of the ice shield, (2) effective elastic thickness of the lithosphere, which counteracts ice-load, and, subordinately, (3) duration of ice-loading.

The model was seemingly not applied to young mountain belts like Alps where the effective elastic thickness is much lower than in cratons like the Fennoscandian shield with its thick lithosphere and its corresponding high effective elastic thickness. This suggests that the effects of vertical motion in young orogenic belts could be in a similar range like in cratonic areas. However, due to topography and limited thickness of the Alpine ice shield, we calculate a somewhat lower vertical motion in the order of minimum 60 and maximum 180 metres. Five sets of moraines walls in the Alpine foreland suggest a fivefold cycle of ice-loading and unloading during the last ca. one million years. Observations from ice shield and climatic proxies argue for slow ice-shield build-up and rapid ice decay.

The Eastern Alps represent an orogen with surface uplift since Neogene (e. g. [1]). E. g., the Tauern window area cooled below ca. 110–120°C ca. 9–10 Ma ago, suggesting an average uplift rate, assuming an average geothermal gradient, of ca. 3 mm/a (without the additional effect of surface uplift). The present-day, post-glacial surface uplift is estimated at 1.5 mm/a by geodetic measurements (e. g. [2]), which is obviously related to the distribution of the last, Würm, ice shield. Calculation with a similar ice-load for all five Quaternary glaciations, the resulting surface motion is a superposition of the overall surface uplift and cyclic depressions by slow ice-loading and rapid rebound by unloading (Fig. 1). Because of the lower ice thickness, the effect of vertical motion was lower along marginal sectors of the ice shields, yielding an apparent depression in the center of Alps.

The question on possible geomorphic evidences for Pleistocene and Holocene vertical motion now arises. For the Holocene, series of elevated, Holocene river terraces may indicate apparent stepwise surface uplift along rivers. The effect of surface elevation along rivers increases from external Alps towards the Hohe Tauern where a minimum of 60 meters of terrace elevation is observed. The present-day rivers incise into bedrocks, sometimes blanketed by moraines, so that the Holocene uplift is ca. 6 mm/a close to the Hohe Tauern, more than in external sectors of Eastern Alps where the Holocene river terraces are much lower.

Cyclic Pleistocene surface uplift could be monitored by a number of geomorphologic effects: (1) river terraces ("Niederterrassen") external to the area covered by the Alpine ice shield, e. g. along the Mur river east of Judenberg, (2) bedrock terraces along valleys in the centre of the Eastern Alps, (3) gorges along rivers which could have been formed during rapid surface uplift due to rapid post-glacial river incision, and Pleistocene karst caves relative close to the present-day river levels.



due to rapid post-glacial river incision, and Pleistocene karst caves relative close to the present-day river levels.

Fig. 1
Schematic graph showing the overall surface uplift and its superposition by isostatic effects by ice loading and unloading.

References

[1] FRISCH, W., KUHLEMANN, J., DUNKL, I. & BRÜGL, A. (1998): Palinspastic reconstruction and topographic evolution of the Eastern Alps during late Tertiary tectonic extrusion. - *Tectonophysics*, 297: 1-15.
 [2] RUESS, D. & HÖGGERL, N. (2002): Bestimmung rezenter Höhen und Schwereänderungen in Österreich. - In: *Pangeo Austria 2002, Programm und Kurzfassungen*. University of Salzburg, p. 151.

**TECTONIC EVOLUTION OF THE WESTERN MARGIN OF THE
GURKTAL NAPPE COMPLEX, EASTERN ALPS:
CONSTRAINTS FROM STRUCTURAL STUDIES AND $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ WHITE MICA AGES**

F. Neubauer, J. Genser & R. Handler

Institute of Geology and Paleontology
University of Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

New structural data and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ white mica ages constrain aspects of the pre-Alpine and Cretaceous structural and metamorphic relationships as well as the tectonic evolution of Middle and Upper Austroalpine nappe units along the western margin of the Gurktal nappe complex (Upper Austroalpine units) in the Eastern Alps. There, a strong contrast of metamorphic pressure-temperature conditions of the penetrative Cretaceous overprint exists between the Middle Austroalpine nappe and the Murau and Stolzalpe nappes of the Gurktal nappe complex.

(1) An outcrop displaying the basal angular unconformity between Variscan Bundschuh basement and Triassic Stangalm Mesozoic cover, which are part of the uppermost Middle Austroalpine nappe, has been examined, both overprinted by Cretaceous age upper greenschist facies metamorphic conditions. The outcrop exposes the primary contact between the basement (micaschist) and the transgressively overlying Quartzite (Skythian). The basement micaschist displays ca. E-trending, upright open folds, which are discordantly overlain by quartzites of suggested Skythian age. Hangingwall sectors of the quartzite are well foliated and display an E-dipping foliation. New sericite is grown on the foliation plane. An $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age of a concentrate of a few white mica grains yielded a plateau age of ca. 89.0 ± 0.6 Ma. This age is interpreted to date cooling after throughout recrystallization of the Middle Austroalpine unit, demonstrating the Cretaceous metamorphic overprint in the footwall of the east-directed detachment fault at the western margin of the Gurktal nappe complex. This age is supported by further similar, more variable integrated $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages from the same level.

(2) The overlying Murau nappe is pervasively overprinted in upper greenschist facies metamorphic conditions, including garnet-bearing siliciclastic rocks. A plateau age of 85.78 ± 0.33 Ma from white mica at Aigen (near Bad Kleinkirchheim) demonstrates for the first time the pervasive Late Cretaceous metamorphic overprint on the Murau nappe in the footwall of regional, ESE-directed detachment fault.

(3) The classical area of the basal tectonic boundaries along the western margin of the Gurktal nappe complex has been examined (Eisentalhöhe – Pfannockscharte/Karlwand). This shows the juxtaposition of Stangalm Mesozoic cover with extremely thinned Murau nappe, as e. g. along the Nockalpen road. The dolomite marbles of the Stangalm Mesozoic sequence are in part strongly foliated and lineated, the lineation plunges E and ESE.

The marbles are overlain by a several tens of metres thick phyllonite, which exhibits a clearly visible extensional crenulation cleavage fabric. The sense of displacement is top to the E/ESE. The phyllonite was interpreted as Carnian Raibl Formation. The inclusion of chlorite phyllite excludes this stratigraphic interpretation and argues rather for an Early Paleozoic age. This level is now interpreted as part of the Murau Nappe of the Gurktal Nappe Complex because lithological composition and continuous exposure to true Murau Nappe along the structural base of the Gurktal Nappe Complex. In the hangingwall, nearly unmetamorphic dark Late Triassic fossil-rich limestones, which belong to the cover of the Pfannock Nappe of the Gurktal Nappe Complex are exposed. In many places along the upper margin of the phyllonite zone, a dense network of east-dipping low-angle normal faults is preserved. These faults were active under pervasive circulation of hydrothermal fluids as the common presence of chlorite along fault surfaces as well as quartz fibres indicate. Fault and striae data collected in these outcrops and their assessment with palaeostress methods proof the ESE-WNW extension, which overprints rare faults of an earlier stage of NW- and N-directed thrusting.

The new age data give for the first time exact time constraints on the age of low angle normal faulting in the Murau nappe complex. The data also proof that the Murau nappe was fully overprinted by Cretaceous metamorphism and the main branch of the normal fault is between the Murau and Stolzalpe nappes. Together, these ages proof that the cooling occurred at the same time as the Krappfeld Gosau basin had their strongest phase of tectonic subsidence during the same time interval.

Acknowledgements

The work has been supported by a grant (FWF P991 8-GEO "Collisional orogen") of the Austrian Research Foundation to FN.

TECTONIC MODELS OF EXHUMATION AND UPLIFT OF THE TAUERN METAMORPHIC CORE COMPLEX TESTED BY THE TRANSALP DEEP SEISMIC LINE

F. Neubauer¹, K. Millahn², G. Grassl² & TRANSALP Working Group

¹Institute of Geology and Paleontology
University of Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

²Department of Geophysics
Mining University of Leoben, A-8700 Leoben, Austria

Many processes have been proposed to contribute to the exhumation and final surface uplift of previously buried continental crust exposed in central sectors of orogens, as e. g. exposed within the Tauern metamorphic core complex. These processes include: (1) early isostatically driven exhumation of high-pressure rocks (forming now the Eclogite Zone and the basal Glockner nappe) along the subduction channel, (2) uplift and exhumation of a duplex complex over underthrust crust by wedge formation during fore-thrusting opposite to the subduction direction, (3) exhumation due tectonic unroofing due to formation of a transtensional overstep along strike-slip fault system, and exhumation from mid-crustal levels by tectonic and erosional unroofing due to orogen-parallel extension, and finally, (4) exhumation and uplift thickened crust due to late-stage back-thrusting opposite to the subduction direction.

The geological interpretation of the TRANSALP deep seismic line clearly shows a double-vergent orogen with continuous crustal thickening towards the centre of the orogen, with thickest crust beneath the Tauern window (TW). The sub-Tauern ramp is displayed by a reflective zone extending from 15 km, with several breaks, down to ca. 35 km) and appears to delimit the continuous European basement beneath ca. the northern edge of the TW [1]. Two major gently S-dipping reflective zones can be traced from beneath the central TW (ca. 20 resp. 30 km) to beneath the Southalpine unit (SA) (ca. 25 resp. 35 km). These structures together are interpreted to represent a major crustal-scale fore-thrust with several major splays along which basement-cover nappes were stacked towards north.

The TW area does not display many reflective zones in shallow structural levels. The northern shallow gently N-dipping reflective zones can be interpreted to represent cover schists along the upper margins of the window. A central shallow reflective zone may represent a synform. Major portions in shallow southern levels are transparent (Variscan Central Gneiss). Some gently north-dipping reflectors occur in 20 km depth (vibroseis) and coincide there with the orientation of the Periadriatic fault. These are possible buried European sediments. Consequently, the TW Penninic units form a duplex-type structure, which is wedged into the Austroalpine units by ca. northward thrusting.

These data show that all above mentioned processes, except the in two dimensions untestable overstep, can be shown to have worked in sequence during exhumation of the Tauern metamorphic core complex.

References

- [1] TRANSALP Working Group: GEBRANDE, H., LÜSCHEN, E., BOPP, M., BLEIBINHAUS, F., LAMMERER B., ONCKEN, O., STILLER, M., KUMMEROW, J., KIND, R., MILLAHN, K., GRASSL, H., NEUBAUER, F., BERTELLI, L., BORRINI, D., FANTONI, R., PESSINA, C., SELLA, M., CASTELLARIN, A., NICOLICH, R., MAZZOTTI, A., BERNABINI, M. (2002): First deep seismic reflection images of the Eastern Alps reveal giant crustal wedges and transcrustal ramps. - *Geophys. Res. Lett.*, 29/10: 92-1 - 92-4.

**MARBLES AS PETROGENETIC INDICATORS OF INCREASING EO-ALPINE
METAMORPHIC GRADE IN THE ORTLER CRYSTALLINE**

C. Nocker¹, P. Tropper¹ & V. Mair²

¹Institute of Mineralogy and Petrography
University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

²Amt für Geologie und Baustoffprüfung
Eggentalerstrasse 48, I-39053 Kardaun (BZ), Italy

The Ortler crystalline represents a polymetamorphic Austroalpine crystalline basement which occurs southwest of the Ötztal crystalline between the Vinschgau- and the Ulten Valley. During the Eo-Alpine orogeny, the Ötztal Crystalline was juxtaposed onto the northern part of the Ortler Crystalline and its sedimentary cover [4]. Tectonically, the Ortler crystalline represents a stack of three distinct units which can be distinguished by their polymetamorphic P-T evolution: A): The Laaser Series: It is the lowermost unit and is characterized by intensely deformed, mylonitic amphibolites, micaschists, paragneisses and almost pure marbles (Laas Marble). B): The Martell Micaschists: It is on top of the Laas Series and is comprised of a more or less homogeneous stack of micaschists (Grt-Sta-Bt-bearing schists) with intercalations of amphibolites, orthogneisses and rarely marbles. C): The Zebbu Schuppenzone: This unit consists mainly of quartzphyllites with small intercalations of greenschists, quartzites and impure marbles. This unit is tectonically emplaced onto the Marteller Micaschists and occurs at the base of the overlying sedimentary cover (Ortler Trias).

In the course of this study, we collected a suite of marble samples from all three units along a profile from the southernmost, highest, unit (Zebbu Schuppenzone) to the northernmost, lowest, unit (Laas Series) in order to provide additional informations about the increasing Eo-Alpine metamorphic grade. The sample from the Zebbu Schuppenzone contains the following mineral assemblage: epidote + muscovite + titanite + calcite. Since we up today have no datations on these rocks it is not clear if this mineral assemblage is of variscan or of eoalpine age. However, the structural features of the marbles are perfectly concordant to that of the surrounding quartzphyllites which are dated and yield ages of around 87 Ma. Therefore the perfectly reequilibrated postdeformative mineral assemblage of the marbles may be Eo-alpine in age.

The samples from the Martell Micaschists were collected from the basal area of this unit close to a contact area between marbles and the pegmatitic dikes from the Martell Granite. This Variscan contactmetamorphic overprint led to the formation of a complex mineral assemblage: garnet + idocrase + zoisite + titanite + diopside + calcite + quartz. The Eo-Alpine metamorphic overprint leads to the replacement of diopside by tremolite. In contrast to the samples from the Zebbu Schuppenzone and the Martell Micaschist units, Eo-Alpine metamorphism was pervasive in the Laas unit. The marbles from this unit only contain an Eo-Alpine mineral assemblage such as: tremolite + clinozoisite + titanite + calcite + quartz.

The chemical composition of the tremolites shows a slight increase in Na and Al (edenite vector) towards the North, thus indicating possibly a slightly higher Eo-Alpine metamorphic grade in the Laas Series. We also investigated titanites from all three units to possibly correlate titanite zoning with the metamorphic evolution of these rocks. Titanites in all samples except for the samples from the southern Zebra Schuppenzone, show distinct chemical zoning with respect to Ti, Al and F thus showing an increase in Al + F in the rims indicating a chemical substitution such as: $Al + F \leftrightarrow Ti + O$. The highest Al and F contents are from titanites from the Martell Micaschist unit with up to 9 wt.% Al_2O_3 and 2 wt.% F.

Although the Laas Series and the Martell Micaschists clearly show a polymetamorphic evolution with an earlier Variscan and a later Eo-Alpine metamorphic overprint, it is not clear yet if titanite zoning corresponds to these distinct metamorphic events. The Eo-Alpine metamorphic conditions in the Martell Micaschists and the Laas Series range from 6.7–8.5 kbar and 480–500°C. These data are in accordance with current investigations in the Ortler Crystalline which clearly show that the Eo-Alpine metamorphic overprint was very strong and pervasive and thus led in the Laas Unit to a complete recrystallization during the Alpine orogeny in contrast to previous ideas ([1], [2], [3]).

Acknowledgements

Financial and logistic support from the projects CARG-PAT and CARG-PAB of the Autonomous Provinces of Trento and Bolzano-Südtirol.

References

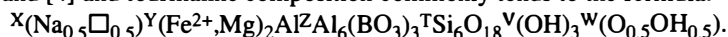
- [1] ANDREATTA, C. (1952): Polymetamorphose und Tektonik in der Ortlergruppe. - N. Jb. Mineral. Mh. Stuttgart, 1, 13–28.
- [2] GREGNANIN, A. & PICCIRILLO, E. M. (1972): Litostratigrafia, tettonica e petrologia degli scisti austriaci di alta e bassa pressione dell'area Passiria-Venosta (Alto Adige). - Mem. Ist. Geol. Min. Univ. Padova, 28, 1–55.
- [3] GREGNANIN, A. & PICCIRILLO, E. M. (1972): Hercynian metamorphism in the Austridic crystalline basement of the Passiria and Venosta Alps. - Mem. Soc. Geol. It., 13, 241–255.
- [4] HOINKES, G. & THÖNI, M. (1993): Evolution of the Ötztal-Stubai, Scarl-Campo and Ulten basement units. - In: von Raumer, J. F. and Neubauer, F. (Eds.), Pre Mesozoic Geology in the Alps. Springer Verlag, Berlin, 485–494.

**CHEMICAL COMPOSITION OF TOURMALINE FROM GRANITIC ROCKS;
GEOCHEMICAL VERSUS CRYSTAL-STRUCTURAL CONSTRAINTS**

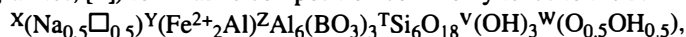
M. Novák

Institute of Geological Sciences
Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic

Tourmaline is a common accessory mineral in peraluminous granitic rocks such as leucocratic granites, orthogneisses and granitic pegmatites [1]. Its chemical composition is commonly of the schorl-dravite-foitite-(±elbaite) solid solution, with highly variable $X_{Fe} = Fe/(Fe+Mg)$, commonly high $Y_{Al} \sim 0.5$ apfu and variable concentrations of F and Li. Degree of geochemical fractionation is generally considered a dominant factor, which controls chemical composition of tourmaline such as X_{Fe} and Y_{Al} or concentrations of Li and F. However, crystal-structural study of the tourmaline group minerals suggested a significant role of crystal-structural constraints on tourmaline composition [2] and [3], and significant role of crystal-structural constraints on chemical composition of tourmaline from granitic pegmatites in the Moldanubicum was revealed [4]. Granitic rocks with accessory tourmaline are commonly Na, Al, Si, Fe(Mg) and B saturated with variable activities of Li and F, and they formed at similar PT conditions. Consequently, they represent a suitable example for study of effect of geochemical versus crystal-structural constraints on compositional evolution in tourmaline. In the less evolved granitic systems (less evolved two-mica granites, primitive barren pegmatites; [4]) containing tourmaline with $X_{Fe} < \sim 0.80$, a single compositional trend was recognized showing apparent increase X_{Fe} and Y_{Al} during fractionation [5] and [4] and tourmaline composition commonly tends to the formula:

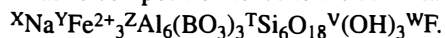


In more evolved granitic systems involving Fe-rich tourmaline with $X_{Fe} > \sim 0.80-0.95$ three distinctive compositional trends were recognized controlled by activities of Li and/or F [6]. In rocks with low activities of F and Li (outer zones of complex pegmatites, muscovite and two-mica granites; [4]) tourmaline composition commonly tends to the formula:



which differs from less evolved rocks in higher X_{Fe} and commonly elevated Y_{Al} .

In granitic rocks with high activity of F but low activity of Li (F-rich muscovite granite; [7] and [6]) tourmaline composition tends to the formula:



In granitic rocks characterized by high activity of F and Li (intermediate zones of complex pegmatites with Li-muscovite and lepidolite, highly evolved Li-mica granites; [8], [9] and [10]) tourmaline composition tends to the formula:



These well-defined distinctive trends in tourmaline from granitic rocks with similar chemical composition and PT conditions of their formation strongly suggest significant role of crystal-structural constraints on the tourmaline composition.

In F-, Li-poor rocks with variable X_{Fe} in tourmaline the composition is characterized by high vacancy in the X-site, and significant amount of O in the W-site [4]. The occupation of the Y-site is controlled by short-range requirements [2] and [3] and the configuration $R^{2+} - R^{2+} - Al^{3+}$ in tourmaline is the most suitable; tourmaline differs mostly in X_{Fe} . High amount of F in the W-site controls the X-site (high Na and low vacancy; [11]) and W-site (dominant F, low O) occupancies and configuration in the Y-site commonly tends to $Fe^{2+} - Fe^{2+} - Fe^{2+}$. In rocks with high activities of both F and Li content of F controls the X-site (high Na and low vacancy) and W-site (dominant F, low O), but the configuration in the Y-site is due to incorporation of Li different showing $Li^+ - Fe^{2+} - Al^{3+}$.

Compositional variation in Fe-rich tourmaline from granitic environments, which are characterized by very similar PT conditions and chemical composition (except activities of Li and F), suggests significant role of Li and F. These elements not only enter their appropriate crystallographic sites (Y-site and W-site, respectively), but significantly control configuration in the Y-site and occupancy in the X-site. Chemical composition of tourmaline from granitic rocks exhibits combination of both geochemical and crystal-structural constraints; the first one is marked by increase of X_{Fe} and concentrations of Li and F. The second one significantly controls occupancies and configurations in the X-site, Y-site and W-site in tourmaline.

This research was supported by Granting Agency of the Czech Republic, Grant No. 205/99/0434 and 205/03/0400 to MN and the research project CEZ: J07/98: 143100003.

References

- [1] LONDON, D. ET AL. (1996): Boron in granitic rocks and their contact aureoles. - In: Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry (Grew, E. S. & Anovitz, L. M. eds). - Review in *Mineralogy.*, 33, 299-330.
- [2] HAWTHORNE, F. C. (1996): Structural mechanisms for light-element variations in tourmaline. - *Canadian Mineralogist*, 34, 123-132.
- [3] HAWTHORNE, F. C. (2002): Bond-valence constraints on the chemical composition of tourmaline. - *Canadian Mineralogist*, 40, 789-797.
- [4] NOVÁK, M. ET AL. (2003): Crystal chemistry, substitution mechanisms and classification of tourmaline in the schorl–oxy-schorl to dravite–oxy-dravite series from granitic pegmatites; examples from the Moldanubicum, Czech Republic. - *European Journal of Mineralogy*, accepted.
- [5] HENRY, D. J. & GUIDOTTI, C. V. (1985): Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. - *American Mineralogist.*, 70, 1-15.
- [6] NOVÁK, M. ET AL. (2003): Locality No. 3 Nedvědice - Muscovite-tourmaline orthogneiss, tourmaline-fluorite layer. - In: Novák M. (ed): Field Trip Guidebook, LERM, Nové Město na Moravě June 2003.
- [7] SINCLAIR, W. D. & RICHARDSON, J. M. (1992): Quartz-tourmaline orbicules in the Seagull batholith, Yukon Territory. - *Canadian Mineralogist*, 30, 923-935.
- [8] JOLLIFF, B. L. ET AL. (1986): Tourmaline as a recorder of pegmatite evolution: Bob Ingersoll pegmatite, Black Hills, South Dakota. - *American Mineralogist*, 71, 472-500.
- [9] LONDON, D. & MANNING D. A. C. (1995): Chemical Variation and Significance of Tourmaline from South-west England. - *Economic Geology*, 90, 495-519.
- [10] SELWAY, J. B. ET AL. (1999): Compositional evolution of tourmaline in lepidolite-subtype pegmatites. - *European Journal of Mineralogy*, 11, 569-584.
- [11] ROBERT, J.-L. ET AL. (1997): Crystal-chemical relationships between OH, F and Na in tourmaline. - *Tourmaline 1997 International Symposium on Tourmaline, Abstract Volume, Nové Město na Moravě, Czech Republic*, 84-85.

KRISTALLE UND KULTUREN

P. Paulitsch

Institut für Mineralogie
Technische Universität Darmstadt, D-64285 Darmstadt, Germany

In dieser Arbeit wird der Einfluß der Kristallagerstätten auf die Humangeschichte in den Ländern aufgezeigt (1).

Darin werden ausgeführt einundzwanzig Vorkommen der Kristalle in Europa, z.B. Grönland und Kreta, zudem in den Ländern Türkei, Persien, Pakistan, Sibirien, Mongolei, China und Japan. Von afrikanischen Vorkommen wurden ausgewählt Tunesien, Kenia und Namibia.

Hingewiesen wird auf die jeweilige Gestalt der Kristalle, die Kristallstruktur nach H. Strunz (2001), auf die experimentellen und natürlichen Reaktionen bei ihrer Bildung im Druck-, Temperatur- und Konzentrationsfeld (2).

Die Kristallstrukturen können aus ungleichen Tiefenlagen in der Erdkruste stammen. Die unterschiedlichen Gestalten der gleichen Kristallart werden von ungleichen Temperaturen und Lösungsgenossen beeinflusst.

Es folgen Beobachtungen zur bevorzugten Orientierung der Kristalle in Abhängigkeit von der Paragenese. Die Kristalle können Antwort geben auf Fragen nach dem Zusammenhang zwischen Erzführung Mutter- und Lagergestein. Ferner gibt die Gestalt der Lagerstätten Hinweise auf die Entstehung an den Plattengrenzen. Die variablen Formen für die Ausstellung erlesener Kristalle werden behandelt.

Literatur

[1] PAULITSCH, P. (2003): Kristalle und Kulturen. - im Druck, 170 S.

[2] PAULITSCH, P. (1990): Kristalle als Geothermo- und barometer. - Zentralbl. Geologie, Stuttgart.

**DIE BESTIMMUNG DER EROSIONSRATE IM ALLCHARGEBIET (MAZEDONIA)
MIT HILFE LANGLEBIGER KOSMOGENER RADIONUKLIDE**

M. K. Pavićević^{1,2}, G. Amthauer¹ & B. Boev³

¹Institut für Mineralogie

Universität Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

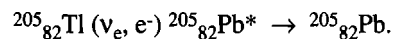
²Fakultät für Bergbau und Geologie

Universität Belgrad, Djusina 7, 11000 Belgrad, Serbia and Montenegro

³Fakultät für Bergbau und Geologie

Goce Delcev 89, MK-32000 Stip, Mazedonia

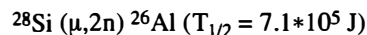
Das Mineral Lorandit (TlAsS₂) aus Allchar dient als geochemischer Detektor für den Nachweis der pp-Sonnenneutrinos durch die Kernreaktion



Wegen einer Schwellenenergie von nur 0.052 MeV und der längsten "Integrationszeit" von 4.2*10⁶ Jahren sind wir im Prinzip in der Lage, mit Hilfe des Gehaltes von ²⁰⁵Tl im Lorandit Aussagen über die Luminosität der Sonne während die letzten 5 Millionen Jahre zu machen. Dies ist mit keinem anderen "aktuellen" Neutrino-Experiment möglich. Der Nachweis der Sonnen-Neutrinos mit Hilfe von ²⁰⁵Tl erfolgt im multidisziplinären und internationalen Projekt LOREX (Abkürzung von LORandit und Experiment) [1].

Vor der Durchführung von LOREX muss unter anderem der Beitrag des "Untergrundes" bzw. der "Untergrundreaktionen" bestimmt werden. Außer durch Neutrinoreaktionen kann nämlich ²⁰⁵Pb auch durch hochenergetische und gestoppte Myonen der kosmischen Strahlung, durch natürliche Radioaktivität (Zerfallsprodukte von U und Th) und durch mobilisiertes ²⁰⁵Pb aus der Umgebung gebildet werden. Die Summe aller drei Beiträge nennt man in der Kernphysik Untergrund. Die Produktion des ²⁰⁵Pb durch die kosmische Strahlung ist vom geologischen Alter und der Tiefe der Tl-Mineralisation in Allchar abhängig. Um dieses Problem zu lösen, muß die genaue Bestimmung der Erosionsrate während der letzten 5 Ma mit Hilfe langlebiger, durch kosmische Strahlung erzeugter Nuklide, wie z.B. ¹⁰Be, ²⁶Al und ⁵³Mn, durchgeführt werden.

Durch die Wechselwirkung von Myonen mit Silikaten in terrestrischen Gesteinen wird in-situ das kosmogene Radionuklid ²⁶Al nach der Reaktion



erzeugt.

Die Halbwertszeit des ^{26}Al bedingt, dass man mit Messungen dieses Elementes in Gesteinen einen Zeitraum von etwa $6 \cdot 10^6$ Jahren untersuchen kann. Quarz ist aufgrund seiner großen Häufigkeit in der Erdkruste und der Tatsache, dass Quarz quasi ein abgeschlossenes System bildet, aus dem die Radionuklide weder entweichen noch von Außen eindringen können, ein ideales Targetmaterial für in situ Bestimmungen der kosmogenen Radionuklide ^{10}Be und ^{26}Al .

Zum Problem des Untergrundes durch kosmische Strahlung wurde bei VERA (Viena Environmental Research Accelerator) an der Universität Wien die ^{26}Al Konzentration in mehreren Quarzproben aus dem Gebiet von Allchar mit AMS (Accelerator Mass Spectrometry) gemessen [2]. Die Proben-Vorbereitung für AMS - Messungen besteht aus zwei Phasen:

- A) Gewinn von reinstem Quarzes durch chemische Mineralseparation und
- B) Chemische Trennung von Al aus Quarz und Erzeugung von AMS-Targets.

Über erste Ergebnisse und die Übereinstimmung zwischen geomorphologischer Analyse und unseren Resultaten, d.h. der Bestimmung von ^{26}Al im Quarz aus Allchar, wird berichtet.

Literatur

- [1] PAVICEVIC, M. K. (1994): The "Lorex"- Project, solar neutrino detection with the mineral lorandite. - N. Jb. Miner. Abh. 167, 205-245.
- [2] PAVICEVIC, M. K., WILD, E. M., AMTHAUER, G., BERGER, M., BOEV, B., KUTSCHERA, W., PRILLER, A., PROHASKA, T. & STEFFAN, I.: AMS measurements of ^{26}Al in quartz to asses the cosmic ray background for geochemical solar neutrino Experiment LOREX. - Int. Conf. AMS-9, Nagoya 2002, Japan. Suppl. Nucl. Instr. and Meth. B (in press).

**THERMOBAROMETRIC CONSTRAINTS ON THE EO-ALPINE METAMORPHIC
OVERPRINT IN THE AUSTRALPINE NAPPE STACK
NORTH OF THE TAUERN WINDOW FROM A METAPEGMATITE DIKE
IN THE KELLERJOCHGNEISS (NORTHERN ZILLERTAL, TYROL, AUSTRIA)**

A. Piber & P. Tropper

Institute of Mineralogy and Petrography
University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

This investigation is part of the ongoing project on the tectonometamorphic evolution of the Austroalpine nappes in the northern Zillertal area, Eastern Alps. The units studied are the Wildschönau Schists in the tectonically highest position, the Kellerjochgneiss and the underlying Innsbruck Quartzphyllite in the tectonically lowest position. These units show a polymetamorphic evolution with a pre-Alpine metamorphic overprint (Variscan and/or Permian) and a pervasive Eo-Alpine metamorphic overprint under low- to high greenschist facies conditions [1]. Within the Kellerjochgneiss a small strongly deformed meta-pegmatite dike occurs. Field relations indicate that the pegmatite intersects the Kellerjochgneiss discordant and it contains the mineral assemblage of muscovite + biotite + albite + chlorite + quartz + garnet₁ (Alm₆₈Spess₂₇Pyr₃Gro₂) + garnet₂ (Gro₅₂Alm₃₃Spess₁₅) ± stilpnomelane. Textural investigations reveal a protolith assemblage comprised of K-feldspar, quartz and garnet. These garnets (garnet₁) are essentially almandine-spessartine solid solutions, which is comparable to garnet compositions from other pegmatites from the Eastern Alps (e.g. Koralm Crystalline complex; [2]).

Thermobarometry of the metapegmatite was performed by calculating invariant points within the Eo-Alpine assemblage garnet₂ + muscovite + stilpnomelane + albite + chlorite + biotite with the program TWQ v1.02 [3] using the data bases of [3] and [4]. In addition, the empirically calibrated muscovite + chlorite + stilpnomelane + quartz thermobarometer by [5] was applied. Thermobarometry with TWQ v1.02 with the data base of [3] yields pressures ranging from 5.5 to 7.2 kbar and temperatures ranging from 292 to 380°C. Calculations with the data base of [4] including Fe-Stilpnomelane yield pressures of 6.7 to 7.9 kbar and temperatures of 330 to 354°C. These data are in good agreement with the P-T data from the Kellerjochgneiss [1]. Thermobarometric calculations performed with THERMOCALC v2.07 with the data base of [6] yield pressures ranging from 3.8 to 8.5 kbar and temperatures of 284 to 378°C. Application of the empirically calibrated muscovite + chlorite + stilpnomelane + quartz thermobarometer by [5] yields pressures ranging from 6.5 to 7.4 kbar and temperatures ranging from 289 to 314°C.

Thermobarometric data from the northern Zillertal area reveal a wide range of pressures which can be the result of a mixture of two metamorphic stages or a lack of complete reequilibration during the latest Eo-Alpine metamorphic event.

Thermobarometric investigations in this area were mostly performed on samples from the Kellerjochgneiss on synkinematically grown minerals, which constitute the predominant foliation (S2) in these rocks. The P-T results from these lithologies can therefore be directly related to the West-directed thrusting during the Eo-Alpine metamorphic overprint indicating that deformation took place under greenschist-facies conditions. The data also indicate that the Kellerjochgneiss seems to have been metamorphosed under slightly higher pressures (6 ± 2 kbar) than the Innsbruck Quartzphyllite and the Wildschönau Schists (5 ± 1 kbar) [1].

References

- [1] PIBER, A. (2002): Unpubl. MSc Thesis, Univ. Innsbruck, 269 p.
- [2] THÖNI, M. & MILLER, C. (2000): SMPM, 80, 169-186.
- [3] BERMAN, R. G (1992): written comm.
- [4] MASSONNE, H. J. (1998): written comm.
- [5] CURRIE, K. L. & VAN STAAL, C. R. (1999): J. Metam. Geol. 17, 613-620.
- [6] HOLLAND, T. J. B. & POWELL, R. (1998): J. Metam. Geol. 16: 309-343.

**THERMOBAROMETRY IN THE WESTERNMOST INNSBRUCK QUARTZPHYLLITE
AND THE PATSCHERKOFEL CRYSTALLINE (EASTERN ALPS, TYROL, AUSTRIA)**

A. Piber & P. Tropper

Institute of Mineralogy and Petrography
University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

The area of investigation is located in the South of Innsbruck (Tyrol, Austria) and is adjacent to the northern part of the Brenner Basis Tunnel line. The two lithological units studied are the Innsbruck Quartzphyllite and the overlying Patscherkofel Crystalline. Both units show a poly-metamorphic evolution, whereas the Patscherkofel Crystalline shows clear evidence for a strong Variscan amphibolite-facies overprint, and geochronological evidence points to a possible Permian event in the Innsbruck Quartzphyllite. Both units show a pervasive Eo-Alpine metamorphic overprint under low- to high greenschist-facies conditions.

The Innsbruck Quartzphyllite contains the mineral assemblage muscovite + albite + quartz ± chlorite ± biotite ± garnet. No pre-Alpine relics have been found so far. Within this unit, a metamorphic zonation with increasing grade from the biotite- into the garnet zone has been observed. The overlying Patscherkofel Crystalline is mainly composed of mica schists with the mineral assemblage albite + plagioclase + muscovite + biotite + chlorite + quartz ± chloritoid ± garnet₁ ± garnet₂ ± ilmenite ± clinozoisite ± staurolite ± kyanite ± margarite. Pre-Alpine relics are garnet₁ + staurolite + kyanite, all other minerals are part of the Eo-Alpine overprint.

Thermobarometry of the Innsbruck Quartzphyllite and the Patscherkofel Crystalline was performed by calculating invariant points with the program TWQ v1.02 [1] and the data base of [2]. These calculations yield pressures ranging from 5.2 to 6.1 kbar and temperatures ranging from 360°C to 476°C for the area in the south of Innsbruck while for the northern Zillertal area pressures ranging from 2.6 to 4.2 kbar and temperatures ranging from 280 to 390°C for the mineral assemblage muscovite + chlorite + quartz [3]. Application of the garnet-biotite thermometer yields temperatures of 500°C to 524°C at pressures in the range of 5–6 kbar for the biotite- and garnet zone within the Innsbruck Quartzphyllite. Chemically hints for higher metamorphic grade of the Innsbruck Quartzphyllite in the south of Innsbruck are manifested through higher Si contents in phengites, which range from 3.10 to 3.28 apfu, while Si contents in the northern Zillertal area range from 3.06 to 3.18 apfu [3].

The calculations of samples from the Patscherkofel Crystalline with TWQ v1.02 using the data base of Berman [1] yield an invariant point with pressures of 10.6 ± 0.3 kbar and temperatures of 504.6 ± 7.6°C for the Eo-Alpine mineral assemblage albite + biotite + muscovite + garnet₂ + chlorite. Application of the garnet-biotite thermometer and the garnet-plagioclase-muscovite - quartz barometer, yields temperatures of 498°C to 580°C and pressures ranging from 8.2 to 12.2 kbar. These data are in good agreement with the results from the other thermobarometer.

The thermobarometric data and the Si contents in phengite of the Innsbruck Quartzphyllite reveal a decrease in metamorphic grade from the west to the east of the westernmost part of the Innsbruck Quartzphyllite during the Eoalpine metamorphic overprint. The obtained PT-data from the Patscherkofel Crystalline indicate higher metamorphic conditions during an Eoalpine event, which suggest that the Patscherkofel Crystalline was subsequently thrust onto the Innsbruck Quartzphyllite after the peak of Eoalpine metamorphism.

References

- [1] BERMAN, R. G. (1992): written comm.
- [2] PARRA, T., VIDAL, O. & AGARD P. (2002): *Contrib. Mineral Petrol*, 143, 706-732.
- [3] PIBER, A. (2002): Unpubl. MSc Thesis, Univ. Innsbruck, 269 p.

**MULTIVARIATE ANALYSIS FROM DATA OF THE SYSTEM
CAO - SiO₂ - MgO - Al₂O₃ - TiO₂ - GYPSUM - CLINKER
FOR STANDARD CEMENT PERFORMANCE TESTS**

C. Potocan¹, E. Marte² & R. Tessadri¹

¹Institute of Mineralogy and Petrography
University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria
²IPOSE AG - Prozessoptimierung und Softwareentwicklung
CH-5303 Würenlingen, Althau 316, Switzerland

Producing spherical particles in the range of 10–100 µm using spray granulation is a well-known technique in metal powder processing. When dealing with mineral melts, blast furnace slags, glasses etc. the high viscosities together with the low surface tensions of these materials give rise to more fibred aggregates (i.e. mineral wool). However, as recently shown using more sophisticated technologies spray granulation producing spherical particles from blast furnace slags is possible [1]. Since these slags are intensively used as an additive in cements spray granulation could be an excellent tool to replace the cost-intensive grinding procedure of the slag. As there is a huge range in slag chemistries and furthermore the various compositions play an important part on the final cement quality it is necessary to understand the relation between slag chemistry and cement properties.

Therefore a multivariate model (comparable to [2]) based on synthetic melts in the system CaO-SiO₂-MgO-TiO₂-Al₂O₃ was established with the following restrictions: CaO/SiO₂ (alkalinity) 0.9–1.2, TiO₂ 0–2, Al₂O₃ 6–12 and fixed MgO-content of 10 wt.%. On one hand this represents commonly produced blast furnace slags in steel industry and on the other hand this gives a model with an acceptable set-up of experiments (16). The melts were made of pure-grade chemicals and in weights of 5 kg for each lot to guarantee a sufficient amount of material for the compressive strength tests. In a second part of the model various mixing ratios (30) with clinker and gypsum (= actual cement) were calculated. With these cements the usual compressive strength tests have been performed. Combining these results with the data of the established system CaO-SiO₂-MgO-TiO₂-Al₂O₃-gypsum-clinker it was possible to create algorithms to predict compressive strengths for 2, 7 and 28 days depending on the slag chemistry and the mixing ratios. Verification tests show a deviation of predicted and measured compressive strengths better than 10 %.

References

- [1] POTOCHAN, C., VAVTAR, F. & TESSADRI, R. (2001): Preliminary results of steam processed slags produced by spray granulation (Pilot-Project DGM-Tribovent/Lorüns): mineralogical and physical parameters. - Mitt. Österr. Miner. Ges. 146, 232.
- [2] DEHUAI W. & ZHAOYUAN C. (1997): On predicting compressive strengths of mortars with ternary blends of cement, GGBFS and fly ash. - Cement and Concrete research, 27, 487-493.

**PETROLOGIC EVALUATION OF HIGH-PRESSURE ROCKS:
STATE OF THE PROBLEM, MEANS OF SOLUTION**

A. Proyer

Institut für Mineralogie und Petrologie
Universität Graz, Universitätsplatz 2, A-8010 Graz, Austria

In the petrologic evaluation of high-pressure rocks we face the problems common to all rocks plus some additional ones that become flagrant at high pressures. It all comes under the heading: "What do we want to know?" – e. g. a P-T path, versus "What can we know?" – What is preserved, and which of the preserved features are diagnostic for a particular stage in the evolution of a rock? The recent years have brought an improved understanding of what preservation means, and we have learned more about the diagnostic values of minerals, textures or mineral chemical peculiarities, particularly in high- and ultrahigh-pressure rocks.

Preservation has little to do with thermodynamics, but everything to do with kinetics. It depends on a variety of factors, the most decisive being definitely the presence of a fluid. It plays a triple role: It is always important as a catalyst of reactions and as a transport medium, and it may also be required as a reactant for further reactions to occur. Its disappearance from the rock due to its mobile character has thus been regarded as the most influential factor to stop reactions and freeze in assemblages that can later be sampled and examined.

Consequently, the main thermodynamic foothold on any preservation discussion is dehydration (devolatilization) reactions. They tell us when – in theory, i.e. under equilibrium conditions – dehydration will occur. In the past, these phenomena have been discussed mainly in the context of (idealized) univariant reactions and their corresponding field isograds.

The new NKFMAASH grid for metapelites (PROYER, in press), for example has enabled us to discuss preservation of HP-assemblages in a really large P-T range, with realistic bulk compositions, whereas for metabasites and other rock types the variance is usually too high, and the number of useful univariants or even invariant points too small for such an approach. A much more thorough and detailed method is that of contoured pseudosections for particular samples/bulk compositions. A series of recent papers shows the advantages and drawbacks of this method, but its potential is enormous. In fact, we can now precisely define, what we mean by "peak conditions of metamorphism" along a given P-T path, i.e. those conditions that are preserved by a rock, and it is almost never the T- or P-peak of that path. This tool is currently developed even further to describe fluid-absent conditions, also below the solidus.

The ideal sample records just one set of P-T conditions, at which it was perfectly equilibrated and then frozen in. However, at low to medium metamorphic grades, in the greenschist and amphibolite facies, several minerals can be zoned or vary in composition, either irregularly or depending on their textural position. Garnet, plagioclase, muscovite and amphibole are typical examples for such a behaviour. Furthermore, overprinting relationships, where a peak metamorphic assemblage is replaced along fluid pathways or in certain domains by a younger assemblage and older phases are affected by resorption and zoning, are quite common in rocks. There have been many efforts in the past to utilize such phenomena to derive more than one point for a P-T path (KRUHL, 1993; SCHULZ, 1994; CARSWELL, 1999). These efforts have been quite enlightening, both by their successes and failures. A reasonable interpretation of textures and a flawless application of phase petrologic laws are vital to establish, if it is possible to derive P-T conditions in such cases or not. Even though deriving P-T paths from a single specimen is troublesome, the obvious solution of using several samples from the same outcrop area which differ in equilibration stage or bulk composition, has not found a wide application by petrologists. In this case, problematic overprinting relationships may and in most cases will exist on an outcrop scale.

Facing the problem of preservation of the bulk mineral assemblage, particularly for rocks with a high- and ultrahigh-pressure history, geologists have turned more and more to those traces of early stages that are preserved on a micro-scale: inclusions of index minerals like omphacite, coesite or diamond in refractory hosts (mainly zircon) and diagnostic mineral compositions, either preserved directly (as inclusions) or indirectly (exsolution textures).

Experimental petrology plays a very important role as it provides a lot of hints about which phases can be expected at extreme pressures. At ultrahigh pressures, geothermobarometry in a classical sense is virtually impossible, not only because most phases have reequilibrated at lower P-T conditions, but also because the properties of solid solutions and fluids in complex bulk compositions are basically unknown. Experiments with simplified but also with common pelitic or metabasic bulk compositions can provide important constraints on the range and nature of solid solution in phases like garnet, clinopyroxene and others, which may become useful first-order geothermobarometers (e.g. ONO et al., 1998). However, experimental work with this purpose in mind is still in its very beginnings.

The speed of exhumation of HP and UHP rocks is a major issue in the geological community. The traditional approach of applying a number of isotopic systems to get several constraints on the exhumation path has been refined, but the absolute ages have statistical error which are at least one order of magnitude greater than those of "durations" calculated from diffusion profiles, mostly in garnet, using recently developed "geospeedometry" programs (e.g. PERCHUK et al, 1999; DACHS & PROYER, 2002)

Finally, even the most classical approach of deriving P-T conditions for eclogites is hampered by unforeseen difficulties, when it comes to UHP conditions. Omphacite incorporates significant amounts of a Ca-eskola molecule $\text{Ca}_{0.5}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_{0.5}$, which introduces vacancies and makes it impossible to calculate Fe^{3+} from the formula. Garnet-omphacite temperatures can be wrong by up to 150°C, if no independent value for Fe^{3+} , e.g. from Mössbauer spectrometry, is known.

References

- CARSWELL, D. A. & ZHANG, R. Y. (1999): Petrographic characteristics and metamorphic evolution of ultra-high-pressure eclogites in plate-collision belts. - *Int. Geol. Review* 41: 781-798.
- DACHS, E. & PROYER, A. (2002): Constraints on the duration of high-pressure metamorphism in the Tauern Window from diffusion modelling of discontinuous growth zones in eclogite garnet. - *J. metamorphic Geol.* 20: 769-780.
- KRUHL, J. (1993): The P-T-d development at the basement-cover boundary in the north-east Tauern Window (Eastern Alps): Alpine continental collision. - *J. Metamorphic Geol.* 11: 31-47.
- ONO, S. (1998): Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions; implications for water transport in subduction zones. - *J Geophys. Res. B*:103/8:18, 253-18, 267.
- PERCHUK, A., PHILIPPOT, P., ERDMER, P. & FIALIN, M. (1999): rates of thermal equilibration at the onset of subduction deduced from diffusion modelling of eclogitic garnets, Yukon-Tanana terrane, Canada. - *Geology*, 27, 531-534.
- PROYER, A. (2003): Metamorphism of pelites in NKF MASH - a new petrogenetic grid with implications for the preservation high-pressure rocks during exhumation. - *J. Metamorphic Geol.* (in press).
- SCHULZ, B. (1993): P-T-deformation paths of Variscian metamorphism in the Austroalpine basement: controls of the geothermobarometry from microstructures in progressively deformed metapelites. - *SMPM* 73: 301-318.

**EPITHERMAL GOLD MINERALIZATION
AT CAPILLITAS, CATAMARCA PROVINCE, ARGENTINA**

H. Putz & W. H. Paar

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

Capillitas (27°21'S, 66°23'W) is located in the Department of Andalgalá, Catamarca Province, north-western Argentina, at elevations between 2800 and 3400 m above sea level. It is part of the Farallón Negro Volcanic Complex, known for porphyry Cu-Au (e. g. Bajo de la Alumbrera, Agua Rica) and epithermal vein-type deposits (Farallón Negro - Alto de la Blenda, Capillitas) [1, 2, 3]. The Capillitas diatreme is located in the Capillitas granite (upper Ordovician - lower Silurian age) and is host of a subvolcanic, polymetallic, epithermal vein-type deposit [4, 5]. It has been the source of gem-type rhodochrosite for more than 50 years. The diatreme is composed of intrusive and volcanoclastic rocks (ignimbrite, rhyolite porphyry, dacite porphyry and tuffs) of Miocene age (~ 5 Ma) and melanocratic and leucocratic dykes are exposed within the granite north and west of the diatreme [4, 5, 6, 7]. During late stages hydrothermal fluids altered the diatreme volcanics and a series of epithermal polymetallic veins were formed in and around the diatreme [6, 7]. Both the dykes and mineralized veins are structurally controlled, following the main joint systems in the Capillitas granite [6, 7].

The epithermal veins, hosted in rhyolite, ignimbrite and granite, generally strike ENE-WSW (e. g. La Rosario, La Grande, La Argentina and Nueva Esperanza veins) or WNW-ESE (e. g. Capillitas, Nueva, Ortiz, Restauradora and Bordon veins) and are associated with silicification, advanced argillic and sericitic alteration [4, 5]. They consist of many smaller veins and veinlets that pinch, swell and anastomose; their average thickness is 50–70 cm and they extend laterally between 100 and 800 m [4, 5]. Open space filling, rhythmic banding and brecciation are common textural features. At the surface, mineralized veins are only observed in the Capillitas granite, where they form silicified outcrops with brown to black color, due to oxidation of sulfides and rhodochrosite. The possible and probable ore reserves are approximately 387.000 tons, the average grades are Au 2.6 g/t, Ag 108 g/t, Cu 2.32 %, Pb 1.62 % and Zn 3.10 % [5].

On the basis of the geologic environment, the alteration and the ore mineralogy both low- and high-sulfidation mineralization can be distinguished. A number of separate mineralization stages were identified [4, 5], showing a complex Cu-Pb-Zn-Fe-As-Sb-Au-Ag paragenesis, with Bi, W, Sn, Te, Ge, Cd, In, V, Ni, Co and Tl in traces [4, 5, 8]. Quartz, rhodochrosite, barite and alunite are the associated gangues. Mineralization of the high-sulfidation style with pyrite, enargite, tennantite, hübnerite, Bi-sulfosalts, Sn-sulfides, bornite and ± native gold in a quartz-alunite gangue is mainly restricted to the diatreme volcanics. The veins hosted in granite and some distance away from the diatreme show typical low-sulfidation features and are composed of galena, iron-poor sphalerite, tennantite-tetrahedrite, chalcopyrite, pyrite and marcasite, associated with rhodochrosite, quartz and barite as gangues. The silver carriers of the ore are native silver, acanthite, proustite, pearceite and argyrodite.

Native gold is a rare constituent of the microparagenesis and associated with different ore types and mineral assemblages. It usually has microscopic dimensions (up to 25 μm) and microprobe analyses show a wide range of compositions from $\text{Au}_{0.88}\text{Ag}_{0.12}$ to $\text{Au}_{0.67}\text{Ag}_{0.33}$.

In ores from the Nueva Esperanza vein gold was observed as fracture-fillings in pyrite, tennantite and sphalerite or as tiny inclusions in tennantite and chalcopyrite (6.8 to 16.8 wt.% Ag, 0 to 0.15 wt.% Cu). Only traces of gold were detected in pyrite-rich mineralization from the Bordon vein, where it occurs in association with hessite and Bi-sulfosalts as inclusions in pyrite and chalcopyrite. In a stockwork-like bornite-digenite-chalcocite mineralization from old dumps near the Rosario vein gold is usually silver-rich (18.2 to 20.2 wt.% Ag) and forms inclusions in Tennantite/goldfieldite, associated with hessite, bornite, digenite, covellite and mawsonite.

Within the upper levels of several veins gold is enriched and forms platy aggregates up to 15 millimeters in size, sometimes well crystallized. This gold shows a weak chemical zonation with silver-rich cores (18.6 to 20.9 wt.% Ag) and rims slightly depleted in silver (13.5 to 14.5 wt.% Ag). It is usually associated with quartz, clay minerals and limonite.

Financial support of the Austrian Science Foundation (FWF) through grants P11987 and P13974 to W. H. Paar is gratefully acknowledged.

Literature

- [1] ACEÑOLAZA, F. G., TOSELLI, A. J., DURAND, F. R. & DIAZ TADEI, R. (1982): Geología y estructura de la región norte de Andalgalá, Provincia de Catamarca. - *Acta Geológica Lilloana*, 16, 121-139.
- [2] SASSO, A. M. (1997): Geological evolution and metallogenetic relationships of the Farallón Negro Volcanic Complex, NW Argentina. - Unpublished Ph.D. thesis, Queen's University, Kingston, Ontario, 841 p.
- [3] SASSO, A. M. & CLARK, A. H. (1998): The Farallón Negro group, northwest Argentina: Magmatic, hydrothermal and tectonic evolution and implications for Cu-Au metallogeny in the Andean back-arc. - *SEG Newsletter*, 34, 1-18.
- [4] MARQUEZ-ZAVALIA, M. F. (1988): Mineralogía y genesis del yacimiento Capillitas (Catamarca, República Argentina). - Unpublished Ph.D. thesis, University of Salta, Argentina, 258 p.
- [5] MARQUEZ-ZAVALIA, M. F. (1999): El yacimiento Capillitas, Catamarca. - En: *Recursos Minerales de la República Argentina* (Ed. O. Zappettini), Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, *Anales*, 35, 1643-1652.
- [6] BREITENMOSER, T. (1999): Geology and geochemistry of the calc-alkaline Farallón Negro Volcanic Complex at Capillitas, NW-Argentina. - Unpublished M.Sc. thesis, ETH Zürich, 105 p.
- [7] HUG, A. (1999): Petrography and genesis of the Capillitas diatreme, Farallón Negro Volcanic Complex, NW-Argentina. - Unpublished M.Sc. thesis, ETH Zürich, 74 p.
- [8] PUTZ, H., PAAR, W. H., SUREDA, R. J. & ROBERTS, A. J. (2002): Germanium mineralization at Capillitas, Catamarca Province, Argentina. - 18th General Meeting of the IMA, Edinburgh, Scotland, Abstracts, 265.

**LUMINESZENZ-UNTERSUCHUNGEN AN SCHEELIT UND RE-OS DATIERUNG
VON MOLYBDÄNIT AUS DER SCHEELITLAGERSTÄTTE FELBERTAL**

J. G. Raith¹, H. Stein² & U. Kempe³

¹Institut für Geowissenschaften
Montanuniversität Leoben, A-8700 Leoben, Austria

²AIRIE Program
Colorado State University, Fort Collis, USA

³Institut für Mineralogie
TU Bergakademie Freiberg, Germany

Einleitung

Die im Abbau stehende Wolframlagerstätte Felbertal, Bundesland Salzburg, gilt als Typlagerstätte für schichtgebundene Scheelitlagerstätten und stellt die weltweit wirtschaftlich wichtigste Lagerstätte dieses Typs dar (Jahresproduktion ca. 450000 t Erz mit 0.5 Gew.% WO₃).

Vor allem wegen der ungenügenden Kenntnis des Alters der Erzbildung wird ihre Genese immer noch sehr kontrovers gedeutet. Syngenetisch-exhalativen Modellen stehen solche, in denen intrakrustale magmatisch-metamorphe Prozesse favorisiert werden, gegenüber. Bei letzteren wird entweder ein genetischer Zusammenhang mit subduktionsbezogenem Magmatismus kambrischen Alters oder mit granitischen Intrusionen unterkarbonen Alters postuliert. Jüngste Arbeiten gehen von einer mehrphasigen granitgebundenen Vererzung mit einer ersten Vererzungsphase im Kambrium und einer zweiten im unteren Karbon aus (EICHHORN ET AL., 1999).

In diesem Beitrag werden Re-Os Datierungen von Molybdänit präsentiert, die einen Beitrag zur Diskussion des Alters und damit auch der Genese dieser Lagerstätte liefern. Sie werden ergänzt durch Mikroanalytik und Kathodenlumineszenzuntersuchungen (KL) an Scheelit.

Vererzungen und Scheelitgenerationen

Die Wolframlagerstätte Felbertal tritt in Metabasiten und Orthogneisen des Habach-Komplexes auf, die an der Grenze Jungproterozoikum-Paläozoikum an einem aktiven Kontinentalrand gebildet wurden (HÖLL & EICHHORN, 2000). Sie werden von frühkarbonen granitoiden Gesteinen (Zentralgneise) intrudiert. Scheelit tritt oft gemeinsam mit wenig Molybdänit in quarzreichen Erzkörpern auf, die als metamorphisierte und z.T. stark deformierte Gang- und Stockwerkvererzung magmatisch-hydrothermalen Ursprungs interpretiert werden können.

Im in Abbau befindlichen Westteil der Lagerstätte werden Scheeliterze überwiegend aus der Umgebung eines hochentwickelten Orthogneiskörpers (K1-K3 Gneis) gewonnen, der mit 336 ± 19 Ma datiert ist (HÖLL & EICHHORN, 2000). Im heimgesagten Ostfeld wurden vor allem die sogenannten quarzitischen Reicherze und die sie unterlagernde Stockwerkvererzung abgebaut.

Basierend auf den Arbeiten von Münchner Kollegen (siehe Zusammenfassung in HÖLL & EICHHORN, 2000) wurden die unterschiedlichen Generationen von Scheelit aus der Lagerstätte mit KL und mikroanalytisch untersucht: Scheelit 1, nur vom Ostfeld bekannt, ist feinkörnig und meist gelblich fluoreszierend. Er bildet Relikte mit einer primären Wachstumszonierung, die durch winzige feste und fluide Einschlüsse, sowie hell-dunkle Zonen im KL-Bild definiert sind. Die durchschnittlichen Mo-Gehalte einzelner Scheelitkörner sind zwischen ca. 1.0 bis 1.2 Gew.% MoO₃. Winzige Einschlüsse opaker Phasen sind eher selten, aber auch in Scheelit 1 nachweisbar.

Scheelit 2, vor allem im Westfeld auftretend, ist meist mittel- bis grobkörnig (z.T. Porphyroblasten bis cm-Größe) und in der Regel ebenfalls gelblich fluoreszierend. Die Mo-Gehalte einer im Detail untersuchten Probe sind mit jenen von Scheelit 1 vergleichbar. Die Kornränder deformierter Scheelit 2 Porphyroblasten führen häufig Einschlüsse von Molybdänit, die als Entmischungen interpretiert wurden. Da Scheelit 2 in deformierten Quarz-Scheelit-Gängen im unterkarbonen K1-K3 Gneis zu finden ist, ist ein prä-karbones Alter dieser Scheelitgeneration auszuschließen.

Scheelit 3: Scheelit 1 und 2 sind fast immer von jüngeren Scheelit-Rekristallisaten umgeben. Diese sind feinkörnig und zeigen eher blau-weiße Fluoreszenz. Die durchschnittlichen Mo-Gehalte einzelner Körner sind variabel (im Mittel ca. 0.4–0.5 Gew.% MoO₃) aber generell niedriger als in Scheelit 1 und 2. Im KL-Bild zeigt sich, dass diese Rekristallisate aus Bereichen meist ohne klar sichtbare Internstruktur und ohne deutliche kristallographisch orientierte Begrenzung mit unterschiedlicher KL-Helligkeit aufgebaut werden. Die als metamorph interpretierten Rekristallisate sind parallel zur dominanten Schieferung eingeregelt, wobei die Kornrekristallisation aber die Deformation überdauert hat.

Re-Os Altersdatierungen

Drei Gruppen von Re-Os Altern an Molybdänit sind in der Lagerstätte Felbertal zu unterscheiden: (a) Mehrere Molybdänitseparate, eines aus dem K1, zwei aus dem K2 Erzkörper, geben Re-Os Modellalter zwischen 337.9 ± 1.1 and 344.7 ± 1.1 Ma. Molybdänit der Scheelit-Quarz-Stockwerkvererzung aus dem Liegenden des quarzitisches Reicherzes im Ostfeld, für die ein kambrisches Alter vermutet wurde, ergeben ein ähnliches Alter von 342.4 ± 1.2 Ma. (b) Zwei Molybdänitseparate aus dem K2 Erzkörper lieferten etwas ältere Modellalter von 354.5 ± 1.2 Ma bzw. 358.3 ± 1.2 Ma (c) Zwei Separate einer einzelnen Molybdänitprobe – sie stammt aus stark alpidisch überprägten Metabasiten des Ostfeldes – ergaben Modellalter von 413.6 ± 1.3 bzw. 416.8 ± 1.3 Ma.

Interpretation

Die Modellalter der meisten Molybdänite liegen zwischen ca. 340–360 Ma und innerhalb des 2 Sigma Fehlerbereiches des Protolithalters des K1-K3 Gneises. Die Streuung der Alter von Molybdänitseparaten aus dem K2 Gneis, die signifikant größer ist als die 2 Sigma Abweichung der Einzelanalysen, deutet allerdings an, dass die Bildung der Molybdänite über einen längeren Zeitraum, mit einem Maximum bei ca. 340 Ma, erfolgt sein könnte bzw. dass mehr als eine Molybdänitgeneration, die bei der mechanischen Separation nicht getrennt werden können, vorliegt. Die geologische Bedeutung der beiden silurischen Alter ist unklar. Es könnte sich um Molybdänitbildung im Zusammenhang mit einer aus anderen Teilen des Tauernfensters nachgewiesenen cadomischen Metamorphose handeln (VON QUADT ET AL., 1997).

Die vorliegenden Altersdaten von Molybdänit bekräftigen die wichtige Rolle variszischer Granite für die Bildung der Lagerstätte. Da die Relikte von Scheelit 1 aus dem quarzitischem Reicherz, für die bisher ein kambrisches Alter postuliert wurde, trotz unserer Versuche bisher nicht datiert werden konnten und sie auch nicht mit datierbarem Molybdänit assoziiert sind, lässt sich eine prä-variszische Vererzungsphase nicht definitiv ausschließen.

Literatur

- [1] EICHHORN, R. ET AL. (1999): Implications of U-Pb SHRIMP zircon data on the age and evolution of the Felbertal tungsten deposit (Tauern Window, Austria). - *International Journal of Earth Sciences*, 88, 496-512.
- [2] HÖLL, R. & EICHHORN, R. (2000): Tungsten mineralization and metamorphic remobilization in the Felbertal scheelite deposit, Central Alps, Austria. - *Reviews in Economic Geology*, 11, 233-264.
- [3] VON QUADT, A. ET AL. (1997): The evolution of pre-Variscan eclogites of the Tauern Window (Eastern Alps): A Sm/Nd-, conventional and ICP-MS zircon U-Pb study. - *Schweizer Mineralogische Petrographische Mitteilungen*, 77, 265-279.

PHASENÜBERGÄNGE IN MINERALEN: DAS BEISPIEL PYROXENE

G. J. Redhammer^{1,2}

¹Institut für Mineralogie
Universität Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

²Institut für Kristallographie
RWTH Aachen, Jägerstrasse 17/19, D-52056 Aachen, Germany

Pyroxene, Amphibole und Glimmer gehören zu den wesentlichen Bestandteilen in der Erdkruste, im oberen Mantel und in Meteoriten [1]. Die detaillierte Kenntnis der Kristallstrukturen und deren Verhalten als Funktion von Temperatur und Druck ist deshalb von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis des Erdinneren. Drei Typen von Pyroxenen können unterschieden werden: Orthopyroxene, Klinopyroxene und Protopyroxene. Vor allem die Klinopyroxene zeigen eine Vielzahl von Phasenübergängen als Funktion von Druck und/oder Temperatur. Am Beispiel von Modellsystemen werden die verschiedenen möglichen Arten von Phasentransformationen näher diskutiert. Dabei werden neben den Ergebnissen aus Untersuchungen mittels Einkristall-Diffraktion auch solche vorgestellt, die mit spektroskopischen Methoden (Raman, Infrarot) erzielt wurden.

(1) Klinopyroxene mit geringen Gehalten an Natrium und/oder Calcium wie die Vertreter der Mischreihe Klinoenstatit - Klinoferrosilit (MgSiO_3 - FeSiO_3), Pigeonit ($(\text{Mg,Fe,Ca})\text{SiO}_3$) oder Kanoit ($\text{MnMgSi}_2\text{O}_6$) zeigen bei Normalbedingungen die Raumgruppe $P2_1/c$. Mit steigender Temperatur durchlaufen diese Pyroxene displazive Phasenübergänge, die mit einem Wechsel von der Raumgruppe $P2_1/c \Rightarrow C2/c$ einhergehen. Gut beschrieben ist dieser Phasenübergang im System $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ [2, 3, 4].

(2) Auch durch Druckerhöhung kann ein $P2_1/c \Rightarrow C2/c$ Übergang erzwungen werden. Die Stabilität dieser $C2/c$ Phase (HP- $C2/c$) unter den Druckbedingungen des oberen Mantels wurde im Detail an den Zusammensetzungen MgSiO_3 (Enstatit) und FeSiO_3 (Ferrosilit) unter anderem von ANGEL und Mitarbeitern [5, 6] untersucht. In beiden Verbindungen ist der Phasenübergang 1. Ordnung, reversibel und displaziv im Charakter, der Übergangsdruck ist allerdings mit 1.7 GPa in FeSiO_3 und 6.5 GPa in MgSiO_3 sehr unterschiedlich. Der Einbau von Fe^{2+} stabilisiert dabei die $C2/c$ Hochdruck-Modifikation. Ähnliche $P2_1/c \Rightarrow \text{HP-}C2/c$ Phasenübergänge konnten auch noch in den Verbindungen $\text{MnMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{CrMgSi}_2\text{O}_6$ und $\text{MnMnSi}_2\text{O}_6$ gefunden werden [7]. Dabei zeigt sich, dass nicht alleine die effektiven Radien der M1 und M2 Kationen die Übergangstemperaturen/-drücke kontrollieren, sondern dass Klinopyroxene mit Übergangselement - Ionen zusätzliche Stabilisierungsenergien aus Kristallfeld- Effekten erhalten. Ein Vergleich zwischen der Hochtemperatur HT- $C2/c$ und der Hochdruck HP- $C2/c$ Form offenbart, dass diese zwei unterschiedliche Phasen darstellen, die sich u.a. in der Knickung der Tetraederketten unterscheiden.

(3) Unter den Alkali - Klinopyroxenen sind vor allem die $\text{LiMeSi}_2\text{O}_6$ Verbindungen von besonderer Bedeutung. Diese weisen bei Normaldruck alle oberhalb 100°C $C2/c$ -Symmetrie auf. Jene Vertreter, bei denen die M1 Position mit Cr^{3+} , Ga^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} oder Sc^{3+} besetzt ist, zeigen zu tiefen Temperaturen hin einen $\text{HT-}C2/c \Rightarrow P2_1/c$ Phasenübergang [8, 9], der jenen in den $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ Klinopyroxenen sehr ähnlich ist. Am Beispiel dieser Substanzgruppe können die topologischen Änderungen, die mit der Transformation von der $P2_1/c$ -Tiefemperatur in die $C2/c$ -Hochtemperaturform einhergehen, im Detail besprochen werden. Die wichtigsten strukturellen Änderungen sind die Existenz von zwei unterschiedlich geknickten Tetraederketten und die Reduktion der Koordination von Li^+ von 6-fach auf 5-fach. Wird die M1 Position von sehr großen (In^{3+}) oder sehr kleinen (Al^{3+}) Kationen besetzt, kann zu tiefen Temperaturen hin kein Phasenübergang beobachtet werden. Diese Substanzen zeigen bei Untersuchungen als Funktion der Temperatur immer $C2/c$ - Symmetrie. Wie Untersuchungen von REDHAMMER ET AL. [10] gezeigt haben, verschiebt sich die Übergangstemperatur von $P2_1/c$ nach $C2/c$ in der Verbindung $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ durch Ersatz von Li^+ durch Na^+ rasch unter 80 K. Dies weist darauf hin, dass die Natur des M2 Kations einen Einfluss auf die Übergangstemperatur zeigt.

(4) Durch eine Erhöhung des Druckes können auch bei den Vertretern der Li-Pyroxene Phasenübergänge induziert werden. Von besonderer Bedeutung ist hier die Verbindung ZnSiO_3 , bei der bei 1.92 GPa Druck ein $C2/c \Rightarrow P2_1/c$ Phasenübergang beobachtet wird [11], der in seiner Charakteristik den $C2/c \Rightarrow P2_1/c$ Übergängen bei tiefen Temperaturen und Atmosphärendruck sehr ähnlich ist. Das besondere an ZnSiO_3 allerdings ist, dass bei höheren Drucken (4.9 GPa), ähnlich den $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ Pyroxenen, ein $P2_1/c \Rightarrow C2/c$ Phasenübergang stattfindet, wobei diese $C2/c$ -Struktur ungleich jener bei Raumtemperatur ist. Eine ähnliche Abfolge von Phasentransformationen existiert auch in den Verbindungen $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ und $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$, während z.B. $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ bis zu Drucken von 13.5 GPa keine Änderung der Symmetrie zeigt (B. Downs, G.J. Redhammer, erste unveröffentlichte Ergebnisse).

(5) Neben der bislang beschriebenen $\text{HT-}C2/c \Rightarrow P2_1/c \Rightarrow \text{HP-}C2/c$ Abfolge konnte jüngst für die Verbindung $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ eine Phasentransformation beschrieben werden, in der die $\text{HT-}C2/c$ ohne Zwischenstufen direkt in die trikline Raumgruppe P-1 fällt [12].

(6) Es existieren aber nicht nur kristallographische Phasenübergänge innerhalb der Gruppe der Pyroxene. Verbindungen mit Übergangselement-Kationen wie $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ oder $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ zeigen bei tiefen Temperaturen Übergänge in magnetisch geordnete Zustände, die im Rahmen des Vortrags ebenfalls kurz behandelt werden sollen.

References

- [1] YANG, H. & PREWITT, C. T. (2000): Chain and Layer Silicates at High Temperatures and Pressures. - Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 41, 211-255, Mineralogical Society of America.
- [2] IISHI, K. & KITAYAMA, K. (1995): Stability of high-clinoenstatite. - N. Jb. Mineral. Mh., 65-74.
- [3] SUENO, S., KIMATA, M. & PREWITT, C. W. (1984): The crystal structure of high-clinoferrrosilite. - American Mineralogist, 69, 264-269.

- [4] ARLT, T. & ARMBRUSTER, T. (1997): The temperature dependent phase transition in the clinopyroxene kanoite $\text{MnMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. - *European Journal of Mineralogy*, 9, 953-964.
- [5] ANGEL, R. J., CHOPELAS, A. & ROSS, N. L. (1992): Stability of high-density clinoenstatite at upper-mantle pressures. - *Nature*, 358, 322-324.
- [6] HUGH-JONES, D., WOODLAND, A. & ANGEL, R. (1994): The structure of high-pressure $C2/c$ ferrosilite and crystal chemistry of high-pressure $C2/c$ pyroxenes. - *American Mineralogist*, 79, 1032-1041.
- [7] ARLT, T., ANGEL, R. J., MILETICH, R., ARMBRUSTER, T. & PETERS, T. (1998): High-pressure $P2_1/c$ - $C2/c$ phase transition in clinopyroxenes: Influence of cation size and electronic structure. - *American Mineralogist*, 83, 1176-1181.
- [8] REDHAMMER, G. J., ROTH, G., PAULUS, W., ANDRE, G., LOTTERMOSER, W., AMTHAUER, G., TREUTMANN, W. & KOPPELHUBER-BITSCHNAU (2001): The crystal and magnetic structure of Li-Aegirine $\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$: a temperature dependent study. - *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, 337-346.
- [9] REDHAMMER, G. J. & ROTH, G. (2003): The temperature dependent $C2/c \rightarrow P2_1/c$ phase transition in $\text{Li-Me}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ clinopyroxenes with $\text{Me}^{3+} = \text{Ga, Cr, V, Fe, Sc and In}$. - *Zeitschrift für Kristallographie* (under review).
- [10] REDHAMMER, G. J. & ROTH, G. (2002): Structural variations in the aegirine solid-solution series $(\text{Na,Li})\text{FeSi}_2\text{O}_6$ at 298 K and 80 K. - *Zeitschrift für Kristallographie*, 217, 63-72.
- [11] ARLT, T. & ANGEL, R. J. (2000): Displacive phase transitions in C-centred clinopyroxenes: Spodumene, $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ and ZnSiO_3 . - *Physics and Chemistry of Minerals*, 27, 719-731.
- [12] REDHAMMER, G. J., ROTH, G. & OHASHI, H. (2003): Single crystal structure refinement of $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ clinopyroxene at low temperatures ($100\text{K} < T < 298\text{K}$). - *Acta Crystallographica B*, (under review).

KRISTALLSTRUKTUR UND ^{57}Fe MÖSSBAUER-SPEKTRUM EINES NEUEN
GEMISCHT-VALENTEN EISENPHOSPHATES $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$

G. J. Redhammer^{1, 2}, G. Roth², G. Amthauer¹, W. Lottermoser¹ & G. Tippelt¹

¹Institut für Mineralogie
Universität Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

²Institut für Kristallographie
RWTH Aachen, Jägerstrasse 17/19, D-52056 Aachen, Germany

Substanzen, die Eisen sowohl in der 2-wertigen als auch in der 3-wertigen Form enthalten, sind von Interesse, da diese – das Vorhandensein von unendlichen, zumindest über Kanten verknüpfte strukturelle Baueinheiten (Ketten) vorausgesetzt – bei höheren Temperaturen interessante elektronische Eigenschaften ("electron hopping") zeigen können. Eine solche Substanz ist das Mineral Lipscombit, nominell $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, das möglicherweise eine leicht oxidierte Hochtemperaturform des Phosphat-Mineral Barbosalit $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ darstellt [1].

Bei der hydrothermalen Behandlung von synthetischem, feinkörnigem Pulver von Barbosalit entstanden bei einer Temperatur von 723 K und einem Druck von 0.4 GPa große, schwarze Kristalle mit einer Länge von bis zu 1 mm (Abbildung 1). Dieses Material wurde mit ^{57}Fe Möß-

bauer-Spektroskopie und Röntgenbeugung am Einkristall näher charakterisiert.

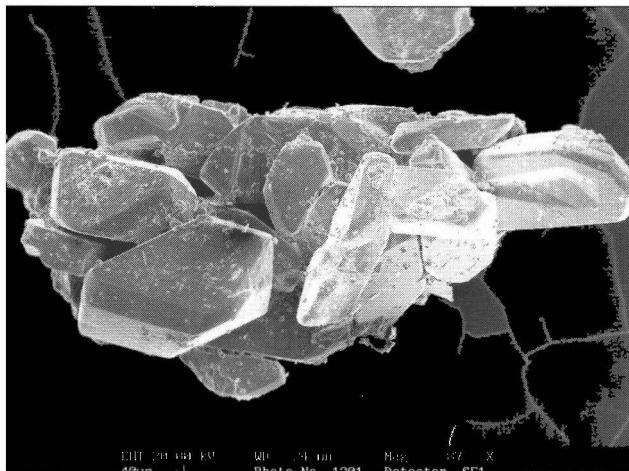


Abbildung 1
Raster-Elektronenmikroskopisches Bild der Substanz $\text{Na}_{0,18}\text{Fe}_{6,91}(\text{PO}_4)_7$, hergestellt unter hydrothermalen Bedingungen bei 723 K und 0.4 GPa.

Die Substanz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, Gitterparameter $a = 6.3944(9) \text{ \AA}$, $b = 7.9562(11) \text{ \AA}$, $c = 9.3643(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 105.13(1)^\circ$, $\beta = 108.35(1)^\circ$, $\gamma = 101.63(1)^\circ$, $Z = 1$. Im Zuge der Strukturlösung mit direkten Methoden ergab sich die generelle chemische Zusammensetzung mit $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. Eine Restelektronendichte von 5.3 e\AA^{-3} auf der speziellen Position $0, 1/2, 1/2$ wurde Natrium zugeordnet, das im Ausgangsmaterial für die Synthese in geringen Mengen als Verunreinigung in der Form $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)$ vorlag.

Das Vorhandensein von Na in der Struktur wurde mit EDX-Analyse bestätigt. Die Na-Position ist nur zu etwa 1/5 besetzt. Die Zusammensetzung des untersuchten Materials ergibt sich demnach mit $\text{Na}_{0,18}\text{Fe}_{6,91}(\text{PO}_4)_7$. Der Ladungsausgleich erfolgt über ein geringes Defizit an Fe auf den Eisenpositionen. Die Verifizierung der Zusammensetzung erfolgt noch über eine Mikrosonden-Analyse.

Die Struktur zeigt insgesamt 4 verschiedene Eisenplätze, drei verschiedene Phosphor- und 12 verschiedene Sauerstoff-Positionen. Bindungswalenz-Rechnungen weisen darauf hin, dass eine Ladungsordnung vorliegt und zwei der Positionen ausschließlich mit Fe^{2+} , die beiden anderen mit Fe^{3+} besetzt sind. Die Position Fe1 liegt genau im Zentrum der Elementarzelle, ist oktaedrisch von Sauerstoff-Atomen koordiniert und wird von Fe^{2+} besetzt. Diese Position zeigt mit 2.179(1) Å auch den größten mittleren Fe-O Bindungsabstand aller Fe-Polyeder. Alle Ecken des Fe1-Oktaeders sind zugleich Ecken von PO_4 -Tetraedern. Vier Ecken des Fe1-Oktaeders sind zudem mit weiteren Fe-Polyedern verknüpft. Die Positionen Fe2 und Fe4 sind mit Fe^{3+} besetzt, das in beiden Fällen oktaedrisch koordiniert ist. Die mittleren Fe-O Bindungslängen betragen 2.029(1) Å bzw. 2.047(1) Å. Eine etwas ungewöhnliche Koordination zeigt die Fe3 Position. Sie ist mit Fe^{2+} besetzt und wird von nur 5 Sauerstoff-Atomen umgeben. Die mittlere Bindungslänge Fe3-O beträgt 2.081(1) Å. Die Koordinationspolyeder der Fe2, Fe3 und Fe4 Positionen bilden, jeweils über eine gemeinsame Kante verknüpft, unendliche, stark abgelenkte Ketten, die parallel zur kristallographischen [1 0 1] Richtung verlaufen. Die Abfolge in einer Kette ist Fe3-Fe2-Fe2-Fe3-Fe4-Fe4-Fe3-... Dadurch ergibt sich in einer Kette eine Sequenz: Fe^{2+} - Fe^{3+} - Fe^{3+} - Fe^{2+} - Fe^{3+} - Fe^{3+} - Fe^{2+} -... Insgesamt vier derartige, über den Fe1O_6 -Oktaeder miteinander über Ecken verknüpfte Ketten durchlaufen eine Elementarzelle. Die Phosphat-Tetraeder liegen als voneinander isolierte Einheiten in der Struktur vor.

Das ^{57}Fe Mößbauer-Spektrum der Substanz zeigt bei 298 K die Existenz von 4 verschiedenen Subspektren, die den 4 vorhandenen Fe-Plätzen zugeordnet werden können. Die aus dem Spektrum erhaltenen relativen Flächenanteile weisen - ebenso wie die Einkristalldaten - darauf hin, dass die Fe1-Position (Fe^{2+}) vollständig besetzt ist, während die drei übrigen Plätze ein geringes Fe-Defizit aufweisen (bis zu 0.02 Atome pro Formeleinheit). Die Zuordnung der beiden Fe^{2+} -Dubletten zu den kristallographischen Plätzen gestaltet sich als sehr einfach, da diese ein 2:1 Verhältnis aufweisen, das sich auch im Mößbauer-Spektrum wiederfinden lässt. Auffällig beim oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} auf der Fe3-Position ist die relativ hohe Isomerieverschiebung von 1.293(4) mm/s, jene auf dem 5-fach koordinierten Fe1-Platz beträgt 1.153(8) mm/s. Die Zuordnung der beiden Fe^{3+} -Dubletten erfolgt nach dem Grad der Verzerrung der Oktaeder, da diese im Fall des $3d^5$ Kations Fe^{3+} direkt mit der Größe der Quadrupolaufspaltung korreliert.

[1] KRAL, E. (1992): Dissertation, Universität Salzburg.

DER $C2/c \Rightarrow P\bar{1}$ PHASENÜBERGANG IN DER KLINOPYROXEN-VERBINDUNG
 $NaTi^{3+}Si_2O_6$

G. J. Redhammer^{1, 2}, G. Roth² & H. Ohashi³

¹Institut für Mineralogie
Universität Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Österreich

²Institut für Kristallographie
RWTH Aachen, Jägerstrasse 17/19, D-52056 Aachen, Deutschland

³HASHI Institute for Silicate Science
Nishinakanobu 1-9-25, Shinagawa, Tokyo, 142-0054 Japan

Klinopyroxene gehören zu den wichtigen gesteinsbildenden Mineralen und ihre detaillierte Erforschung hat hohe Relevanz sowohl in den Geowissenschaften als auch in der Festkörperforschung. In jüngster Zeit erfreuen sich vor allem die so genannten 1:3 Klinopyroxene großer Beliebtheit, da viele Vertreter sowohl bei tiefen Temperaturen [1, 2] als auch bei hohen Drücken [3] Phasenübergänge von der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ nach $P2_1/c$ zeigen, die teilweise mit großen Sprüngen im Volumen der Elementarzelle verbunden sind.

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen des Tieftemperatur-Verhaltens der Alkali-Klinopyroxene wurde die Verbindung $NaTi^{3+}Si_2O_6$, eine der wenigen bislang bekannten Ti^{3+} Verbindungen, bei 6 GPa Druck und einer Temperatur von 1873 K in einer Belt-Typ Hochdruck-Anlage synthetisch hergestellt. Einer der tiefblauen prismatischen Kristalle wurde mit Einkristallmethoden bei tiefen Temperaturen (300 K bis 100 K) an einem STOE IPDS II Bildplattensystem untersucht.

Die Raumtemperatur-Struktur von $NaTiSi_2O_6$ ist isotyp mit anderen $NaMeSi_2O_6$ Pyroxenen und zeigt die typische Raumgruppe $C2/c$. Bei 197 K allerdings tritt ein bislang für die Klinopyroxene noch nicht beschriebener $C2/c \Rightarrow P-1$ Phasenübergang auf. Das Volumen der Einheitszelle in der triklinen Form ist genau die Hälfte jenes der monoklinen Form. Der Phasenübergang ist verbunden mit einer Verzwilligung der Kristalle.

Die wesentlichen strukturellen Änderungen, die mit diesem Übergang einhergehen, betreffen den M1-Oktaeder-Platz. Hier treten in der $P-1$ Phase zwei unterschiedliche kürzeste $Ti^{3+}-Ti^{3+}$ Abstände innerhalb der M1-Oktaederkette auf, die ein sicheres Indiz für die Bildung von Ti-Ti Dimeren sind (Abbildung 1a). Dies ist in Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften der Substanz mit einem möglichen Spin-Gap Übergang bei ≈ 200 K von besonderer Bedeutung. Die mittleren $Ti^{3+}-O$ Bindungslängen nehmen mit sinkender Temperatur sukzessive ab, wobei am Phasenübergang ein leichter Sprung im Datenverlauf zu beobachten ist. Die Abnahme der Symmetrie von $C2/c$ zu $P-1$ am Phasenübergang zeigt sich in teils drastischen Änderungen in den individuellen $Ti^{3+}-O$ Abständen. Diese Änderungen betreffen vor allem die beiden $Ti^{3+}-O$ Abstände, die zu den beiden Spitzen des Oktaeders weisen (i.e. zu den Apex-Sauerstoffen, Abbildung 1b).

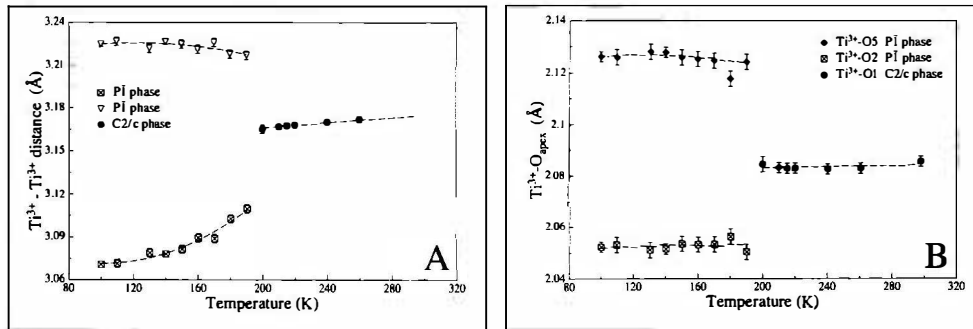


Abbildung 1

Strukturelle Änderungen innerhalb des $Ti^{3+}O_6$ Oktaeders in $NaTiSi_2O_6$ als Funktion der Temperatur. (a) Auftreten zweier kürzester $Ti^{3+}-Ti^{3+}$ Abstände in der M1-Oktaederkette, (b) Änderungen in den $Ti-O_{apex}$ Bindungslängen im Zuge des C2/c \Rightarrow P-1 Phasenüberganges.

Aber auch innerhalb der Äquatorialebene zeigen sich sprunghafte Änderungen für die Abstände von Ti^{3+} zu jenen Sauerstoff-Atomen, die Oktaederkette und Tetraederkette lateral verbinden. Die $Ti^{3+}O_6$ -Oktaeder sind in Kettenrichtung gestreckt, wobei die Elongation in der triklinen Tief-temperaturform etwas größer ist als in der monoklinen Hochform. Dennoch sind die Oktaeder in der P-1-Phase im Bezug auf die Bindungslängen-Verzerrung und die quadratische Bindungswinkel-Varianz weniger stark verzerrt als in der C2/c Phase.

Der mittlere Na-O Bindungsabstand nimmt nahezu linear mit sinkender Temperatur ab, die Änderungen in den individuellen Na-O Bindungslängen sind gekennzeichnet durch deutliche Sprünge am Phasenübergang und resultieren aus den Änderungen der Geometrie der $Ti^{3+}O_6$ -Oktaeder. Die SiO_4 -Tetraeder erscheinen als eine sehr rigide Einheit, die weder in den Bindungslängen noch in den Bindungswinkeln deutliche Variationen erkennen lassen. Allerdings treten in der P-1 Phase zwei unterschiedliche Tetraederpositionen auf, wobei der Si1-Tetraeder etwas größer und mehr verzerrt ist als der Si2-Tetraeder. Im Gegensatz zum C2/c \Rightarrow P2₁/c Phasenübergang, der vor allem in den LiMeSi₂O₆ Pyroxenen [1, 2] auftritt, zeigen sich bei dem in NaTiSi₂O₆ beobachteten Phasenübergang keine deutlichen Änderungen im Brückenwinkel der SiO_4 -Tetraederkette. Insgesamt wird der Phasenübergang in der Titelverbindung aller Wahrscheinlichkeit nach durch die spezifische Natur des Ti^{3+} und die Tendenz zur Bildung von Ti-Ti Paaren bei tieferen Temperaturen hervorgerufen. Die strukturellen Änderungen auf den M2 und Si-Nachbarplätzen werden vornehmlich durch die Änderungen in der Geometrie des $Ti^{3+}O_6$ -Oktaeders kontrolliert.

References

- [1] REDHAMMER, G. J., ROTH, G., PAULUS, W., ANDRE, G., LOTTERMOSER, W., AMTHAUER, G., TREUTMANN, W. & KOPPELHUBER-BITSCHNAU (2001): The crystal and magnetic structure of Li-Aegirine $LiFe^{3+}Si_2O_6$: a temperature dependent study. - *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, 337-346.
- [2] REDHAMMER, G. J. & ROTH, G. (2003): The temperature dependent C2/c \rightarrow P2₁/c phase transition in $LiMe^{3+}Si_2O_6$ clinopyroxenes with $Me^{3+} = Ga, Cr, V, Fe, Sc$ and In . - *Zeitschrift für Kristallographie* (under review).
- [3] ARLT, T. & ANGEL, R. J. (2000): Displacive phase transitions in C-centred clinopyroxenes: Spodumene, $LiScSi_2O_6$ and $ZnSiO_3$. - *Phys. Chem. Minerals*, 27, 719-731.

ORIGIN OF ORTHOGNEISSES OF THE CZECH PART OF THE MOLDANUBIAN ZONE

M. René

Institute of Rock Structure and Mechanics
Academy of Sciences, V Holešovičkách 41, CZ-182 09 Praha 8, Czech Republic

The Moldanubian Zone of the Bohemian Massif contains various types of orthogneisses with distinct and contrasting modal compositions and geochemical characteristics. Although orthogneisses play a key role in unravelling the pre-Variscan evolution of the Moldanubian Zone, only scarce modern data on these rocks are presently available. The occurrence of orthogneisses is typical especially for the Drosendorf group of the Moldanubian Zone. Orthogneisses from the Moldanubian Zone have been attributed to different genetic groups: a) Synmetamorphic intrusives of Precambrian and or Cambro-Ordovician age, b) metamorphosed effusive and volcanoclastic rocks, c) products of Variscan migmatization and anatexis. Based on the few available geochronological data, at least three broad age groups of orthogneisses can be distinguished in the Moldanubian Zone: a) orthogneisses with Precambrian protolith ages (e.g., Dobra gneiss 1.38 Ga [1], Světlík gneiss 2.1 Ga [2]), b) orthogneisses with Cambro-Ordovician protolith ages (e.g., Gföhl gneiss 482 Ma [3], Stráž gneiss 537 Ma [4]), c) products of Variscan migmatization and anatexis (e.g., Wolfshof gneiss 338 Ma [5]). However, protolith ages of most orthogneiss bodies are presently unknown. Extensive evidence suggests that the Moldanubian Zone represents a mosaic of tectonic units with a distinct tectonometamorphic history, which were finally assembled in the course of the Palaeozoic collision of Laurasia and Gondwana.

Four types of orthogneisses and orthogneisses-like rocks can be distinguished in the Czech part of the Moldanubian Zone. The probably oldest group is formed by biotite orthogneisses and orbicular metagranitoids in the Světlík area [2, 6]. This rock sequence is a part of the Drosendorf group of the Moldanubian Zone, and metagranitoids have a significant I-signature. The early Proterozoic intrusion of the protolith may be associated with convergence and collisions of island-arc-continent and continent-continent types during the Eburnean orogeny of West Gondwana [6].

The Cambro-Ordovician magmatic activity in the Czech part of the Moldanubian Zone is connected with intrusion of significantly leucocratic tourmaline-bearing alkali feldspar granites and monzogranites [7]. This activity was also accompanied by the origin of muscovite and sillimanite-muscovite metagranites with variable amounts of sillimanite, garnet, tourmaline or cordierite. These orthogneisses are composed of quartz, K-feldspar, plagioclase (An_{8-22}), muscovite, biotite and the above mentioned minerals. Accessory minerals include very plentiful apatite, zircon and ilmenite. Their leucocratic character is emphasized by low to accessory amount of biotite and significantly lower contents of FeO and MgO.

Orthogneisses have peraluminous character with values of aluminium saturation index of 1.1–2.1 and characteristic low content of CaO (0.3–0.8 wt.% CaO), Ba (52–139 ppm) and Sr (33–44 ppm). The content of P₂O₅ is relatively high (0.3–0.5 wt.% P₂O₅). Low amounts of Th (1.1–3.5 ppm) and HFSE are controlled by lower content of accessory minerals. Sillimanite, tourmaline and garnet-bearing orthogneisses show significantly low amounts of REE and exceptionally low LREE/HREE ratios ($La_N/Yb_N = 0.6–1.7$). Some of these orthogneisses are characterized by a significant negative europium anomaly ($Eu/Eu^* = 0.05–0.12$).

Compared to the Austrian part of the Moldanubian Zone, biotite and muscovite orthogneisses with I-type signature in the Czech part are relatively rare. Biotite orthogneisses are composed of K-feldspar, quartz, plagioclase (An_{14-28}) and biotite. Some biotite orthogneisses are characterized by the occurrence of garnet. Accessory minerals are zircon, apatite, magnetite, rare accessory mineral is also cordierite. Biotite orthogneisses are metaluminous to slightly peraluminous with values of aluminium saturation index of 0.9–1.3. These orthogneisses are characterized by a higher content of CaO (1.2–2.5 wt.% CaO), Ba (215–983 ppm) and Sr (113–1146 ppm). Some biotite orthogneisses typically show a higher content of Th (7.1–14.7 ppm) and Ce (25–63 ppm), together with a higher ratio of LREE/HREE ($La_N/Yb_N = 2–18.5$). The behaviour of Eu in biotite orthogneisses is highly variable, with a significant positive europium anomaly in some cases ($Eu/Eu^* = 1.95$). The presence of a positive europium anomaly evidences the origin of quartz-feldspar cumulates during partial melting of metasediments, which probably represent source rocks of some of the biotite orthogneisses in the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif.

A special position is occupied by muscovite-biotite and biotite orthogneisses of the Gföhl group of the Moldanubian Zone. These orthogneisses are closely connected with the Variscan LP-HT metamorphism and the origin of migmatites in the Moldanubian Zone [8]. The bodies and irregular dykes and sills of orthogneisses occur in two different positions in the Gföhl group. The first group of orthogneisses is formed by a zone of stromatitic migmatites several hundreds of metres thick; these are accompanied by concordant bodies of granites several metres thick. Very plentiful variations of orthogneisses and migmatites are characteristic for the occurrence of these rocks in the Podolsko complex in southern Bohemia. The second group is formed by smaller bodies, dykes and sills of anatectic granites that have a truly intrusive character. They exhibit discordant, sharp boundaries against the surrounding paragneisses. These bodies of anatectic granites are not accompanied by layers of stromatitic migmatites. Anatectic granites consist K-feldspar, plagioclase (An_{8-15}), quartz, biotite and sometimes garnet. Anatectic granites are depleted in HFSE, only garnet-bearing granites are enriched in Y and HREE. The LREE/HREE ratio of these granites is relatively variable ($La_N/Yb_N = 6.1–23.9$). Some samples of anatectic granites are enriched in uranium (8–46 ppm). The origin of cumulates of feldspars is connected with a positive europium anomaly ($Eu/Eu^* = 0.49–1.61$).

This study was supported by the Czech-Austrian scientific program KONTAKT/AKTION (Project No. 4-2002) and by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (Project No. ME-555).

References

- [1] GEBAUER, D. & FRIEDL, G. (1994): A 1.38 Ga protolith age from the Dobra orthogneiss (Moldanubian Zone of southern Bohemian Massif, NE Austria): evidence from ion-microprobe (SHRIMP) dating of zircon. - *Journal of Czech Geological Society*, 39, 34-35.
- [2] WENDT, J. I. ET AL. (1993): Evidence from zircon dating for existence of approximately 2.1 Ga old crystalline basement in southern Bohemia, Czech Republic. - *Geologische Rundschau*, 82, 42-50.
- [3] FRIEDL, G. ET AL. (1998): New SHRIMP-zircon ages for orthogneisses from the south-eastern part of the Bohemian Massif (Lower Austria). - *Acta Universitatis Carolinae, Geologica*, 42, 251-252.
- [4] KOŠLER, J. ET AL. (1996): Early Cambrian granitoid magmatism in the Moldanubian Zone: U-Pb zircon isotopic evidence from the Stráž orthogneiss. - *Zprávy o geologických výzkumech v roce 1995*, 109-110. (in Czech).
- [5] FRIEDL, G. ET AL. (1994): 340 Ma U/Pb-Monazitalter aus dem niederösterreichischen Moldanubikum und ihre geologische Bedeutung. - *Terra Nostra*, 3, 43-46.
- [6] PATOČKA, F. ET AL. (2003): Granitoid gneisses with relict orbicular metagranitoids from the Varied group of the southern Bohemian Massif Moldanubicum: protolith derived from melting of Archaean crust? - *Journal of Czech Geological Society*, (in print).
- [7] VRÁNA, S. & KRÖNER, A. (1995): Pb-Pb zircon age for tourmaline alkali-feldspar orthogneiss from Hluboká nad Vltavou in southern Bohemia. - *Journal of Czech Geological Society*, 40, 127-131.
- [8] DUDEK, A. ET AL. (1994): Gföhl orthogneiss in the Moldanubicum of Bohemia and Moravia. - *Krystalinikum*, 10, 67-78.

TREATMENT OF ACID MINE WATER

D. Sager¹, F. Hosner², W. Riepe² & P. Ney¹

¹Institut für Mineralogie

Universität Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

²Institut für Chemie und Biochemie

Universität Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

Bodenmais is a health resort in the Bavarian wood. In the nearby Silberberg there was over a long period mining on pyrite and pyrrothine for the production of ferric oxide and ferric sulfate and secondary sphalerite, galenite and chalcopyrite for winning of silver, copper and lead.

The problem is that sulfide minerals react under the influence of oxygen to sulfate (oxidation). Maybe some kind of bacteria is able to speed up this process.

In aqueous solutions the pH-value is lowered to a value of 2–3 because of the resulting diluted sulfuric acid. In the same time different metals (e.g. aluminium, cadmium, chrome, copper, iron, lead, manganese, mercury, nickel, zinc) are mobilized.

The resulting solutions have temporary different concentrations of these metals and some of these concentrations are too high relating to effective limiting values and so they are not allowed to be mixed with surface water.

Important parameters for the characterization of water are the pH-value and the conductivity. The pH-value differs between 2.64 and 2.9 and the conductivity between 796 and 1224 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$. The reason therefore depends on the current season, e.g. dilution by melted snow and ice.

Because of this conditions the mine water must be treated. An option is the percolation of the mine water through chalky limestone. This limestone is porous and so shows a very reactive surface which is important to neutralize the mine water to a pH-value of 6–7, so the metals are precipitated as hydroxides.

Because of the high concentrations of iron and aluminium we need an adsorbing material e.g. glass wool which should precipitate those metal-hydroxides too.

The first step to treat the mine water, the neutralization, was no problem. Over a period of six hours the pH-value was constantly 6–7. But the second step, the precipitation of the metals is a problem. With the current test conditions the effective threshold values are not fallen short of but they are drastically reduced.

The following figures show the neutralization (fig. 1) and the measured values (with ICP-OES, fig. 2) of different samples. Probe 1 is taken after half an hour, Probe 5 is taken after two and a half hours and Probe 12 after six hours. In the original mine water the amount of aluminium differs between 15–27 ppm, the amount of copper between 0.29–0.44 ppm, the amount of iron between 21.3–41.6 ppm, the amount of manganese between 1.07–1.77 ppm and the amount of zinc between 4.90–8.49 ppm.

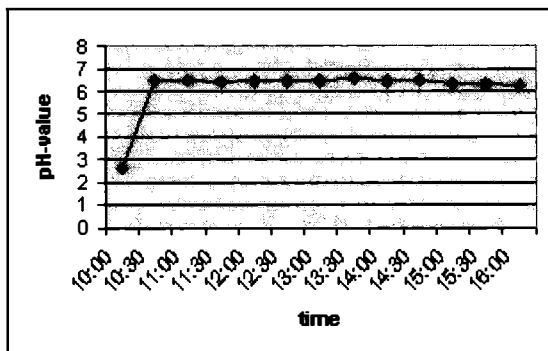


Figure 1
neutralization (pH-value on the y-axis).

The water analysis is carried out by ICP-OES (optical emission spectrometry with inductively coupled plasma), AAS (atom absorption spectrometry) and photometry (UV/VIS spectrometry) for cations and with IC (ion chromatography) for anions. The analysis for the chalky limestone

is carried out by XRF (X-ray fluorescence), XRD (X-ray diffraction) and SEM (scanning electron microscope).

element	Probe 1	Probe 5	Probe 12	threshold value
Al	5,89	3,21	3,63	< 3
Cu	0,078	0,063	0,097	< 0.05
Fe	9,62	4,39	3,35	<2
Mn	1,1	1,25	1,43	
Zn	3,53	4,63	5,68	< 1,5

Figure 2
values of different samples in [ppm]
(time on the x-axis).

**THERMOBAROMETRIC INVESTIGATIONS OF THE PRE-VARISCAN
KLOPAIER MIGMATITE (WESTERN ÖTZTAL CRYSTALLINE, EASTERN ALPS)**

F. Schennach & P. Tropper

Institute of Mineralogy and Petrography
University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

The Austroalpine Ötztal Crystalline (ÖC) in the Eastern Alps provides an excellent opportunity to study a metamorphic core complex which underwent several episodes of metamorphic overprints. Although extensive research has been performed on the two predominant orogenic episodes in the Eastern Alps namely the Variscan and Alpine orogenic events, very little attention has been paid to the pre-Variscan (Caledonian) metamorphic history so far [1]. The pre-Variscan events are manifested in localized migmatite occurrences in the central (Winnebach migmatite) and western ÖC (Verpeil migmatite, Klopaier migmatite). Geochronological investigations by [2] indicate several pre-Variscan metamorphic overprints ranging from 585 to 430 Ma whereas the tonalite gives an age of 490 Ma. The migmatite from the Klopaier area, western ÖC, is also a nebulitic migmatite containing discrete narrow (0.5–1 cm width) bands of leucosome as well as nebulitic areas with schollen of biotite-plagioclase gneiss and calcsilicates. The observed mineral assemblage is garnet ($\text{Alm}_{66}\text{Prp}_{11}\text{Grs}_5\text{Sps}_{18}$) + biotite + plagioclase ($\text{An}_{21}\text{Ab}_{78}$) + K-feldspar ($\text{Or}_{89}\text{Ab}_{10}\text{An}_1$) + quartz + muscovite \pm sillimanite. Textures indicate that the assemblage garnet + biotite + plagioclase + muscovite + quartz is the dominant mineral assemblage. In only one sample, fine grained aluminiumsilicate aggregates were found (presumably sillimanite, but further investigations with microraman spectroscopy are on the way) and garnet appears to have grown during the partial melting event due to the end-member reaction: biotite + aluminiumsilicate + plagioclase + quartz = garnet + K-feldspar + melt. In none of the samples has been any textural and chemical evidence for a polyphase metamorphic evolution (e.g. discontinuous garnet zoning, pseudomorphs etc.) found so far.

Thermobarometry involving the assemblage garnet + biotite + plagioclase + muscovite + quartz and garnet + biotite + plagioclase + sillimanite + quartz was performed using the inverse equilibrium approach of the program WEBINVEQ [3]. Our results yield temperatures of 586–615°C and pressures of 4.5–4.7 kbar. Application of the Fe/(Fe + Mg) isopleths of garnet composition from [4] yields pressures of ca. 3–5 kbar at temperatures of 600–700°C for the aluminiumsilicate-bearing sample. The tonalite contains the mineral assemblage: hornblende + biotite + plagioclase + titanite + K-feldspar + quartz. The hornblendes from the Klopaier tonalite show chemical zoning with Al-rich cores (ca. 12 wt.% Al_2O_3) and Al-poor rims (6–7 wt.% Al_2O_3) and application of the Al-in hornblende barometer by [5] yields pressures of 3–7 kbars for the emplacement of the tonalite. Since the geochronological investigations of KLÖTZLI-CHOWANETZ (2001) indicate that the migmatization took place around 531 Ma and therefore pre-dates the intrusion of the Klopaier tonalite it is still unclear whether the obtained P-T estimates reflect the later Caledonian- or possibly a Variscan metamorphic overprint (?).

References

- [1] HOINKES, G. ET AL. (1997): SMPM, 77, 299-314.
- [2] KLÖTZLI-CHOWANETZ, E. (2001): Unpubl. PhD Thesis, University Vienna, 155 p.
- [3] GORDON, T. (1992): Geochim. Cosmochim. Acta 56, 1793-1800.
- [5] SCHMIDT, M. W. (1992): Contrib. Mineral. Petrol. 110, 304-310.
- [4] SPEAR, F. S. ET AL. (1999): Contrib. Mineral. Petrol 134, 17-32.

**DIE GEOLOGISCHE KARTE DES BUNDESLANDES SALZBURG 1:200.000 (GÖH200/S).
KONZEPT UND STAND SEPTEMBER 2003**

G. W. Schnabel¹ & R. Braunstingl²

¹Geologische Bundesanstalt

Rasumofskygasse 23, A-1031 Wien, Austria

²Abteilung 6, Landesbaudirektion - Geologischer Dienst

Amt der Salzburger Landesregierung, Michael Pacer-Strasse 36, A-5020 Salzburg, Austria

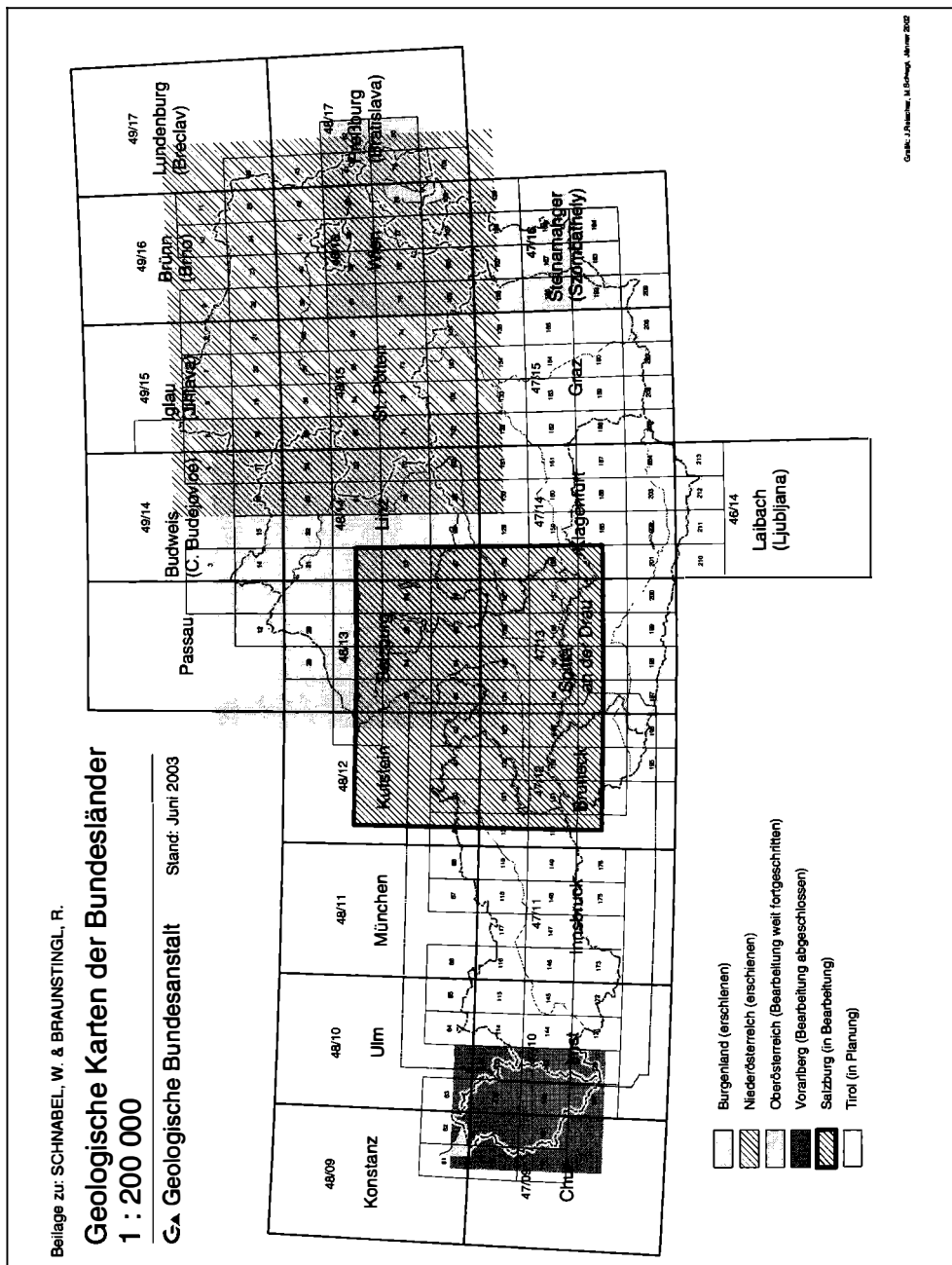
Vorgestellt wird der gegenwärtige Bearbeitungsstand der **Geologischen Karte des Bundeslandes Salzburg im Maßstab 1:200.000**, welche sich nach ihrem voraussichtlichen Erscheinen im Jahr 2004 nahtlos in das Kartenwerk 1:200.000 der Geologischen Karten der Österreichischen Bundesländer einfügen wird. Nach den Karten "Burgenland" (erschienen 2000), Niederösterreich (in 2 Teilen mit dem Bundesland Wien, erschienen 2002) und Oberösterreich (in abschließender Bearbeitung) wird es die vierte Karte dieser Bundesländerreihe sein. Bereits abgeschlossen ist des weiteren die Bearbeitung der Karte "Vorarlberg", wobei es bei dieser vor der Herausgabe noch einer Maßstabsabklärung bedarf.

Die geologische Karte des Bundeslandes Salzburg 1:200.000 ist wie alle anderen Karten der Bundesländerreihe ein Ausschnitt aus der "Geologische Karte der Republik Österreich 1.200.000". Diese ist als **blattschnittsfreie digitale Karte** konzipiert mit allen Voraussetzungen für die Einbindung in ein geologisches Informationssystem, für welches sie die regionale geologische Grundlage im Übersichtsmaßstab darstellt. Als digitale Karte mit individuell zu wählenden Maßstab deckt sie den Maßstabsbereich von Übersichtskarten 1:100.000 bis etwa 1:300.000 ab. Zum Unterschied von herkömmlichen Karten hat die digitale Karte einen "dynamischen" Charakter und wird an der Geologischen Bundesanstalt entsprechend dem Forschungs- und Kartierungsstand laufend ergänzt und damit immer aktuell gehalten werden. Aus ihnen können dem jeweiligen Bedarf der Kunden und Benutzer entsprechend individuelle Ausschnitte und geologische Inhalte ausgewählt und dargestellt werden.

Solche Ausschnitte sind die **Bundesländerkarten**, die als Auflagedrucke gleichsam Momentaufnahmen des gegenwärtigen Wissensstandes und für eine breite Öffentlichkeit bestimmt sind. Demgemäss werden die Erläuterungen in verschiedener Form auch nicht ausschließlich akademisch, sondern allgemein verständlich abgefasst. Sie werden dem Bedarf einzelner Bundesländer entsprechend bearbeitet, die durch namhafte finanzielle und fachliche Beiträge die Bearbeitung des gesamten Kartenwerkes möglich machen.

Bisher sind etwa 70 % der vorgesehenen Fläche des Gesamtkartenwerkes digital bearbeitet, das weit über die Staatsgrenze reicht. Die Verteilung der Bundesländerkarten und deren Lage im Kartenraster der ÖK50 kann aus der Beilage ersehen werden.

Anders als bei den bisherigen Bundesländerkarten hat bei der Geologischen Karte des Bundeslandes Salzburg der Geologische Dienst des Landes auch bei der Manuskripterstellung fachlich mitgewirkt und durch die Einarbeitung der Unterlagen an der Salzburger Landesregierung mit einem Schwerpunkt auf der angewandten Geologie der Entwicklung des gesamten Kartenwerkes bedeutende Impulse verliehen.



**LEAD-ZINC DEPOSITS HOSTED BY SEDIMENTARY ROCKS IN THE ALPS
IN THE VIEW OF LEAD ISOTOPES**

E. Schroll

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

The origin of metals is an essential contribution to understand ore deposits. Lead isotopes are an important tool for it. In the magmatic environment, e.g. volcanogenic massive sulphide (VMS) deposits, the isotopic identity of rock lead and ore lead is evident. Therefore, uranium and thorogenic model ages are approximately concordant, and they are evaluated as realistic data. Otherwise, differences between both model ages are common in ore leads from low-temperature sediment-hosted deposits. The uranium model range from older than the mineralization (Bleiberg)-type ore lead to younger (Joplin)-type ore lead. The uranium model ages are older than the thorogenic model ages, e.g. Bleiberg deposit (uranogenic 332 ± 20 my, thorogenic $120 \pm$ my, stratigraphic age 210 to 220 my). Thus, these model ages are an indication for the source of lead. Preferably, the uranium lead isotopes ^{235}Pb and ^{238}Pb are only presented and interpreted. Fig. 1 illustrates lead isotope distribution in the Alpine sediment-hosted Pb-Zn deposits using the model age t_2 and the uraniumogenic environmental parameter μ_2 ($=^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$). Model age t_2 and μ_2 -value are parameters of the two stage lead evolution model [2].

Crustal lead has an μ_2 -average at 9.85. This value corresponds to a lead, that is multi-recycled and well-mixed by magmatic and sedimentary processes. Crustal ore lead isotope compositions are present in galena from occurrences in the Northern limestone Alps and in Permian sandstone and carbonates. A peculiarity is a rare galena crystal found in geodes from the Cardita shale at Bleiberg deposit. Its lead isotope composition is identical with the rock lead from Bleiberg deposit [2]. Model ages of ore leads, corresponding approximately with stratigraphic ages, are obtained only from uneconomic occurrences in the Anisian and Carnian stage of the eastern Northern Limestone Alps.

The main trend of the Triassic ore leads contains all important Pb-Zn deposits of the Alps. This main trend includes the Pb-Zn districts hosted by carbonate rocks in the Northern Tyrolian Limestone Alps, in the Drauzug (including Northern Karavancs) and Southern Alps. The field of the main trend is characterized by a positive correlation of t_2 and μ_2 . The μ_2 -values increase from crustal lead to upper crust lead in the following order: Northern Tyrolian Limestone Alps < Drauzug < Southern Alps. Ore leads from deposits hosted by Anisian stage display mostly lower μ_2 -values than ore leads from the Carnian stage. Exceptions are deposits which had economic importance, i.e. Topla in the Northern Karavancs and Auronzo in the Southern Alps. The largest deposits in the Alps, i.e. Bleiberg (3.5×10^6 tons Pb+Zn) and Mežica (2.0×10^6 tons Pb+Zn) are positioned north of the Periadriatic lineament.

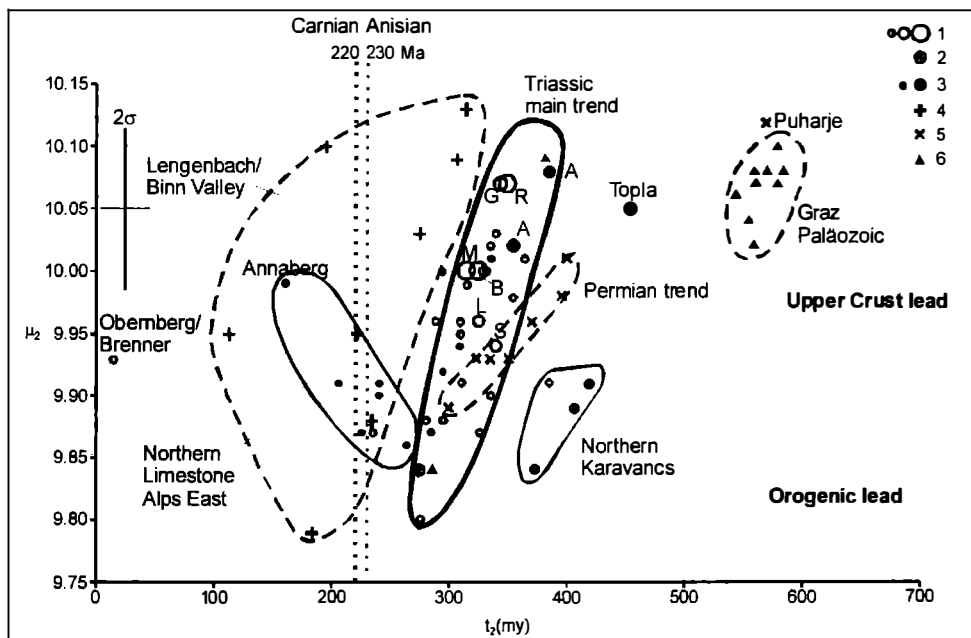


Table 1

Model age t_2 and μ_2 of Alpine deposits. Source of the lead isotope data [3, 4]. Abbreviations: A Auronzo, B Bleiberg, L Lafatsch, M Mezica, G Gorno, R Raibl, S Salafossa); 1 - small, medium and large deposits hosted by Carnian carbonates, 2 - small and medium deposits hosted by Anisian carbonates, 3 - geode (=rock) lead from Bleiberg, 4 - deposits hosted by Permian rocks, 5 - deposits hosted by Devonian rocks

The μ_2 -values of their ore leads are around 10, and their model ages are indistinguishable.

The third deposit Raibl (1.5×10^6 tons Pb+Zn tons) situated south of the Periadriatic lineament shows an ore lead with a μ_2 -value of 10.8. Medium deposits, i.e. Lafatsch (Northern Tyrol) and Salafossa (Southern Alps), are characterized by lower μ_2 -values close to 9.9.

The deposits of the Triassic main trend reveal commonly relations between μ_2 -values and trace element geochemistry. High μ_2 -values are overwhelmingly combined with a decrease of Ag and Cu contents and an increase of Ge, Tl and As. In spite of high μ_2 -values, the lead-zinc ores from the Gorno district in the Bergamasco Alps (Italy) deviate significantly from the other districts in regard to geochemical parameters..

Leads from some Occurrences in the Northern Karavancs display higher model ages indicating a change in the source rock. A special trend is suggested for ore leads from deposits hosted by Permian carbonates. B-type ore leads are also typical for the sedimentary massive sulphide (SMS) deposits in the Graz Paleozoic hosted by Devonian sediments.

Obenberg (Brenner Triassic) and Lengenbach /Binn Valley (Switzerland) are carbonate-hosted Pb-Zn mineralizations in areas of amphibolite facies. The ore leads of these occurrences are characterized by radiogenic ore leads. The lead isotope data from the Lengenbach mineralization scatter widely. This deposit was originally a syngedimentary mineralization hosted by Anisian rocks [4].

Thus, the ore leads of the Alpine Triassic indicate relations to stratigraphy, basement and its clastica and - last not least - to regionally and temporally different paleohydrothermal systems. Homogeneity of lead isotope composition is an important constraint regarding for paleohydrogeological modelling. For instances, the Drauzug district hosted by Carnian stage presumes a basin that enables leaching of metals up to 10×10^6 tons by fluid rock reactions. The high homogeneity of the lead isotopes of these deposits excludes a paleohydrogeological model that assumes convective fluid events penetrating deeply into the basement.

Literatur

- [1] STACEY, J. S. & KRAMERS, J. K. (1975): Approximation of terrestrial lead isotopes by two stage model. - *Earth and Planetary Sciences*, 26, 207-221.
- [2] KÖPPEL, V. & SCHROLL, E. (1988): Pb-isotope evidence for the origin of lead in strata-bound Pb-Zn deposits in Triassic carbonates of the Eastern and Southern Alps. - *Mineralium Deposita*, 23, 96-103.
- [3] WEBER, L. (ed.): *Handbuch der Lagerstätten der Erze und Industriemineralien und Energierohstoffe Österreichs*. - *Archiv für Lagerstättenforschung*, 18, 395-538.
- [4] KNILL, M. D. (1996): The Pb-Zn-As-Tl-Ba deposit at Lengenbach, Binn Valley, Switzerland. - *Beiträge zur Geologie der Schweiz. Geotechnische Serie*, 90, 1-74.

**DATING (Pb-Pb-TIMS) AND TRACE ELEMENT SIGNATURES (LA-ICPMS)
OF SINGLE ZIRCONS FROM METABASITES IN THE
AUSTRALPINE BASEMENT TO THE SOUTH OF THE TAUERN WINDOW**

B. Schulz¹, K. Bombach², H. Brätz¹ & R. Klemd¹

¹Institut für Mineralogie

Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

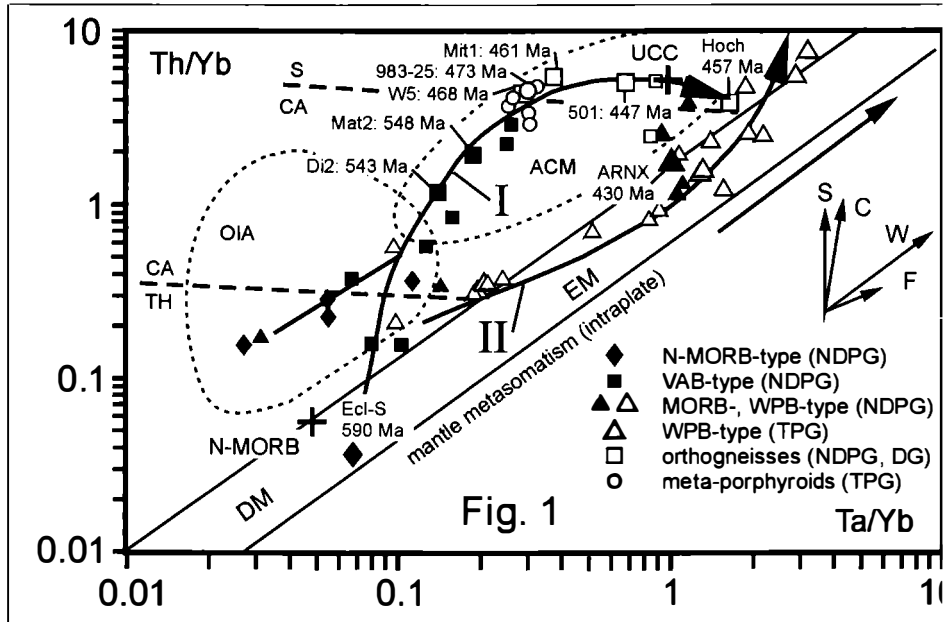
²Institut für Mineralogie, Isotopenlabor

TU Bergakademie Freiberg, Brennhausgasse 14, D-09596 Freiberg/Sachsen, Germany

The Variscan and partly Alpine metamorphic Austroalpine basement to the south of the central Tauern Window is subdivided into four lithological units: (1) the Northern-Deferegggen-Petzeck Group (NDPG) with the metabasic Rotenkogel, Torkogel, Michelbach and Prijakt Subgroups; (2) the Durreck (Cima Dura) Muscoviteschist Group; (3) the Deferegggen Group (DG), all of pre-Upper-Ordovician age, and (4) the Palaeozoic Thurmtaler Phyllite Group (TPG). In units 1-3, N-MORB-type eclogitic amphibolites, VAB-type hornblende-plagioclase-gneisses, MORB- and WPB-type amphibolites occur with CAG- and CCG-type orthogneisses. Tholeiitic and alkaline WPB-type metabasites are associated with acid meta-porphyrroids in the Thurmtaler Phyllite Group.

Whole-rock Ta/Yb-Th/Yb and oxygen, Sr, Nd isotope data define two principal magmatic evolution lines (Fig. 1). An older evolution (I) involved magmatic suites with elevated whole-rock Th/Yb typical of subduction-related magmatism. Protolith ages of defined members in these suites were dated by TIMS with the Pb-Pb single zircon evaporation method [1]. N-MORB-type eclogitic amphibolites of the Prijakt Subgroup in the Schobergruppe with magmatic LIL and LREE enrichment and $(Th/Ta)_N$ of 1.38–2.5 which can be interpreted as a sign of backarc magmatism display a protolith age of 590 ± 4 Ma. Hornblende-plagioclase-gneisses of the Rotenkogel and Prijakt Subgroups have basic to intermediate compositions. They display Ti/Zr, Ti/V and Cr/Y ratios typical of calc-alkaline volcanic arc magmatites. Their protolith ages range between 550 ± 5.9 and 533 ± 3.8 Ma. Orthogneisses with compositions ranging from metaluminous dioritic to peraluminous granitic are closely associated with the arc magmatic suite, but occur as well widespread in the Deferegggen Group. Protoliths of orthogneisses with compositions matching the continental arc granites discriminant field appear as slightly older (471 to 461 Ma) as those of orthogneisses ranging in the continental collision field (457 to 448 Ma). Geochemical signatures and REE patterns of these orthogneisses and the meta-porphyrroids in the Thurmtaler Phyllite Group are very similar. The meta-porphyrroid protolith ages are 473 ± 6.7 and 469 ± 6.2 Ma. However, when corresponding single zircon ages are compared, the porphyroid volcanism appears slightly older as the granitoid plutonism. Both acid rock groups bear many inherited zircons with ages up to 1930 Ma. A younger evolution (II) in both pre- and post-Ordovician units is characterized by an intraplate mantle metasomatism or mantle-enrichment trend (Fig. 1).

The corresponding amphibolites in the Northern-Deferegggen-Petzeck and in the Thurn Phyllite Groups have Zr-Ti-Y contents ranging from MORB tholeiites to within-plate all basalts. A highly differentiated sample from the alkalibasalt-like suite in the Torkogel Subgroup yielded a 430 ± 1.6 Ma Pb-Pb zircon age.



Occurrence of zircon in magmatites poses the question whether this mineral crystallized in magma which can be defined by its actual host rock, or has been assimilated during magma formation, fractionation and ascent. Trace and rare earth elements in zircon populations from these rocks have been extracted in-situ by a 266 nm Merchantek LUV laser and analysed with a quadrupole AGILENT 7500i ICP-MS. The zircon U, Th, Ti, Ce vs Y allow to distinguish compositional fields and trends. Zircons of N-MORB-type metabasite give a mantle-trend endmember at low Y, Ce, U, but high Ti, whereas zircons with elevated Y, Ce and U from highly differentiated WPB-type amphibolite define an opposite crustal trend. When Yb/Gd and Yb (normal to the primitive mantle) are chosen as proxies for an interplay between magma composition and zircon crystal chemistry, the mantle-trend zircons show low degree of HREE enrichment and very variable HREE fractionation, whereas the crustal-trend zircons have considerable HREE enrichment at low and constant fractionation. The well-defined and limited compositional fields of N-MORB-, VAB- and WPB-type metabasite zircon populations are matched by their homogeneous Neoproterozoic, Cambrian and Early Silurian crystallization ages. Zircons with elevated common Pb and apparently disturbed Pb systematics display deviations from ideal REE patterns. It is concluded that each Austroalpine metabasite zircon population crystallized from a specific magma which is represented by the geochemical characteristics of the actual host rock. The compositional fields of acid metamagmatite zircon populations show large variations but exclude the extreme mantle-trend compositions. This is explained by a considerable share of inherited and/or assimilated zircons.

These principal magmatic evolution lines are related to a progressively mature Austroalpine active margin which lasted from Neoproterozoic through Cambrian to Early Silurian times along the north-Gondwanan periphery. The subduction-driven magmatism culminated in the formation of an Early-Cambrian magmatic arc. Ordovician acid volcanism and plutonism appear as a mature stage of this evolution. Early-Silurian alkalibasaltic magmatism then signalizes a subsequent and partly simultaneously starting passive margin evolution, which was probably related to the opening of the Palaeo-Tethys. Subduction could still have been the cause of mantle-source enrichment recorded in the corresponding alkaline WPB-type magmatites.

References

- [1] SCHULZ, B. & BOMBACH, K. (2003): Single zircon Pb-Pb geochronology of the Early-Palaeozoic magmatic evolution in the Austroalpine basement to the south of the Tauern Window. - *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt*, 143/2, 303-321.

**FT-IR-SPEKTROSKOPISCHE QUANTIFIZIERUNGEN AM GIPS/ANHYDRIT-ROHSTEIN
DES BERGBAUS PUCHBERG AM SCHNEEBERG**

K. Schwendtner¹, E. Libowitzky¹, M. A. Götzinger¹ & S. Koss²

¹Institut für Mineralogie und Kristallographie
Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austria

²RIGIPS Austria GmbH
Wr. Neustädter Strasse 63, A-2734 Puchberg am Schneeberg, Austria

Qualitätssicherung zählt zu den wichtigsten Aufgaben eines modernen Industriebetriebes um auf dem Markt wettbewerbsfähig zu bleiben. Durch eine genaue Kenntnis des Rohmaterials gelingt es, die Qualität eines Produktes dauerhaft auf hohem Niveau zu halten. Zu diesem Zweck wurde eine FT-IR-spektroskopische Methode entwickelt, die schnell und benutzerfreundlich die Quantifizierung von Gips, Anhydrit, Magnesit und Cölestin im Rohstein ermöglicht.

Die Vorteile der FT-IR Spektroskopie im Vergleich zu herkömmlichen Methoden wie XRD oder Thermogravimetrie (TG) liegen auf der Hand: Ein Spektrum kann binnen Minuten ohne komplizierte Probenvorbereitung ausgewertet werden, was einen direkten, raschen Eingriff in die Prozesssteuerung ermöglicht.

Der Einfluss von Korngröße und Verdünnung in KBr wurde sowohl in diffuser Reflexion (DRIFT) als auch in Transmission verglichen. Korngrößeneffekte führen in Transmission zu enormen Intensitätsschwankungen im Spektrum, während DRIFT relativ unsensibel darauf reagiert. Transmissionsmessungen erfordern eine sehr große Probenverdünnung in KBr (2 mg Probe auf 500 mg KBr), was bereits beim Einwiegen zu großen Fehlern führen kann.

DRIFT Messungen ergeben auch unverdünnte Spektren, die qualitativ ausgewertet werden können. Zur quantitativen Analyse erwies sich eine Mischung von 27 mg Probe in 270 mg KBr als optimal, bei Verdünnungen von 1:5 zeigen stark absorbierende Banden noch beträchtlichen Einfluss von gerichteter Reflexion. Mischungsverhältnisse von 1:20 verbessern die Qualität der Spektren nur geringfügig, was nicht im Verhältnis zur wesentlich geringeren Probeneinwaage steht.

DRIFT Spektren liefern wesentlich mehr Daten, die zur Auswertung herangezogen werden können, besonders stark absorbierende Banden werden schwächer, während sehr schwache Banden, wie Oberton- oder Kombinationsschwingungen noch detektiert werden können.

Zur Erstellung der Standardreihe wurden natürliche hochreine Proben (> 98 % rein) verwendet und in definierten Verhältnissen gemischt und dann gemahlen.

Die Standardmaterialien wurden so gewählt, dass auch die physikalischen Eigenschaften dem in Puchberg abgebauten Material möglichst ähnlich sind. Versuche mit reinem Gelmagnesit führten aufgrund der Zähigkeit und Härte zu nicht reproduzierbaren und mit dem abgebauten Material nicht vergleichbaren Korngrößen.

Aus hochreinem Gips (durch brennen bei 600°C für 48h) hergestellter Anhydrit erwies sich als anfälliger auf Luftfeuchtigkeit als natürliches Material.

Großer Wert muss auf den Mahlvorgang gelegt werden: Innerhalb der Standardreihe darf sich die Korngrößenverteilung nicht wesentlich ändern. Dieses Problem könnte zwar im Prozess durch Normierung auf einen internen Standard umgangen werden, aber TG Messungen zeigen, dass sich sowohl Gips als auch Anhydrit durch den Mahlvorgang verändern.

Gips, welcher in einer Schlagkugelmühle für 5 min gemahlen wurde, zeigte in der TG statt des erwarteten Gewichtsverlusts von 20.92 %, welcher im Einkristall derselben Probe gemessen wurde, einen Gewichtsverlust von nur noch 19.86 % (vorsichtig per Hand gemahlener Gips zeigte einen Verlust von 20.45 %). Das entspricht einem Wasserverlust von beinahe 5 % bereits während des Mahlens.

Natürlicher Anhydrit nimmt hingegen durch den Mahlvorgang - wenn auch nur geringfügig - Wasser auf (bei nach oben geschilderter Methode künstlich produziertem Anhydrit verstärkt sich dieser Effekt). Die FT-IR-Methode reagiert auf Wassergehalte sehr sensibel, der Mahlvorgang muss daher für genaue Ergebnisse immer reproduzierbar sein.

Messungen von 5 gleichen Probenmischungen, die mit einer modernen Planetenkugelmühle aufbereitet wurden, zeigten Abweichungen vom Mittelwert der Bandenfläche von etwa 2–3 %.

Ein Vergleich der Vor- und Nachteile der FT-IR, XRD-Rietveld und TG/DSC Verfahren bestätigt die Anwendbarkeit der FT-IR Methode. Als problematisch erweist sich bei der Rietveld-Methode die starke Textur der gut spaltbaren Minerale, die eine quantitative Auswertung sehr erschwert. Die Vorteile chemometrischer Software, basierend auf multivariaten statistischen Methoden im Vergleich zu herkömmlichen Peakfitting Methoden werden noch untersucht werden.

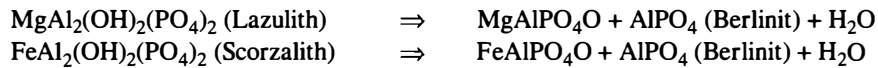
**IN-SITU-UNTERSUCHUNGEN DER DRUCK- UND TEMPERATURABHÄNGIGKEIT
DES MOLVOLUMENS VON LAZULITH, SCORZALITH UND DEREN
ENTWÄSSERUNGSPRODUKTEN $MgAlPO_4O$ UND $FeAlPO_4O$**

R. Selke¹, P. Schmid-Beurmann¹, L. Cemič¹ & C. Lathe²

¹Institut für Geowissenschaften
Universität Kiel, Olsenhausenstrasse 40, D-24098 Kiel, Germany

²DESY/HASYLAB
Notkestrasse 85, D-22603 Hamburg, Germany

Lazulith kommt in der Natur in Sedimenten, alterierten Vulkaniten, Pegmatiten und Meta-morphiten der Grünschiefer- und Amphibolitfazies vor. Die Endglieder Lazulith, $MgAl_2(PO_4)_2(OH)_2$, und Scorzalith, $FeAl_2(PO_4)_2(OH)_2$, bilden eine vollständige Mischkristallreihe [1, 2]. Ihre p-T-Stabilitätsgrenzen werden durch folgende Entwässerungsreaktionen beschrieben:



Um das Stabilitätsfeld von Lazulith und Scorzalith zu berechnen, ist es von großer Bedeutung, Druck- und Temperaturabhängigkeit der Molvolumina der beteiligten Phasen zu kennen.

Zu ihrer Bestimmung eignet sich insbesondere die energiedispersive Röntgenbeugung, mit der Gitterkonstantenmessungen unter währenden p-T-Bedingungen möglich sind. Am Hamburger Synchrotron Labor (HASYLAB, MAX80) wurde daher die Temperatur- bzw Druckabhängigkeit des Molvolumens von folgenden Phasen gemessen: Lazulith, Scorzalith, $MgAlPO_4O$ und $FeAlPO_4O$.

Lazulith und Scorzalith wurden bei 0.3 GPa und 500°C unter den Bedingungen des QFI-Puffers synthetisiert. $MgAlPO_4O$ wurde bei 1300°C im Ofen in einem Pt-Tiegel und $FeAl-PO_4O$ bei 950°C in einer evakuierten SiO_2 -Glasampulle unter den Bedingungen des WI-Puffers hergestellt. Die Charakterisierung der Syntheseprodukte erfolgte durch Röntgendiffraktometrie (Rietveldverfeinerung). Bei eisenhaltigen Proben wurde zusätzlich Mößbauerspektroskopie eingesetzt. Die Druckkalibrierung erfolgte über die Messung des (200)-Reflexes von NaCl, dessen Lage als Funktion des Drucks und der Temperatur genau bekannt ist.

Die Pulverspektren der Proben wurden bei Drücken von 0.1 MPa bis 6.0 GPa und bei Temperaturen von 25 bis 900°C aufgenommen.

Sowohl Scorzalith als auch Lazulith zeigen über den untersuchten p-T-Bereich eine lineare Änderung der Molvolumina mit dem Druck bzw. der Temperatur. Bei Drücken größer als 4.4 GPa und Temperaturen größer als 900°C wurde ein Abbau von Scorzalith beobachtet. Im Gegensatz dazu konnte bei Lazulith kein Zerfall bei Drücken bis zu 6.0 GPa und Temperaturen bis zu 600°C festgestellt werden.

Bei FeAlPO_4O findet oberhalb von 1.0 GPa und 25°C eine Transformation in eine strukturell bislang unbekannte Hochdruckphase (α' - FeAlPO_4O) statt, die nicht mit der Hochdruckmodifikation des MgAlPO_4O [3] isotyp ist.

References

- [1] SCHMID-BEURMANN, P., KNITTER, ST. & CEMIĆ, L. (1999): Crystal chemical properties of synthetic lazulite-scorzalite solid-solution series. - *Phys. Chem. Minerals*, 26, 496-505.
- [2] SELKE, R., SCHMID-BEURMANN, P. & CEMIĆ, L. (2003): Cation and valence distribution in Fe-phosphates of the lazulite type. - *Eur.J.Mineral.*, 15, 127-136.
- [3] SCHMID-BEURMANN, P., BRUNET, F. & LATHE, C. (2003): Thermodynamic properties of Mg-Al-phosphates: Polymorphism and stability of MgAlPO_2O , a key phase in the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ lazulite system. - EMPG IX, Zürich.

**PETROLOGIC STUDIES ON CARBONATE CONE IN THE SOUTH VÉRTES MTS.
(W-HUNGARY)**

Z. Siklósy¹, K. Gál-Sólymos¹, L. Korpás² & Cs. Szabó¹

¹Lithosphere Fluid Research Lab. - Department of Petrology and Geochemistry
Eötvös University, Budapest, Hungary

²Geological Institute of Hungary
Budapest, Hungary

Spectacular reddish brown carbonate cone was found in the southern part of Vértes Mts. (Transdanubian Central Range), close to NW of village Gánt (PEREGI & KORPAS, 2002). Some red calcite dikes were already described from other parts of the Transdanubian Central Range (HAAS ET AL., 1984; DEMÉNY ET AL., 1997). These dikes are mostly situated in Upper Triassic carbonates and never cut Tertiary rocks. There are two localities where their Upper Cretaceous age could be stratigraphically determined. The origin of these red calcite formations is different from the other calcite veins that can be found in almost all Mesozoic and Tertiary carbonates. A detailed stable isotope and fluid inclusion study of DEMÉNY ET AL. (1997) suggested that percolation of magmatic fluids played a significant role during the formation of the red calcite dikes. PEREGI & KORPAS (2002) postulated a travertine spring cone origin for the Gánt occurrence and we have carried out a careful petrographic and geochemical study to determine its relation to the red calcite dikes.

The isometric and elliptical carbonate cone is 40 to 50 m long and 7 to 8 m high. It has a ring structure likened to a willow-tree that differs totally from the surrounding Upper Triassic Hauptdolomite. The middle part of the cone is vertically bedded, whereas at the rim the beddings turn to less steep: 10–50°. The carbonate material itself has a typical travertine fabric and consists of alternating massive, layered and porous calcite.

Samples are composed of mostly calcite crystals that can grow up to 0.5 mm. The calcite crystals mostly banded due to the zonation of Fe-oxide layers. Based on petrographic study, the carbonate cone can be described as a travertine deposit. Electron microprobe and scanning electron microscope techniques and neutron activation analyses were also used to determine the accessories minerals of sitting in the carbonate material. Xenomorphic zircon, xenotime and monazite were found as small grains (up to 10 µm). Based on the textural features, only monazite and xenotime can be considered as autochthon minerals. The carbonate cone is relatively enriched in light rare earth elements (La, Ce, etc.) particularly sample collected close to the hypothetical vent facies. Also, each sample has a positive U anomaly (up to 3.73 ppm). The presented geochemical data are partially characteristic and similar to the Quaternary thermal Buda travertine as indicated by KORPAS ET AL. (2003). In our case a generic relation to the Late Cretaceous lamprophyres occurring in the northern part of the Transdanubian Central Range (SZABO ET AL., 1993) can be considered.

References

- DEMÉNY, A., GATTER, I. & KÁZMÉR, M. (1997): *Geologica Carpathica*, 48, 315-323.
- HAAS, J., JOCHÁNÉ EDELÉNYI, E., GIDAI, L., KAISER, M., KRETZOI, M. & ORAVECZ, J. (1984): *Geologica Hungarica Series Geologica*, 20, 353 p.
- KORPÁS, L., KOVÁCS-PÁLFFY, P., LANTOS, M., FÖLDVÁRI, M., KORDOS, L., KROLOPP, E., STÜBEN, D. & BERNER, ZS. (2003): *Quaternary Research*, (submitted).
- PEREGI, ZS. & KORPÁS, L. (2002): *Földtani Közlöny*, 132(3-4), 477-480.
- SZABÓ, CS., KUBOVICS, I. & MOLNÁR, ZS. (1993): *Mineralogy and Petrology*, 47, 127-148.

OLISTOLITHS AND OLISTOSTROMES IN FLYSCH CARPATHIANS

A. Słaczka

Institute of Geological Sciences
Jagiellonian University, Oleandry 2a, 30-063 Kraków, Poland

The olistostromes developed during all stages of the Flysch Carpathians development. They consist of muddy matrix with different amount of boulder and blocks up to several metres in diameter (olistolithes). Sporadically blocks up to hundreds metres occur. The thickness of individual beds can vary from few metres up to tens of metres or even more. Resedimentation processes involved slumping, debris flow and sporadically rockfall.

The olistolithes, during the development of the Carpathian basin, similar to other orogenic basins, were derived both from extrabasinal, interbasinal and from basinal sources, and at the time of the final, compressional stage of the Northern Carpathians development, from the frontal part of the advancing nappes [1]. Extra- and interbasinal sources supplied igneous, metamorphic [2] and sedimentary olistolithes of different age, generally well rounded. The basinal sources provided penecontemporaneous and/or also older sediments. A special type of olistostromes was connected with volcanic activity (Bachowice, [3]). The extrabasinal sources were the southern part of the North European Platform, situated along the northern margin of the Carpathian flysch basin and areas flanking this basin from south. Internal ridges situated between the Carpathians basins [4], e.g. the Silesian Cordillera and its SE prolongation, the Andychów Ridge and the Marmaros Massif, were represented mainly by remnants of a carbonate platform or folded cordilleras. The basinal olistolithes were derived from the slope of the basins and/or from uplifted part of those basins. In many cases an olistostrome can contain both, extrabasinal and basinal material.

The first appearance of olistostromes within the Carpathian flysch basin was already connected with the initial rifting stage when basinal and extrabasinal sediments slid and slumped from uplifted and tilted blocks into newly created basins. During later stages heterogeneous material from extra- and interbasinal sources predominated. The olistolithes bound to the final compressional stage were connected with the successive emplacement of the Flysch Carpathians nappes towards the north. The displacing nappes covered the internal ridges and olistolithes mainly represented the frontal part of the advancing nappes, slid down to still existing basins, sometimes of piggyback basin type, in the inner part of more external units. In the lower part of the Early Miocene the advancing Magura Nappe covered a part of the Dukla Nappe, its western prolongation and the Silesian Cordillera and reached the southern part of the Silesian basin. From its frontal part huge olistolithes [5] slid locally down to the southern, still preserved part of this basin. Penecontemporaneously the northern part of the Silesian and SubSilesian units have been uplifted and started to be overthrust onto the Skole basin and olistolithes were detached from the uplifted margin of the SubSilesian unit and deposited to the inner part of the Skole basin.

Subsequent olistolithes were derived from the northern margin of the advanced Carpathian stack of nappes and deposited in the Miocene Foredeep Basin [1, 6]. Simultaneously with the overthrusting of the Carpathians, the NE directed migration of the Foredeep Basin depocentre took place. This process was accompanied periodically by the development of olistolithes, which was derived from the moving uplifted Carpathian front. For many years the olistostromes, which developed in front of the advancing nappes, were regarded as separate tectonic units and their age was based on the age of olistolithes and only when the muddy matrix and the structures were investigated in detail their real age and character was defined.

References

- [1] SŁĄCZKA, A. & OSZCZYPKO, N. (1987): Olistostromes and overthrusting in the Polish Carpathians. - *Ann. Inst. Geol. Publ. Hungarici*, 70: 287-292.
- [2] WIESER T. (ed.) (1985): Researches in the Western part of the Polish Carpathians. Guide to Excursion 1. - *Carpath.-Balkan Geol. Assoc. XIII Congr. Kraków, Poland 1985. Geological Institute*. 1-102.
- [3] WIESER, T. (1954): The igneous rocks of Bachowice. - *Ann. Soc. Geol. Pologne*, 22: 223-275.
- [4] KSIĄŻKIEWICZ, M. (1960): Pre-orogenic sedimentation in the Carpathian geosyncline. - *Geologische Rundschau* 50: 8-31.
- [5] SZYMAKOWSKA, F. (1976): Olistostromes in the Krosno Beds (Polish Middle Carpathians). - *Ann. Soc. Geol. Poloniae* 46: 39-54.
- [6] SŁĄCZKA, A. & KOLASA, K. (1997): Resedimented salt in the Northern Carpathian Foredeep. - *Slovak Geological Magazine* 3: 135-155.

**EDELMETALLE: KOMPLEXE MINERALOGIE, UNVERZICHTBARE ROHSTOFFE,
UND DOCH WASSERLÖSLICH ?**

E. Stumpfl

Institut für Mineralogie und Petrologie
Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Strasse 18, A-8700 Leoben, Austria

Edelmetalle sind heute weltweit von grösstem wirtschaftlichem und wissenschaftlichem Interesse. Diese kurze Übersicht befasst sich vorwiegend mit den Elementen der Platin-Gruppe (Pt, Ir, Os, Pd, Rh, Ru), die unter der Abkürzung "PGE" zusammengefasst sind, und nur am Rande mit Gold. Angesichts weltweit Gesetzeskraft erlangender Abgas-Kontrollvorschriften sind die PGE als Katalysatoren untrennbar mit dem wichtigsten Indikator wirtschaftlichen Wohlstandes, dem Automobil, verbunden. Auch erfreuen sie sich in den wachsenden Märkten Ost- und Südostasiens zunehmender Beliebtheit als Schmuck-Metalle. In der pharmazeutischen Forschung spielen sie eine wichtige Rolle; ein Grossteil der in der Chemotherapie verwendeten Verbindungen basieren auf PGE.

Geopolitisch relevant ist die Tatsache, dass Südafrika und Russland die wichtigsten Produzenten, die EU, USA und Japan die Haupt-Konsumenten der PGE sind. Der Gesamtwert der Jahresproduktion liegt in der Grössenordnung von sechs Milliarden Euro. So ergibt sich ein spannendes Szenario, das von den Fluktuationen an der London Metals Exchange (LME) ebenso geprägt wird wie von wissenschaftlichem Fortschritt und von politischen Entwicklungen in Russland und im südlichen Afrika.

Die Entstehung von PGE-Lagerstätten und selbst das chemische Verhalten von PGE sind nach wie vor Gegenstand lebhafter wissenschaftlicher Debatte. Einzelne experimentelle Daten zur Löslichkeit von PGE in Fluiden bei hydrothermalen Temperaturen sind erst in den letzten Jahren verfügbar geworden (z.B. [1]). Bis dahin galt weithin das Diktum mineralogischer Lehrbücher: "Platin: löslich nur in heissem Königswasser (aqua regia; HCl/HNO₃)", und der unorthodoxe Versuch, daran zu rütteln (z.B. [2]; [3]), führte zu heftigen Reaktionen. Die komplexe Mineralogie der PGE hat die ersten Hinweise darauf geliefert, dass die oft geforderte Entstehung von Platin-Mineralen (PGM) aus sulfidischen Schmelzen nicht die Regel ist. Die Zahl der bekannten PGM ist inzwischen auf mehr als 150 angewachsen. Darunter sind nicht nur Sulfide, sondern auch eine Vielzahl von Verbindungen mit Sb, Bi, Te, Sn, Cu, Hg, und Pb, die sich häufig aus hydrothermalen Lösungen bilden.

Die Frage, warum in der grössten PGE-Lagerstätte der Welt, dem südafrikanischen Bushveld, die Gesamtgehalte an PGE über hunderte von Kilometern nur geringe Schwankungen zeigen, die Mineralogie der Erze aber radikalen Änderungen unterliegt, ist noch nicht geklärt. Erze der Union-Mine im nordwestlichen Bushveld führen mehr als 80 % Pt-Fe-Legierungen. In Rustenburg, im Südwesten, sind es 40 % Pt-Pd Telluride, 30 % Pt-Pd-Sulfide, und 10 % Laurit (RuS₂). In der Atok-Mine (Lebowa) im östlichen Bushveld liegen die betreffenden Werte bei 75 % Pt-Pd-Sulfide und 15 % Pt-Pd-Telluride ([4]).

Die PGM werden häufig von wasserführenden Silikaten (Amphibole, Glimmer) und von Quarz begleitet, der NaCl-reiche Flüssigkeitseinschlüsse (FI) führen kann. PGE können als Chlorid-Komplexe in wässrigen Lösungen transportiert werden. FI wurden auch in platinführenden Chromititen der Ophiolite des südlichen Ural nachgewiesen. [5] und [6] konnten zeigen, dass podiforme Chromitite ihre Entstehung Flotations-ähnlichen Prozessen in wasserhaltigen Olivin-Chromit-gesättigten Mantel-Schmelzen von Supra-Subduktionszonen verdanken.

Bis vor kurzem haben Mineralogen und Lagerstättenforscher daran gezweifelt, dass Platin-Körner in Seifen, d.h. Konzentrationen von PGM in Fluss-Sanden, ebenso wie Gold-Nuggets, aus Edelmetall-haltigen Oberflächen-Wässern entstehen können. Schon vor fast dreißig Jahren hat der Autor gezeigt, dass PGM in Seifen von Oxydationsrändern umgeben sind (sie "rosten"). Wohin gehen die dabei frei werdenden PGE ? Sie werden zur Bildung neuer PGM verwendet ("neoformations"; [7]). "Säurefest" und "nicht oxydierend" sind die PGE nicht einmal immer im Labor, und sicher nicht in der Natur und in geologischen Zeiträumen. Unverzichtbar sind sie trotzdem.

Literatur

- [1] XIONG, Y. & WOOD, S. (2000): Experimental quantification of hydrothermal solubility of platinum group elements with special reference to porphyry copper mineralization. - *Mineral. Petrol.* 68, 1-28.
- [2] STUMPFL, E. F. (1974): The genesis of platinum deposits: further thoughts. - *Minerals Sc. Engineering*, 6, 120-141.
- [3] BALLHAUS, C. G. & STUMPFL, E. F. (1986): Sulfide and Platinum mineralization in the Merensky Reef: Evidence from hydrous silicates and fluid inclusions. - *Contrib.Mineral.Petrol.* 94, 193-204.
- [4] CAWTHORN, R. G., LEE, C. A., SCHOUWSTRA, R. P. & MELLOWSHIP, P. (2002). Relationship between PGE and PGM in the Bushveld Complex. - *Canad.Mineral.* 40, 311-328.
- [5] MELCHER, F., GRUM, W., SIMON, G., THALHAMMER, T. V., & STUMPFL, E. F. (1997). Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite. - *J. Petrology*, 38, 1419-1458.
- [6] MATVEEV, S. & BALLHAUS, C. (2000). Role of water in the origin of podiform chromitite deposits. - *Earth Planet.Sc.Letters*, 203, 235-243.
- [7] OBERTHÜR, T., WEISER, T. W., & GAST, L. (2003). Geochemistry and mineralogy of platinum-group elements at Hartley Platinum Mine, Zimbabwe, Part 2. - *Mineral.Dep.* 38 (Stumpfl Issue), 344-355.

**OPHIOLITE-TYPE AND ZONED CLINOPYROXENITE-DUNITE COMPLEXES:
GENETIC CONSTRAINTS FROM PGE MINERALOGY AND OS-ISOTOPES**

O. A. R. Thalhammer & K. N. Malitch

Institute of Mineralogy and Petrology
Department of Geological Sciences, University of Leoben, A-8700 Leoben, Austria

The use of special separation and concentration techniques enabled us to separate and investigate numerous primary Os-rich platinum group minerals (PGM, e.g. predominantly phases of the laurite-erlichmanite series and Os-Ir-Ru alloys) from massive chromitites of ophiolite and clinopyroxenite-dunite complexes. The samples have been taken from the Kraubath and Hochgrößen massifs (Austria), exemplifying ophiolite-type complexes, and from the Guli, Kondyor and Inagli clinopyroxenite-dunite massifs (Siberian Craton, Russia).

In this contribution we particularly present an extensive data set of Os-isotope compositions of Os-rich PGM. The fact that Os-rich PGM contain Os as a main trace element and almost lack Re, permits the determination of accurate initial Os isotope ratios, assuming that the Os-isotope composition of the PGM has not changed after their formation. Therefore, the Os-isotope composition reflects that of the source and primary Os-rich PGM, frequently the earliest precipitates in ultramafic rocks, are considered the best tracers of i) mantle melting events, and ii) different mantle environments. The Os-isotopic composition of PGM has been measured by i) negative thermal ionization mass-spectrometry (NTI-MS), and ii) laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass-spectrometry (LA-MC-ICP-MS).

The range of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios in PGM derived from the Guli, Kondyor and Inagli clinopyroxenite-dunite complexes (Siberian Craton, Russia) show a narrow range of 'unradiogenic' $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ values, indicative of a sub-chondritic mantle source of platinum group elements (PGE, i.e. 0.12432–0.12520, $n = 30$; MALITCH ET AL. 2002). In contrast, Ru-Os sulfides from podiform chromitites of the mantle section of the Kraubath and Hochgrößen massifs (Eastern Alps, Austria) revealed a wide range of chondritic to sub-chondritic $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ values (i.e. 0.1158 ± 0.0015 to 0.1244 ± 0.0005 , $n = 18$; MALITCH ET AL. 2003). These $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of PGM from the residual oceanic mantle of ophiolites demonstrate a prolonged melting history of parent ultramafic protoliths, which did obviously not result in a significant concentration of PGE. In contrast, we propose a highly productive single stage melting event in clinopyroxenite-dunite complexes resulting in a significant metallogenic potential.

References

- MALITCH, K. N., AUZE, T., BADANINA, IYU, GONCHAROV, M. M., JUNK, S. A. & PERNICKA, E. (2002): Mineral. Petrol. 76, 121-148.
MALITCH, K. N., JUNK, S. A., THALHAMMER, O. A. R., MELCHER, F., KNAUF, V. V., PERNICKA, E. & STUMPFL, E. F. (2003): Canad. Mineral. 41, 331-352.

**MINERAL REACTIONS WITHIN THE BIOTITE-PLAGIOCLASE GNEISS SCHOLLEN
OF THE POLYMETAMORPHIC WINNEBACH MIGMATITE
FROM THE ÖTZTAL CRYSTALLINE, EASTERN ALPS:
ADDITIONAL CLUES TO UNRAVELING THE COMPLEX METAMORPHIC HISTORY ?**

W. Thöny & P. Tropper

Institute of Mineralogy and Petrography
University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

The Austroalpine Ötztal Crystalline (ÖC) in the Eastern Alps provides an excellent opportunity to study a metamorphic core complex which underwent several episodes of metamorphic overprints. Although extensive research has been performed on the two predominant orogenic episodes in the Eastern Alps namely the Variscan and Alpine orogenic events, very little attention has been paid to the pre-Variscan (Caledonian) metamorphic history so far [1]. The pre-Variscan events are manifested in localized migmatite occurrences in the central (Winnebach migmatite) and western ÖC (Verpeil migmatite, Nauderer migmatite).

The Winnebach migmatite is built up by granodioritic neosome containing remnants of biotite-plagioclase gneiss and schollen of biotite-plagioclase gneiss and calc-silicate lenses thus indicating a higher degree of melting [2]. Petrological investigations of [3] indicate partial melting at pressures of ca. 8 kbar and at least 750°C during the Caledonian orogeny. The Variscan metamorphic overprint lead to the formation of Ca-rich garnet overgrowths and locally staurolite.

The Eo-Alpine event is characterized by the possible formation of chloritoid. The biotite-plagioclase gneiss lenses contain the assemblage biotite + muscovite + garnet (1) + plagioclase + quartz and seem to preserve important informations about the metamorphic history following the Caledonian migmatitic event. Thin section traverses through the gneiss schollen reveal the progression of a reaction front, leading to complete replacement of the protolith assemblage over a distance of few centimeters by the secondary assemblage garnet (2) + clinozoisite + diopside + K-feldspar. Garnet (1) has a chemical composition of $Alm_{72}Pyr_5Grs_5Sps_{18}$ and garnet (2) has a composition of $Alm_{60}Pyr_2Grs_{22}Sps_{16}$.

These petrographic changes can be ascribed to the progression of two end-member reactions such as: $plagioclase + biotite + garnet (1) + H_2O \leftrightarrow clinozoisite/zoisite + K-feldspar + diopside$ and $plagioclase + muscovite + garnet (1) + H_2O \leftrightarrow clinozoisite/zoisite + K-feldspar$. Both reactions require the influx of an H_2O -rich fluid phase which results in the stabilization of Fe-poor clinozoisite/zoisite.

In addition, mineral chemical investigations reveal features such as complex chemical zoning in garnet porphyroblasts and titanites (core: 2.31 wt.% Al_2O_3 ; rim 3.24 wt.% Al_2O_3) and zoisite/clinozoisites (core: 8.33 wt.% Fe_2O_3 ; rim: 1.89 wt.% Fe_2O_3). Discontinuous chemical zoning, indicating a strong increase in the Ca-component was also observed in garnets from leucosome samples. These data indicate a possible later metamorphic overprint accompanied by an influx of a fluid phase, but it is still unclear whether these reactions can be attributed to the Variscan or the Eo-Alpine metamorphic overprint.

References

- [1] HOINKES, G. ET AL. (1997): SMPM, 77, 299-314.
- [2] HOINKES, G. ET AL. (1972): TMPM, 18, 292-311.
- [3] KLÖTZLI-CHOWANETZ, E. (2001): Unpubl. PhD Thesis, University Vienna, 155 p.

**RECENT STATE OF KNOWLEDGE OF THE DEEP STRUCTURE OF THE EASTERN ALPS:
A REVIEW**

C. Tomek¹, E. Brückl² & V. Höck¹

¹Institute of Geology and Paleontology
University of Salzburg, Hellbrunnstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

²Institut für Geodäsie und Geophysik
Technische Universität Wien, Gusshausstrasse 27-29, A-1040 Wien, Austria

The eastern Alps are traditionally thought to be a elongated belt of mountains between the Rhine valley in the W and the Vienna Forest in the E situated North of the Insubric line. All this area in Austria, Switzerland, Germany and Italy is covered by high quality potential field maps.

The gravity map shows the East Alpine gravity minimum. This gravity low is divided into three parts. The W part between the Rhine and the Brenner fault is the most pronounced gravity low in the Alps at all. The second part of minimum accompanies the Tauern window and is of different character than the W anomaly. An important, circa 40 mGal part of the minimum is characterized by a relatively low wavenumber, its source must be present in the upper 10 km of the crust. The third part E of the Tauern window is lower in amplitude. The amplitude decreases eastwards and is becoming very small in the Semmering area. This decreasing amplitude is accompanied by the narrowing of the Alpine foredeep. From the point of view of the diminishing minimum and narrow foredeep, the Alps E of the Bohemian Massif promontory around St. Pölten posses already the Carpathian deep characteristics.

The aeromagnetic map of the Eastern Alps is characterized by a very pronounced Berchtesgaden anomaly that continues to the East, beneath the Carpathians we are able to trace it until the Cracow area in Poland. The anomaly undoubtedly mirrors the basement rocks of the Bohemian Massif s.l. Refraction seismic experiments in the seventies of the last century revealed basic characteristics of the plunging Moho boundary beneath the Eastern Alps. Depths more than 50 km were discovered beneath the central parts of the Alps between the Rhine valley and the Tauern window. Farther to the east the Moho is shallower and reaches the depth of some 28 km beneath the Pannonian basin at the eastern boundary of the Alps.

Reflection seismics has been done along the Transalp line five and four years ago. The main results were presented several times and lastly in Trieste during the final Transalp Conference in February 2003. Excellent results were achieved and will be presented also during this conference. Receiver function studies and refraction experiment helped to the success of the Transalp project. New refraction studies were done during the projects of CELEBRATION 2000 and ALP 2002. Also these results will be presented during the MinPet 2003 conference.

All data confirm the model where the Eastern Alps were built during the final Late Oligocene and Early Miocene continental subduction that stopped during the Ottnangian (18 Ma ago) and following continental collision, which continues until recent. The Alpine crust is deepest in the W and subsequently is becoming thinner towards the E. The easternmost portion of the Eastern Alps possesses already Carpathian characteristics, not only expressed by geophysical data but also by the type of Miocene volcanism in Styria.

MINERALOGICAL ASPECTS OF FLUE GAS DESULFURIZATION

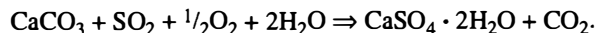
J. Troby¹, R. Abart² & K. Bärnthaler³

¹Institute of Mineralogy and Petrology
Karl-Franzens-Universität Graz, Universitätsplatz 2/II, A-8010 Graz, Austria

²Mineralogical-Petrographical Institute
Basel University, Bernoullistrasse 32, CH-4056 Basel, Suisse

³E Energietechnik
Wagner-Biro Strasse 105, A-8021 Graz, Austria

In the late seventies and early eighties of the twentieth century SO₂ emissions reached a maximum with about 90000 tons of SO₂ in Austria in the year 1980 [1]. The prime emittants being oil and coal fired power plants. Since then the SO₂ emissions have been successively reduced at constant or increasing productivity of the power plants. The annual SO₂ emissions in Austria have now levelled out at about 5000 tons [1]. The reduction of SO₂ emissions by more than 90 % was achieved by the installation of desulfurization systems which is now mandatory in caloric power plants. The most efficient means of removing sulphur dioxide is the so called "wet" process in which an aqueous slurry of finely grained limestone is contacted with the flue gas. The slurry is dispersed into the exhaust gas stream of a power plant as fine droplets through a series of nozzles. SO₂ is adsorbed onto the droplets of the spray and via a number of elemental reactions this leads to the conversion of calcite to gypsum. The bulk reaction may be written as [2]:



Provided that conversion is complete, that is the fraction of residual carbonate in the solid reaction product is less than 5 % per volume, the gypsum produced may be used as construction material and has an economic value. Process engineers therefore try to tune the desulfurization plants so that they can meet the two basic requirements: (1) a desulfurization grade of > 95 % and (2) residual carbonate content in the produced gypsum of < 5 %.

In many desulfurization plants the quality goals can be reached, but some plants are problematic with respect to the purity of the produced gypsum even after thorough process optimisation. Unsatisfactory product quality despite of optimised plant and process design may be due to low quality of the limestone that is used for preparation of the limestone slurry. Manufacturers of desulfurization plants usually have rather crude quality criteria. Regarding the limestone slurry 90 % of the limestone powder must have a particle size of less than 44 µm. It must contain more than 90 % CaCO₃ and less than 3 % MgCO₃. So far no further specifications of quality standards for the limestone raw material were considered. This motivated mineralogical and petrographical studies on limestones used, on intermediate solid-liquid and liquid-liquid reaction products and on the product gypsum in order to identify potential additional quality criteria that would allow to better select appropriate raw materials.

Experiments were done on a producing power plant in Vojany (eastern Slovakia). The most important process parameters, pH and density (i.e. solid particle content) of the intermediate product in the spray reactor, were varied systematically. In addition the natural variation of the sulphur content of the coal and the exhaust gas was monitored and two sorts of limestones were used for the slurry. It was found that the standard process parameters of pH = 5.6 at a density of 1090 g/l slurry resulted in the lowest possible residual carbonate content of the produced gypsum. This indicates that the standard parameters indeed guarantee an optimised process. A change from a limestone with a MgCO₃ content of about 3 wt.% to a limestone with a MgCO₃ content of 6 wt.% caused an increase in the residual carbonate fraction in the product gypsum from about 1.5 to 3 vol.%. This may be due to the fact that the kinetics of dolomite dissolution in acidic environments is slow compared to the kinetics of calcite dissolution. This allows dolomite particles to be carried through the process without significant reaction. An additional effect is that high MgCO₃ contents of the limestone entail high magnesium concentrations in the liquid of the reactor. Magnesium concentrations in the liquid phase of the slurry in the spray reactor may get as high as 3000 ppm. This may lead to partial or complete conversion of calcite to dolomite in the reactor. Above a pH-value of 5.8 of the liquid phase of the slurry the precipitation of dolomite is possible. This secondary dolomite formation may withdraw a significant fraction of the originally available CaCO₃ from the desulfurization process and lead to an elevated residual carbonate content in the form of dolomite in product gypsum.

Another effect may be due to physical interactions among solid particles. A large fraction (up to 80 % per volume) of the residual carbonate in product gypsum is represented by agglomerates, which are comprised of small (< 10 µm) particles of calcite and sheet silicates such as muscovite. In the range of 4 < pH < 8, calcite has a positive surface charge and muscovite has a negative surface charge. The pH conditions in a desulfurization reactor is such that carbonates and sheet silicates have opposite surface charges and thus tend to form aggregates. In such agglomerates calcite appears to be sheltered from the acid attack and it may be carried through the process without reaction.

The mineralogical and chemical composition of the limestone to be used as raw material for limestone slurry in desulfurization systems has a measurable effect on the quality of the product gypsum. On the one hand, the MgCO₃ content of the raw material should be as low as possible to minimize introduction of primary and secondary dolomite particles, which may be carried through the desulfurization process without reaction. On the other hand chemically nominal inert particles such as sheet silicates may lead to elevated residual carbonate contents in the product gypsum by physical particle-particle interactions. We recommend further specification of the quality criteria for limestone raw materials. In particular we propose reduction of the maximum allowed MgCO₃ content and addition of a mineralogical criterion that specifies a maximum tolerable sheet silicate content of the raw material.

References

- [1] NEUBARTH & KALTSCHMIDT (2000): Erneuerbare Energien in Österreich. - Springer Verlag.
- [2] BROGREN & KARLSSON (1997): A Model for Prediction of Limestone Dissolution in Wet Flue Gas Desulfurization Applications. - Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 3889-3897.

THE FORMATION OF COEXISTING MUSCOVITE + PARAGONITE + MARGARITE
DURING EO-ALPINE REPLACEMENT OF STAUROLITE
IN MARTELL MICASCHISTS FROM THE ORTLER CRYSTALLINE

P. Tropper¹ & V. Mair²

¹Institute of Mineralogy and Petrography
University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

²Amt für Geologie und Baustoffprüfung
Eggentalerstrasse 48, I-39053 Kardaun (BZ), Italy

Observations of metamorphic assemblages and experimental studies on white micas indicate the presence of a wide solvus between muscovite and paragonite (see [1]). While coexisting Na-K white micas have been described from low- to medium-grade metamorphic rocks throughout the world and they are widespread in blueschist- and eclogite-facies assemblages ([2] and references therein), the occurrence of coexisting muscovite + paragonite + margarite is very rare and has been described by [3] and [4]. Margarite and paragonite are known to replace Al-rich phases such as staurolite [5]. Staurolite replacement by the assemblage paragonite + chlorite according to the reaction: staurolite + albite + H₂O ⇌ paragonite + chlorite + quartz has been reported from the southern Ötztal Crystalline by [5]. In this study, we report an occurrence of coexisting muscovite + paragonite + margarite pseudomorphing staurolite.

The Ortler crystalline represents a polymetamorphic Austroalpine crystalline basement which occurs south of the Ötztal crystalline between the Vinschgau- and the Ulten Valley. During the Eo-Alpine orogeny, the Ötztal Crystalline was juxtaposed onto the northern part of the Ortler Crystalline and its sedimentary cover [6]. The Laas Series and the Martell Micaschists clearly show a polymetamorphic evolution with an earlier Variscan and a later Eo-Alpine metamorphic overprint. In contrast to the Martell Micaschists, the Laas Series shows a stronger Eo-Alpine re-equilibration, thus erasing almost all of the Variscan metamorphic history. The Eo-Alpine metamorphic conditions were determined in a sample from the Martell Micaschists (RS 34-1) and yield 6.7 ± 0.7 kbar and 480 ± 44°C.

In the course of the investigation of the metamorphic evolution of the Ortler Crystalline, we discovered two samples (RS 34-1, VM 144) from the Martell Micaschist unit, which contain muscovite + paragonite + margarite. The Variscan mineral assemblage in the metapelite samples is comprised of relict garnet (1) + staurolite + plagioclase (1) + quartz. The Eo-Alpine metamorphic overprint led to the formation of the mineral assemblage garnet (2) + plagioclase (2) + biotite + muscovite + chloritoid + paragonite + margarite + chlorite. The prominent feature in both samples is the replacement of staurolite either by the assemblage muscovite + chloritoid + paragonite + margarite + chlorite as in sample RS 34-1 or by chloritoid + paragonite + margarite + chlorite as in sample VM 144. In sample VM 144, paragonite is mainly a ternary solid solution $Ms_{8-13}Pg_{73-76}Mrg_{14-16}$, whereas margarite is a binary solid solution with paragonite ($Mrg_{70-72}Pg_{28-30}$). Muscovite contains no margarite component ($Ms_{74-76}Pg_{24-26}$).

These data are very similar to the compositional data from sample RS 34-1. Textural data indicate a reaction similar to the staurolite breakdown from the southern Ötztal Crystalline as proposed by [5], but in our case the anorthite component of plagioclase and the coexisting biotite also play an important role, thus enabling the reactions $\text{staurolite} + \text{anorthite} + \text{biotite} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{chloritoid} + \text{margarite} + \text{muscovite}$ and $\text{staurolite} + \text{albite} + \text{biotite} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{chloritoid} + \text{paragonite} + \text{muscovite}$ and thus the formation of coexisting muscovite + paragonite + margarite.

Acknowledgements

Financial and logistic support from the projects CARG-PAT and CARG-PAB of the Autonomous Provinces of Trento and Bolzano-Südtirol.

References

- [1] ROUX, J. & HOVIS, G. L. (1996): Thermodynamic mixing models for muscovite-paragonite solutions based on solution calorimetric and phase equilibrium data. - *J. Petrol.* 37:1241-1254.
- [2] GUIDOTTI, C. V., SASSI, F. P., BLENCOE, J. G. & SELVERSTONE, J. (1994): The paragonite-muscovite solvus: I. P-T-X limits derived from the Na-K compositions of natural, quasibinary paragonite-muscovite pairs. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 58:2269-2275.
- [3] HÖCK, V. (1974): Coexisting phengite, paragonite and margarite in the metasediments of the mittlere Hohe Tauern, Austria. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 43, 261-273.
- [4] OKUYAMA-KUSUNOSE, Y. (1985): Margarite-paragonite-muscovite assemblages from the low-grade metapelites of the Tono metamorphic aureole, Kitakami Mountains, Northeast Japan. - *J. Japan. Assoc. Min. Petrol. Econ. Geol.*, 80, 515-525.
- [5] HOINKES, G. (1981): Mineralreaktionen und Metamorphosebedingungen in Metapeliten des westlichen Schneebergerzuges und des angrenzenden Altkristallins. - *TMPM*, 28, 31-54.

**HERKUNFTSANALYSE RÖMISCHER MARMORARTEFAKTE
DER AUSGRABUNG IM SCHRÖTTELHOFER FELD BEI OBERDRAUBURG (KÄRNTEN)**

M. Unterwurzacher¹, H. Stadler², C. Franzen¹ & P. W. Mirwald¹

¹Institut für Mineralogie und Petrographie
Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

²Institut für Ur- und Frühgeschichte, Mittelalter- und Neuzeitarchäologie
Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

Die Fundstelle im Schröttelhofer Feld bei Oberdrauburg, Kärnten ist seit dem 19. Jh. bekannt. Die historische Bedeutung ist vor allem in verkehrsgeographischer Hinsicht wegen ihrer Lage an der Kreuzung zweier wichtiger Verkehrsverbindungen zwischen Italien, Noricum und Pannonien gegeben. Seit 1995 wird die Siedlungsstelle durch ein internationales Projekt archäologisch erforscht. Die ergrabenen Baustrukturen aus Holz und Mauerwerk deuten auf eine römische Villa des 2. - 4. Jh. n. Chr. hin, die sich durch seltene Buntmetallfunde und reichhaltige Marmorverwendung, Gesimsleisten, Delphinköpfe, Schalen, in Ausstattung und steinernem Inventar von den anderen römischen Stationen der Region deutlich abhebt. Die Marmorartefakte waren das Objekt einer interdisziplinären archäologisch-mineralogischen Studie.

Marmore wurden zu Römischer Zeit häufig verwendet; ihre Herkunft, insbesondere in den Römischen Provinzen, ist jedoch vielfach unklar. Eine Kenntnis der Herkunft ist jedoch von großem Interesse für den historischen Kontext. Wichtige, bereits römerzeitlich genutzte, alpine Marmore kommen aus Laas/Südtirol und aus Gummern/Kärnten. Diese zwei alpinen Marmore waren bereits Forschungsobjekt einiger Studien (z.B. CORTECCI, G.; DINELLI, E.; D'AMICO, C.; TURI, B., 2000 [1]; MÜLLER & SCHWAIGHOFER, 1999 [2]).

Die Marmorobjekte aus Oberdrauburg wurden insbesondere mit folgenden Methoden untersucht: Korngrößenanalyse, Kathodolumineszenzmikroskopie und chemische Analysen.

Besonders hilfreich erwies sich die Unterscheidung verschiedener Marmore mittels der C- und O-Isotope sowie dem Mn-Gehalt. Die erhobenen Daten erlauben eine gute Charakterisierung der unterschiedlichen Marmore. Carrara Marmor kann bereits aufgrund der Isotopensignatur eindeutig ausgeschlossen werden. Aus dem regionalen Vergleich zwischen verschiedenen Marmoren aus Süd- und Osttirol sowie Westkärnten ergeben die Daten, dass der Marmor aus den Brüchen von Gummern in Kärnten stammen dürfte.

Aus kulturhistorischer Sicht belegt diese Studie, dass selbst bei sehr bedeutenden römischen Siedlungen vielfach hochwertiges Werkmaterial aus dem regionalen Umfeld bevorzugt wurde.

Literatur

[1] CORTECCI, G., DINELLI, E., D'AMICO, C. & TURI, B. (2000): ¹⁸O-depleted marbles from Val Venosta (Alto Adige, Italy). - *Miner. Petrogr. Acta*, Vol. 18, p. 87-100.

[2] MÜLLER, H. & SCHWAIGHOFER, B. (1999): Die römischen Marmorsteinbrüche in Kärnten. - *Carinthia II/2*, p. 549-572.

BERNSTEIN AUS ÖSTERREICH

N. Vávra

Institut für Paläontologie
Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austria

Beim Thema "Bernstein aus Österreich" wird ein Mineraloge zunächst wohl an die verschiedenen Einzelfunde fossiler Harze unterschiedlichen geologischen Alters denken, die aus den einzelnen Bundesländern vorliegen [1]; er wird aber wohl auch an die Problematik erinnert, ob es sich bei dem einen oder anderen Fund tatsächlich um Bernstein im Sinne von "Succinit" handelt. Über derlei Einzelprobleme soll hier aber nur untergeordnet berichtet werden, es soll vielmehr versucht werden, einige der meist mengenmäßig recht unbedeutenden Funde herauszugreifen, die interessante Informationen mehr allgemeiner Art geliefert haben.

Als erstes stellt sich wohl die Frage, ob es sich bei allen aus Österreich bekannt gewordenen Funden tatsächlich um fossile Harze handelt. Dies trifft für eine ganze Reihe dieser organischen Minerale sicher nicht zu: Jaulingit, Ixolith und Köflachit bestehen – zumindest überwiegend – aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen, bei denen Phyllocladan als Hauptbestandteil festgestellt werden konnte [2, sowie unveröff. Daten]. Phyllocladan liegt unter dem Mineralnamen "Hartit" [3] nicht nur von seiner Typuslokalität vor (Hart bei Gloggnitz, N.Ö.), sondern auch aus dem Köflacher-Voitsberger Kohlerevier. Solche Kohlenwasserstoffe als auch deren Gemische bieten recht interessante Aspekte hinsichtlich der Genese fossiler Harze bzw. der Diagenese von fossilen Terpenen; anaerobe Bedingungen dürften ganz entscheidend dafür verantwortlich sein, daß es zu keiner Polymerisation und damit zu einer "Verharzung" kommt, sondern daß Terpene durch Decarboxylierung, Dealkylierung und Aromatisierung die eben erwähnten Kohlenwasserstoffgemische bilden. Vergleichbares Material ist aus Böhmen unter der Bezeichnung Duxit bekannt [4]. Die Vielfalt der aus Österreich bekannten – mengenmäßig meist relativ unbedeutenden - Einzelfunde fossiler Harze ist recht erstaunlich; sowohl bezüglich ihres geologischen Alters (Trias, Unterkreide, Paläogen, Neogen) als auch bezüglich ihres Chemismus und ihrer pflanzlichen Herkunft (z.B. Rosthornit als Angiospermenharz [2]) bieten sie verschiedene interessante Aspekte. Mengenmäßig der bedeutendste Harzfund Österreichs ist zweifellos das Material aus der Weitenau bei Golling. Hier wurden in den Jahren 1979 – 1982 "einige Zentner" eines fossilen Harzes ergraben, das einige Besonderheiten aufweist – hier sei nur auf das hohe geologische Alter (Unterkreide, 120–130 Mill. Jahre) sowie auf interessante Mineraleinschlüsse (Chalcedon, Achat) in ehemaligen Hohlräumen mancher Harzstücke verwiesen [5]. Versucht man – mangels einer wissenschaftlich befriedigenden Systematik – wenigstens einigermaßen brauchbare Arbeitsbegriffe einzuführen, so könnte man eine Reihe von Funden als "Flyschharze" andere wiederum als "Gosauharze" zusammenfassen; letztere waren bereits REUSS bekannt, der 1851 unter dem Titel "Bernstein in Österreich" – neben Harzfunden aus der Gegend von Lemberg, aus Böhmen und Galizien auch zwei Vorkommen in den Gosauschichten (St. Wolfgang und die Eisenau am Traunsee) erwähnte [6].

Äußerst bescheiden sind die bisher aus Österreich bekannt gewordenen Funde von Inkluden; neben drei Arbeiten, die sich auf das Copalin aus Gablitz beziehen [7], wäre hier einerseits auf die spärlichen Angaben bezüglich des Harzes aus Golling [8] sowie auf den Einzelfund einer Tanzfliege aus einem untermiozänem Harz im Glaukonitsandstein von Herzogbirbaum zu verweisen [9].

Als letztes sei hier noch ein Kapitel zur Verarbeitung des Bernsteins erwähnt, das zwar nichts mit österreichischem Harzmaterial zu tun hat, aber von Wien seinen Ausgang nahm. Am 25. März 1879 erhielten Trebitsch und v. Wehrenbach ein österreichisches Patent für die Herstellung von Preßbernstein ("Ambroid"). Dieses erste, einschlägige Patent schuf die Voraussetzung für die Steigerung der Massenfabrikation von Bernsteinwaren und muß auch im Zusammenhang mit der damals in Wien sehr bedeutenden Fabrikation von Rauchrequisiten in mehr als 100 Kleinbetrieben gesehen und beurteilt werden [10].

Literatur

- [1] VÁVRA, N. (1984): "Reich an armen Fundstellen": Übersicht über die fossilen Harze Österreichs. - Bernstein-Neuigkeiten. Stuttgarter Beiträge zur Naturkunde, Serie C, 18, 9 – 14.
- [2] VÁVRA, N. (1999): Fossil resins from Austria: biomarkers detected in rosthornite (Eocene, Carinthia), köf-lachite (Miocene, Styria) and a resin from the Lower Cretaceous of Salzburg. - 219-230. In: Kosmowska-Ceranowicz, B. & Paner, H. [Hrsgb.]: Investigations into amber. Proceedings of the International Interdisciplinary Symposium: Baltic Amber and Other Fossil Resins, 2-6 September 1997, Gdansk. - 285 S., Archaeol. Mus. Gdansk & Museum of the Earth, Polish Academy of Sciences, Gdansk.
- [3] HAIDINGER, W. (1841): Ueber den Hartit, eine neue Species aus der Ordnung der Erdharze. - Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie, 54, 261-265.
- [3] BOUSKA, V. ET AL. (1998): Hartite from Bílina. - American Mineralogist, 83, 1340-1346.
- [4] VÁVRA, N., BOUSKA, V. & DVORAK, Z. (1997): Duxite and its geochemical biomarkers ("chemofossils") from Bilina open-cast mine in the North Bohemian Basin (Miocene, Czech Republic). - Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Monatshefte, 1997(4), 223-243.
- [5] SCHLEE, D. (1990): Das Bernstein-Kabinett. Begleitheft zur Bernsteinausstellung im Museum am Löwentor, Stuttgart. - Stuttgarter Beiträge zur Naturkunde, Serie C, 28, 100 S.
- [6] REUSS, A. E. (1851): Bernstein in Oesterreich. - Lotos, 1: 199-202, Prag.
- [7] BACHMAYER, F. (1962): Fossile Pilzhyphen im Flyschharz des Steinbruches im Höbersbachtal bei Gablitz in Niederösterreich. - Annalen des Naturhistorischen Museums, 65, 47-49.
- [7] BACHMAYER, F. (1968): Ein bemerkenswerter Fund: Myrica-Früchte im Flyschharz. - Annalen des Naturhistorischen Museums, 72, 639-643.
- [7] BACHMAYER, F. (1973): Ein Myrica (?) -Blatt im Flyschharz. - Annalen des Naturhistorischen Museums, 77, 59-62.
- [8] SCHLEE, D. (1985): Der Österreichische Bernstein von Golling. - Goldschmiede Zeitung 8/85, 70-73.
- [9] BACHMAYER, F. ET AL. (1978): Ein bemerkenswerter Insektenrest im fossilen Harz des Glaukonitsandsteines (Eggenburgien) der Aufschlußbohrung "Herzogbirbaum 1" (Niederösterreich). Annalen des Naturhistorischen Museums 81, 113-120.
- [10] LUDWIG, G. (o. J.): Sonnensteine. Eine Geschichte des Bernsteins. - 192 S., Die Wirtschaft, Berlin.
- [10] CSILLAG, S. (1999): Bernstein in Medizin, Gewerbe und Industrie. - Diplomarbeit, unveröff., Universität Wien.

**INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN BORALUMINATEN
MIT MULLITSTRUKTUR**

D. Voll¹, A. Beran¹ & H. Schneider²

¹Institut für Mineralogie und Kristallographie
Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austria

²Institut für Werkstoff-Forschung
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), D-51147 Köln, Germany

Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ist aufgrund seiner exzellenten thermomechanischen Eigenschaften (u. a. geringe thermische Dehnung, hohe Kriechbeständigkeit) ein sehr wichtiges Material für die Herstellung von oxidischen Hochleistungskeramiken [1]. Mullit-isotype Verbindungen sind in den Systemen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, $\text{M}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ mit $\text{M} = \text{Na, K, Rb}$ und $\text{M}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$ mit $\text{M} = \text{K, Rb}$ bekannt. Boraluminate mit Mullitstruktur wurden erstmals 1992 von MAZZA ET AL. [2] im Stabilitätsfeld $\text{Al}_{6-x}\text{B}_x\text{O}_9$, ($1 \leq x \leq 2$), beschrieben. Diese metastabilen Verbindungen entstehen aus chemisch synthetisierten Boraluminat-Precursoren im Temperaturbereich zwischen 900 und 1000°C und gehen bei höheren Temperaturen in die Phase $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ über.

Die Boraluminat-Mullite wurden synthetisiert durch thermische Zersetzung von Mischungen aus Aluminiumnitrat und Borsäure mit Glycerin als Reduktionsmittel. Die pauschale Zusammensetzung wurde variiert zwischen $\text{Al/B} = 5$ und $\text{Al/B} = 2$.

FTIR Pulverspektren der B-Al-Mullite zeigen Absorptionen im Bereich zwischen 1500 bis 400 cm^{-1} . Das Spektrum der Al-reichsten Verbindung ist charakterisiert durch eine starke und breite Absorptionsbande bei 1300 cm^{-1} und ein Bandensystem im Bereich zwischen 1100 und 450 cm^{-1} . Die Bande bei 1300 cm^{-1} kann den B–O-Streckschwingungen planarer BO_3 -Gruppen zugeordnet werden. Die Bandengruppe im niederenergetischen Bereich wird durch Al–O-Streck- und Al–O–Al-Deformationsschwingungen von tetraedrisch koordiniertem Al bestimmt. Weiter treten Deformationsschwingungen der BO_3 -Gruppen und Streckschwingungen der (AlO_6) -Oktaeder auf. In borreicheren Zusammensetzungen erscheinen im IR-Spektrum zwei zusätzliche Banden bei 1100 und 1000 cm^{-1} , die an Intensität mit dem Borgehalt zunehmen und B–O-Streckschwingungen von vierfach koordiniertem Bor zugeordnet werden. Die FTIR-Spektren der Boraluminate werden für die borreichen Proben zunehmend komplex und feinstrukturiert.

Literatur

- [1] SCHNEIDER, H., OKADA, K. & PASK, J. A. (1994): Mullite and mullite ceramics. - John Wiley & Sons, Chichester, pp. 251.
- [2] MAZZA, D., VALLINO, M. & BUSCA, G. (1992): Mullite-type structures in the systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Me}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Na, K}$) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. - J. Am. Ceram. Soc., 75, 1929-1934.

**TIEFENREFLEXIONSSEISMISCHE ERGEBNISSE
AUS DEM ABSCHNITT RECHNITZER SCHIEFERINSEL BIS ZUR MÜRZFUHR**

F. Weber & H. Grassl

Institut für Geophysik
Montanuniversität Leoben, A-8700 Leoben, Austria

In mehreren Messkampagnen wurden im Zeitraum von 1992 bis 2002 84 km tiefenreflexionsseismische Profile vom Raum Rechnitz beginnend bis ins Mürztal bei Krieglach in der Weise gemessen, dass nur mehr eine Lücke im Messnetz bei Friedberg besteht. Ziel war es, vor allem die Struktur der tieferen Oberkruste, der Unterkruste und die Lage der Mohorovicic-Diskontinuität zu erfassen. Für die höhere Oberkruste war die Aufnahmegeometrie wenig geeignet. Mit den Messungen wurde aus logistischen Gründen im ostalpin - pannonischen Übergangsbereich begonnen, wofür auch die Ergebnisse von früheren Versuchen im Raum Maltern und von Weitwinkel - Reflexionsseismik auf dem Alpenlängsprofil 1975 sprachen. Das zunächst knapp südlich des anstehenden Pennins im Tertiär verlaufende E-W Profil Rechnitz – Oberwart – Oberrohr weist eine mit dem Pannonbecken vergleichbare Reflexionscharakteristik auf: relativ geringe Tiefenlage der Moho, die durch ein Reflexionsband oder durch das Ende der Reflexionen am Zeitprofil charakterisiert ist, gut reflektierende Unterkruste, eine durch einen Geschwindigkeitssprung gekennzeichnete Grenze Ober/Unterkruste (Conrad Diskontinuität); ein reflexionsarmer Bereich im Hangenden, in ca. 9 km Tiefe durch sporadische Reflexionen begrenzt, könnte einem Niedriggeschwindigkeitskanal entsprechen (Vergleich mit Weitwinkelmessungen im S). Für eine auffallend reflexionsleere Zone in ca. 4–9 km Tiefe gibt es mehrere Erklärungen, wobei die Annahme von massigen Gneisen als wahrscheinlich erachtet wird. Im Zeitbereich von 0.5–1.3 s treten flach bis mäßig steil W-fallende Reflexionselemente auf, die für eine Reflektivität des Rechnitzer Pennins sprechen. Hinweise für eine aus geologischen Gründen postulierte Subduktionszone konnten bisher nicht gefunden werden.

Aufschluss über den Internbau des Rechnitz - Bernsteiner Pennins und die Tiefenstruktur gibt ein im Jahre 2001 mit moderner Methodik (reflexionsseismische Telemetrieapparatur, 100 kg Sprengladungen/Schuss, aufgeteilt auf zwei je 40 m tiefe Schussbohrungen) gemessenes N-S Profil. In der Oberkruste sind bei Bernstein zwei 1–1.5 km dicke, in 3 bzw. 6 km liegende südfallende Reflexionspakete charakteristisch. Das untere Reflexionsband könnte der Basis des Südpennins entsprechen, das dann allerdings wesentlich mächtiger als im Raum Rechnitz wäre. Im oberen Zeitbereich sprechen Reflexionen bis 1.3 s mit mäßigem und variablen Einfallen für die grundsätzliche Reflektivität auch der oberen Kruste und ermutigen zu einem eigenen Messprogramm zur Korrelation mit der Oberflächengeologie. Die Grenze Ober-/Unterkruste wird in ca. 18 km Tiefe angenommen, wo die Reflexionshäufigkeit deutlich zunimmt, wengleich unter Einschaltung reflexionsärmerer Zonen.

Ab einer am Profil nahezu konstanten Grenze von 24 km Tiefe liegt der Beginn einer stark reflektierenden Unterkruste, die im Liegenden von der Moho begrenzt wird. Diese bildet teilweise ein kräftiges Reflexionsband bei ca. 10.4 s (Tiefe 33 km) und steigt nach Süden mäßig auf ca. 30.5 km bei Stadtschlaining an.

Für den Übergang von der pannonischen zur ostalpinen Tiefenstruktur am wichtigsten ist ein 39 km langes NW-SE Profil, das vom Lassnitztal bei Rohrbach bis ins Mürztal bei Krieglach verläuft. Die Reflektivität weist lateral und vertikal größere Variationen auf. Im westlichen Drittel des Profils ist der Typ der "stark reflektierenden Unterkruste" ausgebildet, mit dem Top in ca. 25–26 km Tiefe, einer nahezu flachliegenden Basis (Moho) in ca. 32.5 km Tiefe. Im östlichen Profilabschnitt liegt die Moho höher, nämlich in ca. 30.5 km Tiefe und wird durch das zeitliche Aufhören der Reflexionen definiert. Eine Modellierung aus einer gravimetrischen Traverse bestätigt diesen generellen Moho-Verlauf. Im W scheint auf ca. 6 km Längserstreckung in ca. 39 km Tiefe eine Submoho-Reflexion auf. Im östlichen Profildrittel sind drei km-dicke Reflexionsbänder charakteristisch, deren Top bei 5 km, 10.5 km und 16 km Tiefe liegt; diesen gemeinsam ist ein mittelsteiles scheinbares (in Profilrichtung) westliches Einfallen. Das obere und mittlere Reflexionsband könnte auf Grund der starken Reflektivität von penninischen Schiefen verursacht sein, welche Annahme beim untersten Reflexionsband wegen der dann zu großen Mächtigkeit für das Pennin zu Schwierigkeiten führt. Das reflexionsarme Intervall zwischen oberem und mittlerem Band könnte analog wie im Raum Schlaining als Auftreten von massigen Gneisen erklärt werden. Das eine dreieckförmige Reflexionskonfiguration aufweisende untere Reflexionspaket setzt sich nach W weiter fort und könnte teilweise von einer Scherfläche verursacht sein. Dieselbe Erklärung kann im mittleren Krustenabschnitt für ein flach muldenförmiges bedeutendes Reflexionselement herangezogen werden. Für manche linsenförmige Reflexionskonfigurationen fehlt derzeit noch eine sichere Erklärung. Durch die Beteiligung beim Lithosphärenprojekt ALP-02 konnte ein Schusspunkt NW vom Mürztal verwendet werden, sodass eine reflexionsseismische Information aus der Unterkruste bis zu Mitte des Mürztals vorliegt. In diesem seismisch und seismotektonisch kritischen Bereich konnten bisher keine Hinweise auf größere vertikale Versetzungen oder eine Subduktionszone gefunden werden.

**DIE VERWITTERUNG EINER ERZSTRUKTUR ALS URSACHE FÜR DEN EINSTURZ DES
EHEMALS 15. ACHTTAUSENDERS IM HOHEN HIMALAYA NEPALS**

J. T. Weidinger^{1,2}

¹Institut für Geologie und Paläontologie
Universität Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

²Erkudok[©] Institut
Kammerhofgasse 8, A-4810 Gmunden, Austria

Geländedaten belegen die Existenz eines Sulfiderzkörpers im zentralen Langthangtal von Nepal, etwa 20 km SW der Shisha Pangma (8027 m) auf tibetisch/chinesischem Gebiet [1]. Diese Vererzung mit einer Mächtigkeit von ≤ 50 m markiert auf einer Seehöhe von 5500–6950 m über 3 km im Streichen und ca. 2 km im Fallen die Abbruchsnische der 40000 Jahre alten, größten Massenbewegung der Erde (ursprünglich bewegtes Volumen 10–15 km³) im Kristallin [2]. Die Mineralisation konnte aber auch im Aufschluss in Form von Erzbrekzien bzw. durch die elektrische Leitfähigkeit austretender Bergwässer unter den abgelagerten Bergsturmassen nachgewiesen werden [3]. Beide Vorkommen legen den Schluss nahe, dass die Vererzung in ursächlichem Zusammenhang mit dem gigantischen Bergsturz steht.

Die Mineralisation in quarzitischer Gangart ist an gangförmige Leukogranite gebunden, die als Erzbringer fungierten. Diese intrudierten vor 17–20 Mill. Jahren im Zuge der Orogenese des Himalaya entlang von aufgerissenen Großstrukturen diskordant in präkambrische Metasedimente, wie Migmatite und Sillimanit-Gneise des Hohen Himalaya Kristallins [4]. Die strukturell kontrollierte Vererzung wird von mikroskopisch feinen Riedel Scherflächen durchsetzt, die sich während syngenetischer Scherung bildeten und mit markasitisiertem Pyrrhotin verheilt sind. Untergeordnet treten Sphalerit, Chalcopyrit und Galenit auf.

Laboruntersuchungen, wie eine Strukturanalyse des Erzkörpers und seiner Gangart, Erzmikroskopie, einachsiale Druckversuche an orientiert entnommenen Erzproben, Untersuchungen der dabei mechanisch versagenden erzgefüllten Riedel Scherflächen mit dem Rasterelektronenmikroskop und die Bestimmung der dreiaxialen Druckfestigkeit an Proben aus dem Nebengestein haben gezeigt, dass diese vererzten Mikro-Scherflächen bei mechanischer Beanspruchung sehr instabil reagieren [5]. Dies legt den Schluss nahe, dass sich diese Flächen durch ihr unterschiedliches chemisches und physikalisches Verhalten zum Umgebungsgestein zu mechanischen Schwächezonen entwickelt haben. Während der Hebung, Abtragung und Verwitterung des Langthang Himalaya [6] übertrug sich dieses schwache mechanische Verhalten auf die gesamte Erzstruktur und destabilisierte die ehemalige Bergflanke. Frostsprengung, Monsunniederschläge und Schmelzwässer der nahen Gletscher begünstigten diese Verwitterungsbedingungen im Zuge der spät- und postglazialen Klimaschwankungen, während die Gletschererosion die Täler übersteilte und damit einen Flankenbruch begünstigte.

Neben weiteren, allerdings untergeordnet in Erscheinung tretenden präexistierenden Strukturen, wie massenhaft auftretenden (Ultra-)mylonit- und Pseudotachylithorizonten, neotektonischen Klüften und Störungen, die gemeinsam mit der Erzstruktur die Raumlage der Gleitfläche (Fallen: 20° nach WSW) des gigant-schen Bergsturzes nachzeichnen, gibt es keine andere plausible Erklärung für das mechanische Versagen der untersuchten Bergflanke entlang diskordanter Bewegungsflächen.

Die strukturelle und morphologische Analyse des gesamten Abrissbereichs des Bergsturzes [7], die Neigung der rudimentären Flanken sowie der Bau eines Geländemodells im Maßstab 1:5000 (zu besichtigen im Stadtmuseum Gmunden) ermöglichten die Rekonstruktion der dreiseitigen Pyramide des ehemaligen Bergmassivs mit einer absoluten Seehöhe von 7500 bis 8500 m [5], das heißt, des ehemals 15. Achttausenders der Erde im Nepal Himalaya (Abb. 1).

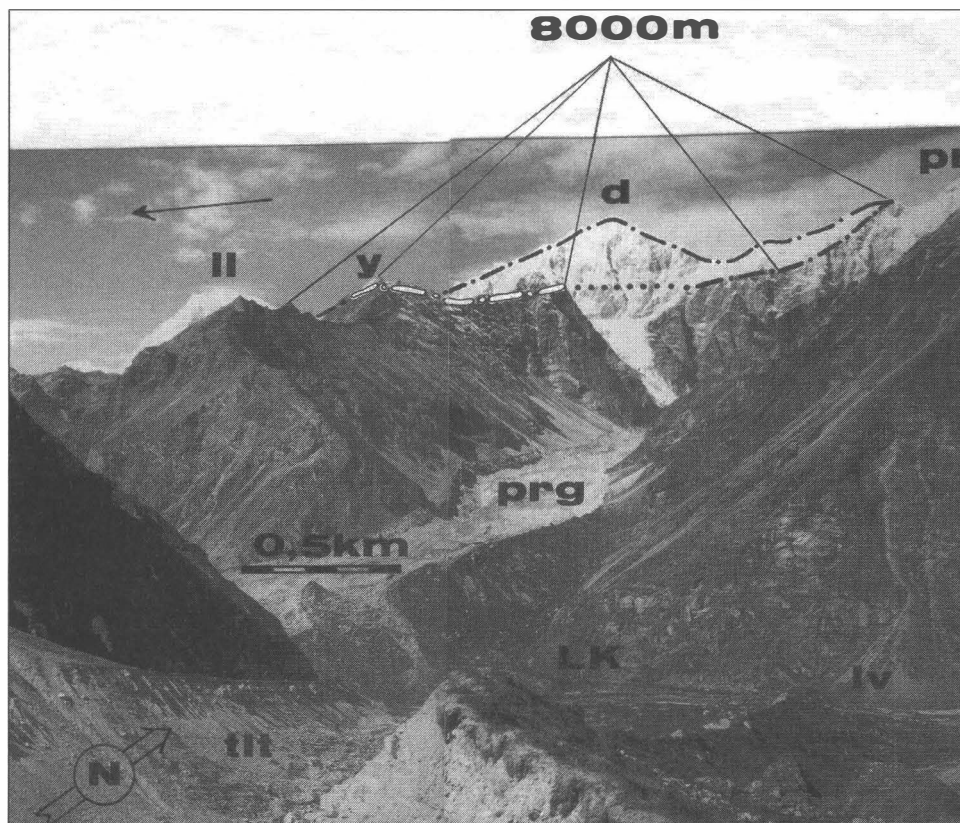


Abb. 1

Blick vom rechten Ufer des Trupaiku-Langshisa-Gletschers (tlt, Sh. 4500 m) in Richtung NW, auf den Abrissbereich der Großmassenbewegung im Langthangtal; (-.-) = Abrisskamm, der zwischen Yala Gipfel (y, 5520 m) und seinem höchsten erhaltenen Punkt, dem Phrul Rangtshan Ri - Gipfel (pr, 6950 m), als verzerrte Struktur ausgebildet ist; darüber die rekonstruierte, dreiseitige Pyramide des ehemaligen 15. Achttausenders; ll = Langthang Lirung Gipfel (7234 m), d = Dragpoche Gipfel (6554 m), prg = Phrul Rangtshan Gletscher, LK = Langshisa Kharka Alm (4120 m) im Iv = Langthangtal, ← = Abgleitrichtung der Massenbewegung nach WSW (Foto: J.T. Weidinger 1993).

Literatur

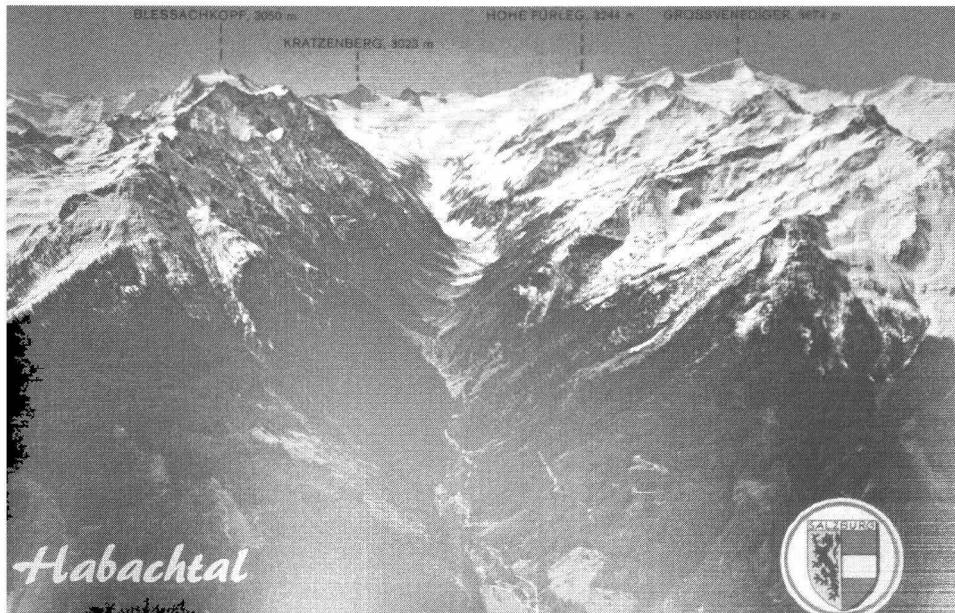
- [1] WEIDINGER, J. T., SCHRAMM, J.-M. & SURENIAN, R. (1995): Disseminated sulfidic ore mineralization at Yala Peak (Langthang Himal, Nepal) - an assisting factor for the Tsergo Ri landslide event? - Mitt. Geol. Inst. ETH Zürich, 298, 294-297.
- [2] WEIDINGER, J. T. & SCHRAMM, J.-M. (1995): Tsergo Ri (Langthang Himal, Nepal) - Rekonstruktion der "Paläogeographie" eines gigantischen Bergsturzes. - Geol. Paläont. Mitt. Innsbruck, 20, 231-243.
- [3] SCHRAMM, J.-M. & WEIDINGER, J. T. (1996): Distribution of electrical conductivity at Tsergo Ri landslide, central-north Nepal. - In: Proc. 7th Int. Symp. Landslides, Balkema, Rotterdam, 889-894.
- [4] WEIDINGER, J. T., SCHRAMM, J.-M., & SURENIAN, R. (1996): On preparatory causal factors, initiating the prehistoric Tsergo Ri landslide (Langthang Himal, Nepal). - Tectonophysics, 260, 95-107.
- [5] WEIDINGER, J. T., SCHRAMM, J.-M. & NUSCHEJ, F. (2002): Ore mineralization causing slope failure in a high-altitude mountain crest – on the collapse of an 8000 m peak in Nepal. - Journal of Asian Earth Sciences, 21, 295-306.
- [6] HEJL, E., SCHRAMM, J.-M. & WEIDINGER, J. T. (1997): Long term exhumation at the Tsergo Ri landslide area (Langthang Himal, Nepal): information from apatite fission track data. - 12th Himalaya-Karakorum-Tibet Workshop, Abstract Volume, 149-150.
- [7] SCHRAMM, J.-M., WEIDINGER, J. T. & IBETSBERGER, H. J. (1996): Predesign and morphologic evolution of the prehistoric large-scale Tsergo Ri landslide (Langthang Himal, Nepal). - Geomorphology, 26, 107-121.

MINPET 2003

15. – 21. SEPTEMBER 2003

NEUKIRCHEN AM GROSSVENEDIGER/SALZBURG

EXKURSIONEN



EXKURSION: DAS SMARAGDBERGWERK IM HABACHTAL, LAND SALZBURG, ÖSTERREICH

von

G. Grundmann¹ & F. Koller²

¹Lehrstuhl für Ingenieur-Geologie
TU München, Arcisstrasse 21, D-80333 München, Germany

²Institut für Geologische Wissenschaften
Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austria

Exkursionsprogramm

20. 9. 2003: Anfahrt von Neukirchen am Großvenediger nach Bramberg am Wildkogel, Ortsteil Habach; vom Gasthaus Habachklause aus Auffahrt zum Gasthaus Alpenrose (Abb. 1). Aufstieg vom Gasthaus Alpenrose (1400 m) zum Smaragdbergwerksgelände (2100 m) ca. 3 Stunden reine Gehzeit, langer, steiler Aufstieg (Abb. 2). Geologie und Petrographie der näheren Umgebung des Smaragdbergwerksgeländes Übertage bis hin zur Leckbachscharte (2375 m). Grubenbefahrung der Stollen "C" und "D". Abstieg zum Gasthaus Alpenrose und Fahrt nach Neukirchen am Großvenediger.

Einleitung

Das Smaragdbergwerk in der Leckbachrinne im Habachtal ist Österreichs bekanntestes Edelsteinvorkommen. Neufunde zeigen, dass sich die Smaragdmineralisationen von der Leckbachscharte auch über die Kesselscharte hinweg nach Südwesten bis zur Kesselklamm ins Untersulzbachtal fortsetzen. Obwohl diese Smaragd-vorkommen seit langem nicht mehr zu den wirtschaftlich wichtigen Lagerstätten der Welt gerechnet werden, ziehen sie die Aufmerksamkeit von Geowissenschaftlern und Kunsthistorikern neuerdings wieder auf sich. Aufgrund von Sauerstoffisotopen-Verhältnissen in natürlichen Smaragden wird dem Habachtal zusammen mit den ägyptischen Vorkommen bei der Rekonstruktion von Handelsrouten seit der Antike eine Hauptrolle unter den historisch bedeutenden Lagerstätten zugeschrieben. Die Untersuchung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von 62 verschiedenen Smaragd-vorkommen weltweit offenbart eine Variationsbreite zwischen +6.2 und +24.7 Promille (GIULIANI et al., 1998). Dabei zeigt sich, dass der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert eines Smaragdes in einigen Fällen als lagerstätten-spezifischer Fingerabdruck verwendet werden kann. Die ^{18}O -Zusammensetzung eignet sich als wichtiger Indikator für die geologische Zuordnung eines Lagerstättentyps, da die Smaragd-Trägergesteine das $\delta^{18}\text{O}$ in der fluiden Phase während des Smaragd-wachstums steuern.

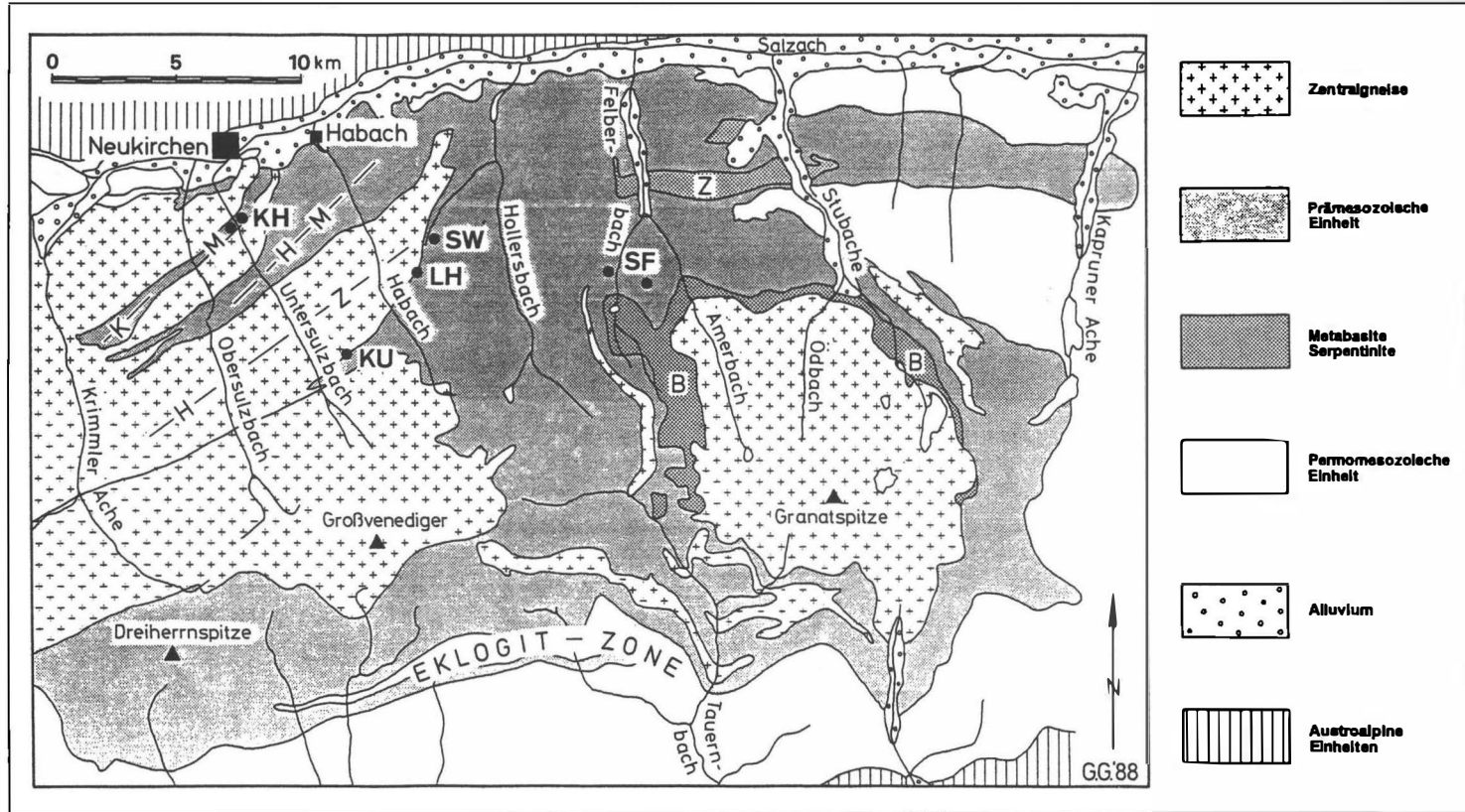
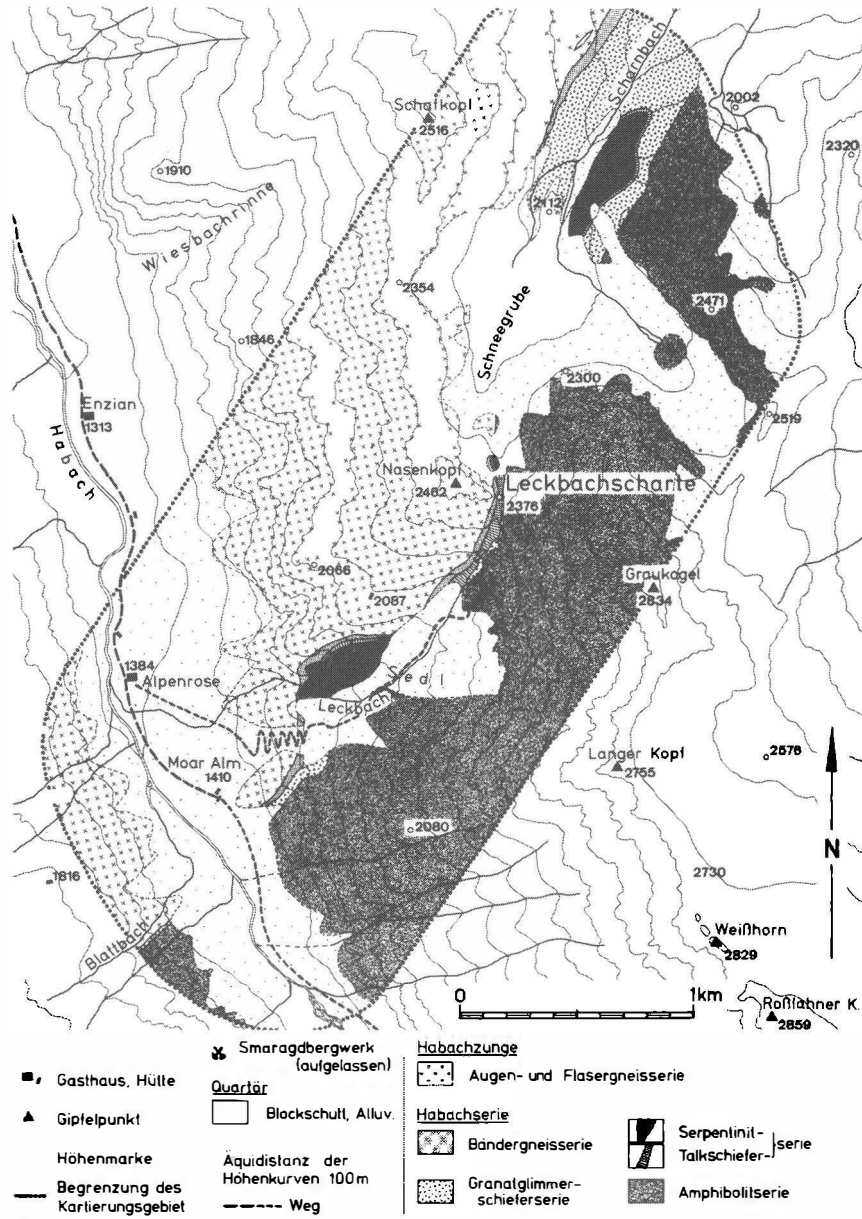


Abb. 1

Vereinfachte geologische Karte des mittleren Tauernfensters (modifiziert nach HÖLL, 1975; aus GRUNDMANN, 1989). B = Basisamphibolit, H-M = Habachmulde, H-Z Habachzunge, KU = Kesselscharte/Untersulzbachtal, KH = Knappenwand und Kupferlagerstätte Hochfeld/Untersulzbachtal, LH = Leckbachtal/Habachtal, SF = Scheelitlagerstätte/Felbertal, SW = Schwarze Wand/Hollersbachtal, K-M = Knappenwandmulde, Z = Zwölferzug

Der steile Aufstieg



bb. 2

geologische Umgebungskarte der Leckbachscharte und des Leckbachgrabens im Habachtal mit dem Exkursionsgebiet des Smaragdorkommens und der Route (gestrichelt) zwischen dem Gasthaus Alpenrose und dem Smaragdbergwerksgelände (aus GRUNDMANN, 1991).

Drei Analysen des 51.5 Karat schweren Smaragds, der Heiligen Krone von Frankreich des Königs Louis IX (Saint Louis, von 1226 bis 1270 A.D.), ergeben einen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von 7.50 (± 0.5 promille) (GIULIANI et al., 2000). Dieser Wert trifft nur für die Lagerstätten Habachtal - Österreich, Sandawana-Zimbabwe, Itabira-Belmont, Santana dos Ferros, Juca und Pombos-Brasilien sowie für Poona-West-Australien zu. Unter der Annahme, dass die genannten südamerikanischen, afrikanischen oder australischen Smaragdorkommen im 13. Jahrhundert noch nicht bekannt waren, kommt für GIULIANI et al. (2000) nur das Habachtal als Herkunfts-ort für diesen speziellen Smaragd in Frage. Allerdings stützen sich diese Autoren ausgerechnet auf die sehr zweifelhaften Aussagen von WARD (1990, 1993). Für WARDs These (Zitat 1993: "As Roman legions pushed north, they discovered a small deposit in the mountainous Habachtal region of what is now Austria. Unquestionable some Austrian emeralds were worn in Rome, but only a few Roman emerald artifacts look Austrian.") von römischen oder gar keltischen Bergbauaktivitäten im Habachtal gibt es bislang weder Indizien noch Beweise, obwohl durchaus keltische und römischen Siedlungen im Pinzgau nachgewiesen sind.

Der früheste schriftliche Beleg von der Existenz von Smaragdorkommen in den Alpen bleibt noch immer ein Brief der Erzherzogin Anna Medici (Gattin des Erzherzogs Ferdinand Karl von Österreich, seit 1662 Witwe) aus dem Jahre 1669 an ihren Bruder, in dem sie über die geologischen Reisen des dänischen Naturforschers und Anatomen Niels Stensen (Nicolaus Stenonius) berichtet (ZIRKL, 1982). Die erste direkte Benennung des Fundortes "Schmaragd, silex smaragdus, ist bis itzt nur noch im Heubachthale im Pinzgau gefunden worden..." geht auf SCHROLL (1779) zurück.

Um 1860 beginnt der Wiener Juwelier Goldschmidt den ersten planmäßigen Abbau mit dem Vortrieb von drei Stollen in hochalpinem Gelände bis zu 2200 m über NN. Ziel der bergmännischen Aufschlussarbeiten sind die sogenannten "Smaragd-Palfen" ("Palfen" = schwarzer runder Felsen) aus dunkelbraunen bis schwarzen smaragdführenden Glimmerschiefern.

Die Genese der Smaragde des Habachtales wird seit über 100 Jahren kontrovers diskutiert. Während WEINSCHENK (1896), FERSMAN (1929), KÖLBL (1932) und LEITMEIER (1937) die smaragdführende Serie als kontaktmetamorphes Reaktionsprodukt zwischen injizierten granitischen Magmen und Ultrabasiten interpretieren, hält KOENIGSBERGER (1913) die Smaragdmineralisationen für das Produkt der "alpinen Metamorphose". Das weltweit anerkannte kontaktmetamorphe Genesemodell FERSMAN (1929) wird vereinzelt auch heute noch hartnäckig vertreten: danach sollten während und nach der Erstarrung von Pegmatiten und Apliten die Elemente Si, Al und Be über Fluide von außen an die Basite bzw. Ultrabasite herangeführt, und mit dem mobilisierten Cr und Fe in den Kontaktgesteinen der Ultrabasite im Smaragd vereint worden sein. SINKANKAS (1981) prägt für diesen Vorgang den Begriff "schist-type - exometamorphic"

NIGGLI, KOENIGSBERGER & PARKER sind dagegen schon im Jahre 1940 der Auffassung, dass "der relativ hohe Beryllium-Gehalt in den einzelnen Gesteinen des Habachtales vor der letzten Alpenfaltung vorhanden war" und nicht von einem Granit bzw. Granitgneis geliefert worden war. FRASL (1953) betont die spät- bis posttektonische Sprossung der Smaragde in den regionalmetamorphen Gesteinen der "Habachserie". MAUCHER & HÖLL (1968) finden gegenüber dem weltweiten Durchschnitt metamorpher Gesteine deutlich erhöhte Beryllium-Gehalte in den Scheelit-führenden Schichten des Paläozoikums der Ostalpen.

NIEDERMAYR & KONTRUS (1973) weisen erstmals auch gesteinsbildenden Phenakit und Chrysoberyll im Gebiet des Smaragdorkommens im Habachtal nach. Auf der Basis detaillierter Kartierungen und petrologischer Untersuchungen gelingt GRUNDMANN & MORTEANI (1982, 1989) MORTEANI & GRUNDMANN (1977) und GRUNDMANN (1979, 1980, 1981, 1983) der Nachweis einer komplexen polymetamorphen Entwicklungsgeschichte in den Gesteinen der Habach-Formation südlich der Habachzunge (Abb. 1). Dieser Smaragd-Lagerstättentyp wird als "regionalmetamorph, metasomatisch-horizontgebunden" bezeichnet (GRUNDMANN, 1983).

GIULIANI et al. (1998) und SCHWARZ & GIULIANI (2001) unterscheiden neuerdings zwischen "Tectonic - hydrothermal" ("Thrust-fault-shear zone - controlled emerald deposits") und "Granitic pegmatite - hydrothermal" ("Pegmatite - related emerald deposits"). Diese Autoren kommen in ihrem Klassifikationsschema jedoch zwangsläufig zu angreifbaren zweideutigen Interpretationen wie im Fall der ägyptischen Lagerstätten (GRUNDMANN & MORTEANI, 1993) und vieler anderer "Pegmatite related" Vorkommen, wo die Smaragdmineralisationen eindeutig an metasomatisch beeinflusste Granitpegmatite und Aplite gebunden sind, zugleich aber im Einflussbereich von prominenten Scherzonen und Überschiebungsbahnen liegen. Denn kaum ein Smaragdorkommen der Welt ist frei von Scherzonen und Überschiebungsbahnen. Dementsprechend legen SCHWARZ et al. (2002) eine tektonisch-lithologische Klassifikation vor, die in jedem Aufschluss einer Smaragdlagerstätte direkt nachvollziehbar ist. Das Habachtal mit seinen Smaragden in Biotitschiefern gilt als die Typlokalität für "Schists without Pegmatites", das bedeutet Smaragd-führende Schiefer als eine regionalmetamorph-metasomatische Bildung ohne die Beteiligung von Pegmatiten und ohne Kontaktmetamorphose. Die regionalmetamorphe Entstehung der Smaragde wird durch die Verknüpfung mit stark geschieferten Serpentinrandgesteinen (blackwall-zones) in oberer Grünschieferfazies belegt. Die Horizontgebundenheit ergibt sich aus der einseitig asymmetrischen Verteilung der Smaragdmineralisationen am Rand der Ultrabasite über mehrere Kilometer hinweg von der Leckbachscharte im Habachtal bis hin zur Kesselklamm im Untersulzbachtal.

Geologischer Überblick

Die Smaragdlagerstätte im Habachtal liegt unterhalb der Leckbachscharte in der Leckbachrinne im Nordteil des mittleren Tauernfensters (Abb. 1) am Südrand der Habachzunge am tektonischen Kontakt von Zentralgneis (= Ortho-Augengneise, Intrusionsalter des granitischen Magmas zwischen 330 und 280 Ma) und einer Serie aus Amphiboliten, Granatglimmerschiefern, Serpentiniten und Talkschiefern, die der paläozoischen Habachformation zugerechnet werden (Abb. 2). Sowohl die Habachformation als auch die variskischen Zentralgneise werden zu den tieferen großtektonischen Einheiten im Penninikum des Tauernfensters gerechnet. Die Habachformation ist ein Äquivalent der Unteren Schieferhülle, die generell als alpidische Decke über den Zentralgneiskernen liegt.

Die Smaragd-führenden Gesteine sind eine tektonische Melange, die überwiegend während der alpidischen Regionalmetamorphose (Tauernkristallisation) überprägt wurde. Diese Melange besteht aus Serpentinrandgesteinen ("blackwall zones"), die mit Metapeliten, intermediären bis basischen Metavulkaniten und Serpentiniten zum Teil intensiv verschuppt sind.

Die wichtigsten Smaragd-führenden Serpentinrandgesteine sind Biotit-, Chlorit-, Aktinolith- und Talkschiefer. Lokale lagen- und linsenförmige Anreicherungen mit Chalkopyrit, Molybdänit, Scheelit und Beryll sowie komplexe Blei-Bismut-Sulfide im Nahbereich der Smaragdlagerstätte zeigen Analogien zur der im Streichen der Serien benachbarten Scheelitlagerstätte Felbertal (HÖLL, 1975) und zum Cu-Bi-Mineralisationstyp Bärenbad (PAAR et al., 1980).

Nach HOERNES & FRIEDRICHSEN (1974), GRUNDMANN (1980, 1989), SATIR & FRIEDRICHSEN (1986) und GRUNDMANN & MORTEANI (1982) sind in den Gesteinen der Smaragdlagerstätte im Habachtal mindestens eine prä-alpidische und eine alpidische Metamorphose dokumentiert. Aus Gefügerelationen und diagnostischen Mineralparagenesen konnten die prä-alpidischen (wahrscheinlich variskischen) Metamorphosebedingungen mit < 3 kbar und $< 450^{\circ}\text{C}$ und die alpidischen der Tauernkristallisation mit 4.5–6 kbar und $< 550^{\circ}\text{C}$ (obere Grün-schieferfazies) abgeschätzt werden (GRUNDMANN, 1980; KOLLER & RICHTER, 1984). Aus den Altersbestimmungen an Gesteinen und Mineralien der Umgebung des Habachtales ist abzuleiten, dass die Smaragd-führenden Gesteine das Maximum der Tauernkristallisation zwischen 50 und 25 Millionen Jahren durchschritten haben (GRUNDMANN, 1989). Die Habachtaler Smaragde sind demnach während des Alt-Tertiärs im Eozän-Oligozän entstanden.

Feldpetrographie und Seriengliederung

Die Smaragdmineralisationen im Raum der Leckbachrinne und der Kesselklamm im Untersulzbachtal sind an eine tektonisch stark beanspruchte Störungszone gebunden, die sich, bedingt durch signifikante Kompetenzunterschiede der Gesteine, innerhalb der Habachformation subparallel zur tektonischen Grenze Habachzunge/Habachformation entwickelt hat (Abb. 3 und 4).

Hauptgesteine dieser Scherzone sind Serpentinite, Talkschiefer, Biotitschiefer und Chloritschiefer mit geringmächtigen lokalen Einschaltungen aus Muskovitschiefern, K-Feldspatgneisen, Plagioklasgneisen und Dolomit-Calcit-Marmoren (= "Serpentinit-Talkschieferserie"). In Streichrichtung dieser Scherzone treten linsenförmige Antigorit-Serpentinitkörper und einige Milchquarzgänge bzw. Linsen auf. Neben den zwei großen Serpentinittörpern des "Sedl" (Leckbachgraben, Habachtal) und der Schwarzen Wand (Scharnbachgraben, Hollersbachtal) findet sich noch ein vergleichsweise sehr kleines Vorkommen von Serpentinitt 100 m nördlich der Leckbachscharte. Diese Serpentinite zeigen stets cm- bis m-mächtige randliche Vertalkungszonen. Die am Südrand der Habachzunge über einige Kilometer verfolgbare Serpentinitt-Talkschieferserie erstreckt sich mit einigen Unterbrechungen von der Schwarzen Wand, Hollersbachtal über die Leckbachscharte, Habachtal hinweg bis hin zur Kesselscharte und Kesselklamm, Untersulzbachtal. Diese tektonische Melange wird in dem gut aufgeschlossenen Bereich der oberen Leckbachrinne von folgenden Gesteinsserien begrenzt (Abb.5): An ihrer Nordwestflanke im wesentlichen von Amphibolgneisen, Biotit-Plagioklas-Bändergneisen und Amphiboliten (= "Bändergneisserie") und an ihrer Südostflanke im wesentlichen von Biotit-Plagioklas-Gneisen, Granat-führenden Glimmerschiefern (= "Granatglimmerschieferserie") sowie einer Wechselfolge von Amphibolgneisen, Biotit-Epidot-Plagioklas-Gneisen, Quarz-Plagioklas-Lagengneisen und Amphiboliten (= "Amphibolittserie"). Zusammengefaßt zeigt die vorliegende lithologische Grobgliederung einen deutlich asymmetrischen Aufbau an den Flanken der Serpentinitt-Talkschieferserie.

Infolge tektonischer Zerlegung sind die Granatglimmerschiefer häufig mit den Gesteinen der Serpentinit-Talkschieferserie und denen der Amphibolitserie eng verzahnt. Diese Verzahnung war Ursache für durchgreifende metasomatische Alterationen am Kontakt zwischen den Ultrabasiten und den darin zum Teil eingeschuppten Glimmerschiefern, Gneisen und Amphiboliten. In Abhängigkeit vom jeweiligen Stoffangebot und tektonischen Bau entwickelten sich dort durch die Einwirkung der Tauernkristallisation Serpentinrandgesteine (blackwall zones) mit lokal reichen Smaragdmineralisationen. Weitere oft mehrere Meter mächtige Serpentinrandgesteine mit Biotit-, Chlorit-, Aktinolith- und Talkschiefern finden sich zwischen der Bändergneisserie und den Talkschiefern. Allerdings sind hier Smaragdfunde äußerst selten.

Insbesondere zwischen Bergwerk und Leckbachscharte sind die linsigen Ausdünnungen, die durchgreifenden metasomatischen Umwandlungen und die tektonische Verzahnung der Biotitschiefer, Chloritschiefer und Aktinolithschiefer besonders auffällig. Die Gangquarz- und Kluftquarzbildungen innerhalb der Talkschieferzone zeigen keinerlei Kontakterscheinungen zu den meist scharf angrenzenden schiefrigen Gesteinen.

Der Mineralbestand und das Gefüge einer außergewöhnlichen Biotitschiefer-Gangquarz-Brekzie in der oberen Leckbachrinne geben Hinweise, das nach der letzten Hauptschieferung der Biotitschiefer während der alpidischen Regionalmetamorphose (Tauernkristallisation) weitreichende Zerrklüft-Hohlräume gebildet wurden, in die durch Druckentlastung SiO₂-reiche fluide Phasen eindringen und Spalten und Klüfte mit einem weit verzweigten Netzwerk aus Quarz, etwas Karbonat und Chlorit ausfüllen.

Bisher unerwähnt geblieben sind einige charakteristische Gesteine, die nur in lokal eng begrenzten Vorkommen geringer Mächtigkeit, zuweilen nur in einigen wenigen Dezimetern im Bereich der Leckbachrinne angetroffen wurden. Von diesen sind für die Interpretation der metasomatischen Alterationen wichtige Gesteine:

- a) Biotitquarzite, Muskovitquarzite (z.T. Smaragd-führend)
- b) Aktinolithquarzite, Chloritquarzite (z.T. Smaragd-führend)
- c) Epidot-Hornblende-Calcit-Schiefer, Kalifeldspatgneise
- d) Adular-Dolomit-Calcit-Phlogopit-Marmor
- e) Phlogopit-Chlorit-Schiefer (z.T. Smaragd-, Chrysoberyll-, Phenakit- und Margarit-führend)

Diese Gesteine sind lokal in Metasomatosezonen der Serpentinit-Talkschieferserie eingebunden und zeigen z.T. ungewöhnliche Mineralparagenesen in enger Verknüpfung mit Beryll- bzw. Smaragdmineralisationen.

Die Bändergneisserie besteht aus Gesteinen vorwiegend andesitischer und trachybasaltischer Zusammensetzung. Dieser Teilbereich der Habachformation grenzt zugleich scharf an die Augen- und Flasergneisserie der Habachzunge. Die Variationsbreite der Bändergneisserie kann als eine Wechselfolge intermediärer bis basischer Vulkanite unter Beteiligung tuffitischen Materials sowie subvulkanischer Scheelit-führender Metadiorite gedeutet werden (CARL, 1988). Hinweise auf Gesteine granitischer Zusammensetzung, die als prä- oder postmetamorphe "aplitische Injektionen" in Frage kämen, finden sich nicht. Dunkle, zum Teil diskordant-gangartige Gesteine können als Meta-Lamprophyre gedeutet werden. Innerhalb der Bändergneisserie treten außerdem lokal s- bzw. stoffkonkordante Scheelit-, Chalkopyrit- und Molybdänitvererzungen auf, die meist eine enge Bindung an einen wahrscheinlich primären stofflichen Lagenbau erkennen lassen.

Die Amphibolite der Amphibolitserie zeichnen sich durch einen überwiegend alkali- bis tholeiit-basaltischen Chemismus aus. Nur untergeordnet finden sich dioritische, andesitische bis trachy-basaltische Äquivalente insbesondere unmittelbar an der Südostflanke der Serpentin-Talkschieferserie in Form von Hornblendgneisen (z.T. Scheelit-führend) und Biotit-Plagioklas-Gneisen, ähnlich denen der Bändergneisserie. Magmatische Reliktgefüge (zum Beispiel porphyritische Gefüge) kennzeichnen diese Gesteine als ursprünglich vulkanogene Wechselfolge basaltischer Laven mit lokalen Einschaltungen von Grobkornamphiboliten, die sich als ursprüngliche Diorite oder Gabbros deuten lassen, und geringmächtigen, sehr feinkörnigen Quarz-Plagioklas-Gneisen, die sich als ehemalige Tuffite deuten lassen (KARL & SCHMIDEGG, 1964).

Einziges sicher nachweisbares Metasediment sind die Granat-führenden Graphit- und Chloritglimmerschiefer der Granatglimmerschieferserie mit generell pelitischer Zusammensetzung. Ein Blick auf die geologisch petrographische Karte gibt zu erkennen, dass diese Gesteinsserie nur an der Südostflanke der Serpentin-Talkschieferserie als schmaler mehr oder weniger zusammenhängender Horizont der Amphibolitserie aufliegt (Abb. 2). In den dunkelgrauen Granat-führenden Glimmerschiefern an der Südost-Flanke des Serpentin-Körpers der Schwarzen Wand im Hollersbachtal wurden von CORNELIUS (1944) Formrelikte von Muskovit nach Andalusit beschrieben. In bestimmten Schnittlagen wird ein "chistolithisches" Kreuz sichtbar. Inzwischen konnten diese Andalusit-Formrelikte auch im Habachtal (Moaralm) und im Untersulzbachtal (Kesselklamm) nachgewiesen werden, was die Granatglimmerschieferserie als hervorragenden lithostratigraphischen Leithorizont am Südrand der Habachzunge auszeichnet.

Lagerungsverband und Tektonik

Der tektonische Baustil im Raume der Leckbachrinne im Habachtal dürfte nach FRISCH (1977) im wesentlichen von alpidischer Einengungstektonik geprägt worden sein, wobei infolge der ansteigenden Temperaturen im Verlauf der alpidischen Regionalmetamorphose (Tauernkristallisation) der Tauernkörper von einer duktilen Deformation erfaßt wurde. Bewegungsbahnen alpidischer Abscherungskörper verlagerten sich von den Zentralgneiskörpern in die paläozoischen Metabasite der Habachformation, da dort inkompetente schiefrige Gesteine vorherrschen. Die angrenzenden relativ starren Gneiskerne (Habachzunge, Sulzbachzungen, Krimmler Gneiswalze) wirkten dagegen als kompetente Widerlager. Diese wurden nur in ihren peripheren Bereichen stärker geschiefert und erfuhren eine nordvergente Rotation (Abb. 3). Es bildeten sich entlang der Gneiswalzen tektonische Parallelkontakte heraus. Die Einengungsbeträge der ausgequetschten Schiefermulden lagen schätzungsweise bei 80 % gegenüber 20–30 % bei den Gneiskernen (FRISCH, 1977).

In einem vergrößerten Ausschnitt (Abb. 3 und 4) ist zu erkennen, dass die alpidische Relativbewegung der Habachformation im Bereich des Graukogelmassivs (Habachkamm) in einer nordgerichteten Anpressung der Metabasite gegen die Gneiswalze der Habachzunge bestand. Mit dem Nachweis intensiver Mylonitisierungshorizonte, ausgeprägter Boudinage-Strukturen und einer Fülle von Faltungsgefügen (GRUNDMANN & MORTEANI, 1982) kann davon ausgegangen werden, dass die Serpentin-Talkschieferserie am Südrand der Habachzunge als Einengungs- und Abscherungshorizont erster Ordnung wirksam war. Der eigentliche tektonische Hauptkontakt zwischen Habachzunge und Bändergneisserie (Habachformation) war für den lokalen Beanspruchungsplan von nur untergeordneter Bedeutung.

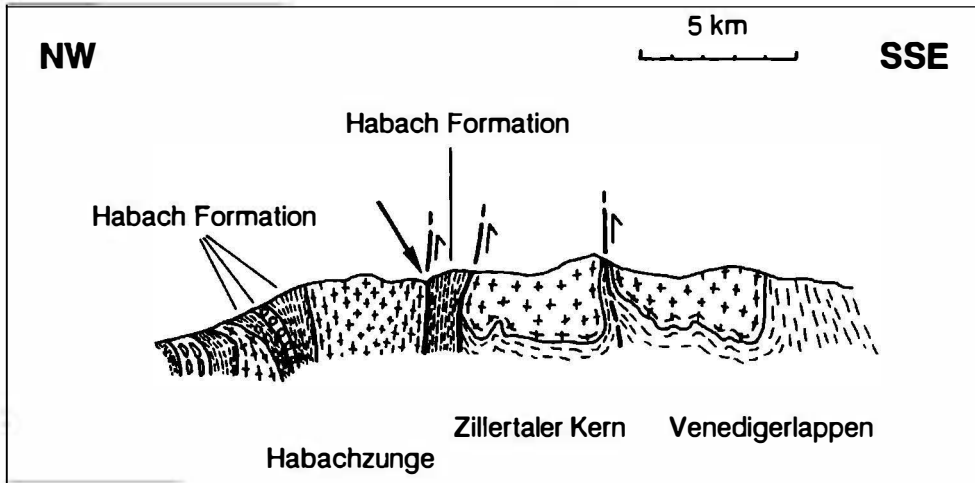
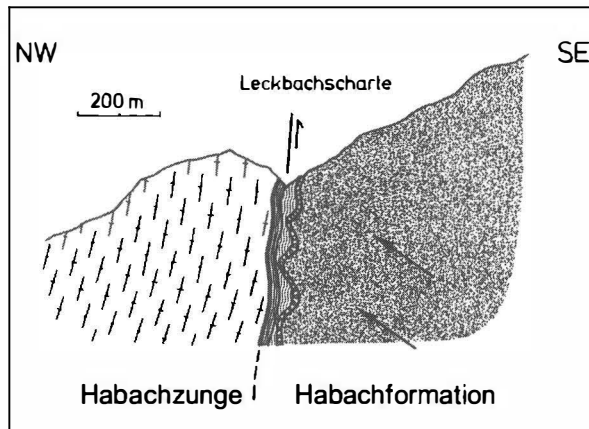


Abb. 3

Vereinfachtes geologisches Profil durch die östliche Venedigerdecke zwischen Untersulzbachtal und Habachtal (mittleres Tauernfenster), umgezeichnet nach SCHMIDEGG (1961) und FRISCH (1977). Der Pfeil weist auf die Position der Smaragdgraben im Habachtal.

Abb. 4

Vereinfachtes geologisches Profil durch den mittleren Habachkamm im Bereich des tektonischen Parallelkontaktes von Habachzunge und Habachformation. Die Pfeile weisen in Richtung der vermuteten Haupteinengung (aus GRUNDMANN, 1983). Die gewellte Linienführung veranschaulicht den Verlauf der Serpentin-Talkschieferserie und Granatglimmerschieferserie mit tektonischer Ausdünnung und Aufweitung.



Gefüge-Inventar

Das Hauptmaximum der s-Flächenpole liegt bei etwa $120^{\circ}/40^{\circ}$ SE, mit einer Streuung von etwa 30° NNE und etwa 210° SW, mit Einfallswinkeln zwischen etwa 0° und etwa 80° .

Die Hauptstreichrichtung des lokalen Schieferungs-s ist gegenüber dem regionalen s um etwa 20° - 30° nach N verstellt. Die schwächer besetzten Streubereiche kennzeichnen großräumige wellige Deformationen der Metabasite an der SE-Flanke der Serpentin-Talkschieferserie. Die Hauptschieferungsrichtung verläuft im wesentlichen parallel der lithologischen Wechsellagerung. Im Aufschluss- und Handstückbereich sind neben dieser noch weitere meist spitzwinklig dazu liegende s-Flächen in Form von Scherfugen zu erkennen; diese deuten darauf hin, dass unter anderem durchgreifende einscharige Scherungen diagonal zur Hauptschieferungsrichtung wirksam waren.

Das Hauptmaximum der B-Achsen liegt bei etwa 20°/20° NNE, ein etwas schwächer besetztes Teilmaximum fällt in etwa 300°/45° WNW. Die B-Achsen streuen zwischen etwa 190° SSW und etwa 70° ENE mit Einfallwinkeln zwischen etwa 0° und etwa 70°. Die Haupt-B-Achsenlagen der Leckbachrinne sind analog den s-Flächenpolen gegenüber dem regionalen Trend um etwa 20°–30° nach N verstellt.

Im Nahbereich der Störungszone des oberen Leckbachgrabens ist eine außergewöhnliche Bandbreite an Faltungsgefügen zu beobachten. Neben größeren Biegegleitfalten und Scherfalten des m-Bereiches treten intensive Feinfältelungen bis hin zu Isoklinalfältelungen bzw. Crenulations-Schieferung im Makro- und Mikrobereich auf.

Weit verbreitet finden sich Formen von Boudinage. Es sind sowohl Auslängungs- als auch Verkürzungsboudins zu beobachten. Aus den internen Bewegungsrichtungen in den betreffenden Gesteinen ist abzuleiten, dass eine Kombination aus Scherungen und Rotationen den ursprünglichen Lagerungsverband lokal verändert hat.

Der stoffliche Lagenbau (Bänderung) ist generell konkordant zur Hauptschieferungsrichtung. Primäre Wechsellagerungen von Gesteinen, deren Teilbeweglichkeit im Verlauf ansteigender Metamorphose partiell zunahm, erlitten syntektonische Deformationen, die vielerorts zu chaotischen Verbandsverhältnissen führten. Vor allem in der unmittelbaren Umgebung der Stollen sowie Untertage sind häufig linsen- und walzenförmig verquetschte Plagioklasgneiskörper mit dazwischeneingeschuppten schiefrigen Serpentinrandgesteinen anzutreffen. Deren ursprüngliche Position und deren Edukte samt ursprünglichen Ausmaßes sind nur noch bedingt rekonstruierbar. Störungsfugen, die meist mit Biotit, Chlorit, Aktinolith oder Talk gefüllt sind, können sich - oft nur cm-dünn - wiederholt linsenartig erweitern und sogar Gangcharakter annehmen. Dieser Wechsel von Ausdünnung zur Erweiterung ist in jedem Fall auf tektonische Formgebung zurückzuführen. Einflüsse durch früher immer wieder postulierte "magmatische Injektionen" sind auszuschließen.

Wichtige Bezugshorizonte, an denen die tektonischen Auswirkungen sehr gut studiert werden können, sind die Biotitblastenschiefer, die hellen Plagioklasgneise und die Granatglimmerschiefer. Ihre Bänderung verläuft annähernd parallel zur Hauptschieferungsrichtung. Im speziellen Fall der Granatglimmerschieferserie (Metapelite) dürfte der stoffliche Lagenbau noch weitgehend identisch mit dem ursprünglichen sedimentären ss sein, da die Phyllosilikate generell in dem unter anderem auch von Graphit-Pigment und Turmalin nachgezeichneten Quarz/Glimmer-Lagenbau subparallel eingeregelt sind. Darüber hinaus sind in den Granatglimmerschiefern Andalusit-Formrelikte aus Muskovit erhalten geblieben (siehe oben). Die Hauptschieferung hat dementsprechend das sedimentär angelegte primäre Lagengefüge nachgezeichnet.

Formen und Verteilung der Smaragdmineralisationen (Makrogefüge)

Die räumliche Über- und Untertageverteilung der bis jetzt bekannten Be-Mineralparagenesen in der oberen Leckbachrinne bis hin zur Leckbachscharte ist in Abbildung 6 dargestellt. In dieser Karte bleiben vereinzelt Kluftmineralisationen unberücksichtigt. Entsprechend dem Auftreten von gesteinsbildendem Beryll bzw. Smaragd in den einzelnen lithologischen Einheiten ist zu erkennen, dass die Beryll-Mineralisationen im Inneren und gehäuft an der Südostflanke der Serpentin-Talkschieferserie angesiedelt sind.

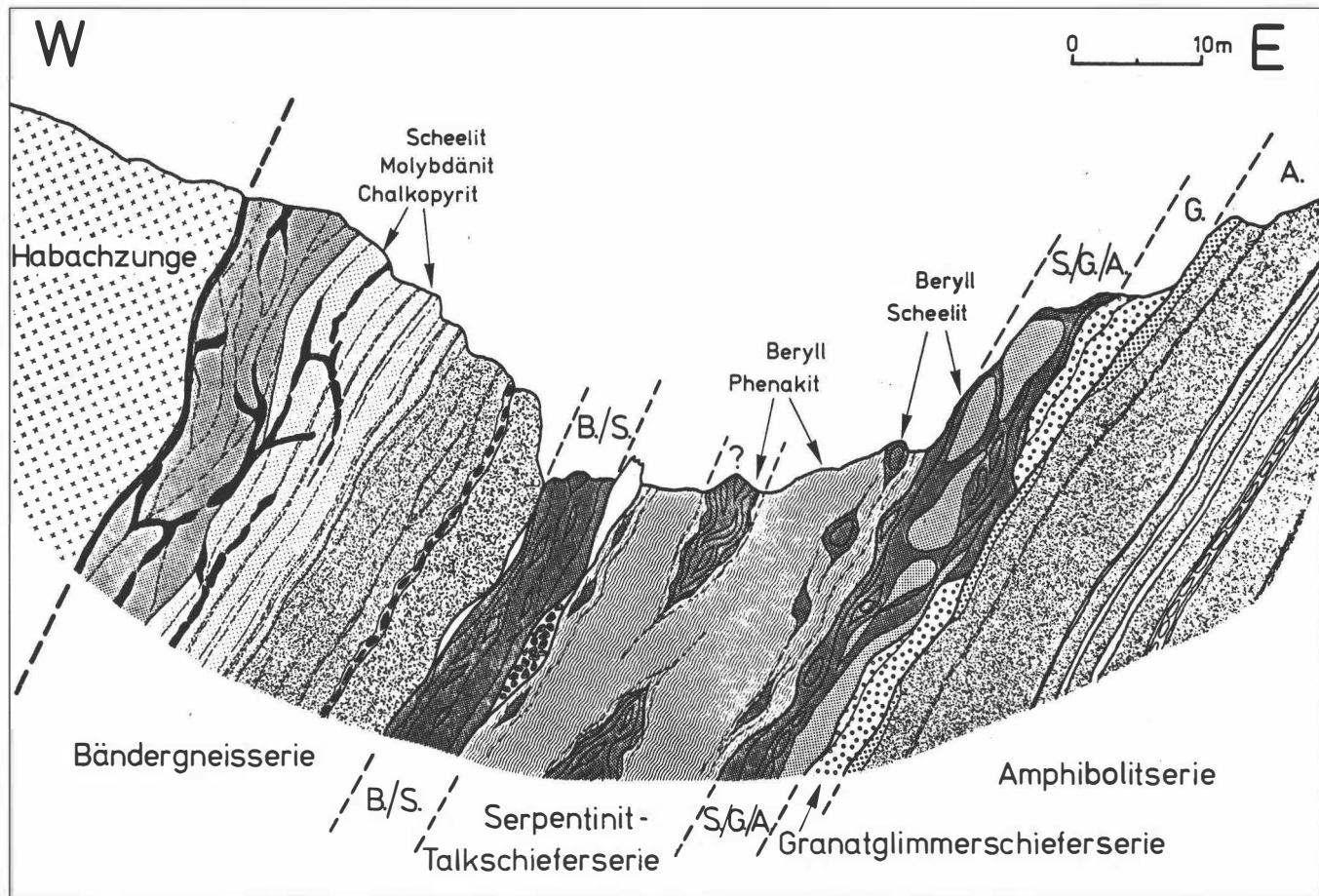


Abb. 5
Halbschematische Profildarstellung des lithologischen Aufbaus der oberen Leckbachrinne (aus GRUNDMANN, 1983) in Höhe der

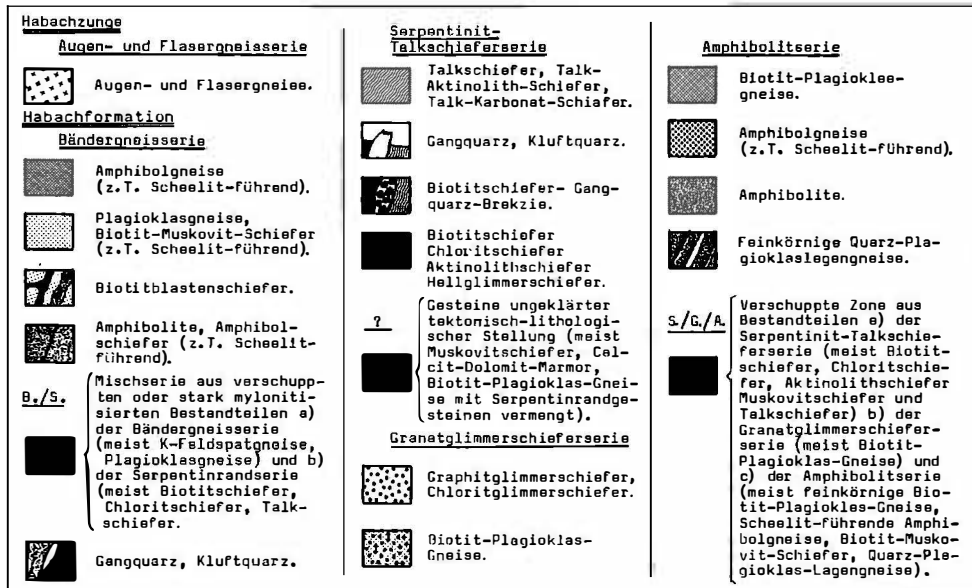
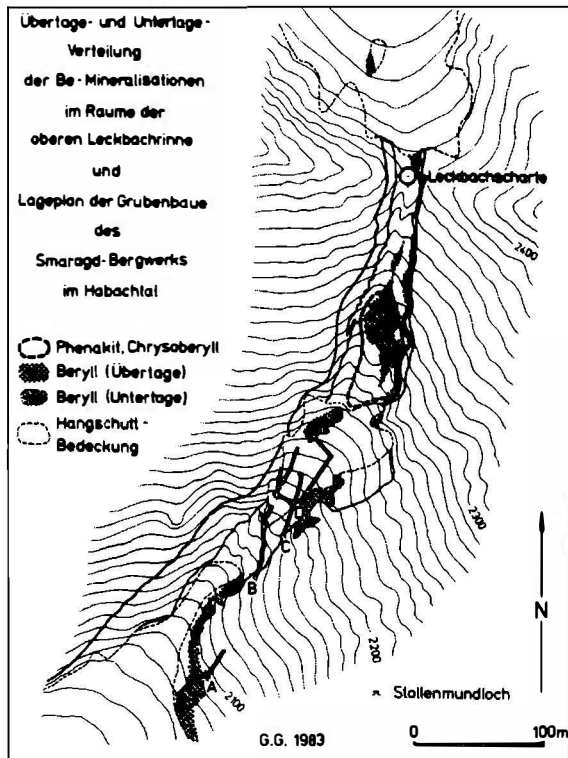


Abb. 5a
Legende zu Abbildung 5.

In der Augen- und Flasergneissserie, im gesamten Bereich der Bändergneissserie sowie in den metasomatisch weitgehend unbeeinflusst gebliebenen Gesteinen der Granatglimmerschieferserie und Amphibolitserie konnten bislang keine gesteinsbildenden Smaragde nachgewiesen werden. Ausnahmerecheinungen sind Einzelfunde von cm- bis dm-dicken Linsen und Knollen aus parallel oder regellos miteinander verwachsenen, meist farblosen Beryll Porphyroblasten, insbesondere im Grenzbereich zwischen Bändergneissserie und Serpentin-Talkschieferserie.

Zuverlässige Angaben über die Erscheinungsformen von Be-Mineralisationen an der Leckbachscharte sind in der älteren Literatur bislang nur in sehr geringem Umfang gemacht worden. Die erste geologische Interpretation der Untertage-Verhältnisse des Smaragdbergwerkes (hier nur "C"- und "D"-Stollen) mit Angaben über die Beryll-Führung wurde im Sinne einer pegmatitisch-pneumatolytischen Genese von LEITMEIER (1937) verfasst. Eine im Sinne einer ausschließlich regionalmetamorphen Genese erneuerte geologisch-petrographische Bearbeitung aller vier Stollen "A", "B", "C" und "D" legten GRUNDMANN & MORTEANI (1982) vor. Durch diese neuen Untertagekartierungen wurde in Übereinstimmung mit der Übertage-Geländeaufnahme bestätigt, dass auch im Grubengebäude die Beryll-führenden Gesteine mit zum Teil bedeutenden Anreicherungen von Smaragden nur zwischen der Serpentin-Talkschieferserie und der metasomatisch alterierten Granatglimmerschieferserie bzw. Amphibolitserie anstehen (Abb. 6). Endgültige Aussagen über die Verbreitung, Erscheinungsformen und Mengenverhältnisse von Beryll-Mineralisationen der oberen Leckbachrinne sind nur mit erheblichen Bedenken vertretbar. Da sich die Aufschlussverhältnisse in der Leckbachrinne infolge starker Erosion von Jahr zu Jahr rasch ändern können, sind Angaben über die Erscheinungsformen der Smaragdmineralisationen nur repräsentativ für die Jahre 1976 bis 2002.

Ergänzend fließen diverse Beobachtungen an Exponaten von mineralogischen Museen und Privatsammlungen sowie freundliche mündliche Mitteilungen von H. HOFER Mittersill (1978–1995), S. BERGER Bruck a.d. Leitha (1977–1981), K. NOWAK Wald i. Pinzgau (1978–1985), F. KOLLER Wien (1978–2003) F. SIEDER Bramberg (1978–1982) und A. STEINER, Bramberg (1978–2002) in die Gesamtdarstellung mit ein.



In den Serpentinrandgesteinen sind insbesondere jene Smaragdorkommen auffallend, die flächig gehäuft unmittelbar an den Gesteinsgrenzen auftreten. Schon LEITMEIER (1937) berichtete über das bevorzugte Auftreten von Smaragden an der Grenze oder in unmittelbarer Nähe von "Aplitgängen" und "migmatischen Gneisen". Diese sogenannten "Aplitapophysen" wurden von LEITMEIER (1937) als die primären Beryllium-Lieferanten angesprochen.

Abb. 6
Lageplan der Grubenbaue des Smaragdbergwerkes in der oberen Leckbachachrinne im Habachtal mit der Überlage- und Untertage-Verteilung der Beryllium-Mineralisationen (aus GRUNDMANN, 1985).

Von besonderer Bedeutung sind daher Smaragdkristallisationen im Inneren bzw. in den Randbereichen von cm- bis mehrere m-großen Boudins, die aus einer stark deformierten, metasomatisch alterierten Melange aus Hellglimmerschiefern, Phenakitlinsen, Amphibolgneisen, Biotit-Plagioklas-Gneisen sowie Phlogopit-, Chlorit-, Aktinolith- und Talkschiefern hervorgegangen sind (Abb. 7 a, b, c, d, e, f).

Unter diesen knollen-, linsen- oder walzenförmigen Körpern sind generell sechs verschiedene Typen Beryll-führender Boudins zu unterscheiden:

- Typ A: Muskovit/Plagioklas/Smaragd" Beryll-Boudins in Biotit-Matrix
- Typ B: Chrysoberyll/Margarit/ Smaragd" Beryll-Boudins in Chlorit-Phlogopit-Matrix
- Typ C: Phenakit/Smaragd/Beryll-Boudins in Chlorit-Phlogopit-Talk-Matrix
- Typ D: Talk/Aktinolith/Smaragd" Beryll-Boudins in Chlorit-Phlogopit-Matrix
- Typ E: Biotit/Beryll-Boudins in Phlogopit-Chlorit-Matrix
- Typ F: Epidot/Beryll-Boudins in Biotit-Muskovit-Epidot-Plagioklas-Matrix

Die im Inneren oder am Rand der Boudinage-Typen A bis D neu gebildeten Smaragde sind Porphyroblasten, die in Bezug auf ihr relikthisches Intern- bzw. Externgefüge (Schieferung und Faltung des Muttergesteins) syn- bis posttektonisch gesprosst sind.

Insbesondere Muskovitlagen können lokal von einer durchgreifenden Albit/Oligoklas-Blastese erfasst worden sein, die zu einer Entregelung und vollständigen Vergneisung des schieferigen Gefüges führten. Die Silikate der unmittelbar angrenzenden Gesteinsmatrix (meist: Biotit, untergeordnet: Aktinolith, Chlorit oder Talk) sind generell subparallel der ausgebauchten Boudins eingeregelt. Sie liegen damit oft diskordant zu den alten Boudinage-internen s-Flächen bzw. Faltenachsen. Der Zonenbau dieser Gefüge gibt zu erkennen, dass dort, wo die Smaragde sitzen, oft ein ausgeprägter Materialwechsel von der boudinierten Gesteinslage bis hin zu den angrenzenden inkompetenteren Gesteinen vorliegt. Dort und vor allem in Druckschatten wie z.B. in Boudinzwickeln und Faltenkernen finden sich die überdurchschnittlichen Smaragdanreicherungen (Abb. 7a, d).

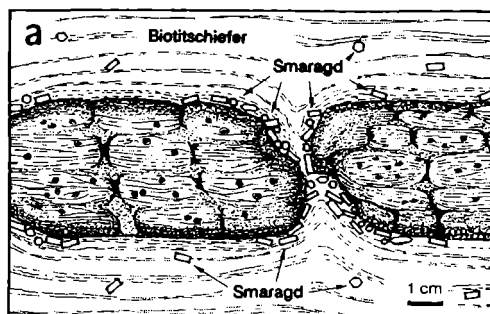


Abb. 7a

Boudinage Typ A

Schematischer Schnitt durch eine Plagioklas/Muskovit/Beryll-Boudinage senkrecht zur b-Achse in Biotitmatrix (aus GRUNDMANN & MORTEANI, 1989; Fundort: "S./G./A."-Schuppenzone, siehe Abb. 5, D-Stollen-Niveau, übertage). Im Randbereich der Boudins sind Plagioklas- und Smaragd-Porphyroblasten gesprosst. Ihr Wachstum erfolgte in Bezug auf die alte Boudin-interne s-Fläche des Muskovitschiefers postdeformativ. Das Innere der großen Boudins ist durch kleinere kombinierte Boudins gekennzeichnet. Die rundlichen Flecken sind Formrelikte von Granat-Porphyroblasten, die von Chlorit, Biotit und Muskovit teilweise bis vollständig verdrängt wurden. Der durchschnittliche Berylliumgehalt des Muskovitschiefers liegt bei 30 ppm Be, die Biotitschiefermatrix erreicht dagegen einen Mittelwert von nur 10 ppm Be. Der Differenzbetrag von 20 ppm Be wurde während des metasomatischen Stoffaustausches in Form von Beryll bzw. Smaragd konzentriert.

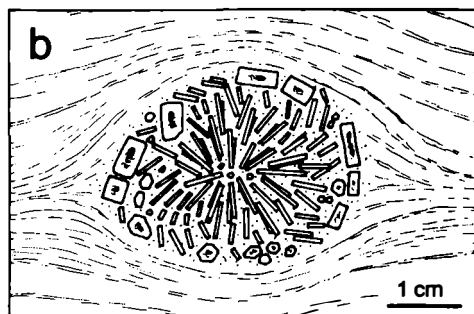


Abb. 7b

Boudinage Typ B

Schematischer Schnitt durch eine Chrysoberyll/Margarit/Beryll-Boudinage in Chlorit-Biotit-Matrix (Fundort: "S./G./A."-Schuppenzone, siehe Abb. 5, D-Stollen, untertage). Der Kernbereich besteht aus einschlussarmen, langstengeligen, radialstrahlig angeordneten Beryllbündeln in einer regellosen Chlorit-Biotit-Matrix. Im Randbereich befinden sich gedrungene gröberkömige Beryll- oder Smaragd-Porphyroblasten, die zum Teil reliktsche Interngefüge aus Margarit, Chrysoberyll, Phlogopit und Chlorit aufweisen. Die umgebende Biotitmatrix ist um die Boudins herum äugig gelängt eingeregelt. Dieses Gefüge repräsentiert eine ursprünglich nesterförmige Anreicherung aus Chrysoberyll und Beryllium-Margarit in Chloritschiefen, die im Verlauf der metasomatischen Alteration in Knollen aus Beryll und Biotit umgewandelt wurden.

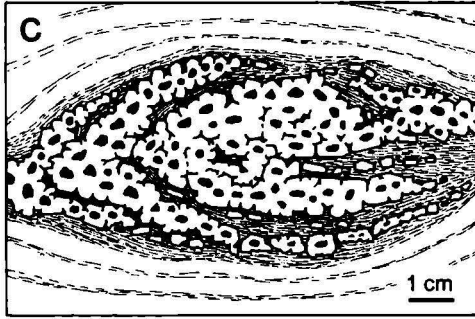


Abb. 7c

Boudinage Typ C

Schematischer Schnitt durch eine Chrysoberyll/Phenakit/Beryll-Boudinage senkrecht zur b-Achse in Biotitmatri (Fundort: "S./G./A."-Schuppenzone, siehe Abb. 5, D-Stollen, untertage). Dieser Neufund der letzten Jahre zeigt ein isoklinal gefaltetes Reliktgefüge aus Phenakit (schwarz) in Beryll bzw. Smaragd, eingebettet in eine Talk-Chlorit-Biotit-Matrix (feingestrichnet). Die Phenakite sind extrem stark zerbrochen und korrodiert und nur noch in Form von isolierten, rundlichen Verdrängungsresten (schwarz) in den massenhaft neu gesprossenen Beryll- bzw. Smaragd-Porphroblasten erhalten. Weitere Einschlüsse in Beryll sind Molybdänit, Chlorit und Talk. Die eingefaltete Biotitmatri weist ein ausgeprägtes Crenulationsgefüge auf. Der Randbereich ist wie im Falle des Typs A tangential umlaufend von Beryllen bzw. Smaragden dicht besetzt. Die Beziehungen zwischen Kristallisation und Deformation deuten in Analogie zur Scheellitlagerstätte Felbertal auf ein prä-alpidisches Alter der Phenakit-Mineralisation hin.

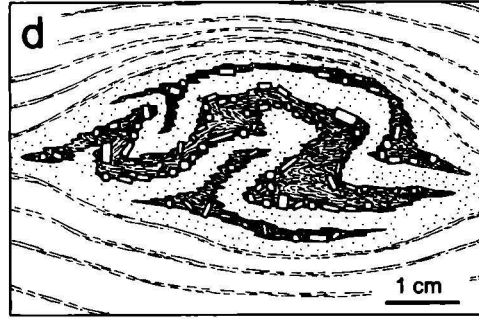


Abb. 7d

Boudinage Typ D

Schematischer Schnitt durch eine Talk/Aktinolith/Beryll-Boudinage senkrecht zur b-Achse in Biotitmatri (Fundort: "S./G./A."-Schuppenzone, siehe Abb. 5, D-Stollen untertage). Der Kernbereich weist ein straff geschiefertes bzw. feingefälteltes Gemenge aus Talk, Aktinolith und Biotit auf, worin einzelne Beryll- bzw. Smaragd-Porphroblasten regellos über die stofflichen Grenzen hinweg gesprosst sind. In ihrem Interngefüge ist oft noch die isoklinale Feinfältelung der Matrix erhalten geblieben. Lokal bilden besonders feinkörnige Smaragde am Übergang von feinfilzigem Aktinolith zu feinschuppigem Biotit zusammenhängende Lagen und Linsen, die das schieferige oder feingefältelte Gefüge nachzeichnen. Daraus ist abzuleiten, dass die Smaragde in Bezug auf die Faltung überwiegend syn- bis postdeformativ kristallisierten. Da der Beryll die Schichtsilikate viel schneller verdrängen kann als die Amphibole, sind die Smaragde bevorzugt in die Biotitmatri hineingesprosst.

Metasomatose

Die Verteilung der Smaragdmineralisationen zeigt eindeutig, dass

- a) der tektonische Kontakt Bändergneisserie/Augen- und Flasergneisserie,
- b) die Bändergneisserie im Ganzen und
- c) der Kontaktbereich Bändergneisserie/Serpentinit-Talkschieferserie weitestgehend frei von gesteinsbildendem Smaragd sind. Vielmehr finden sich die ausgedehnten Beryll-Mineralisationen in den Serpentinrandgesteinen eindeutig bevorzugt an der Südostflanke der Serpentin-Talkschieferserie, und zwar dort, wo intensive metasomatische Reaktionen stattfanden (siehe oben).

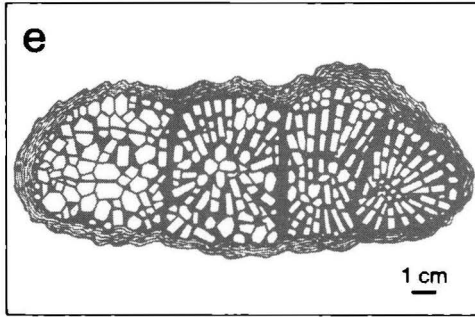


Abb. 7e

Boudinage Typ E

Schematischer Schnitt durch eine Biotit/Beryll-Boudinage in Biotit-Chlorit-Matrix senkrecht der b-Lineation (Fundort: "B./S."-Schuppenzone, siehe Abb. 5, D-Stollen-Niveau). Hierbei handelt es sich auf engstem Raum um eine außergewöhnlich hohe Beryll-Konzentrationen in Knollen und Linsenform. Die generell farblosen bis hellblauen Berylle (Varietät Aquamarin) sind entweder langprismatisch subparallel, radialstrahlig oder wirrstrahlig miteinander verwachsen und in ihrem Kernbereich mit Schichtsilikaten (Biotit, Chlorit, +/- Muskovit, +/- Margarit) gefüllt. Die Feinfältelung im Randbereich der Boudins und die gestauchte Form der isolierten Beryllknollen weist auf eine Verkürzungs-Boudinage hin. Infolge der Stauchung sind zahlreiche Beryll-Porphyroblasten postkristallin zerschert. In seltenen Fällen sind im biotitreichen Randbereich der Boudinage Smaragde gesprosst.

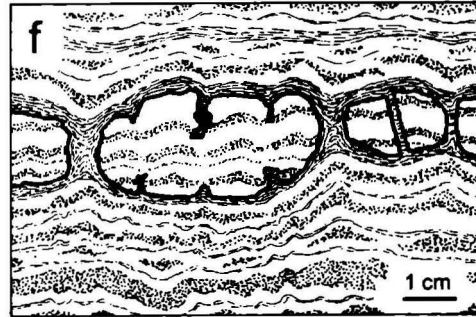


Abb. 7f

Boudinage Typ F

Schematischer Schnitt durch eine Beryll/Epidot-Boudinage in Biotit-Muskovit-Epidot-Plagioklas-Matrix (Fundort: "S./G./A."-Schuppenzone, siehe Abb. 5, A-Stollen-Niveau). In einer schwach gebänderten zum Teil feingefältelten Matrix aus Biotit, Muskovit, Plagioklas (ohne Signatur und feingestrichnet) und Epidot (punktiert) reihen sich linsenförmige bis knollenförmige Boudins aus dicht mit feinkörnigem Epidot gefüllten Beryll-Porphyroblasten aneinander. In diesem Gestein können die Beryllium-Konzentrationen aufgrund der massenhaften Beryllsprossung bis zu mehrere Prozent betragen. Einige Boudins zeigen deutlich die Spuren von Zerschörungen und die Bildung von kleineren kombinierten Boudins im Inneren der größeren. Wahrscheinlich stellen diese Beryll-Mineralisationen einen alten, primär s-konkordanten Lagenbau in tuffogenen Äquivalenten dar.

Voraussetzungen für das Einsetzen eines metasomatischen Stoffaustausches zwischen Ultrabasiten (Serpentiniten) und basischen, intermediären und sauren Nebengesteinen sind die Gegenwart eines geeigneten intergranularen Transportmediums, ausreichende PT-Bedingungen und ein ausreichend hoher diffusionsgesteuerter Gradient des chemischen Potentials. Es entstehen je nach Grad der Metamorphose charakteristische Serpentinrandgesteine ("blackwall zones" nach BRADY, 1977).

Produkte der metasomatischen Stoffverschiebungen sind nach petrographisch-gefügekundlichen Kriterien (GRUNDMANN, 1979, 1983; GRUNDMANN & MORTEANI, 1982) und in Anlehnung an die theoretischen Überlegungen von BRADY (1977), PHILLIPS & HESS (1936), CURTIS & BROWN (1969, 1971) und SANDFORD (1982) der größte Teil der Biotitschiefer, Chloritschiefer, Tremolitschiefer, Aktinolithschiefer und Talkschiefer innerhalb der Serpentin-Talkschieferserie. Darüberhinaus unterlagen deutlichen metasomatischen Alterationen:

Die Granat-führenden Biotit-Plagioklas-Gneise der Granatglimmerschieferserie, Scheelit-führende Amphibolgneise, Aktinolithquarzite, Plagioklasite (Albit/Oligoklasgneise), Quarz-glimmerschiefer und Marmore in Form von eng begrenzten, nur sehr geringmächtigen Ein-schaltungen in den Gesteinen der Serpentin-Talkschieferserie.

Gemessen an den makroskopisch sichtbaren mineralogischen Veränderungen des Ultrabasites und der Nebengesteine kann der im Gebiet der Leckbachrinne vorherrschende Metasomatose typ als "Alkali-Metasomatose" unter niedriggradig metamorphen Bedingungen (obere Grünschiefer-fazies) mit Biotitisierungen (K-Zufuhr) und Albitisierungen (Na-Zufuhr) bezeichnet werden.

Geochemische Bilanzierung des Berylliums

Detaillierte geochemische Untersuchungen und eine Bilanz der Beryllium-Gehalte in den Gesteinen und genetisch wichtigsten Mineralien der Smaragdlagerstätte zeigen, dass die während der metasomatischen Reaktionen freigesetzte Menge an Beryllium mit der beobachteten Menge an Smaragd-Kristallen annähernd konsistent ist (GRUNDMANN & MORTEANI, 1989).

Der überwiegende Teil der Bändergneisserie und der unmittelbar an die Serpentin-Talkschiefer-serie angrenzende Teil der Amphibolitserie sind durch eine deutliche Beryllium-Anomalie gekennzeichnet. Tabelle 1 zeigt die Beryllium-Gehalte der wichtigsten Gesteine aus der Leck-bachrinne. Der Durchschnitt von 68 Gesamtgesteins Be-Analysen beträgt 16 ppm Be. Dieser Wert liegt deutlich über dem Durchschnittsgehalt für Metamorphite weltweit von 3,5 ppm, wie er von HÖRMANN (1969) angegeben wird.

Gesteinsart (Werte in ppm)	Anzahl der Analysen	Streubreich	Mittelwert	Standard Abweichung
Muskovitschiefer	12	10,7 bis 71,9	35,9	18,6
K-Feldspatgneise	4	13,7 bis 37,6	27,8	10,3
Plagioklasgneise (siehe unten)	14	0,5 bis 50,7	17,5	17,6
Talk-Aktinolith-Schiefer	3	9,0 bis 18,4	15,2	5,4
Biotitschiefer	7	7,3 bis 18,0	9,6	3,0
Amphibolgneise	5	2,6 bis 14,6	5,6	5,1
Chloritschiefer	3	2,8 bis 5,1	4,1	1,2
Granatglimmerschiefer	6	2,2 bis 5,9	3,2	1,4
Amphibolite	9	0,8 bis 4,9	3,1	1,6
Talkschiefer	1	0,1 bis 0,5		
Antigorit-Serpentin	1	1,9		
Calcit-Epidot-Fels	1	4,9		
Plagioklasgneise (Typ I, präalpidische Plagioklas-Generation)	7	0,1 bis 6,7	4,2	2,5
Plagioklasgneise (Typ II, alpidische Plagioklas-Generation)	7	10,8 bis 50,7	30,7	15,8

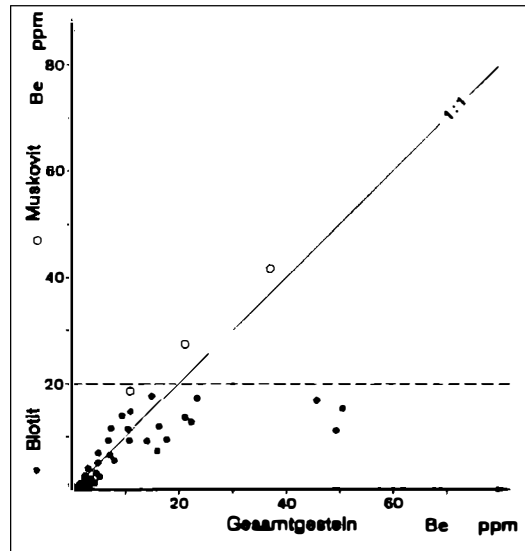
Tabelle 1

Be-Gehalte von ausgewählten Gesteinen aus der näheren Umgebung des Smaragd-vorkommens im Habachtal (aus GRUNDMANN & MORTEANI, 1989; alle Werte in ppm).

In Abbildung 8 ist der Be-Gehalt von Biotit- und Muskovit-Konzentraten gegen den Be-Gehalt des entsprechenden Gesamtgesteins aufgetragen. Der Be-Gehalt des Gesamtgesteins erreicht über 60 ppm Be, wogegen der Be-Gehalt der Biotite 18 ppm nicht übersteigt. Muskovit erreicht 68 ppm (vergleiche Tabelle 4). Der asymptotisch gegen rund 20 ppm tendierende Be-Gehalt der Biotite ist zugleich auch die von HÖRMANN (1969) und RÖSLER & LANGE (1976) ermittelte maximale Konzentration in Biotit weltweit (Tabelle 3). Ein Wert von 18 ppm kann demnach als Obergrenze für den Einbau von Beryllium in Biotit unter den im Habachtal erreichten Bildungsbedingungen interpretiert werden. Beim Muskovit steigt der Be-Einbau zusammen mit dem Be-Gehalt des Gesamtgesteins relativ kontinuierlich an, und im Gegensatz zum Biotit wird hier offenbar keine Sättigungsgrenze erreicht.

Abb. 8

Be-Gehalte in Biotit-Konzentraten aufgetragen gegen die Be-Gehalte des entsprechenden Gesamtgesteins (volle Symbole). Hier werden maximale Be-Gehalte von nur 18 ppm erreicht, die als Be-Sättigungsgrenze in Biotit interpretiert werden. Die offenen Symbole repräsentieren die Be-Gehalte von Muskovit-Konzentraten aufgetragen gegen die Be-Gehalte des entsprechenden Gesamtgesteins. Hier ist eine relativ gute Korrelation ohne Sättigungsgrenze festzustellen.



Das Beryllium ist nach diesem Vergleich (Tabellen 1, 2, 3 und 4) diadoch hauptsächlich in die Silikate K-Feldspat, Plagioklas, Muskovit, Biotit und Aktinolit eingebaut. In den Mineralien Quarz, Chlorit, Talk und Antigorit lassen sich offenbar nur sehr geringe Mengen an Be unterbringen.

Mineral-Spezies	Be
Muskovit	120
K-Feldspat	80
Albit	50
Aktinolithischer Amphibol	50
Tschermakitischer Amphibol	20
Biotit	20
Quarz	7
Chlorit	5
Talk	2
Antigorit	1

Die metasomatische Reaktion von Be-reichen Metapeliten oder Metavulkaniten auf der einen und Serpentiniten auf der anderen Seite setzt signifikante Mengen an Be-Spezies frei. Die Übersättigung der fluiden Phase an Be führt dann zur Sprossung von Be-Mineralien wie zum Beispiel Phenakit oder Beryll - und im Falle der Präsenz von Chrom - auch Smaragd. Damit sind die oft flächig angereicherten Smaragdmineralisationen entlang der Gesteinsgrenzen in den Serpentinrandgesteinen gut zu erklären, zumal ja insbesondere dort die bevorzugte Freisetzung des Beryllium-Überschusses zu erwarten ist.

Tabelle 2

Maximale Be-Gehalte von Mineral-Spezies (weltweit analysiert, Angabe in ppm) nach HÖRMANN (1969) und RÖSLER & LANGE (1976).

Gesteinsart	Anzahl der Proben	Be-Gehalt im Biotit		Be-Gehalt des Gesamtgesteins	
		Mittelwert	Sta.	Mittelwert	Sta.
Muskovitschiefer	6	13,6	2,4	28,8	20,8
Plagioklasgneise	7	10,7	2,5	20,9	16,9
Biotitschiefer	5	10,1	3,6	10,1	3,6
K-Feldspatgneis	1	9,8	--	15,2	--
Amphibolgneise	4	4,9	4,7	5,8	4,9
Amphibolite	8	3,2	2,1	3,4	1,8
Quarz-Plagioklaslagengneise	3	1,7	1,1	2,3	2,1
Granatglimmerschiefer	4	1,1	1,0	2,6	0,5

Tabelle 3

Be-Gehalte von 38 Biotit-Konzentraten und ihrer Nebengesteine aus der Smaragdlagerstätte Habachtal und ihrer näheren Umgebung (Sta = Standardabweichung).

Gesteinsart	Anzahl der Proben	Be-Gehalt im Muskovit		Be-Gehalt im Gesamtgestein	
		Mittelwert	Sta.	Mittelwert	Sta.
Epidot-Muskovit-Schiefer	1	67,9	--	60,5	--
Biotit-Muskovit-Schiefer	2	61,8	0,6	47,6	1,8
Chlorit-Muskovit-Schiefer	1	53,2	--	38,2	--
Albit-Muskovit-Schiefer	1	41,6	--	37,1	--
Epidot-Biotit-Schiefer	2	40,1	6,5	19,7	3,6
K-Feldspatgneise	1	39,7	--	13,8	--
Quarz-Muskovit-Schiefer	1	33,8	--	20,3	--
Muskovit-Biotit-Schiefer	3	27,8	9,4	18,0	4,1

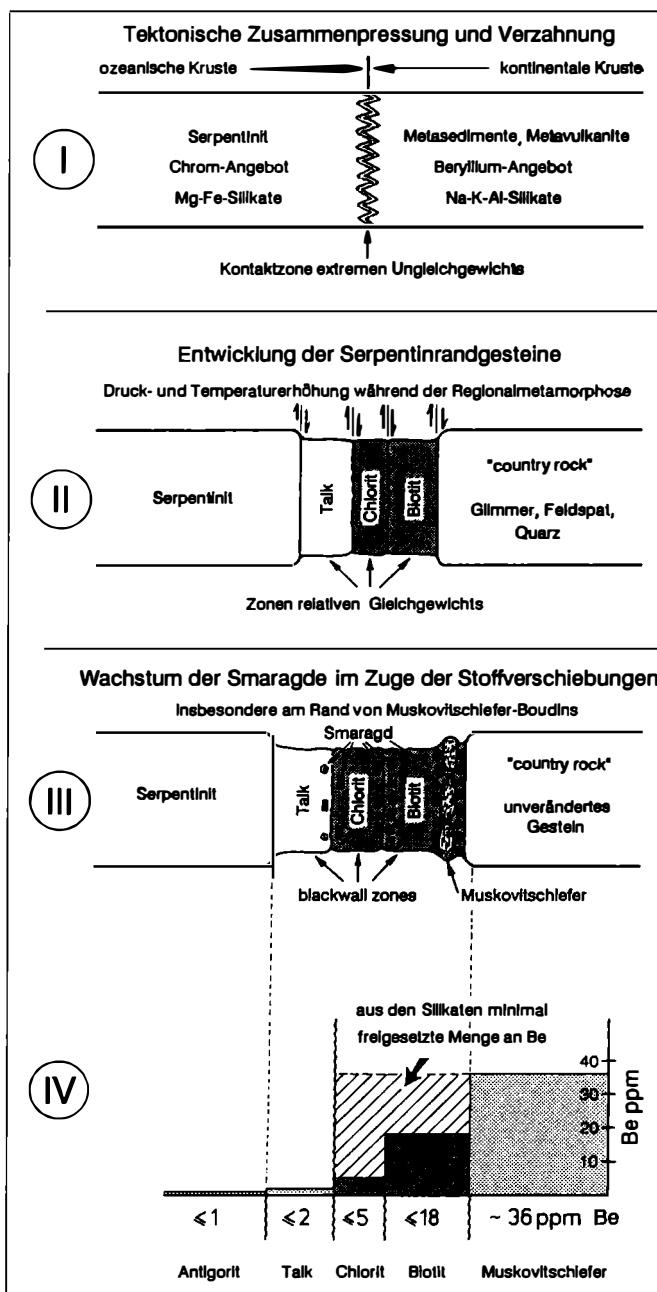
Tabelle 4

Be-Gehalte von 12 Muskovitschiefer-Konzentraten und des Gesamtgesteins aus der Smaragdlagerstätte Habachtal und ihrer näheren Umgebung (Sta = Standard-Abweichung).

Die Massenbilanz des im Zuge eines metasomatischen Stoffaustausches freigesetzten Berylliums kann eine Vorstellung von der Menge an neugesprossstem Smaragd in den Serpentinrandgesteinen geben. Nach den Be-Analysen von 12 Muskovitschiefern ist für das Muskovitschiefer-Edukt ein Be-Gehalt von durchschnittlich 36 ppm vorzusetzen (vergleiche Tabelle 4). Die Menge an Be, die in einer Tonne monomineralischen Biotitschiefers bei einer Sättigungsgrenze von 18 ppm Be verbleibt, beträgt 18 ppm. Die freigesetzte, nicht mehr in Biotit tarnfähige Menge Be von 18 ppm reicht nun aus, um 350 g Beryll oder Smaragd zu bilden.

Das entspricht für eine 1 Quadratmeter große und 35 cm dicke Platte Muskovitschiefer von 1 Tonne Gewicht, einer Anzahl von 350 Beryll-Kristallen mit je 1 g Gewicht. Smaragde von 1 g Gewicht hätten beispielsweise die Maße von 1 cm Länge und 5 mm Durchmesser, so wie sie auch häufig im Habachtal gefunden werden. Diese Bilanzierung ergibt ein mit der Naturbeobachtung sehr gut übereinstimmendes Bild von der Beryll bzw. Smaragd-Konzentration und auch von der durchschnittlichen Smaragd-Kristallgröße in den Serpentinrandgesteinen der Leckbachrinne im Habachtal (siehe unten).

Abb. 9 Zusammenfassende schematische Darstellung der geologischen Ereignisse, die zu einer regionalmetamorphen metasomatisch-horizontgebundenen Smaragdsprossung führen. Teil I: tektonische Zusammenführung. Teil II: Entstehung der aus Talk, Chlorit und Biotit bestehenden Serpentinrandgesteine (blackwall zones) zwischen Serpentin-Körpern und ihren Nebengesteinen (country rock). Teil III: Sprossung von Smaragd insbesondere an den Gesteinsgrenzen der Serpentinrandgesteine und den Muskovitschiefer-Boudins. Teil IV: Minimale Menge des infolge Metasomatose aus Muskovitschiefer freigesetzten Berylliums, dass zur Smaragd-Sprossung beiträgt (36 ppm Be = Durchschnitt von 12 Muskovitschiefer-Analysen aus der Leckbachrinne).



Die Abbildung 9 nach GRUNDMANN & MORTEANI (1989) fasst die geologischen Ereignisse und eine Massenbilanz des Be in den Smaragd-führenden Gesteinen zusammen: Teil I des Schemas zeigt die tektonische Zusammenführung von sehr Be-armen und Chrom-reichen Serpentiniten auf der einen, mit relativ Be-reichen und Chrom-armen Sedimenten und/oder Vulkaniten auf der anderen Seite. Teil II zeigt die während der Regionalmetamorphose zwischen Antigorit-Serpentinit und Muskovitschiefer sich neu entwickelnden Serpentinrandgesteine Talk-Chlorit- und Biotitschiefer. Im Teil III sind die im Zuge der Stoffverschiebungen insbesondere am Rand von Muskovitschiefer-Boudins neu gesprossenen Smaragde dargestellt. Der Teil IV zeigt graphisch die maximal einbaubaren Be-Gehalte in Antigorit (1 ppm), Talk (2 ppm), Chlorit (5 ppm) und Biotit (18 ppm) sowie die aus Muskovitschiefer (durchschnittlicher ursprünglicher Be-Gehalt 36 ppm) infolge ihrer metasomatischen Verdrängung freigesetzte minimale Menge an Be (schraffiert).

Die generell sehr geringe Smaragd-Kristallgröße in Lagerstätten des Schiefertyps ("schist-type") wird nunmehr leicht dadurch erklärbar, dass das Smaragd-Wachstum unter regionalmetamorphen Bildungsbedingungen (Blastese bei relativ geringem Be-Angebot) wesentlich ungünstiger verlief, als vergleichsweise in Pegmatiten (magmatisches Wachstum bei relativ hohem Be-Angebot). Damit werden auch die krassen Unterschiede in der Kristallgröße zwischen dem pegmatitischen und dem regionalmetamorphen Bildungsbereich offensichtlich. Während Pegmatite mit Beryll-Individuen von bis zu 200 Tonnen die größten Kristalle aller Mineralspezies hervorbringen können, und nicht selten schleifwürdige Aquamarine von 100 kg liefern, bleiben die regionalmetamorph gebildeten Smaragde mit ihren durchschnittlich nur 1 g und äußerst selten 1 kg schweren Kristallen hinter den pegmatitischen Beryllen weit zurück.

Smaragdmineralisationen (Mikrogefüge)

Größe der Kristalle:

Die gesteinsbildenden Smaragde (Berylle) von der Leckbachrinne sind überwiegend idiomorph bis hypidiomorph mit säuligem oder flachprismatischem Habitus. Die am häufigsten beobachteten Kristallgrößen schwanken zwischen 0.5 und 2 cm Länge mit Durchmessern zwischen 0.1 und 0.8 cm. Die größten in der Leckbachrinne je gefundenen Smaragd-Kristalle erreichen über 15 cm Länge. Korngrößen von 3 cm sind jedoch schon Ausnahmerecheinungen. Häufiger als bisher angenommen sind dagegen Kristalle die unter 1 mm messen. Xenomorph begrenzte Kristallaggregate aus Smaragd gehören zu den selteneren Ausbildungsformen.

Färbung der Kristalle:

Die grüne Farbintensität ist generell sehr ungleichmäßig über die Smaragd-Kristalle verteilt. Häufig ist die Farbe schlierig, fahnenförmig und wolkig verteilt. In Einschluss-ärmeren Kristallen kann gelegentlich, bei günstiger Schnittlage parallel oder senkrecht zur c-Achse ein relativ scharfer Farbzonarbau sichtbar werden. Vom Kern zum Rand folgen oft mehrere Zonen unterschiedlicher Farbintensität. Generell nimmt die Intensität des Grüns von Innen nach Außen zu. Nicht selten werden Smaragd-Porphyroblasten von einer scharfen Farbgränze zwischen milchigweiß und grün diagonal durchzogen. Dieser Farbwechsel vollzieht sich in der Regel parallel eines stofflichen Lagenbaus aus Biotit-, Aktinolith-, Epidot- oder Talk-Schichten, der während der Smaragd-Blastese überwachsen wurde.

Die in den Biotit- und Talkschichten gesprossene Smaragd-Substanz zeigt oft eine weitaus geringere Einschlussdichte, als die in den Epidot- und Amphibol-Schichten gesprossenen. Es handelt sich hierbei um ein differenziertes Korrosionsvermögen der Beryll-Porphyroblasten. Ähnliches kann auch sehr eindrucksvoll an der häufig zu beobachtenden scharf zonierten Einschlussdichte abgelesen werden.

Einschlussgefüge:

In Längs- und Querschnitten ist oft ein dicht gefüllter Kern von einer schmalen, scharf begrenzten, einschlussarmen bis einschlussfreien Randzone zu unterscheiden (Abb. 10 a). Dieser Zonarbau deutet darauf hin, dass während des Kristallwachstums mindestens ein abrupter Wechsel in den Bildungsbedingungen, und damit ein Wechsel im Korrosionsvermögen der Berylle eingetreten sein muss. In Längsschnitten parallel zur c-Achse der Berylle sind die Spuren selektiver Verdrängung in Form der sog. "Sanduhrstruktur" zu erkennen (Abb. 10a).

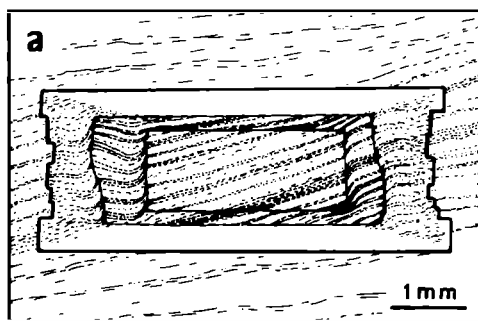


Abb. 10a
Halbschematische Skizze eines zonargebauten Smaragd-Porphyroblasten in Biotitschiefer. Der Kern zeigt ein zeilenförmiges Einschlussgefüge, das die Spur der ältesten Schieferung nachzeichnet. Der innere Rand macht sich an den Basisflächen durch einen beidseitigen Gefügeknicke infolge einer Rotation des Porphyroblasten bemerkbar. Der äußere Rand ist mit Ausnahme der Kristallenden weitestgehend einschlussfrei.

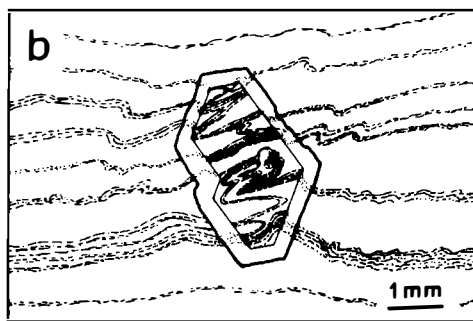


Abb. 10b
Halbschematische Skizze eines zonargebauten Smaragd-Porphyroblasten in Biotitschiefer. Der Kernbereich ist durch ein isoklinal-feingefaltetes Interngefüge aus feinstkörnigen Aktinolithfasern gekennzeichnet. Da Amphibole im Externgefüge des Kristalls fehlen, handelt es sich hierbei um ein gepanzertes Reliktgefüge eines bereits vor der Blastese des Kernes gefalteten Aktinolithschiefers (aus GRUNDMANN & MORTEANI, 1989).

Ein weiteres Charakteristikum stellt das meist deutlich gerichtete, oder auch feingefaltete Interngefüge dar, wie aus der Abbildung 10 b ersichtlich. Reliktisch erhaltene Schieferungen oder Falten werden hier durch perlschnurartig aneinandergereihte Einschlüsse abgebildet. Dieses Feinkorngefüge zeigt intern wie extern oft identische Schieferungsrichtungen und übereinstimmende B-Achsenlineationen, aber auch Diskordanzen. Smaragde, die diese Gefügerelationen aufweisen, sind in Bezug auf die Deformation des Interngefüges überwiegend posttektonisch gespross

Der Artenreichtum und die räumliche Anordnung der Einschlussparagenesen in den Smaragden hängen entscheidend von der mineralogischen Zusammensetzung und dem Gefüge des umgebenden Gesteins im Zeitraum der Blastese des wachsenden Smaragds ab.

Einen Eindruck von dem außerordentlichen Artenreichtum an Mineraleinschlüssen in den Smaragden vermittelt die folgende Zusammenstellung (nach GRUNDMANN, 1985 und GRUNDMANN & KOLLER, 1979):

- Sulfide: Pyrit, Pyrrhotin, Chalcopyrit, Molybdänit, Pentlandit, Cubanit, Mackinawit;
- Oxide: Chrysoberyll, Magnetit, Ilmenit, Chromit, Rutil, Anatas, Quarz, Aeschninit, Aeschninit-(Y), Goethit, Uraninit;
- Carbonate: Calcit, Dolomit, Ankerit;
- Phosphate: Mischkristalle der Apatit-Gruppe, Monazit, Xenotim;
- Wolframate: Scheelit, Molybdoscheelit;
- Silikate: Mischkristalle der Annit-Phlogopit-Reihe, Muskovit ("Fuchsit"), Be-Margarit, Mischkristalle der Chlorit-Gruppe, Talk, Mischkristalle der Tremolit-Aktinolith-Reihe, Mischkristalle der Epidot-Gruppe (Allanit, Klinozoisit, Epidot, Zoisit - oft zonar verwachsen), Mischkristalle der Plagioklas-Reihe (Albit, Oligoklas - meist zonar verwachsen), Mischkristalle der Turmalin-Gruppe (Dravit, Schörl - meist zonar verwachsen), Zirkon, Titanit, Phenakit, Mikroklin, Gadolinit-(Ce).

Neben den hier aufgelisteten festen Einschlüssen treten zwei- und dreiphasige Flüssigkeits-Gas-Einschlüsse auf. Die Variationsbreite der Zusammensetzung lässt sich in fünf charakteristische Typen gliedern, die mit mindestens fünf verschiedenen trapping-Perioden korrespondieren (NWE & GRUNDMANN, 1990): Der älteste primäre Typ wird durch eine wässrige Lösung mit geringer Salinität (<10 Gew.% NaCl Equ.) mit oder ohne CO₂ (bis zu XCO₂ = 0.04) repräsentiert. Ein späterer zweiter Typ ist vom ersten durch unterschiedliche Morphologie und seine Diskordanz im Erscheinungsbild zum ersten zu unterscheiden. Geringe Salinität, CO₂-freie Flüssigkeiten und CO₂-führende dichtere Einschlüsse mit höheren CO₂-Gehalten (bis zu XCO₂ = 0.11) sind charakteristisch für diesen zweiten Typ. Mindestens zwei weitere Deformationsphasen und drei weitere trapping-Perioden führen zu immer CO₂-ärmeren Zusammensetzungen mit immer geringer werdender Salinität.

Genese der Beryllium-Mineralisationen

Den Beryll- bzw. Smaragdmineralisationen im Habachtal und Untersulzbachtal ist gemeinsam, dass ein wahrscheinlich prä-alpischer Stoffbestand aus primären Berylliummineralen (Beryll, Phenakit, Chrysoberyll) sowie berylliumreichen Glimmern, Feldspäten und/oder Amphibolen während der alpidischen Gebirgsbildung zunächst tektonisch mit Ultrabasiten verzahnte. Im Verlauf der alpidischen Regionalmetamorphose erfolgte der metasomatische Stoffaustausch und die Blastese von sekundärem Beryll bzw. Smaragd infolge der lokalen Be-Übersättigung der fluiden Phase. Besonders wichtig ist der Befund, dass nach über zweihundertjähriger intensiver Suche im Bereich des Smaragd-vorkommens im Habachtal bislang noch keine nennenswerten alpinen Kluftmineralisationen mit Smaragden gefunden wurden. Auch die in der Leckbachrinne äußerst spärlichen Funde von einigen Kilogramm Kluftberyll stellen gegenüber den riesigen alpidischen Kappenquarzgängen von über 500 m Länge, 10 m Mächtigkeit und einem Gewicht von mehreren Tausend Tonnen eine verschwindend geringe Menge dar. Daraus ist zu folgern, dass ein weitreichender Transport des Aluminiums, Chroms und Eisens in der Serpentin-Talkschieferserie über Jahrtausende hinweg einfach nicht stattgefunden hat. Auch die in den Gesteinen der Smaragd-führenden Serie getarnten, lokal überdurchschnittlich hohen Berylliumgehalte erfuhren keine weitreichende Mobilisation sondern wurden maximal nur einige Zentimeter verschoben.

Die oben dargelegten Befunde stehen im Gegensatz zu den früheren Interpretationen von FERSMAN (1929), LEITMEIER (1937) und SINKANKAS (1981) über die "exometamorphic" magmatisch-kontaktmetamorphe Entstehung der sogenannten "Smaragdserie" des Habachtales. Wenn die Fluide des in der Leckbachrinne nahegelegenen Granits (jetzt Augen- und Flasergneis) schon in prä-alpidischer Zeit das Beryllium in die Serpentin-Talkschieferserie transportiert (injiziert) hätten, so wären mehrere Meter bis Zehnermeter Distanz quer durch die Bändergneisserie hindurch zu überwinden gewesen. Da die zwischen Granitgneis und Serpentin-Talkschieferserie liegende Bändergneisserie von Beryll-Mineralisationen weitestgehend steril ist, aber dennoch in ihren Gesteinen überdurchschnittlich hohe Berylliumgehalte vorhanden sind, scheidet der Augen- und Flasergneis als Haupt-Berylliumlieferant aus. Wahrscheinlich wurde schon in prä-alpidischer Zeit das Beryllium zunächst in den Silikaten getarnt oder in Form von Phenakit, Chrysoberyll, Beryll und/oder Beryllium-Margarit in bestimmten Metasedimenten, Metavulkaniten und Metaplutoniten der Habachformation konzentriert. Allerdings scheidet die Granatglimmerschieferserie aufgrund viel zu niedriger Berylliumgehalte als Haupt-Berylliumlieferant aus.

Die wichtigsten Be-Träger sind Muskovitschiefer, K-Feldspatgneise und Biotit-Plagioklasgneise. Während der alpidischen Regionalmetamorphose folgte dann nur innerhalb und am Rand der Serpentin-Talkschieferserie die lokal eng begrenzte Mobilisation und Konzentration von Be, Al, Na, K, Cr, Fe und Mg in Form von Smaragd.

Die vergleichsweise sehr detaillierten Beobachtungen und Beschreibungen LEITMEIERS (1937) sind jedoch einwandfrei im Sinne der heutigen Petrologie umdeutbar. So können seine "Injektionslagengneise" in Form von gebänderten Biotit-Plagioklas-Gneisen zwanglos als metasomatisch alterierte prä-alpidische Hellglimmerschiefer, seine "Aplite" in Form von Plagioklaslagen-Gneisen als Tuffite, seine "Aplite" in Form von gebänderten Biotit-Quarzlagen als prä-alpidische Quarzite und seine "Migmatite" als eine tektonische Melange aus metasomatisch alterierten Metasedimenten, Metaplutoniten und Metavulkaniten uminterpretiert werden.

Aus den Ergebnissen der Mikrothermometrie und geochronologischen Daten legen NWE & GRUNDMANN (1990) ein Druck-Temperatur-Zeit-Pfad der alpidischen Regionalmetamorphose vor und rekonstruieren damit zugleich die Kristallisationsgeschichte der Smaragde des Habachtales (Abb. 11). Die Kristallisations-Deformations-Diagramme nach GRUNDMANN & MORTEANI (1982) und GRUNDMANN (1989, 1991) zeigen die Gefügeentwicklung in den Gesteinen des Habachtales südlich der Habachzunge anhand von Mikrogefügeskizzen der gesteinsbildenden Minerale Granat, Andalusit, Plagioklas und Beryll.

Der Grad der Metamorphose, bei dem Smaragdmineralisationen des Typs Habachtal zu erwarten sind, reicht von der Grünschieferfazies (low grade) bis zur unteren Amphibolitfazies (medium grade). Unter grünschiefer-faziellen Bedingungen sind die Feldspäte neben Beryll und Phenakit stabil (FRANZ et al., 1984). Bei höhergradigen Metamorphosebedingungen, die ins anatektische Regime hineinreichen, ist Beryll zusammen mit Feldspat nicht mehr stabil und wird von der Paragenese Chrysoberyll plus Quarz plus/minus Sillimanit ersetzt (FRANZ & MORTEANI, 1981, 1984).

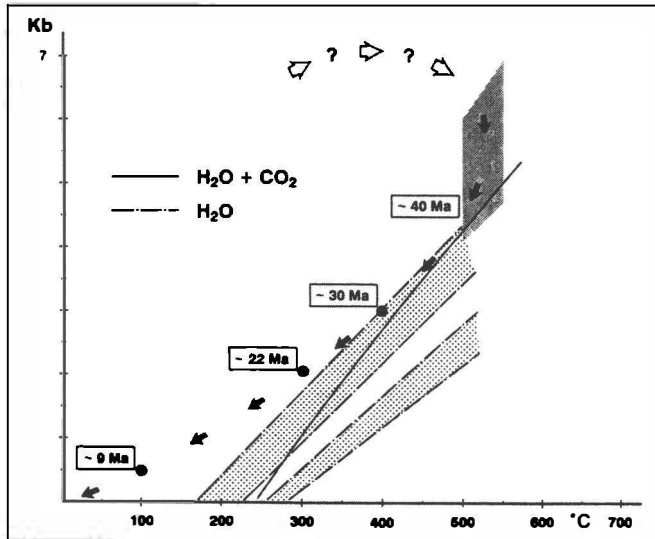


Abb. 11
 Druck-Temperatur-Zeit-Diagramm für die alpidische Kristallisationsgeschichte der Smaragde des Habachtales (nach NWE & GRUNDMANN, 1990). Die gefüllten Kreise und Pfeile zeichnen den generellen P-T-Pfad der Gesteine des Smaragd-vorkommens nach, wie er nach GRUNDMANN & MORTEANI (1985) und GRUNDMANN (1989) anzunehmen ist. Die offenen Pfeile zeigen die vermuteten P-T-Bedingungen während der Kristallisation der Smaragd-Kern-

zonen und Konservierung der primären Flüssigkeitseinschlüsse. Die dicht gerasterte Fläche zeigt die maximalen P-T-Bedingungen während der Konservierungsphase der CO₂-reichen sekundären Einschlüsse. Die Linien und gepunkteten Flächen zeigen die Bandbreite der Konservierungsbedingungen für die sekundären CO₂-armen bis CO₂-freien (H₂O)-Flüssigkeitseinschlüsse in den Smaragden.

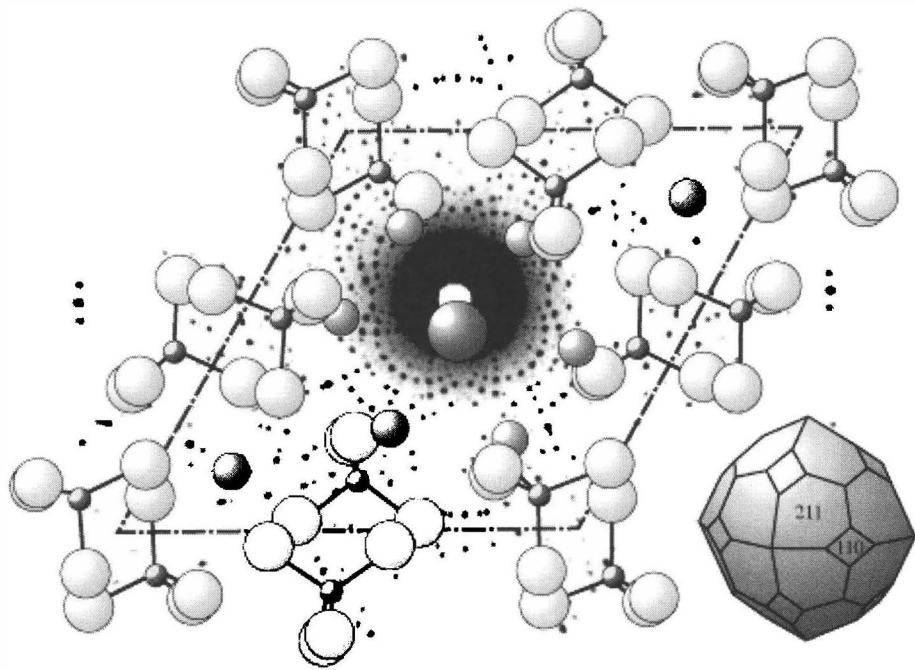
Literaturverzeichnis

- BRADY, J. B. (1977): Metasomatic zones in metamorphic rocks. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 41, 113-125.
- CARL, R. R. B. (1988): Die Geologie der vorderen Hollersbachtal-Westseite (Scharmtal), Bundesland Salzburg/Österreich. Untersuchungen zur Petrologie, Lagerstättenkunde, Isotopengeochemie. - Unveröff. Dipl.-Arbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 138 S.
- CORNELIUS, H. P. (1944): Beobachtungen am Nordostende der Habachzunge. - *Ber. R.-A. f. Bodenf.*, 1944, 25-31.
- CURTIS, C. D. & BROWN, P. E. (1969): The metasomatic development of zoned ultrabasic bodies in Unst, Shetland. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 24, 275-292.
- CURTIS, C. D. & BROWN, P. E. (1971): Trace element behavior in the zoned metasomatic bodies of Unst, Shetland. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 31, 87-93.
- FERSMAN, A. E. (1929): Geochemische Migration der Elemente. - *Abh. prakt. Geol. u. Bergw.*, 18, 1, 74-116.
- FRASL, G. (1953): Die beiden Sulzbachzungen (Oberpinzgau, Salzburg). - *Jb. Geol. B.-A. Wien*, 96, 143-192.
- FRANZ, G. & MORTEANI, G. (1981): The system BeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: Hydrothermal investigation of the stability of beryl and euclase in the range from 1 to 6 kb and 400 to 800°C. - *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 140, No. 3, 273-299.
- FRANZ, G. & MORTEANI, G. (1984): The formation of chrysoberyl in metamorphosed pegmatites. - *J. Petrology*, 25, 27-52.
- FRANZ, G., GRUNDMANN, G., ACKERMAND, D. & MORTEANI, G. (1984): The formation of beryllium minerals in metamorphic rocks (abs.). - In *Intern. Geol. Cong., 27th, Moscow, 1984, Abstracts, vol. 5, section 10, 44-45.*

- FRISCH, W. (1977): Der alpidische Internbau der Venedigerdecke im westlichen Tauernfenster (Ostalpen). - N. Jb. Geol. Paläont. Mh., 1977 (11), 675-696.
- GIULIANI, G., FRANCE-LANORD, C., COGET, P., SCHWARZ, D., CHAILLETZ, A., BRANQUET, Y., GIARD, D., PAVEL, A., MARTIN-IZARD, A. & PIAT, D. H. (1998): Oxygen isotope systematics of emerald-relevance for its origin and geological significance. - *Mineralium Deposita*, 35, 513-519.
- GIULIANI, G., CHAUSSIDON, M., SCHUBNEL, H.-J., PIAT, D. H., ROLLION-BARD, C., FRANCE-LANORD, C., GIARD, D., DE NARVAEZ, D. & RONDEAU, B. (2000): Oxygen Isotopes and Emerald Trade Routes Since Antiquity. - *Science*, vol. 287, 631-633.
- GRUNDMANN, G. (1979): Geologisch-petrologische Untersuchung der Smaragd-führenden Gesteinsserien der Leckbachscharte, Habachtal (Land Salzburg, Österreich). - Unveröff. Dipl.-Arbeit, FB 16, Techn. Univ. Berlin, 315 S., 113 Abb. 10 Tab. Taf. 1-10.
- GRUNDMANN, G. (1980): Polymetamorphose und Abschätzung der Bildungsbedingungen der Smaragd-führenden Gesteinsserien der Leckbachscharte, Habachtal, Österreich. - *Fortschr. Miner.*, 58, 1, 39-41.
- GRUNDMANN, G. (1981): Die Einschlüsse der Beryll- und Phenakite des Smaragd-vorkommens im Habachtal (Land Salzburg, Österreich). - *Der Karinthiner*, 84, 227-237.
- GRUNDMANN, G. (1983): Die Genese der regionalmetamorphen, metasomatisch-horizontgebundenen Beryll-Mineralisationen des Habachtals, Land Salzburg, Österreich. - Diss. TU Berlin, D 83, 207 S.
- GRUNDMANN, G. (1985): Die Mineralien des Smaragd-vorkommens im Habachtal. - *Lapis*, 10, 2, 13-33.
- GRUNDMANN, G. (1989): Metamorphic Evolution of the Habach Formation - A Review. - *Mitt. Österr. Geol. Ges.*, 82, 75-88.
- GRUNDMANN, G. (1991): Smaragd. Grünes Feuer unterm Eis. - *ExtraLapis*, 1, Christian Weise Verlag, München, 96 S.
- GRUNDMANN, G. & KOLLER, F. (1979): Die Aeschnite und ihr Zonarbau aus Beryllium-Mineralparagenesen des Smaragd-vorkommens an der Leckbachscharte im Habachtal, Land Salzburg (Österreich). - *N. Jb. Miner. Abh.*, 135, 1, 36-47.
- GRUNDMANN, G. & MORTEANI, G. (1982): Die Geologie des Smaragd-vorkommens im Habachtal (Land Salzburg, Österreich). - *Arch. f. Lagerst. forsch. Geol. B.-A.*, 2, 71-107.
- GRUNDMANN, G. & MORTEANI, G. (1985): The Young Uplift and Thermal History of the Central Eastern Alps (Austria/Italy), Evidence from Apatite Fission Track Ages. - *Jb. Geol. B.-A.*, 128, 2, 197-216.
- GRUNDMANN, G. & MORTEANI, G. (1989): Emerald Mineralization During Regional Metamorphism: Habachtal (Austria) and Leydsdorp (Transvaal, South Africa) Deposits. - *Economic Geology*, 84, 1835-1849.
- GRUNDMANN, G. & MORTEANI, G. (1993): Die Smaragdminen der Cleopatra: Zabara, Sikait und Umm Kabo in Ägypten. - *Lapis*, 18, Heft 7-8, 27-39.
- HÖLL, R. (1975): Die Scheelitlagerstätte Felbertal und der Vergleich mit anderen Scheelitvorkommen in den Ostalpen. - *Bayer. Akad. Wiss. Berlin Abh., Kl. Math. u. Allg. Naturw.*, 157, 1-114.
- HÖRMANN, P. K. & WEDEPOL, K. H., Hrsg. (1969): Beryllium. - In: *Handbook of geochemistry*, vol. II/1, sect. 4-B to 4-O.
- HOERNES, S. & FRIEDRICHSEN, H. (1974): Oxygen isotope studies on metamorphic rocks of the western Hohe Tauern area (Austria). - *Schweiz. Miner. Petr. Mitt.*, 54, 2-3, 769-788.
- KARL, F. & SCHMIDEGG, O. (1964): Exkursion I/1: Hohe Tauern, Großvenedigerbereich (Stoffbestand, Alter und Tektonik der zentralen Granite und der Schieferhüllgesteine im weiteren Bereich des Großvenedigers). - *Mitt. Geol. Ges. Wien*, 57, H. 1, 1-15.
- KÖLBL, L. (1932): Das Nordostende des Großvenedigermassivs. - *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math-Naturw. Kl. Abt. 1*, 141, 39 S.
- KOENIGSBERGER, J. (1913): Versuch einer Einteilung der ostalpinen Minerallagerstätten. - *Z. Krist.*, 52, 151-174.

- KOLLER, F. & RICHTER, W. (1984): Die Metaroddingite der Habach Formation Hohe Tauern (Österreich). - *Tschermaks miner. petr. Mitt.*, 33, 3, 49-66.
- LEITMEIER, H. (1937): Das Smaragdorkommen im Habachtal in Salzburg und seine Mineralien. - *Z. f. Krist. Miner. u. Petrogr. Abt. B, Min. Petrogr. Mitt.*, 49, 4 u. 5, 245-368.
- MORTEANI, G. & GRUNDMANN, G. (1977): The emerald porphyroblasts in the penninic rocks of the Tauern Window, Austrian Alps. - *N. Jb. Miner. Mh.*, 1977, 11, 509-516.
- MAUCHER, A. & HÖLL, R. (1968): Die Bedeutung geochemisch stratigraphischer Bezugshorizonte für die Altersstellung der Antimonit-Lagerstätte von Schlaining im Burgenland, Österreich. - *Mineralium Deposita*, 3, 272-285.
- NIEDERMAYR, G. & KONTRUS, K. (1973): Neue Funde von Phenakit Bertrandit und Chrysoberyll aus Salzburg, Österreich, und über die Verbreitung von Be-Mineralfundstellen in den Ostalpen. - *Ann. Naturhist. Mus. Wien*, 77, 7-13.
- NIGGLI, P., KOENIGSBERGER, J. & PARKER, R. L. (1940): Die Mineralien der Schweizer Alpen. - 1. Auflage - B. Wepf & Co., Basel, 2 Bände, 661 S., 251 Abb. 21 Taf.
- NWE, Y. Y. & GRUNDMANN, G. (1990): Evolution of metamorphic fluids in shear zones: The record from the emeralds of Habachtal, Tauern Window, Austria. - *Lithos*, 25, 281-303.
- PAAR, W. H., CHEN, T. T. & MEIXNER, H. (1980): Pb-Bi-(Cu)-Sulfosalts in paleozoic gneisses and schists from Oberpinzgau, Salzburg province, Austria. - *Tschermaks Min. Pet. Mitt.*, 27, 1-16.
- PHILLIPS, A. H. & HESS, H. H. (1936): Metamorphic differentiation at contacts between serpentinite and siliceous country rocks. - *Amer. Miner.*, 21, 333-362.
- RÖSLER, H. J. & LANGE, H. L. (1976): *Geochemische Tabellen*, 2. Aufl., Stuttgart, F. Enke, 1-674.
- SANDFORD, R. F. (1982): Growth of ultramafic reaction zones in greenschist to amphibolite facies metamorphism. - *Americ. J. Sci.*, 282, 545-616.
- SATIR, M. & FRIEDRICHSEN, H. (1986): Geochronological and stable isotope investigations on polymetamorphic rocks from the Eastern Alps (Western Tauern Window, Austria). - *N. Jb. Miner. Abh.*, 154, 313-334.
- SCHMIDEGG, O. (1961): Geologische Übersicht der Venediger-Gruppe (nach dem derzeitigen Stand der Aufnahmen von F. Karl und O. Schmidegg). - *Verh. Geol. B.-A. Wien*, 1961, H. 1, 35-56.
- SCHROLL, K. M. (1979): Grundriß einer Salzburger Mineralogie, oder kurzgefaßte systematische Anzeige der bis jetzt bekannten Mineralien des Fürstenthums und Erzstifts Salzburg. - *Jb. Berg- u. Hüttenk.*, Hrsg. v. K.E. Freih. von Moll, 1, 95-196.
- SCHWARZ, D. & GIULIANI, G. (2001): Emerald Deposits - A Review. - *Austral. Gemmologist*, 21, 17-23.
- SCHWARZ, D., GIULIANI, G. & GRUNDMANN, G. (2002): The origin of emerald. - *ExtraLapis English No. 2: Emerald. Lapos International, LLC, East Hampton, CT*, 18-23.
- SINKANKAS, J. (1981): Emerald and other beryls. - *Chilton Book Comp., Radnor Pennsylvania*, 665 S.
- WARD, F. (1990): Emeralds. - *National Geographic*, vol. 178, No. 1, 38-69.
- WARD, F. (1993): Emeralds. - *Gem Book Publishers, Bethesda, MD.*, 64 S.
- WEINSCHENK, E. (1896): Die Minerallagerstätten des Großvenedigerstockes in den Hohen Tauern. - *Z. Krist.*, 26, 337-508.
- ZIRKL, E. J. (1982): Beryll. - *Die Eisenblüte*, 3, C, 21-28.

ORIGINALARBEITEN



**FLUID-INCLUSIONS-UNTERSUCHUNGEN AN KLUFTQUARZEN
DES UNTERENGADINER FENSTERS.
HINWEISE ZUR (SPÄT)METAMORPHEN ENTWICKLUNG DER BÜNDNERSCHIEFER**

von

Rufus J. Bertle¹ & Michael A. Götzinger²

¹Institut für geologische Wissenschaften
Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien

²Institut für Mineralogie und Kristallographie
Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien

Kurzfassung

Diskordante Klüfte der verschiedenen tektonischen Einheiten (Fimbereinheit, Zone von Pfunds) des Engadiner Fensters wurden auf ihre Fluid-inclusions-Führung und ihren Chemismus untersucht und daran anschließend eine Abschätzung der Druck-Temperatur-Bedingungen der späten metamorphen Entwicklung des Engadiner Fensters durchgeführt. Die Einschlüsse in den späten Klüften sind in allen tektonischen Einheiten von vergleichbarem Chemismus, nämlich fast reine H₂O-Einschlüsse mit max. wenigen Zehntel Gewichtsprozent NaCl.

Bei Raumtemperatur können 2 Typen unterschieden werden: Gasblasen-führend und homogen flüssig, wobei die Gasblasen-führenden Einschlüsse in der Regel bei max. 150°C homogen werden. Beim Gefrieren der Einschlüsse bilden sich Bruchstrukturen ("Flügel"), die beim Auftauen jedoch wieder verheilen und damit Volumskonstanz des Einschlusses während des Untersuchungsvorgangs nahelegen. Die P-T-Ermittlung ergibt Drucke zwischen 1 und 4.25 Kbar für die Klüfte, basierend auf einer Dichte der Wassereinschlüsse von 0.90 bis 1,00 g/cm³. Die Klüfte selbst werden auf Grund ihrer Raumlage als ac-Klüftung des Engadiner Gewölbes interpretiert. Sämtliche Einschlußtypen (primär, pseudosekundär, sekundär) zeigen vergleichbare Chemismen. Es wird daher auf eine Exhumation der Gesteine des Engadiner Fensters entlang der Isochoren des H₂O-Systems geschlossen. Die Bildung der Klüfte steht am Beginn der Aufwölbung des Engadiner Fensters in Form des Engadiner Gewölbes unterhalb des ostalpinen "Deckels". Die aus dem ermittelten Exhumationspfad ermittelten Exhumationsraten entsprechen jenen von bekannten Hochdruckgesteinsvorkommen und betragen ca. 0.5 kbar/Ma.

Regionale Geologie

Innerhalb des Unterengadiner Fensters (UEF) treten die etwas weiter westlich im Bereich des Prätigau-Halbfensters unterhalb des Ostalpins einfallenden Bündnerschiefer in Form eines tektonischen Fensters wieder zu Tage. Das UEF bildet dabei eine großräumige antiklinale Struktur deren N-S-Erstreckung ca. 17 km und dessen E-W-Erstreckung max. 55 km beträgt.

Der Rahmen des Fensters wird dabei von den ostalpinen Silvretta- und Ötztaldecken (incl. deren sedimentärer Hülle) gebildet. Der Fensterinhalt läßt sich drei Großeinheiten zuordnen, die allesamt dem Penninikum angehören (Abb.1).

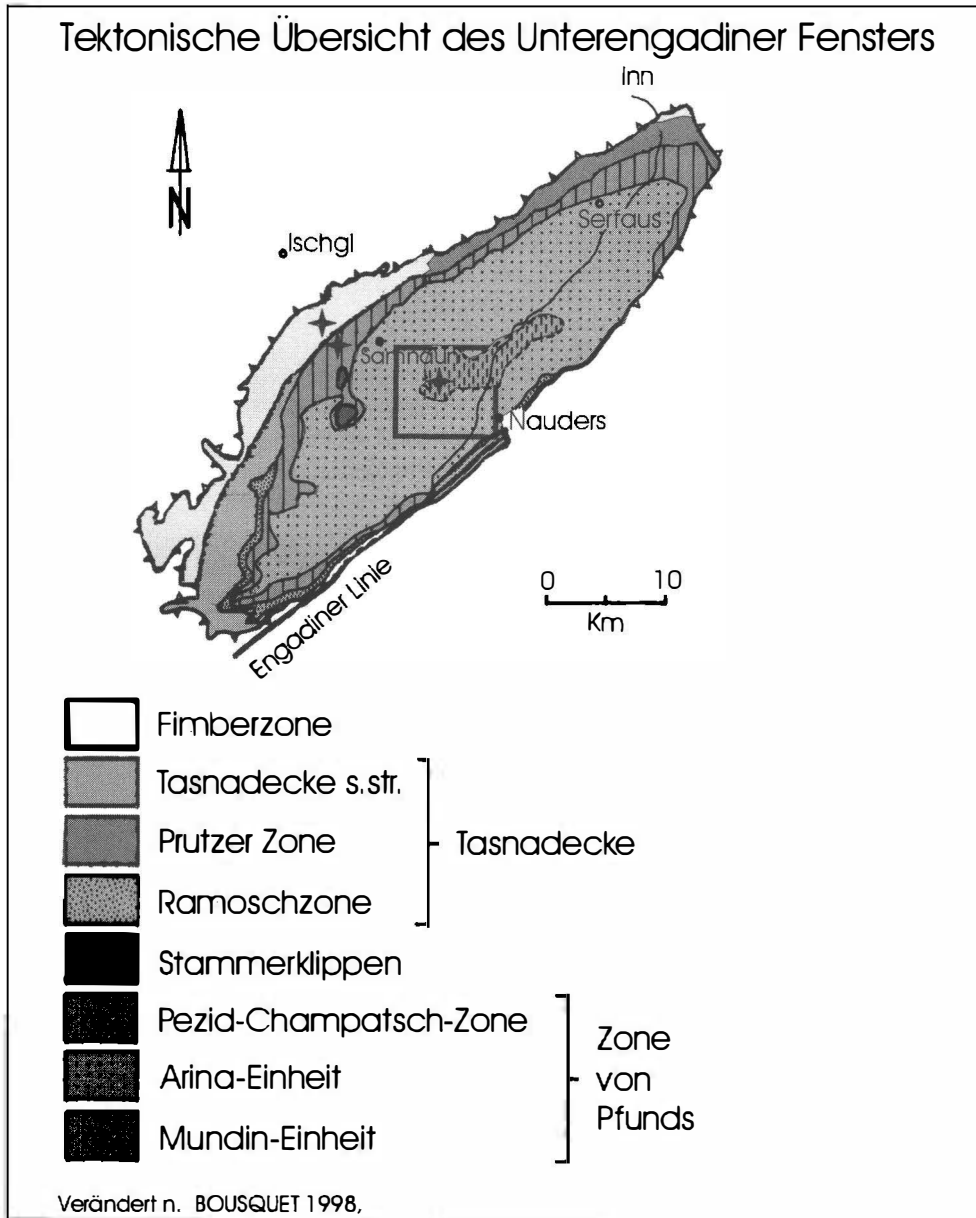


Abb. 1
 Tektonische Übersicht des Unterengadiner Fensters mit Probenpunkten (Sterne) aus drei tektonisch verschiedenen Niveaus.

Es sind dies die hangendste Fimbereinheit, die eine tektonische Melange darstellt (z.B. RING, 1989; BERTLE, 2002; OBERHAUSER, 1995). Sie wird – ihrer Natur entsprechend – aus vielfältigsten Gesteinen aufgebaut: Reste von Ophioliten, Flyschserien unterschiedlichsten Alters, aber auch kontinentale Splitter. Die Fimbereinheit wird dem Südpenninikum zugerechnet (OBERHAUSER, 1995; BERTLE, 2002; TOLLMANN, 1987). Die nächsttiefere Einheit ist die Tasnadecke, die dem Mittelpenninikum zugerechnet wird. Sie wird von einem kontinentalen Krustensplitter (incl. dessen Mantel) und seiner sedimentären Hülle von v.a. permomesozoischem Alter aufgebaut. Das Fensterinnerste wird großflächig von der Zone von Pfunds gebildet, die vor allem von Bündnerschiefern kretazischen Alters (BERTLE, 1999, 2001) und Ophiolithresten aufgebaut wird.

Sämtliche tektonische Einheiten wurden im Tertiär durch eine Metamorphose über- und strukturell geprägt (THÖNI, 1999; BERTLE, 2000), wobei Teile der Fimbereinheit und der Zone von Pfunds blauschieferfaziell überprägt wurden (BOUSQUET, 1999; LEIMSER & PURTSCHHELLER, 1980). Über die spätmetamorphe Entwicklung liegen bisher nur wenige Daten vor (STÖCKHERT et al. 1990; RING, 1989), daher wurden aus der Fimbereinheit und der Zone von Pfunds Kluf Quarze auf ihre Fluid-Einschlüsse (inclusions; FI) hin untersucht.

Probenpunkte und Daten

Es wurden aus verschiedenen tektonischen Niveaus des Unterengadiner Fensters +/- in einem Profil mit N-S-Orientierung Proben aus Klüften, die (meist) diskordant zur Hauptschieferung durchschlagen (meist normal auf die Schieferung stehen) und brauchbare Kristalle lieferten, zur FI-Untersuchung herangezogen. Für die FI-Untersuchungen wurden beidseitig polierte Kristallplatten (ca. 8 x 8 x 0.4 mm) hergestellt und verwendet.

- 1) Kluft in Triaskarbonat am Salaaser Kopf auf Blatt 170 Galtür (S-lich Idalpe, Fimberzone, FUCHS & OBERHAUSER, 1995). Es handelt sich um eine diskordante Kluft, die mit Quarz und Calcit besetzt ist.
- 2) Kluft in Bündnerschiefer aus den hangendsten Anteilen der Zone vom Pfunds im Bereich Zebblasjoch (BE 36/00, Fundpunkt in BERTLE, 1999). Auch hier handelt es sich um eine diskordante Q-Cc-Kluft mit schön ausgebildeten Kristallindividuen.
- 3) Kluft in Bündnerschiefer im oberen Val Sampuoir, SH ~ 2300 m, sowohl diskordant (BE 25/02) als auch verfaltet (BE 24/02). Die erste Probe ist mit schönen Kristallen besetzt, die zweite Probe dagegen besteht aus milchig-weißem Quarz, der keine Kristallflächen besitzt. BE 25/02 stellt strukturell eine Extensionsspalte dar, wie sie in kompetenteren Lagen der Bündnerschiefer oft angetroffen wurden.
- 4) Kluft knapp S-lich P. 2945 in blauschieferfaziell überprägtem Basalt. Sie schlägt diskordant durch die Hauptschieferung durch und besitzt eine ähnliche Raumlage wie BE 36/00. Die Kluft ist mit bis zu mehreren cm-großen Quarz- und Calcitkristallen, sowie idiomorphen, verzwilligten Albiten besetzt. Die Albite (röntgenographisch identifiziert) zeigen im Binokular viele Einschlüsse. Vom Kontakt Kristall-Wirtgestein aus wachsen leicht bräunlich gefärbte Epidot/Clinoisitkristalle in die Kluft, die dann von Quarz abgelöst werden.

In diesem Bereich finden sich auch kleine dünne Amphibolnadeln, vermutlich von aktinolithisch-tremolithischem Chemismus. Der Kluftrand-nahe Bereich ist stark mit Einschlüssen durchsetzt, die 2 Hauptanordnungen sind einerseits parallel zur Kluftrand und andererseits genau normal dazu. Gegen die Kluftrandmitte hin nimmt die Einschlusszahl ab. Weiters finden sich die Einschlüsse vermehrt parallel zu den Kristallflächen und sind daher als primär anzusprechen. Bemerkenswert ist, daß die Dichte der Einschlüsse von der Kluftrand zur Kluftrandmitte hin nicht markant abnimmt, was auf eine Exhumation der Gesteine entlang der Isochore hinweisen könnte. Weitere Kristalle aus BE 47/00 zeigen die gleichen Merkmale.

- 5) FI mit Gasblase konnten auch in petrographischen Dünnschliffen aus Bündnerschiefern (Lokalitäten über das gesamte Fenster verteilt wurden untersucht) mit Quarzklasten entdeckt werden. Sie alle zeigen sehr ähnliche FI-Merkmale bei Raumtemperatur wie die Kluftrandkristalle (s.u.)

Die Raumlage der Klüfte in Bezug zu den Großstrukturen des Engadiner Fensters ist repräsentativ für die Probe BE 47/00 im unten angegebenen Lagenkugeldiagramm wiedergegeben. Die untersuchten Klüfte könnten eine ac-Klüftung zur Engadiner Antiklinale (= Engadiner Gewölbe, MATTMÜLLER, 1996) darstellen darstellen (s.o.). Die Gürtelverteilung wird durch das Engadiner Gewölbe bedingt, deren ac-Klüftung (Raumlage durch die Sterne als Flächenpole angeben) beprobt wurde.

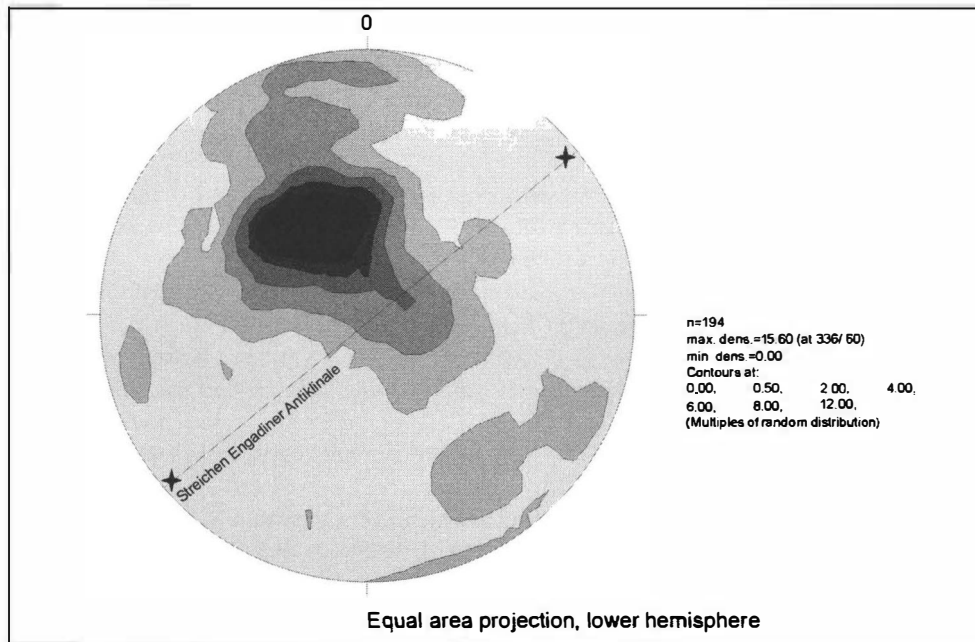


Abb. 2

Lagenkugeldiagramm-Auswertung von 194 gemessenen geologischen Flächen (Schieferungen und Achsialebenschieferungen) aus dem zentralen Unterengadiner Fenster (Region Piz Mundin, Probe BE 47/00).

FI-Typisierung und -daten

Die Arbeiten an den FI wurden mittels eines (Olympus BH2) Mikroskops und eines Heiz-Kühl-Tisches der Firma LINKAM vom Typ THM 600 am Institut für Mineralogie der Universität Wien durchgeführt. Eine genaue Beschreibung des Aufbaues des Heiz-Kühl-Tisches findet sich in SHEPHERD et al. (1985). Die Verwendung der FI als Geothermobarometer hat ihre Grundlage darin, daß Kristalle bei ihrem Wachstum aus einer wässrigen Lösung diese teilweise in kleine Hohlräume innerhalb des Kristalls einschließen. Der Einschluß repräsentiert daher die physikochemischen Eigenschaften der Mutterlösung zum Zeitpunkt des Einbaus in den Kristall (vgl. z. B. LEEDER et al., 1987; SHEPHERD et al., 1985; ROEDDER, 1984), wenn er in der ursprünglichen Form (Konstanz der Bildungsdichte) vorliegt. Einschlüsse in kernnäheren (inneren) Bereichen des Kristalls zeigen daher andere Eigenschaften als solche in weiter außen liegenden Zonen des Kristalls. Die Einschlüsse können feste (SOLID), flüssige (LIQUID) oder gasförmige (VAPOUR) Inhaltsstoffe aufweisen. Eine chemische Verbindung (z.B. Wasser) kann in mehreren Zuständen im Kristall eingeschlossen sein. Eine Überführung von einem in einen anderen Zustand (z.B. flüssig in gasförmig) ist durch Veränderung der P-T-Bedingungen möglich. In der Regel wird versucht eine Temperatur-, oder seltener eine Druckbestimmung durchzuführen. Dazu wird über die Schmelz- und Homogenisierungstemperaturen der Chemismus bzw. die Salinität und die Dichte des Einschlusses bestimmt, indem der Einschluß zuerst gekühlt und dann erwärmt wird. Die Abschätzung einer realistischen Bildungstemperatur wird durch die Kenntnis der regionalmetamorphen Entwicklung des Gebietes unterstützt und der Druck in einem Temperatur-Dichte-Diagramm bestimmt (Isochorenmethode). Die Phasendiagramme wurden der Arbeit von LEEDER et al. (1987) entnommen und modifiziert bzw. ergänzt. Die Dichte- bzw. Salinitätermittlung erfolgt durch die Bestimmung des Schmelzpunktes (nach Einfrieren und Erwärmen) im NaCl-H₂O-Diagramm bzw. in P-T-p-Diagrammen (Druck-Temperatur-Dichte) für wässrige Fluide.

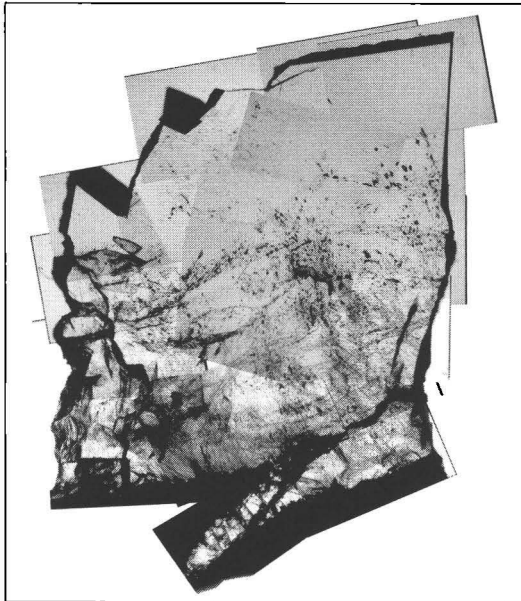


Abb. 3

Zusammengesetztes Bild der FI-Platte BE 47/00-1. Die kürzere Seite der Platte ist ca. 7 mm lang, die Einschlußgröße im Mittel ca. 15 µm.

Der schwarze Bereich am Unterrand der Platte stellt den Kluftwandbereich, bestehend aus Basalt, dar.

Bei alle untersuchten Kristallen ist festzustellen:

- In keinem der untersuchten FI-Schliffe konnten Tochterkristalle innerhalb des Einschlusses festgestellt werden (Abb. 5).
- Sämtliche Kristalle zeigten ein sehr hohe Anzahl von schon dekrepitierten Einschlüssen (Abb. 3, Abb. 4, Abb. 5)
- In vielen Fällen der FI lag bei Raumtemperatur vor dem Heiz-Kühlvorgang nur eine flüssige Phase vor, manche FI sind zweiphasig (mit Gasblase, die sich rasch bewegt). Die Anzahl von schon dekrepitierten FI war sehr hoch. Teilweise konnten "Halostrukturen" gefunden werden, d.h. Einschlüsse, die sich kreisförmig um einen dekrepitierten FI bildeten (s. Abb. 4, obere linke Ecke).

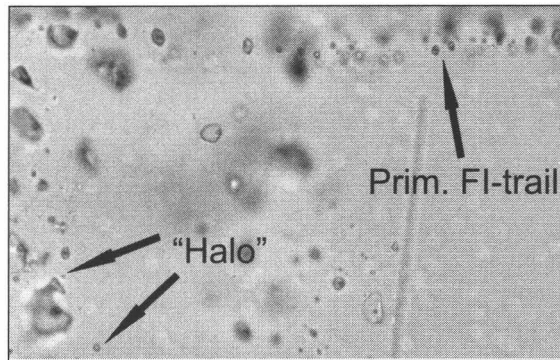


Abb. 4
Detail aus Abb. 3. Linke obere Ecke dekrepitierter FI mit "Halostruktur", unterer Bildrand zeigt einen Trail von primären Einschlüssen. Max. FI-Größe ca. 20 µm.

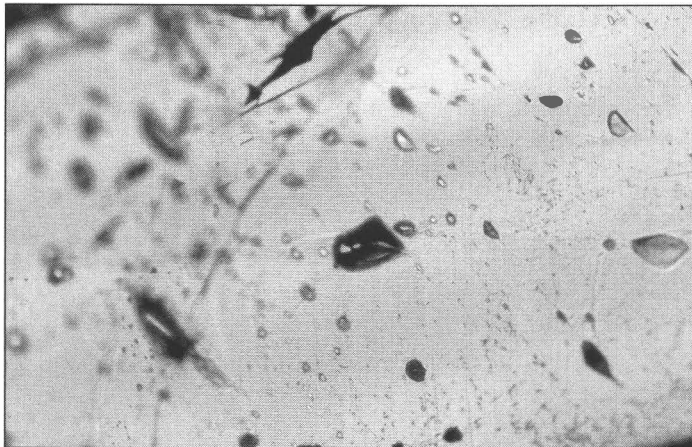


Abb. 5
Primäre FI entlang von Wachstumsgrenzen des Kristalls von Abb.3.
Dunkle FI sind dekrepitiert.
Max. FI-größe ca. 20 µm.

- Alle pseudosekundären und primären Einschlüsse in BE 36/00 und in der Probe vom Salaaser Kopf waren zwischen -30 und ca. -50°C gefroren (CO₂ konnte damit als Hauptbestandteil der FI mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden). Das Erstarren erfolgt in der Regel schlagartig. Öfters ging dieses Erstarren mit einer "Flügelbildung" des FI (= Aufweitung im Kristall) einher (Abb. 6), wohl erklärbar durch die Volumszunahme bei der Phasenumwandlung von flüssig zu fest.

In den meisten Fällen blieben die Einschlüsse bis zum Erreichen der Homogenisierungstemperatur dicht: Beim Auftauen verschwand (verheilte) die Bruchstelle wieder, sodaß eine Volumskonstanz während der Aufheizung als gegeben angenommen werden konnte. Die oben beschriebenen "Flügel" waren meist bei ca. -5°C wieder verschwunden.



*Abb. 6
Primärer Einschuß (Durchmesser ca. $10\ \mu\text{m}$) mit Bruchstruktur (rechts "Flügel"), entstanden durch das Gefrieren des Einschusses, links unversehrter primärer Einschluß.*

- Anzeichen einer Umkristallisation beim Auftauen des festen Einschusses konnten zwischen -30°C und -15 bis -10°C beobachtet werden, mit einer Häufung bei den höheren Temperaturen.
- Alle Einschlüsse, egal ob primär oder pseudosekundär waren zwischen -1°C und ca. $+1.5^{\circ}\text{C}$ flüssig ($= T_f$). Es liegt damit ein mehr oder weniger reines H_2O -System vor.
- Einschlüsse, die zu Beginn des Friervorganges einphasig-homogen waren, blieben so, d.h. $T_f = T_h$. Die Dichte dieser wässrigen Einschüsse beträgt daher $1\ \text{g}/\text{cm}^3$. Anzeichen für Salinität konnten nicht beobachtet werden.
- Einschlüsse mit Gasblase zu Beginn des Kühl-Heiz-Vorganges bei Raumtemperatur zeigten beim "final melting" wieder eine Gasblase, die zwischen 75 und ca. 150°C homogenisierte (in die flüssige Phase), wobei sich eine deutliche Häufung der T_h -Daten im Bereich 80 bis 85°C einerseits und 100 bis 120°C andererseits zeigte. Einschlüsse mit noch höheren Homogenisierungstemperaturen waren selten und zeigten meist Anzeichen von Volumsänderung (undicht). Die Auswertung der Homogenisierungstemperaturen ergibt auch für maximal gemessene $T_h = 150^{\circ}\text{C}$ eine minimale Dichte von ca. $0.92\ \text{g}/\text{cm}^3$ (Abb. 7).
- Manche Einschlüsse dekrepitierten (explodierten) bei Temperaturen über 150°C . Dabei wurden ganz Schlißplatten zerrissen. Wenige Dekrepiationstemperaturen konnten ermittelt werden, die im Bereich zwischen 150 und 190 , selten bis ca. 240°C zu liegen kamen.

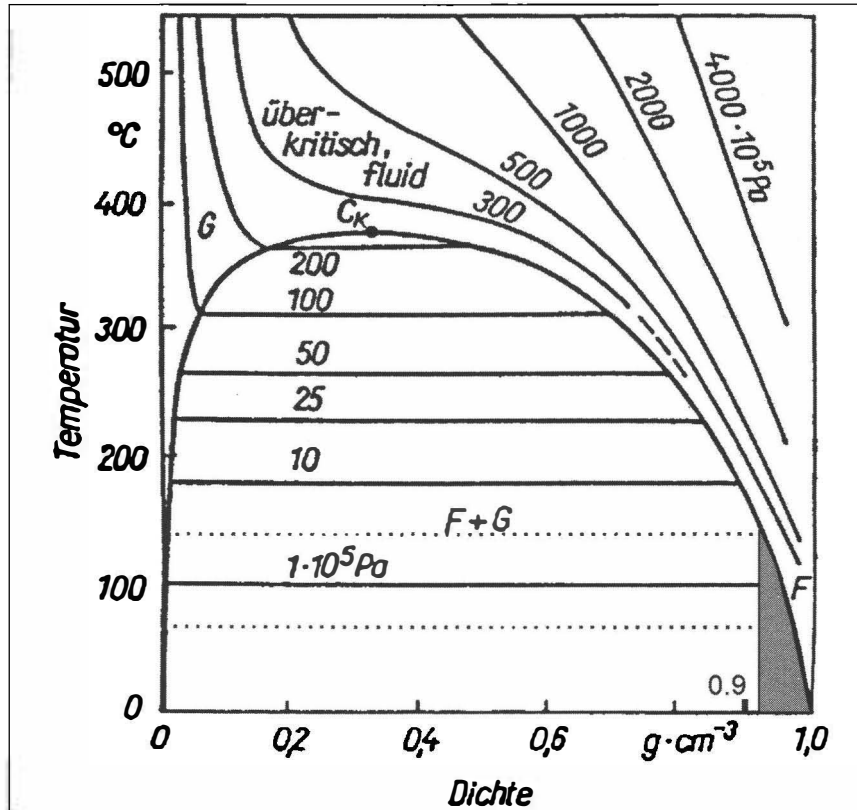


Abb. 7

T- ρ -Diagramm mit Homogenisierungsdaten der FI (Diagramm aus LEEDER et al., 1987).

Datenauswertung und Rückschlüsse

- Die Druckermittlung im P-T- ρ -Diagramm ergibt für die ermittelten Dichten der Einschlüsse bei den angenommenen Einschluß-temperaturen zur Zeit der Kluftbildung (ca. 250°C) recht hohe Drücke. Als Temperaturgrenzen wurden ca. 150 als untere und ca. 250°C als obere Grenze angenommen. Die obere Grenze basiert auf regional-geologischen Überlegungen. Die Richtigkeit der ermittelten Drücke zeigt sich auch daran, daß die Fluideinschlüsse auch bei Raumtemperatur unter hohem Druck stehen. Die "Flügel"-Bildung beim Gefrieren ist eine Folge der hohen Dichte. Die P-Ermittlung wurde mit den oben angenommenen Temperaturen und Dichtewerten (zwischen 0.925 und 1.0 g/cm³) durchgeführt. Die Drücke schwanken zwischen ca. 1.0 und 4.25 Kbar, wobei sich diese große Schwankung durch die Steilheit der Isochoren ergibt (Abb. 8).
- Als durchaus interessantes Detail kann vermerkt werden, daß in allen tektonischen Einheiten und in den verschiedenen Lithologien die Einschlüsse überraschend ähnlich sind, sowohl im Chemismus als auch in den Homogenisierungstemperaturen.

- Bemerkenswert ist ferner, daß alle beobachteten Einschlüsse sehr klein sind; viele der größeren FI zeigen Bilder einer natürlichen Dekrepitation (Abb. 4, 5). Dies ist auf den Umstand rückführbar, daß kleine Einschlüsse gegenüber dem großen Druckunterschied, der sich aus dem Druck zum Zeitpunkt der Einschlußbildung in der Tiefe und dem Umgebungsdruck an der Erdoberfläche ergibt, wesentlich unempfindlicher sind, als große FI (mehr dazu in KÜSTER & STÖCKHERT, 1997 und ROEDDER, 1984).
- Interessant ist ferner, daß es zwischen primären und pseudosekundären FI (fast) keine Unterschiede in den Homogenisierungstemperaturen gibt. Dies könnte ein Hinweis auf schnelles Kristallwachstum in der Tiefe und erst daran anschließender Exhumation oder auf eine Exhumation entlang der Isochore sein.

Die Daten aus den späten diskordanten Klüften des Engadiner Fensters zeigen eine große Homogenität bezüglich Chemismus, Dichte und Aufbau. Dies legt eine einheitliche Entstehungsgeschichte für die verschiedenen Klüfte aus den verschiedenen tektonischen Einheiten nahe. Diese Annahme wird auch durch strukturelle Daten der Klüfte belegt. Die ermittelten Dichten stellen Bildungsdichten dar, eine Volumskonstanz konnte, zumindest für die meisten Messungen, gewährleistet werden.

Interpretation der Ergebnisse

Die ermittelten Drucke sind sehr hoch und belegen die Hochdruck-Niedertemperatur-(HP-LT)-Metamorphose der Fimberzone und der Zone von Pfunds, die schon früher mit anderen thermobarometrischen Methoden erkannt wurde (BOUSQUET et al., 1999; BERTLE et al., 2003c). Die ermittelten FI-Daten stimmen gut mit jenen von STÖCKHERT et al. (1990) und RING (1989) überein. Die späte tektono-metamorphe Entwicklung muß in allen Decken des Engadiner Fensters gleich gewesen sein, ableitbar aus der großen Homogenität der Einschlüsse und ihrer P-T- ρ -Daten. Die Klüfte dürften, aus ihrer Raumlage zu schließen, mit der Aufwölbung des Engadiner Gewölbes in direktem Zusammenhang stehen und vermutlich die metamorphen Bedingungen in der Frühphase der Aufwölbung widerspiegeln. Der Beginn der Aufwölbung fand noch unterhalb des ostalpinen Deckelstapels statt. Bei einer kalkulierten Mächtigkeit der überlagernden ostalpinen Einheiten von ca. 10 km (ca. 4 bis 5 km Mächtigkeit für die Sedimente der Nördlichen Kalkalpen plus gleiche Mächtigkeit für den ostalpinen Sockel der Silvrettadecke) würde sich ein lithostatischer Druck von ca. 3 kbar ergeben.

Im Zusammenhang mit den untersuchten Vorkommen im Engadin ist besonders eine Arbeit von KÜSTER & STÖCKHERT (1997) interessant, die FI in Quarz aus der Quarzphylliteinheit Kretas (ebenfalls ein HP-LT-Vorkommen mit Carpholithparagenesen) untersucht haben. Auf Grund rheologischer Überlegungen kommen die Autoren zum Schluß, daß das "trapping of fluids" in Quarz unterhalb einer Temperatur von 300°C stattgefunden haben muß. Oberhalb dieser Temperatur können Einschlüsse auf Grund der plastischen Deformation des Mineralkorns ihre ursprüngliche, originale Dichte nicht behalten (Volumsänderung des Einschlusses!!). KÜSTER & STÖCKHERT (1997) kommen für den Fall Kreta zum Schluß, daß die von ihnen untersuchten Einschlüsse in einer Tiefe von ca. 10 km gebildet worden sein müßten. Der grau schattierte Bereich gibt die P-T-Bedingungen für den späten Exhumationspfad der Gesteine des Unter-

engadiner Fensters, ermittelt mit FI-Bestimmungen an Kluftquarzen wieder. Der ermittelte P ist ähnlich jenem, den KÜSTER & STÖCKHERT (1997) für Kreta vorschlagen.

Die breite Streuung der ermittelte Drucke der FI (4.25 bis 1 kbar, s. Abb. 8) dürfte auf eine , kühlgeschichte der untersuchten Proben entlang der Isochoren zurückzuführen sein. Kombiniert man die Daten der FI-untersuchungen mit den durch thermobarometrische Berechnung (LEIMSER & PURTSCHELLER, 1980; BOUSQUET, 1998; BOUSQUET et al., 1999) ermittelten P-T-Bedingungen ergibt sich der Schluß, daß die Bildung der FI nach einer fast isothermalen Dekompression erfolgt sein muß, wie sie in Subduktionsregimen typischerweise getroffen werden. Nach kurzer Platznahme und vermutlicher Anschuppung der exhumierten Gesteine unterhalb des ostalpinen "Deckels" kam es dann zur Aufwölbung des Engadiner Gewölbes und damit verbundener, vermutlich linearer Exhumation ($dT/dP = \text{konst.}$) des gesamten Deckenstapels. Da schon im Sarmat die ersten Pseudotachylite von der Basis der Silvretta in der bayerischen Molasse geschüttet werden (GRAUL, 1939; MATTMÜLLER, 1999) und HP-Metamorphose im UEF vermutlich im Bereich 35 bis 40 Ma stattfand (THÖNI, 1999; BERTLE et al., 2003a), muß die isothermale Dekompression und lineare Exhumation in einem Zeitraum von ca. 20 Ma stattgefunden haben. Dies entspricht einer mittleren Exhumationsrate von ca. 0.5 kbar/Ma und liegt im Bereich jener Werte, die für andere HP-Gesteine mit anderen Methoden ermittelt werden konnten.

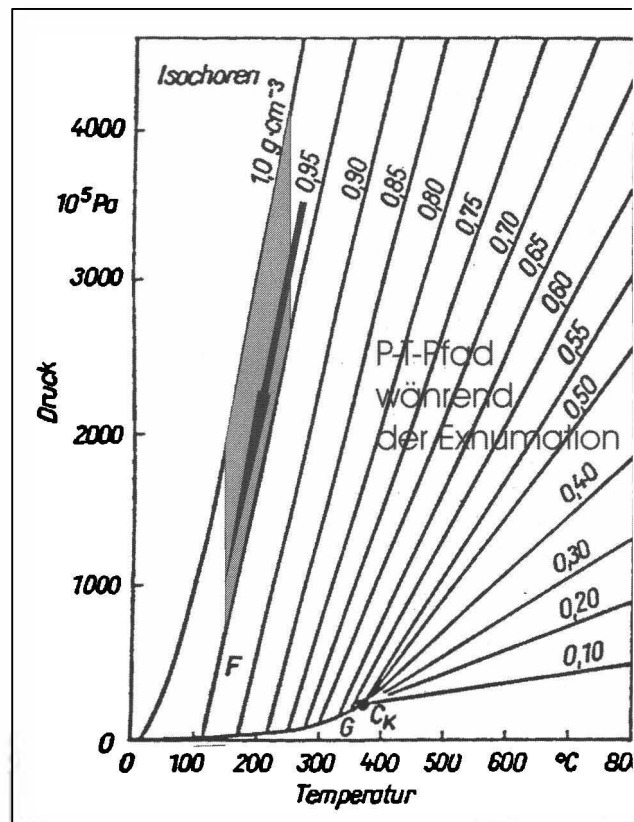


Abb. 8
P-T-Diagramm des Systems H_2O (aus LEEDER et al., 1987) mit den FI-Daten.

Literatur

- BERTLE, R. J. (2000): Zur Geologie und Geochronologie um Alp Trida (Samnaun/Schweiz) einschließlich ingenieurgeologischer Fragen der Gebirgsauflösung und des Permafrosts. - Unveröffentl. Dipl.-Arb. Univ. Wien, 395 S.
- BERTLE, R. J. (2002): Kreide und Paläogen in der Fimber-Zone (Unterengadiner Fenster, Schweiz - Österreich). Neue Mikrofossilfunde & deren paläogeographische Bedeutung. - *Eclog. geol. Helv.*, 95, S. 153-167.
- BERTLE, R. J., FRANK, W., SEWARD, D., JELENC, M., THÖNI, M. & KOLLER, F. (2003a): New age constraints on alpine metamorphism of the schistes lustrés of the Engadine window based on Ar-Ar, Rb-Sr and Fission Track dating. - *Geophysical Research Abstr.*, Vol.5, Nr. 14178.
- BERTLE, R. J., GÖTZINGER, M. A. & KOLLER, F. (2003b): FI investigations on the HP-rocks from the Lower Engadine window - new insights on its late tectono-metamorphic evolution. - *Geophysical Research Abstr.*, Vol.5, Nr. 14175.
- BERTLE, R. J., KOLLER, F. & FRANK, W. (2003c): New petrological data on the HP-rocks of the Zone of Pfunds (Lower Engadine Window, Switzerland/Austria). - *Geophysical Research Abstr.*, Vol.5, Nr. 14170.
- BOUSQUET, R., OBERHÄNSLI, R., GOFFÉ, B., JOLIVET, L. & VIDAL, O. (1999): High pressure - low temperature metamorphism and deformation in the Bündnerschiefer of the Engadine window: Implications for the regional evolution of the eastern Central Alps. - *Journ. Metamorphic Geology*, 17, S. 657-674.
- BOUSQUET, R. (1998): L'exhumation des roches métamorphiques de haute pression - basse température: de l'étude de terrain à la modélisation numérique. Exemple de la fenêtre de l'Engadine et du domaine valaisan dans les Alpes Centrales. - Orsay N° D'Ordre: 5422. Diss. Université de Paris XI - Orsay.
- FUCHS, G. & OBERHAUSER, R. (1990): Geologische Karte der Republik Österreich 1 : 50.000, Blatt 170 Galtür. - Geol. B.-A., Wien 1990.
- HAMMER, W. (1923): Geologische Spezialkarte der Republik Österreich. Blatt Nauders (5245) 1 : 75.000. - Geol.B.A. (mit Erläuterungen, 62 S.), Wien 1923.
- GRAUL, H. (1939): Schotteranalytische Untersuchungen im oberdeutschen Tertiärhügelland. - *Abh. Bayer. Akad. Wiss.*, N. F., 46, München 1939.
- HEUGEL, W. 1975: Die Ophiolithe des Piz Mundin (Unterengadin). - Unveröff. Dipl.Ar. Univ. Bern.
- KÜSTER, M. & STÖCKHERT, B. (1997): Density changes of fluid inclusions in high-pressure low-temperature metamorphic rocks from Crete: A thermobarometric approach based on the creep strength of the host minerals. - *Lithos*, 41, S. 151-167.
- LEEDER, O., THOMAS, R. & KLEMM, W. (1987): Einschlüsse in Mineralen. - F. Enke Verlag Stuttgart, 180 S.
- LEIMSER, W. & PURTSCHELLER, F. (1980): Beiträge zur Metamorphose von Metavulkaniten im Pennin des Engadiner Fensters. - *Mitt. österr. Geol. Ges.*, 71/72, S. 129-137, Wien 1980.
- MATTMÜLLER, C. R. (1999): Strukturen des Engadiner Fensters. - Unveröff. Dissertation RWTH Aachen, 397 S., Aachen.
- MATTMÜLLER, C. R. (1996): Geometrische Untersuchung des Inntalgewölbes. - *Jahrb. Geol. B.-A.*, 139/1, S. 45-69, Wien 1996.
- MATTMÜLLER, C. R. (1993): Strukturatlas des Engadiner Fensters, 38 S., 34 Karten -Tübingen 1993.
- OBERHAUSER, R. (1995): Zur Kenntnis der Tektonik und der Paläogeographie des Ostalpenraumes zur Kreide-, Palaeozän- und Eozänzeit. - *Jahrb. Geol. B.-A.*, 138/2, S. 369-432, Wien 1995.
- RING, U. 1989: Tectonogenesis of the Penninic/Austroalpine Boundary Zone: The Arosa Zone (Grisons - Rätikon area, Swiss-Austrian Alps). - Unpubl. Dissertation., 177 S., Tübingen.
- ROEDDER, E. (1984): Fluid Inclusions. - *Rev. in Mineralogy*, vol. 12, Min. Soc. Amer., Washington, 644 S.

- SHEPHERD, T. J., RANKIN, A. H. & ALDERTON, D. H. M. (1985): A practical guide to Fluid Inclusions studies.
- Blackie & Son Ltd., Glasgow, 239 S.
- STOECKHERT, B., RÖSSNER, G., KÜSTER, M., HEIDER, M., GUNDLACH, K. & RICHTER, D. K. (1990):
High-Pressure Metamorphism of the Mesozoic Sediments in the Lower Engadine Window, Eastern Alps.
- Terra Abstracts, 2, S. 34, 1990.
- THÖNI, M. (1999): A review of geochronological data from the Eastern Alps. - Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.,
79/1, S. 209-230.
- TOLLMANN, A. (1987): Neue Wege in der Ostalpengeologie und die Beziehungen zum Ostmediterrän. - Mitt.
österreich. geol. Ges., 80, S. 47-113.

bei der Redaktion eingegangen: 4. April 2003

Manuskript angenommen: 7. April 2003

PETROGENESIS OF TWO-MICA GRANITES OF THE ŠEVĚTÍN MASSIF

by

Dobroslav Matějka¹, Tomáš Nosek² & Miloš René³

¹Faculty of Science

Charles University, Praha 2, Albertov 6, Czech Republic

²Forests of the Czech Republic, s.e.

Hradec Králové 8, Přemyslova 1106, Czech Republic

³Institute of Rock Structure and Mechanics

Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha 8, V Holešovičkách 41, Czech Republic

Abstract

The two-mica granites of the Ševětín massif are an integral part of the Late Carboniferous magmatic activity in the Ševětín area, but probable with no relation to the evolution of the biotite granodiorites, which represent the main magmatic phase of this massif. They are highly peraluminous granites with low content of Zr (28–60 ppm), Th (1.9–6.7 ppm) and Σ REE (ca. 50 ppm) compared to the two-mica granites of the Eisgarn type. The two-mica granites of the Ševětín massif originated by dehydration melting of muscovite in pT conditions of nearly granite-melt solidus.

Introduction

The Ševětín massif represents a NNE–SSW-elongated linear intrusion emplaced along a regional sinistral shear zone, one of the regional shear zones limiting the Blanice Graben. The Ševětín massif is usually assigned to the Moldanubian (South Bohemian) Batholith. The Ševětín massif comprises biotite granodiorite to granite of the Ševětín type as well as two-mica granites of the Deštná subtype (RENÉ et al., 1999), which form the southeastern and eastern parts of the massif. Biotite granodiorite to granite of the Ševětín type was studied by AMBROŽ (1935), MATĚJKA (1991a, b), RENÉ et al. (1999) and JANOUŠEK et al. (2002). The two-mica granites of this granitic massif were investigated by MATĚJKA (1991a, b) and NOSEK (1999). Results of geological mapping (SUK et al., 1978) support the idea that the granitic rocks of the Ševětín massif are a marginal facies of two-mica granites of Eisgarn type of the Moldanubian Batholith. The objectives of the present paper are to describe geological setting and mineralogical and chemical composition of the two-mica granites of the Ševětín massif and to discuss their relationship with the two-mica granites of the near Klenov massif (Deštná subtype, RENÉ et al., 1999) as well as the two-mica granites of the eastern margin of the main body of the Moldanubian Batholith (Lásenice subtype, BREITER & KOLLER, 1999) (Fig. 1). This study was produced within two scientific projects supported by the Grant Agency of the Czech Republic (Project No. 205/97/0514) and Czech-Austrian agency AKTION (Project KONTAKT 12/1999).

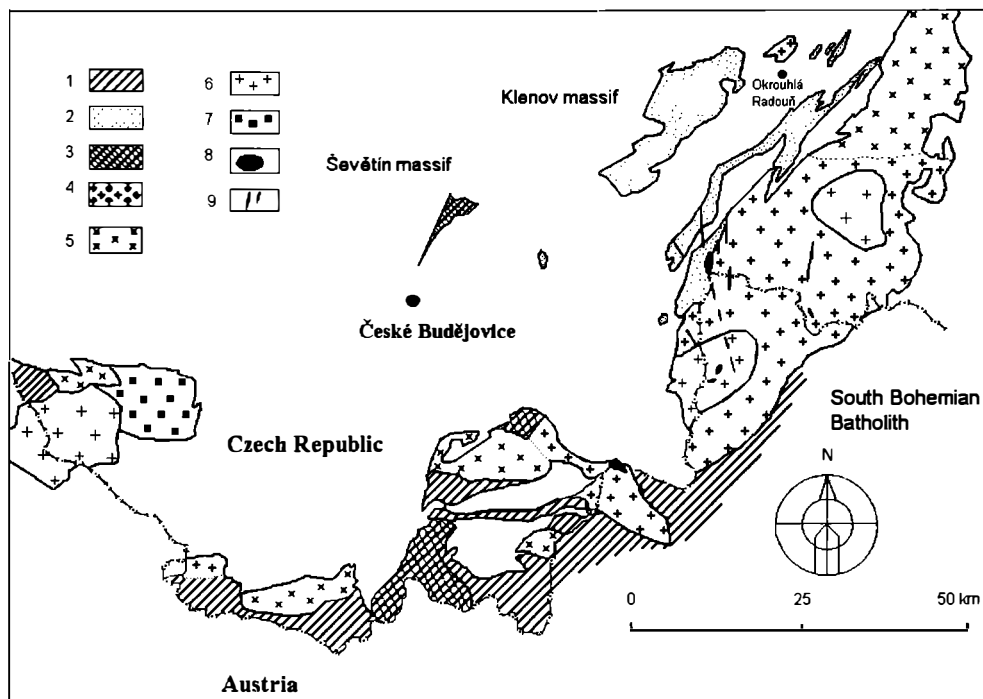


Fig. 1

Schematic distribution of the individual types of granitic rocks in the Czech part of the Moldanubian Batholith. After BREITER & SOKOL (1997), revised by René.

- 1 – granite of the Weinsberg type, 2 – granite of the Lásenice and Deštná subtype,
 3 – granodiorite of the Freistadt and Mauthausen type, 4 – granite of the Číměř subtype,
 5 – granite of the Mrákočín subtype, 6 – granite of the Zvule (Landštejn) subtype,
 7 – durbachites, 8 – granite of the Homolka type, 9 – dykes of granite porphyries.

Geological setting of the Ševětín massif

The Ševětín massif is exposed as a large, partly linear-elongated magmatic body in the wider surroundings of the village of Ševětín, north of the town of České Budějovice. It follows the NNE–SSW-striking Drahotěšice shear zone, which is partly filled by vein quartz (Fig. 2). A system of the Drahotěšice and Kaplice (Rodl) shear zones also forms the Late Carboniferous - Early Permian pull-apart Lhotice Basin on the southeastern margin of the Ševětín massif. Granitic rocks of the Ševětín massif are partly covered also by Cretaceous and Tertiary deposits of the České Budějovice Basin. The thick cover of these younger platform sediments and the occurrence of two-mica granites in the eastern and southeastern part of the Ševětín massif made the authors of the geological map at scale 1 : 25.000 (SUK et al., 1978) suggest a gradual transition between the Ševětín and the Klenov massifs. Geological mappings at the scale 1 : 200.000 based on evaluation of all boreholes that reached the basement of platform sediments (ZEMAN et al., 1987) argue, on the other hand, for a separation of both magmatic bodies by a wider belt of sillimanite-biotite paragneisses and migmatites of the Moldanubian Zone.

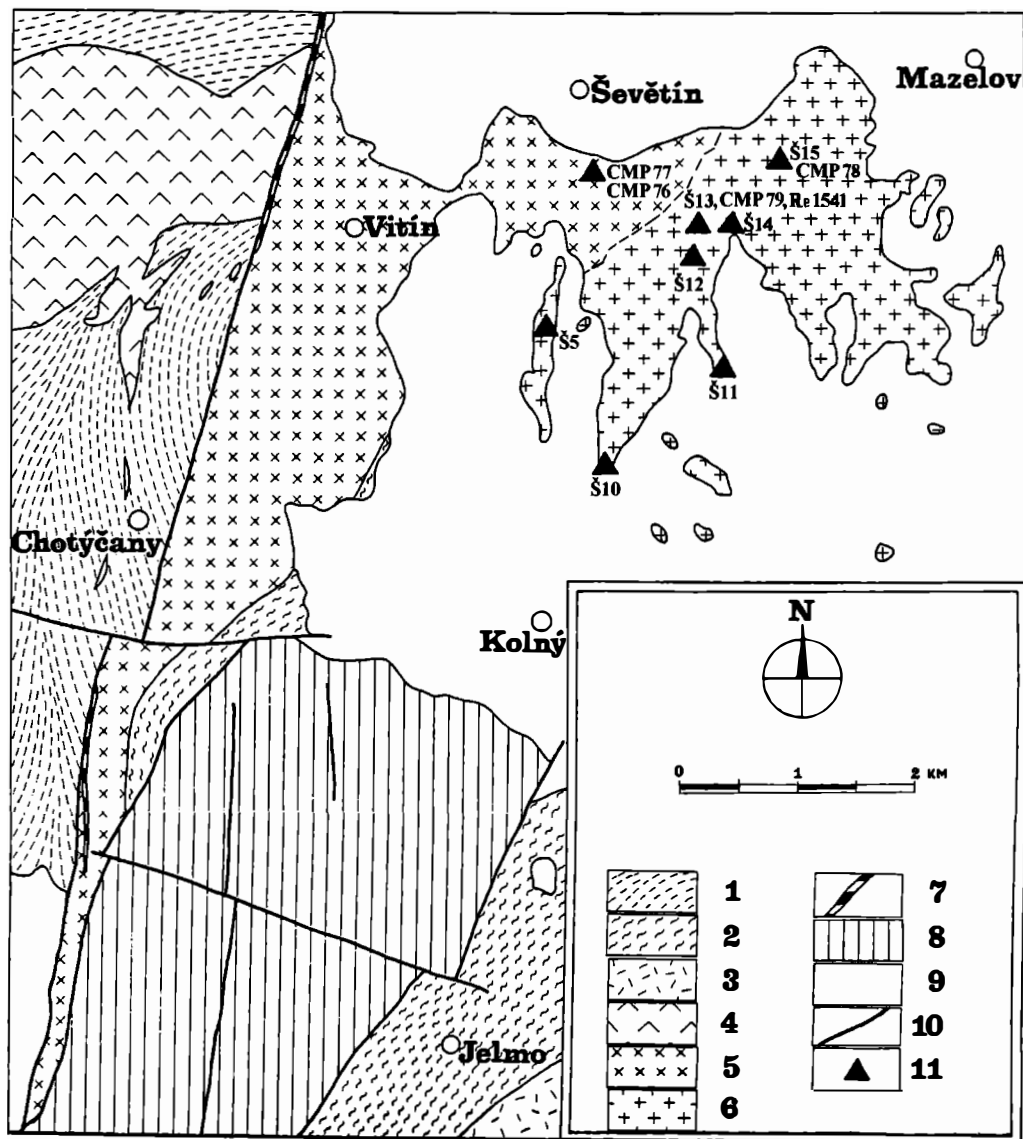


Fig. 2

Geological sketch map of the Ševětín massif with positions of sampling sites (after SUK et al., 1978), revised by authors.

- 1 – biotite and sillimanite-biotite paragneisses of the Moldanubian Zone,
- 2 – migmatitized biotite paragneisses to migmatites, locally cordierite-bearing,
- 3 – granulites, 4 – muscovite-biotite orthogneisses, 5 – biotite granodiorites of the Ševětín type,
- 6 – two-mica granites of the Deštná subtype, 7 – quartz veins,
- 8 – Permo-Carboniferous sediments, 9 – Cretaceous sediments,
- 10 – faults, 11 – sampling sites.

As for the mutual relation of the biotite granodiorites to granites of the Ševětín type and two-mica granites within the Ševětín massif itself, their boundaries are sharp (DUDEK, 1967; SUK et al., 1978) even though their relative age is hard to determine. DUDEK (1967) and SUK et al. (1978) considered the biotite granodiorites to granites of the Ševětín type to be a marginal facies of the two-mica Eisgarn-type granites. KODYM (1954), on the other hand, ranked it within the Freistadt-type granodiorite. Radiometric ages of the two granite types are unknown. Granitic rocks of the Ševětín massif are accompanied by dyke rocks, such as lamprophyres (AMBROŽ, 1935) as well as granodiorite porphyries (VRÁNA et al., 1993; KOŠLER et al., 2001). Dating of the emplacement of the Ševětín massif is restricted only to the cooling age of the granodiorite porphyry (Ar/Ar, hornblende – 270 ± 2 Ma, KOŠLER et al., 2001) and dating of shear motions on the Rodl shear zone (Ar/Ar, muscovite – 281.3 ± 0.6 Ma, BRANDMAYR et al., 1995). The age of the emplacement can also be derived from the age of the Late Carboniferous (Stephanian) cover of the Lhotice Basin. In boreholes of the Lhotice basin Late Carboniferous sandstones, arkoses and conglomerates directly overlying slightly chloritized or unaltered granodiorites of the Ševětín massif were found (DUDEK & PEŠEK, 1989; PEŠEK et al., 2001). The age of the oldest sediments of the Lhotice basin was determined from findings of various plant macrofossils and macrospores typical for the Westphalian C (PEŠEK et al., 2001). The thickness of the Late Carboniferous–Early Permian cover was about 340–380 meters in this case. All these data give evidence about a very rapid exhumation of some parts of the Moldanubian Zone during the Late Carboniferous and/or Early Permian. On the other hand, the above mentioned dykes of granodiorite porphyries were emplaced in the area between the Ševětín and Klenov massifs in the same period and some shear zones were filled with uranium mineralization on the northeastern margin of the Klenov massif (U/Pb, uraninite - 255 ± 3 Ma, ANDERSON et al., 1989). The rate of exhumation during the Late Carboniferous in area of the Lhotice Basin can be estimated at about 8–10 mm/y (RENÉ, 2002). Hydrothermal activity that gave rise to 100 m thick quartz veins along the Drahotěšice shear zone was accompanied by a small occurrence of sulphidic mineralization of subeconomic importance near Vitín (URBAN, 1957). Small islets of the basement, also with two-mica granites, occur in the area between the Ševětín and Klenov massifs, otherwise covered by sediments of the České Budějovice and Treboň basins (e.g., Záblatí, Horní Slovénice, Dunajovice). All these occurrences are ranked to the two-mica granites of the Klenov massif (DORNIČ et al., 1977).

Petrography

The Ševětín massif comprises both granodiorites to monzogranites of the Ševětín type and two-mica granites of the Deštná subtype. The Ševětín type granodiorites to granites are massive, fine- to coarse-grained rocks with disseminated small biotite aggregates. They consist of plagioclase, K-feldspar, quartz and biotite; accessory minerals are represented by muscovite, apatite and zircon; garnet was also mentioned by AMBROŽ (1935). KODYMOVÁ (1967) found also garnet, hornblende, monazite, xenotime, tourmaline and ilmenite in her study of accessory minerals from the Ševětín granodiorite. Some samples also contained staurolite, anatase, rhombic pyroxene, sphene and rutile. Two varieties of biotite granodiorites differing in their colour and grain size can be distinguished in the northeastern part of the Ševětín massif in the quarries near Ševětín. The light-coloured variety is a medium-grained, grey rock with biotite content of ca. 4 vol. %, the dark-coloured one is a fine-grained, dark grey rock with biotite content of 8–10 vol. %.

Mutual relationship of the two varieties is best visible in the main quarry at Ševětín where the dark variety forms blocks enclosed in the light-coloured one (see also JANOUŠEK et al., 2002). The two-mica granites of the Ševětín massif are fine- to medium-grained, also with disseminated small biotite aggregates. These small accumulations of biotite, which occur in both types of granitic rocks of the Ševětín massif probably represent relics of original metamorphic protolith of these granitoids. The two-mica granites consist of plagioclase, K-feldspar, biotite and muscovite. Characteristic component of these two-mica granites is cordierite which forms rounded grains up to 3 mm large. Cordierite is usually altered to pinitite. Some samples also contain rare andalusite. Plagioclase is sometimes zoned with albite rims. The content of anorthite component is about 10–16 %. Accessory minerals are represented by apatite, zircon, monazite and rare tourmaline. The two-mica granites in the area between the Ševětín and Klenov massifs are medium-grained rocks, sometimes with phenocrysts of K-feldspars. The content of biotite in these granites is usually low (2–5 vol. %). Muscovite often forms orientated intergrowths with biotite. Typical component of these granites is also cordierite, which forms subhedral grains up to 1 mm large. The groundmass of these granites contains quartz, plagioclase (An₁₂₋₂₅), K-feldspar, muscovite, biotite and accessories (apatite, zircon, monazite, andalusite, tourmaline, ilmenite). Biotite has a remarkable pleochroism: it is light yellow-brown in the X direction and brown to dark red-brown in the Y and Z directions.

Analytical methods

Analyses of typical samples of biotite granodiorites and two-mica granites are shown in Table 1 and 2. For chemical analysis of rocks samples of 2–5 kg in weight were taken. The rocks were crushed in jawbreaker and agate ball mill. After each step of grinding, the samples were systematically reduced in quantity. Major elements and some trace elements (Rb, Ba, Sr, Zr, Nb) were determined by conventionally X-ray fluorescence spectrometry on the Philips PW-1400 spectrometer (University of Salzburg, Austria, analyst F. Schitter). Major elements were analysed on fused glass discs, for analysis of trace elements pressed rock powder pellets were used. FeO content was determined by titrimetric method (IRSM AS CR, analyst V. Chalupský). U and Th were determined by gamma-ray spectrometry using the NT-512 multi-channel gamma-ray spectrometer (Geofyzika Brno, analyst M. Škovierová). REE contents were determined by ICP-MS (Charles University Prague, Plasma Quad 3 ICP mass spectrometer, analyst M. Mihaljevič; Activation Laboratories Ltd., Ancaster, Canada, Perkin Elmer Sciex ELAN 6100 ICP mass spectrometer, analyst D'Anna). The solutions of rock samples for ICP MS analyses were prepared from lithium metaborate/tetraborate fusions. All analyses were calibrated against international standards. Precision of all analytical methods was tested by duplicate analyses.

Chemical composition

Biotite monzogranites to granodiorites of the Ševětín massif are moderately peraluminous with a value of A/CNK (mol. Al₂O₃/CaO+Na₂O+K₂O) ratio between 0.96 and 1.10. According to the classification of CHAPPEL & WHITE (1974) they exhibit transitional I/S character, thus being distinct from typical S-granites of the Eisgarn type. From the viewpoint of Al₂O₃ and SiO₂ distribution, these rocks are largely affected by conspicuous fractional crystallization.

	CMP-76	CMP-77	CMP-78	Re-1541	Re-1221	Re-1232	Re-1489	Re-1490	Re-1496
SiO ₂	70.44	71.70	74.92	73.49	73.26	74.17	74.27	72.74	73.59
TiO ₂	0.34	0.27	0.10	0.12	0.16	0.08	0.14	0.22	0.12
Al ₂ O ₃	14.61	14.56	14.32	14.66	14.49	14.35	13.72	15.21	14.47
Fe ₂ O ₃	1.86	0.76	1.47	1.26	0.15	0.11	0.35	0.56	0.33
FeO	1.41	1.33	0.12	n.d.	0.98	0.44	0.20	0.77	0.74
MnO	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.02	0.01	0.02	0.01
MgO	0.89	0.32	0.14	0.31	0.40	0.22	0.11	0.42	0.25
CaO	1.68	1.23	0.38	0.61	0.86	0.78	0.44	0.84	0.65
Na ₂ O	2.66	3.53	3.07	3.82	3.52	3.68	3.68	3.22	3.37
K ₂ O	4.04	4.11	4.06	4.71	4.50	4.59	5.39	5.02	5.00
P ₂ O ₅	0.10	0.05	0.02	0.23	0.22	0.16	0.22	0.21	0.20
LOI	1.17	1.57	0.93	0.96	1.00	0.90	0.90	0.75	0.63
Total	99.24	99.47	99.56	100.21	99.58	99.50	99.43	99.98	99.36
Ba (ppm)	1081	699	309	553	580	429	264	396	210
Rb (ppm)	157	175	184	216	183	172	216	260	239
Sr (ppm)	204	147	48	163	146	89	66	80	56
Zr (ppm)	231	115	28	58	78	81	72	104	48
U (ppm)	7.1	5.4	2.2	4.3	3.3	5.7	6.8	6.3	6.3
Th (ppm)	22.8	13.0	1.9	6.7	7.8	2.8	6.6	19.6	5.5

Table 1

Representative analyses of granodiorites and two-mica granites of the Ševětín massif (wt. %)

CMP-76 – Ševětín, active quarry, biotite granodiorite,

CMP-77 - Ševětín, active quarry, biotite granodiorite,

CMP-78 – Ždár pond, abandoned quarry, two-mica granite, subtype Deštná,

Re-1541 – Mazelov, abandoned quarry, two mica granite, subtype Deštná,

Re-1221 – Horní Slověnice, abandoned quarry, two-mica granite, subtype Deštná,

Re-1232 – Dunajovice, abandoned quarry, two-mica granite, subtype Deštná,

Re-1489 – Záblatí, small boulders, two-mica granite, subtype Deštná,

Re-1490 – Mnich, abandoned quarry, two-mica granite, subtype Deštná,

Re-1496 – Dolní Pěna, abandoned quarry, two-mica granite, subtype Lásenice.

	CMP-76	CMP-77	CMP-78	Re-1541	Re-1221	Re-1232	Re-1489	Re-1490	Re-1496
La	48.2	34.1	5.6	14.3	20.93	35.3	12.2	24.0	9.74
Ce	82.5	60.3	11.05	29.6	35.3	20.93	28.9	49.3	20.6
Pr	10.9	8.6	2.57	3.23	3.29	3.29	4.11	5.87	2.44
Nd	35.7	28.7	8.5	11.4	12.54	12.54	18.3	22.3	8.65
Sm	5.7	5.1	2.01	2.19	2.76	2.76	6.35	4.66	2.43
Eu	1.20	0.97	0.46	0.63	0.82	0.82	1.81	0.53	0.34
Gd	3.3	2.65	1.29	1.91	2.15	2.15	10.3	3.74	2.17
Tb	0.45	0.35	0.23	0.36	0.36	0.36	2.42	0.48	0.41
Dy	2.3	1.9	1.51	2.27	2.01	2.01	15.6	2.27	2.10
Ho	0.46	0.37	0.33	0.47	0.35	0.35	2.99	0.37	0.33
Er	1.18	0.9	0.92	1.32	0.98	0.98	8.77	1.05	0.85
Tm	0.2	0.15	0.17	0.21	0.13	0.13	1.27	0.15	0.11
Yb	1.12	0.88	0.98	1.34	0.92	0.92	7.83	0.91	0.65
Lu	0.2	0.16	0.18	0.20	0.17	0.17	1.09	0.13	0.08
La _N /Yb _N	29.08	26.19	3.86	7.21	15.37	7.41	1.05	17.82	10.13
Eu/Eu*	0.85	0.81	0.87	0.94	1.03	1.13	0.68	0.39	0.45

Table 2

Contents of rare earths elements of granodiorites and two mica granites of the Ševětín massif (ppm).

This fractionation is also visible from Zr distribution, since the Zr vs. SiO₂ ratio clearly shows a release of the largest amount of zircon at the beginning of fractionation of the granite melt. Regarding the distribution of other trace elements, the biotite granodiorites of the Ševětín massif show a negative correlation between the content of U and Zr, but a positive one between the content of Th and Zr, thus indicating a contemporaneous crystallization of zircon and monazite as the principal carriers of Th at the beginning of the fractionation of the granitic melt. The biotite granodiorites of the Ševětín massif are characterized by higher Ba and Sr contents that indicate similarity between these granitoids and the fine-grained biotite granitoids of the Freistadt and Mauthausen types in the distribution of LILE. Due to this similarity biotite granodiorites of the Ševětín massif were classified within the Freistadt-type granodiorites (RENÉ et al., 1999). A more detailed comparison based on the distribution of Sr, Rb (Fig. 3) and REE (Fig. 4) and analyses of the Freistadt, Mauthausen and Schrems types (VELLMER, 1992; GERDES, 1997) give better possibility to range biotite granodiorites of the Ševětín massif to biotite granodiorites of the Mauthausen type and/or better to the Schrems type of biotite granites. Compared to the granodiorites of the Freistadt type, biotite granitoids of the Ševětín massif are also characterized by the higher content of Th (11.5–27.3 ppm), which can be very well compared with higher content of Th in the Mauthausen granodiorites (20–34 ppm, VELLMER, 1992) or higher content of Th in the Schrems granites (21–28 ppm, VELLMER, 1992).

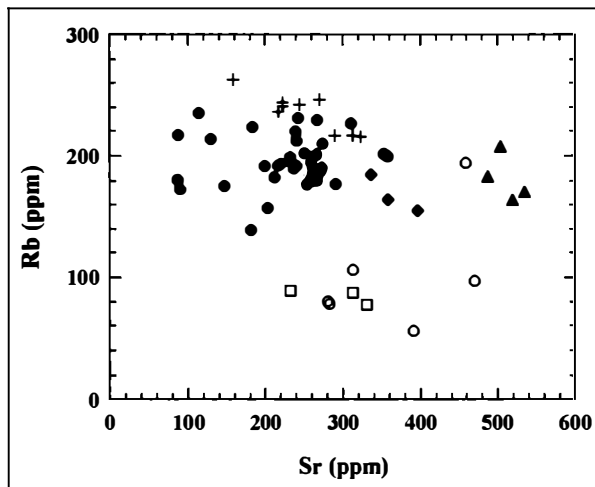


Fig. 3
Rb–Sr diagram for granites and granodiorites of the Freistadt and Mauthausen types.
Empty circles – granites of the Freistadt type, empty squares – granites of the Freistadt type from the Trhové Sviny area, full circles – granites and granodiorites of the Ševětín type, crosses – granites of the Mauthausen type, diamonds – granites of the Schrems type, triangles – granites of the Pavlov type.

The two-mica granites of the Ševětín massif are typical peraluminous granites with elevated values of the A/CNK ratio, ranging from 1.24 to 1.44. These values agree well with the peraluminosity of the Eisgarn-type granites (A/CNK = 1.02–1.45) or the Deštná-type granites (A/CNK = 0.99–1.37). The peraluminous character of these rocks is best expressed in the content of muscovite and cordierite, andalusite or sillimanite. In the classification of CHAPPEL & WHITE (1974), these rocks can be assigned to typical S-type granites. The two-mica granites of the Ševětín massif are typical Ca-low granites with CaO content of 0.29–0.61 wt. %. Compared to the biotite granodiorites of this massif, they have also distinctly lower Ba and Sr contents (Fig. 5). A very typical feature of the two-mica granites of the Ševětín massif are the low contents of Zr, Th and REE, which are comparable with the contents in two-mica granites of the Deštná and Lásenice subtypes (Table 3).

The two-mica granites of the Ševětín massif and two-mica granites of the Deštná subtype have very similar patterns of normalized REE with relatively low LREE/HREE ratio and missing negative Eu anomaly (Fig. 6).

Fig. 4

Chondrite-normalized REE pattern for granodiorites and granites of the Ševětín and Schrems types.

Vertical lines – granites of the Schrems type, horizontal lines – granodiorites of the Ševětín type. Normalizing values are from TAYLOR & McLENNAN (1985).

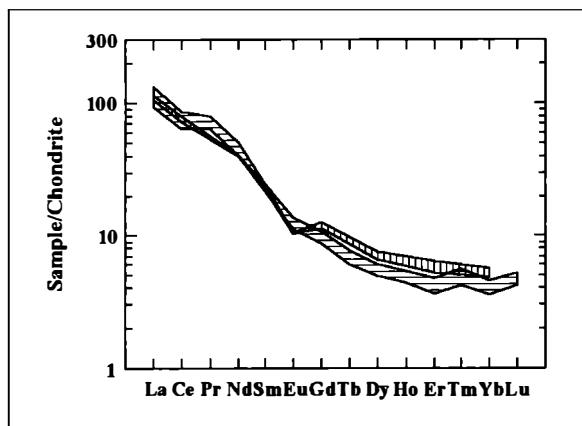
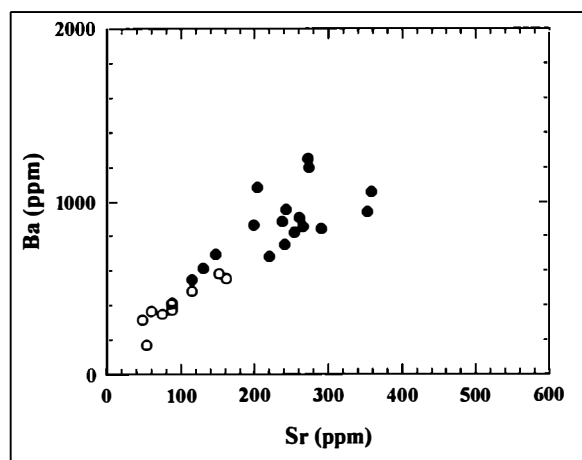


Fig. 5

Distribution of Ba and Sr in biotite granites to granodiorites of the Ševětín type and in two-mica granites of the Ševětín massif.

Full circles – biotite granites to granodiorites of the Ševětín type, empty circles – two-mica granites.



Subtype	Σ REE	La_N/Yb_N	Eu/Eu*	Zr	Th	Th/U
Ševětín massif	53.6	5.5	0.88	43	4.1	1.3
Deštná	57.3	8.6	1.04	49	6.9	1.2
Lásenice	59.9	10.5	0.45	57	5.1	1.0
Eisgam (Čiměř)	169.3	32.8	0.29	126	25.8	3.3

Table 3

Average content (value of median) of selected trace elements in the two-mica granites (ppm).

Σ REE – total content of REE (from La to Lu)

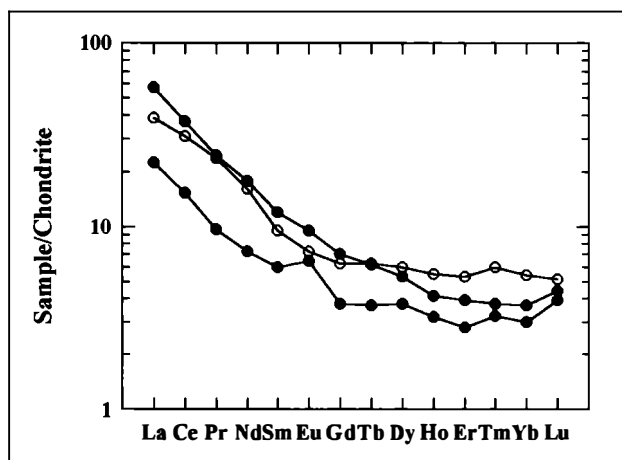


Fig. 6
Chondrite-normalized REE pattern for two-mica granites of the Ševětín and the Deštná types. Symbols see Fig. 5. Normalizing values are from TAYLOR & McLENNAN (1985).

Origin of two-mica granites of the Ševětín massif

A number of papers dedicated to the origin of two-mica granites of the Moldanubian Batholith were published recently (KLEČKA & MATĚJKA, 1992; VELLMER & WEDEPOHL, 1994; FINGER et al., 1997; GNOJEK & PŘICHYSTAL, 1997; BREITER et al., 1998; MATĚJKA & JANOUSEK, 1998; BREITER & KOLLER, 1999; RENÉ et al., 1999; GERDES et al., 2000; HUMER & FINGER, 2002; JANOUSEK et al., 2002; RENÉ, 2002). The origin of the two-mica granites of the Moldanubian Batholith is usually believed to be connected with partial melting of sediment-derived metamorphic rocks (e.g., BREITER & KOLLER, 1999; HUMER & FINGER, 2002; RENÉ, 2002). In order to generate the necessary quantity of granitic melt of corresponding composition, an adequate amount of volatiles and the necessary heat source are needed. The presence of primary muscovite indicates the necessary quantity of water in these melts (HOLTZ, 1989), and the relatively low solidus temperature of the granitic melt can be derived from the presence of andalusite (D'AMICO et al., 1981). VELLMER & WEDEPOHL (1994) concluded that partial melting of metapelites of the lower and/or middle crust produced two-mica granites of the Eisgarn type. Another thermal and geochemical model of origin of the two-mica granites of the Moldanubian Batholith was established by GERDES et al. (2000). According to this model, the protolith of two-mica granites were psammite-dominated to pelite-dominated greywackes. The source rocks come from the middle crust level, from a depth of 26–36 km. The mechanism of crustal thickening as a heat source was argued by the production of radiogenic heat released from rocks of the middle crust. According to this model, 30–50 vol. % of the source rocks were melted during partial melting with the main process of partial melting being the dehydration melting of biotite. The most recent model for the origin of the two-mica granites of the Moldanubian Batholith (HUMMER & FINGER, 2002; RENÉ, 2002) supposes partial melting of paragneisses of the Monotonous Group and/or by partial melting of paragneisses of both the Monotonous and Varied groups of the Moldanubian Zone. Partial melting was controlled by melting of muscovite and biotite. Variable composition of the individual subtypes of two-mica granites (Číměř, Mrákotín, Lipnice, Deštná and Lásenice subtypes) is a function of the variable degree of partial melting and also of variable fractionation of granite melt.

The most significant difference in composition of the two-mica granites of the Eisgarn type (Číměř, Mrákotín and Lipnice subtypes) and Deštná and Lásenice subtypes is the lower content of REE, Zr and Th in the two-mica granites of the Deštná and Lásenice subtypes and also in the two-mica granites of the Ševětín massif. Low content of Zr, La and Th in all these granites is very probably a result of disequilibrium melting of a monazite-bearing protolith.

In contradiction to previous studies on the origin of two-mica granites of the Moldanubian Batholith we assume the dehydration melting of muscovite as the main melting process leading to the origin of the two-mica granites of the Deštná and Lásenice subtypes and the two-mica granites of the Ševětín massif. The most significant argument for the origin of these granites by partial melting of muscovite is the estimate of temperature of crystallization of granite melts. This estimate was based on the temperatures of saturation of REE and Zr according to models of solubility of monazite (MONTEL, 1993) and zircon (WATSON & HARRISON, 1983, 1984) in granite melt. The data of the temperature of crystallization are presented in Table 4 and indicate that the temperature of granite melt of the two-mica granites of the Ševětín massif, the Deštná and the Lásenice type was close to the solidus temperature of dehydration melting of muscovite-quartz assemblages (JOHANNES & HOLTZ, 1996; HOLTZ et al., 2001). Crystallization of this granite melt also occurred at the peak temperature of the high-T overprint (700–770°C) of the Moldanubian Zone (BÜTTNER & KRUHL, 1997; KALT et al., 1999). This finding is in some contradiction to the idea of BREITER & KOLLER (1999), which supposed the origin of granite melt of the Lásenice type during the thermal peak of regional metamorphism of the Moldanubian Zone.

Subtype	T_{Zr}	T_{REE}
Ševětín massif	696	730
Deštná (Klenov massif)	724	734
Lásenice	699	715
Eisgarn (Číměř)	780	816

Table 4

Calculated melt temperatures (°C) inferred from the zircon (T_{Zr}) and monazite (T_{REE}) geothermometers (WATSON & HARRISON, 1983; MONTEL, 1993) for two mica granites.

As the composition of monazite is unknown, a value of $X_{REEPO_4} = 0.83$ was used following MONTEL (1993).

Conclusion

The two-mica granites of the Ševětín massif are an integral part of this magmatic body and show no direct relation to biotite granodiorites of the same massif. Their modal and chemical composition is very close to the composition of two-mica granites of the Deštná type and or the Lásenice type. All these granites are moderately to highly peraluminous granites containing characteristic Al-rich accessories (cordierite, andalusite, sillimanite). Compared to the composition of the two-mica granites of the Eisgarn type, the two-mica granites of the Ševětín massif are characterized by low content of Zr, Th and REE. Their significant feature is also the absence of negative Eu anomaly and only very slightly evolved fractionation of original granite melt.

Acknowledgements

This paper was prepared within the study of two-mica granites of the Moldanubian Batholith carried out with financial support by the GA CR (Project No. 205/97/0514) and the Czech-Austrian foundation AKTION/KONTAKT (Project No. 12/1999). We are also very grateful for critical comments two anonymous reviewers.

References

- AMBROŽ, V. (1935): Study on the metamorphic rocks between Hluboká and Týn nad Vltavou. - Spisy přírodověd. fak. Karlovy University, 138, 1-44. (in Czech)
- ANDERSON, J., KOMÍNEK, J., MILOVANOV, J., ORDYNEC, G. & ROMANIDIS, K. (1989): Determination of the origin of ores from the mineral deposit Okrouhlá Radouň. - Geol. hydrometalurg. uranu, 13, 75-94. (in Czech)
- BRANDMAYR, M., DALLMEYER, R. D., HANDLER, R. & WALLBRECHER, E. (1995): Conjugate shear zones in the Southern Bohemian Massif (Austria): implications for Variscan and Alpine tectonothermal activity. - Tectonophysics, 248, 97-116.
- BREITER, K., GNOJEK, I. & CHLUPÁČOVÁ, M. (1998): Radioactivity patterns - constrains for the magmatic evolution of the two-mica granites in the Central Moldanubian Pluton. - Věst. Ústř. Úst. geol., 73, 301-312.
- BREITER, K. & KOLLER, F. (1999): Two-mica granites in the central part of the South Bohemian pluton. - Abh. Geol. B.-A., 56, 201-212.
- BREITER, K. & SOKOL, A. (1997): Chemistry of the Bohemian granitoids: geotectonic and metallogenic implications. - Sbor. geol. Věd, ř. LG, 31, 75-96.
- BÜTTNER, S. & KRÜHL, J. H. (1997): The evolution of a late Variscan high-T/low-P region: The southeastern margin of the Bohemian Massif. - Geol. Rdsch., 86, 21-38.
- CHAPPEL, B. W. & WHITE, A. J. R. (1974): Two contrasting granite types. - Pacif. Geol., 173-174.
- D'AMICO, C., BOTTURA, A., BARGOSSO, G. M. & NANNETTI, M. C. (1981): Magmatic genesis of andalusite in peraluminous granites. Examples from Eisgarn type granites in Moldanubicum. - Rendiconti Soc. Ital. Mineral. Petrol., 38, 15-25.
- DORNIČ, J., ČECH, V., ČTYROKÝ, P., GABRIEL, M., GABRIELOVÁ, N., KRÁSNÝ, J., KNOBLOCH, E., ŘEHÁKOVÁ, Z., SUK, M., STRÍDA, M., ŠALANSKÝ, K. & ŽERERA, K. (1977): Explanations to the general geological map of the ČSSR 1:25,000. Sheet Lomnice nad Lužnicí 23-333. Ústřední ústav geologický, 65 pp. (in Czech)
- DUDEK, A. (1967): Magmatism in the area of the Blanice furrow. - In: Bernard J. H. (Ed.) Final report on fundamental geological study of the Blanice Furrow and northeastern part of the Central Bohemian pluton. MS, Ústřední ústav geologický. (in Czech)
- DUDEK, A. & PEŠEK, J. (1989): Geological structure of basement of the Permo-Carboniferous limnic basins of the Bohemian Massif. - Folia Mus. Rer. Nature. Bohem. Occident., Geol., 29.
- FINGER, F., ROBERTS, M. P., HAUNSCHMID, B., SCERMAIER, A. & STEYER, H. P. (1997): Variscan granitoids of central Europe: their typology, potential sources and tectonothermal relations. - Mineral. Petrol., 61, 67-96.
- GERDES, A. (1997): Geochemische und thermische Modelle zur Frage der spätorogenen Granitgenese am Beispiel des Südböhmischen Batholiths: Basaltisches Underpating oder Krustenstapelung? - Unpubl. PhD Thesis, University of Göttingen, 113 pp.
- GERDES, A., WÖRNER, G. & HENK, A. (2000): Post-collisional granite generation and HT-HP metamorphism by radiogenic heating: the Variscan South Bohemian Batholith. - J. Geol. Soc. London, 157, 577-587.
- GNOJEK, I. & PŘICHYSTAL, A. (1997): Ground geophysical and geological mapping in the central part of the Moldanubian pluton. - Jahrb. Geol. B.-A., 140, 193-250.
- HOLTZ, F. (1989): Importance of melt fraction and source rock composition in crustal genesis - the example of northern Portugal. - Lithos, 24, 21-35.
- HOLTZ, F., JOHANNES, W., TAMIC, N. & BEHRENS, H. (2001): Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: A reevaluation and implications. - Lithos, 56, 1-14.

- HUMER, B. & FINGER, F. (2002): Zur Petrologie des Eisgarner Granits im Südböhmischen Batholith. - Erlanger Geol. Abh., Sonderband 3, 46-47.
- JANOUSEK, V., VRÁNA, S. & ERBÁN, V. (2002): Petrology, geochemical character and petrogenesis of a Variscan post-orogenic granite: case study from the Ševětín Massif, Moldanubian Batholith, Southern Bohemia. - J. Czech Geol. Soc., 47, 1-22.
- JOHANNES, W. & HOLTZ, F. (1996): Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. - Springer Verlag, 335 pp.
- KALT, A., BERGER, A. & BLÜMEL, P. (1999): Metamorphic evolution of cordierite-bearing migmatites from the Bayerische Wald (Variscan Belt, Germany). - J. Petrol., 40, 601-627.
- KLEČKA, M. & MATEJKA, D. (1992): Moldanubian pluton as an example of the late Variscan crustal magmatism in the Moldanubian Zone. - In: 7th Geological workshop: Styles of superposed Variscan nappe tectonics, Abstracts, 13-14.
- KODYM, O. (1954): Geology of the Bohemian Massif. Part II. - Charles University. (in Czech).
- KODYMOVÁ, A. (1967): Report on the investigation of heavy accessory minerals in the magmatic and metamorphic rocks in the Blanice Furrow area. - In Bernard J. H. (Ed.) Final report on fundamental geological study of the Blanice Furrow and northeastern part of the Central Bohemian pluton. MS, Ústřední ústav geologický. (in Czech)
- KOŠLER, J., KELLEY, S. P. & VRÁNA, S. (2001): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ hornblende dating of a microgranodiorite dyke: implications for early Permian extension in the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif. - Int. J. Earth Sciences, 90, 379-385.
- MATEJKA, D. (1991a): Geochemical and petrological characteristics of rocks of the Moldanubian Zone south of Veselí nad Lužnicí: a relationship between the Ševětín granodiorite and rocks of the Eisgarn type. - MS, Unpubl. Dissertation, Charles University, 148 pp. (in Czech)
- MATEJKA, D. (1991b): Geochemical investigation of the Ševětín granodiorite. - Zpr. geol. Výzk. v Roce 1990, 115-116. (in Czech)
- MATEJKA, D. & JANOUSEK, V. (1998): Whole-rock geochemistry and petrogenesis of granites from the northern part of the Moldanubian Batholith (Czech Republic). - Acta Univ. Carol., Geol., 42, 73-79.
- MONTEL, J. M. (1993): A model for monazite/melt equilibrium and applications to the generation of granitic magmas. - Chem. Geol., 110, 127-146.
- NOSEK, T. (1999): Geochemical and mineralogical characteristic of rocks of the Klenov and Ševětín massifs. - MS, M.Sc. Thesis, Charles University. (in Czech)
- PEŠEK, J., HOLUB, V., JAROŠ, J., MALÝ, L., MARTÍNEK, K., PROUZA, V., SPUDIL, J. & TÁSLER, R. (2001): Geology and deposits of the Upper Palaeozoic limnic basins of the Czech Republic. - Czech Geological Survey, 244 pp. (in Czech)
- RENÉ, M. (2002): Origin of two-mica granites of the Moldanubian Batholith. - Erlanger Geol. Abh., Sonderband 3, 78-79.
- RENÉ, M., MATEJKA, D. & KLEČKA, M. (1999): Petrogenesis of granites of the Klenov massif. - Acta Montana, Series AB, 7, 107-134.
- SUK, M., DORNIČ, J., HOKR, Z., HOLÁSEK, O., HOLUB, V., LÍBALOVÁ, J., ODEHNAL, L., SATTRAN, V., ŠALANSKÝ, K., ZIMA, K. & ŽEBERA, K. (1978): Explanations to the general geological map of the ČSSR 1:25,000. Sheet Ševětín 22-444. - Ústřední ústav geologický, 65 pp. (in Czech)
- TAYLOR, S. R. & MCLENNAN, S. M. (1985): The continental crust: its composition and evolution. - Blackwell, 312 pp.
- URBAN, K. (1957): Annual report about geological exploration in the year 1956. Plant south, part Stříbrnice (near Zvěstov), Vitín. - MS, Západočeský rudný průzkum. (in Czech)

- VELLMER, C. (1992): Stoffbestand und Petrogenese von Granuliten und granitischen Gesteinen der südlichen Böhmischen Masse in Niederösterreich. - Unpubl. PhD Thesis, University of Göttingen, 111 pp.
- VELLMER, C. & WEDEPOHL, K. H. (1994): Geochemical characterization and origin of granitoids from the South Bohemian Batholith in Lower Austria. - *Contrib. Mineral. Petrology*, 118, 13-32.
- VRÁNA, S., BENDL, J. & BUZEK, F. (1993): Pyroxene microgranodiorite dykes from the Ševětín structure, Czech Republic: mineralogical, chemical and isotopic indication of a possible impact melt origin. - *J. Czech Geol. Soc.*, 38, 129-148.
- WATSON, E. B. & HARRISON, T. M. (1983): Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, 64, 295-304.
- WATSON, E. B. & HARRISON, T. M. (1984): Accessory minerals and the geochemistry of crustal melts and restites produced during water-undersaturated partial melting. - *Phys. Earth Planet. Inter.*, 35, 19-30.
- ZEMAN, J., KUMPERA, O., GRYGAR, R., KALEDOVÁ, J., ADAMUSOVÁ, M., BLAŽEK, J., MÁTLOVÁ E., MOUPIC, Z., STÁRKOVÁ, I. & FORMAN, J. (1987): Structural geological map of the CSR 1: 500,000. Uranový průzkum, Liberec. (in Czech)

bei der Redaktion eingegangen: 12. Mai 2002

Manuskript angenommen: 7. Mai 2003

ARTHUR MARCHET (18.9.1892 – 30.5.1980)
ORDENTLICHER PROFESSOR UND DEKAN DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT WIEN. SEIN WISSENSCHAFTLICHES WERK

von

Franz Pertlik & Erich Schroll

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

Einführung

Da die Mineralogie über eine Lehre vom Mineral an sich hinausgeht und nicht von ihrer geschichtlichen Entwicklung getrennt betrachtet werden darf, haben sich die Verfasser dieses Artikels in ihrer Laufbahn als akademische Lehrer dieses Faches auch mit der historischen Entwicklung der Mineralogie an der Universität Wien auseinandergesetzt. Ergebnisse waren biographische Artikel über Personen, die an der Mineralogie Interesse fanden (NIEDERMAYR & PERTLIK, 2000 über H. J. Karabacek), über akademische Lehrer der Mineralogie an der Universität Wien (SCHROLL & PERTLIK, 2001 über H. E. Haberlandt; PERTLIK, 2002 über A. M. Sedlacek), aber auch Beiträge zur Geschichte von österreichischen mineralogischen Vereinigungen (HAMMER & PERTLIK, 2001).

Im speziellen die Geschichte des Institutes für Mineralogie und Kristallographie (bis 1968 Institut für Mineralogie) der Universität Wien inklusive der Biographien seiner akademischen Lehrer ist bisher nur sehr dürftig dokumentiert worden. Den Autoren erschien daher eine Dokumentation der wissenschaftlichen Arbeiten eines der Leiter dieses Institutes notwendig: es ist dies Arthur Marchet. Vorliegender Artikel befaßt sich ausschließlich mit dessen Tätigkeit in Lehre und Forschung ohne jede Bewertung seiner partei- und hochschulpolitischen Aktivitäten.

Lebenslauf

Arthur (Gustav Karl Julius) Marchet kam am 18.9.1892 als Sohn des k.k. Forst- und Domänenverwalters Julius (Josef Franz) Marchet (3.4.1858 - 23.10.1935) und seiner Gattin Hermine (Maria Josefa Antonia Theresia, geb. Felderer, * 27.8.1866) in Innsbruck zur Welt. Nach Besuch der k.k. Staatsgymnasien in Wien VIII und Wien XVIII legt er am 8.7.1911 an letzterem die Reifeprüfung ab, immatrikuliert im Wintersemester 1911 als ordentlicher Hörer an der Philosophischen Fakultät der Universität Wien und belegt Vorlesungen und Praktika bei den Professoren Friedrich Becke (31.12.1855 - 18.6.1931) und Cornelio Doelter (16.9.1850 - 8.8.1930).

Im Zeitraum 1.12.1914 bis 31.1.1917 gehört er dem Mineralogisch-Petrographischen Institut (Vorstand Becke) als Demonstrator an. In dieser Zeit verfaßt er seine Doktorarbeit mit dem Titel "Der Gabbro-Amphibolit von Rehberg im niederösterreichischen Waldviertel". Das Thema zu dieser Arbeit wurde ihm von Becke überlassen. Mit 22.11.1916 wird diese Arbeit approbiert, und bereits am 4.12.1916 legt Marchet bei den Prüfern Friedrich Becke, Cornelio Doelter (16.9.1850 - 8.8.1930) und Franz Eduard Sueß (7.10.1867 - 25.1.1941) erfolgreich die Rigorosen ab. Nach seiner Promotion am 22.12.1916 wird Marchet mit 1.2.1917 als Assistent am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Wien angestellt.

Eine Subvention von 500 Kronen aus der Zepharovich-Stiftung der Akademie der Wissenschaften (N. N., 1919) ermöglicht es Marchet, in den Sommermonaten 1920 an der Schwedischen Geologischen Reichsanstalt in Stockholm unter der Anleitung von Anders Robert Mauzelius (3.6.1864 - 9.11.1921) Gesteinsanalysen durchzuführen.

Im Laufe des Jahres 1923 stellt Marchet an das Professorenkollegium das Ansuchen zur Erteilung der Venia legendi für das Gebiet "Mineralogie und Petrographie". Dem wird stattgegeben und sowohl der Probevortrag als auch das Kolloquium über "Entstehung der Amphibolite", gehalten am 10.10.1923, positiv beurteilt. Auf Antrag des Professorenkollegiums der Philosophischen Fakultät vom 10.11.1923 wird vom Bundesministerium für Unterricht die Verleihung der Venia legendi am 29.11.1923 ausgesprochen (Z. 18611-I-3) und ihm mit Entschließung des Bundespräsidenten vom 10.2.1932 (Z. 3734-I-2) der Titel eines außerordentlichen Universitätsprofessors verliehen.

In einem Schreiben an das Reichsministerium für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung vom 5.7.1939 wird von Marchet um Ernennung zum Dozenten neuer Ordnung und zum außerplanmäßigen Professor angesucht. Diesem Ansuchen wird vom zuständigen Reichsminister mit 11.11.1939 stattgegeben. In einem Dekret des Ministeriums für innere und kulturelle Angelegenheiten vom 29.2.1940 wird dem Rektor der Universität Wien mitgeteilt: Arthur Marchet ist mit 26.1.1940 (unter Berufung in das Beamtenverhältnis auf Lebenszeit) zum ordentlichen Professor der Petrologie [sic!] ernannt worden. Es wird ihm weiters mit Erlaß vom 8.2.1940, rückwirkend mit 1.2.1940, die freie Planstelle eines ordentlichen Professors an der Philosophischen Fakultät der Universität Wien zuerkannt, einschließlich der Verpflichtung, die Petrologie [sic!] in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

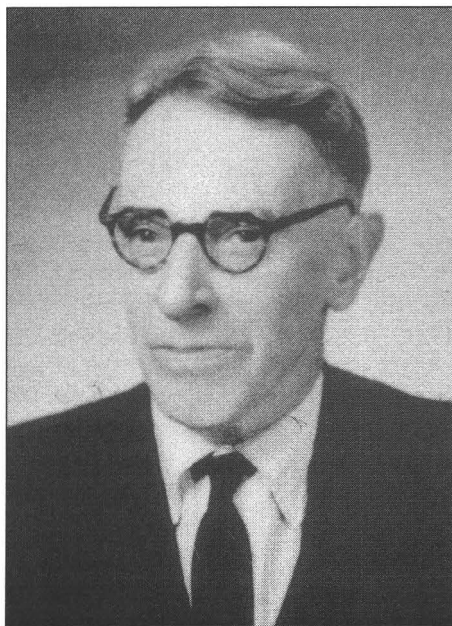


Abb. 1
Porträtphoto von Arthur Marchet im Alter von etwa 68 Jahren (Original im Besitz von Dr. Hans Marchet).

Ab dem zweiten Trimester 1940 wird Marchet die Leitung des Mineralogischen Institutes der Universität Wien, das seit der im Jahre 1938 erfolgten Zwangspensionierung Emil Dittlers (29.10.1882 - 3.11.1945) unbesetzt war, übertragen. Als Gegner der nationalsozialistischen Verwaltungsform war Dittler in diesem Jahr jeglicher öffentlicher Funktionen enthoben worden. Die Leitung des benachbarten Mineralogisch-Petrographischen Institutes oblag seit 1928 Alfred Himmelbauer (6.2.1884 - 18.4.1943). Ungeachtet dessen wird Marchet mit 13.8.1942 zum Direktor des Petrographischen Institutes (!) bestellt. Wörtlich:

*Der Reichminister für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung.
Berlin, den 13. August 1942
Auf Grund des Runderlasses vom 11. Juni 1941 WA 550/41 - bestelle ich Sie
hiermit zum Direktor des Petrographischen Instituts der Universität Wien.
An den ordentlichen Professor
Herrn Dr. Arthur Marchet,
in Wien*

Diese Bestellung ist lediglich einer Umbenennung der beiden geowissenschaftlichen Institute gleichzusetzen. Wörtlich nach RAAZ (1943):

Durch die Neuregelung in der Besetzung der zwei Lehrkanzeln an der Universität Wien wurde das ehemalige Mineralogische Institut zu einem petrographischen umgestaltet, und Himmelbauer's Institut zum mineralogischen erklärt, dessen Direktor er blieb.

Nach dem Tode Himmelbauers wird dessen Professorenstelle durch die Berufung von Felix Karl Ludwig Machatschki (22.9.1895 - 17.2.1971) im Jahre 1944 wieder besetzt (ZEMANN, 1971). Eine Synopse der Vorstände bzw. Direktoren dieser zwei Universitätsinstitute in der Zeit von 1907 bis 1957 bzw. 1966 ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Hier sei vermerkt, daß die Begriffe "Petrographie" und "Petrologie" in den vorliegenden Dokumenten bedeutungsgleich Verwendung finden und deren Anführung in diesem Artikel jener im Original entspricht. Im persönlichen Gespräch, aber auch in den Vorlesungen vertrat Marchet stets die Meinung, daß die Zeiten der reinen Beschreibung von Gesteinen vorbei seien und man in Zukunft die experimentelle Seite der Gesteinskunde auch in der Namensgebung des Institutes als eines für "Petrologie" hervorheben sollte, jedoch erst im Jahre 1978 ging aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie ein solches für Petrologie hervor.

Neben seiner Tätigkeit als akademischer Lehrer und Vorstand bzw. Direktor zuerst des Mineralogischen, ab 1942 des Petrographischen Institutes ist Marchet in einer Reihe hochschulpolitischer Ämter aktiv. Ab dem 3. Trimester 1940 (Beginn 2.9.1940) bis zum Sommersemester 1943/44 bekleidet er das Amt eines Stellvertreters des Dekans. Ab dem Wintersemester 1943/44 bis zum Studienjahr 1944/45 amtiert Marchet als Dekan der Philosophischen Fakultät (N. N. 1944). Im Jahre 1945 scheidet Marchet aus dem Lehrkörper der Universität Wien aus und wendet sich Arbeitsgebieten in der Industrie zu. Vom 1.7.1951 bis 30.9.1963 ist er als Leiter des Laboratoriums der Glashütte von Mitterberghütten, Bundesland Salzburg, tätig. Abbildung 1 gibt ein Porträtphoto Marchets wieder, welches etwa im Jahre 1960 aufgenommen wurde.

Mineralogisches Institut		Mineralogisch-Petrographisches Institut (WS 1942/43 - SS 1945 Petrographisches Institut)	
bis SS 1907	Becke		
WS 1907/08 - SS 1921	Doelter y Cisterich		
WS 1921/22	Vk		
SS 1922 - SS 1938	Dittler	bis WS 1906/1907	Tschermak
WS 1938/39 - 1. Tr 1940	Vk	SS 1907	Vk
2. Tr 1940 - SS 1942	Marchet	WS 1907/08 - SS 1927	Becke
WS 1942/43 - SS 1943	Himmelbauer (I)	WS 1927/28	Vk
WS 1943 - SS 1944	Vk	SS 1928 - SS 1942	Himmelbauer
WS 1944/45	Machatschki	WS 1942/43 - WS 1944/45	Marchet (I)
SS 1945 - SS 1947	(II)	SS 1945 - SS 1947	(II)
SS 1947 - SS 1966	Machatschki	SS 1947 - SS 1957	Leitmeier

(I): Umbenennung der beiden Universitätsinstitute (vgl.: RAAZ, 1943)

(II): In diesem Zeitraum kann von keiner geregelten Institutsgliederung gesprochen werden. Lehrveranstaltungen werden von folgenden akademischen Lehrern angekündigt: Haberlandt, Leitmeier, Machatschki und Tertsch, im WS 1945/46 auch einmalig von Dittler.

Lebensdaten der in vorliegender Tabelle erwähnten (Instituts)-Vorstände bzw. -Direktoren.

Hinweise auf Biographien finden sich bei HAMMER (2001):

Becke, Friedrich Johann Karl, *31.12.1855, Prag; †18.6.1931, Wien

Dittler, Emil, *28.10.1882, Graz; †3.11.1945, Wien

Doelter y Cisterich de la torre, Cornelio August Severus, *16.9.1850, Arroyo, Puerto Rico; †8.8.1930, Kolbnitz, Kärnten

Haberlandt, Herbert Eduard, *3.6.1904, Mödling, Niederösterreich; †9.6.1970, Wien

Himmelbauer, Alfred, *6.2.1884, Wien; †18.4.1943, Wien

Leitmeier, Hans, *24.10.1885, Wien; †9.6.1967, Wien

Machatschki, Felix Karl Ludwig, * 22.9.1895, Arnfels, Steiermark; †17.2.1970, Wien

Tertsch, Hermann Julius, *18.2.1880, Alt-Peterein, Mähren; †14.12.1962, Wien

Tschermak, Gustav, Edler von Seysenegg, *19.4.1836, Littau, Mähren; †4.5.1927, Wien

Tabelle 1

Synopse der Vorstände (ab 1943 auch Direktoren) der geowissenschaftlichen Institute für Mineralogie sowie Mineralogie-Petrographie an der Universität Wien von 1907 bis 1966 bzw. 1957. In dieser Aufstellung ist nicht das Datum der Ernennung oder Berufung angegeben, sondern vielmehr der Zeitrahmen (Semester oder Trimester), in welchem der jeweilige akademische Lehrer auch offiziell Lehrveranstaltungen angeboten hat (WS = Wintersemester, SS = Sommersemester, Tr = Trimester, Vk = Vakanz).

Das wissenschaftliche Werk

Das wissenschaftliche Werk Marchets umfaßt, wie aus nachstehendem Schriftenverzeichnis ersichtlich, (von der Veröffentlichung seiner Dissertation 1916 bis zum Ende seiner Berufstätigkeit als Universitätsprofessor 1945) inklusive Vortragsberichten und Besprechungen 41 Publikationen. Von diesen sind mehr als ein Drittel (15 Arbeiten) in Tschermaks Mineralogischen und Petrographischen Mitteilungen erschienen. Der Themenkreis der wissenschaftlichen Arbeiten Marchets ist nachhaltig durch den Einfluß seines international angesehenen Lehrers Becke geprägt und kann grob in vier Bereiche gegliedert werden:

A) Der erste Bereich beinhaltet, ausgehend von der Dissertation über den Gabbro-Amphibolit von Rehberg (1916) und in Erweiterung von der Habilitationsschrift über die Amphibolite des Waldviertels (1923), Beiträge zur Kenntnis der Petrographie dieses Gebietes. Folgende Veröffentlichungen betreffen Teilbereiche dieser akademischen Schriften: "Der Gabbro-Amphibolitzug von Rehberg im niederösterreichischen Waldviertel" (1919) und "Zur Kenntnis der Amphibolite des niederösterreichischen Waldviertels" (1924). Diese Themenstellung findet ihre Fortsetzung in späteren Arbeiten zum Thema Gesteinsanalytik: "Neue Analysen von Waldviertelgesteinen" (gemeinsam mit A. Köhler, 1927) und "Die chemische Zusammensetzung des Diallag-Amphibolits vom mittleren Kamptal" (1928). Schließlich folgt 1941 als zusammenfassende Arbeit (in der geographischen Diktion zeitangepaßt) "Die moldanubischen Gesteine des Waldviertes (Niederdonau) und seine Randgebiete. II. Teil: Der Gesteinschemismus"

B) Marchet befaßt sich in der Folge mit den vulkanischen Gesteinen in Österreich und Ungarn. Es erscheinen zuerst 1927 und 1928 vier Beiträge über die Eruptivgesteine von Gleichenberg in der Oststeiermark und 1931 zwei weitere Artikel zur gleichen Themenstellung. Eine Veröffentlichung mit dem Titel: "Über den Lehrausflug in das oststeirische Vulkangebiet am 25. August 1938" erscheint 1939 (gemeinsam mit F. Angel). Zu den Arbeiten Marchets zählt weiters sein Beitrag in der Veröffentlichung von L. Jugovic mit dem Titel "Der Ságberg in Ungarn und seine Ergußgesteine" im Jahre 1937. Seine Mitarbeit an der Erstbeschreibung des spektakulären Aufschlusses "jungvulkanischer Gesteine" im Flysch des Wienerwaldes, in einer Baugrube im Lainzer Tiergarten, ist in zwei Veröffentlichungen belegt (gemeinsam mit A. Köhler, 1937; mit J. Stiny und A. Köhler, 1937). Im Zusammenhang mit dieser Thematik ist noch eine Notiz erwähnenswert: "Über vulkanischen Tuff in den Braunkohlen von Seegraben bei Leoben" (1934).

C) Der dritte Arbeitsbereich umfaßt unterschiedliche kristallographische und mineralogische Studien, wie jene an Oxalatkristallen von "Quillaja saponaria L." (gemeinsam mit F. Netolitzky). Es handelt sich dabei um Kristalle in der sogenannten "Seifenrinde", in der älteren Literatur als monokline Kristalle des oxalsauren Kalkes mit der Formel $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ angeführt. Marchet konnte anhand kristalloptischer und kristallographischer Untersuchungen dieser Kristalle deren Identität mit der in der Natur als das Mineral Whewellit, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, auftretenden chemischen Verbindung belegen. Umfangreicher ist eine kristallographische Arbeit über "Zwillings- und Lageverzerrung beim Staurolith" (1919). Eine spezielle Studie "Über Hornblenden aus dem niederösterreichischen Waldviertel" ist als Beitrag im Becke-Festband von Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen (1925) enthalten.

Diese von ihm seinem "verehrten Lehrer und Meister" gewidmete Arbeit hat die Darstellung der Beziehungen zwischen optischen und chemischen Eigenschaften von Hornblenden der Amphibolitgesteine mit unterschiedlicher Färbung zum Gegenstand.

Kurze mineralogische Notizen behandeln das Thema "Eisenspinell im Trappgranulit vom Dunkelsteinerwald" (1921), einen Fund "Cölestin von Göstling" (1924), der beim Bau eines Kraftwerkstollens auf einer Halde von anischem Muschelkalk gemacht wurde, und "Über ein neues Cristobalitvorkommen bei Gleichenberg in der Oststeiermark" (1930). Erwähnenswert ist auch die mineralogische und chemische Untersuchung der "Phosphaterden der Drachenhöhle bei Mixnitz" (1928), die damals wohl unter dem Aspekt der Verwendbarkeit dieser Höhlenphosphate als Düngemittel zustande gekommen ist.

D) Schlußendlich sind Schriften allgemeinen Charakters anzuführen, wie ein Beitrag in einem Buch über die "Österreichischen Alpen" (gemeinsam mit A. Köhler, 1928) oder eine Zusammenstellung von Literaturzitate aus deutschsprachigen mineralogischen, petrographischen und geologischen Zeitschriften unter dem Titel: "Index 1932. Deutsches Sprachgebiet" (gemeinsam mit A. Köhler und F. Raaz, 1934). Als letzte seiner Schriften als Universitätsprofessor ist der 1943 erschienene Nachruf für Alfred Himmelbauer zu erwähnen. Himmelbauer, ein Schüler Tschermaks und Beckes, war nach einem wechselhaften Schicksal während des Ersten Weltkrieges ab 1921 als außerordentlicher Professor für Geognosie an der Hochschule für Bodenkultur in Wien tätig und wurde 1927 als Nachfolger Beckes an die Universität Wien berufen.

Zur Gesteinsanalytik

Marchet verknüpfte neuentwickelte optische Methoden der Mineralphasenbestimmung mit den Ergebnissen chemischer Analysen von Gesteinen zu einer Gesamtanalyse, die des Weiteren zu einer modernen Charakterisierung der Gesteine herangezogen wurde.

Die Problematik des damaligen Standes der chemischen Analytik von Silikatgesteinen wird von Marchet 1930 in "Erwiderung an Dr. G. Kathrein" (als Replik auf einen Aufsatz von G. Kathrein) aufgezeigt. In Bezug auf die Veröffentlichung einer neuen Analyse des Diallag-Amphibolites vom Kamptal von Marchet (1928), in der auf eine fehlende Übereinstimmung mit einer älteren Analyse (GRENGG, 1910) hingewiesen wurde, verfaßte KATHREIN (1929) eine polemische Erwiderung, in der der Vorwurf der nicht repräsentativen Probenahme erhoben wurde. Marchet parierte mit der Feststellung, daß das Ergebnis der chemischen Analysen durch mikroskopische Mineralphasenanalysen hinreichend kontrolliert worden sei.

Die Probleme der chemischen Gesteinscharakterisierung lagen damals nicht nur in der repräsentativen Beprobung eines Gesteinskörpers bis hin zur kontaminationsfrei feingepulverten Analysenprobe, sondern vor allem in den verfügbaren Analysemethoden selbst. Diese beruhten vornehmlich auf der chemischen Trennung und gravimetrischen Bestimmung der Elemente mit teilweise sogar auf indirektem Wege erhaltenen Werten (wie z. B. für Al_2O_3 oder Na_2O). Der komplexe Analysengang war material- und zeitaufwendig. DITTLER (1933) führt in der Einleitung zu "Gesteinsanalytisches Praktikum" unter anderem an:

Eine mit Sorgfalt ausgeführte Gesteinsanalyse, welche alle die obengenannten Oxyde berücksichtigt, kann unter 14 Tagen nicht beendet werden; sie kann nur dann eine Abkürzung erfahren, wenn zwei erfahrene und geübte Analytiker zusammenarbeiten, die in ihrer Arbeitsweise aufeinander eingestellt sind und sich gegenseitig ergänzen. Unter solchen Umständen ist es möglich, eine vollständige Analyse in 8 Tagen fertig zu bekommen, vorausgesetzt, daß das Laboratorium entsprechend eingerichtet und die nötigen Lösungen vorhanden sind.

Die Zahl der publizierten Gesteinsanalysen war dementsprechend gering. Die Dissertation Marchets enthält Daten von vier und die Habilitationsschrift von fünf Gesteinsproben. Für die vulkanischen Gesteine von Gleichenberg werden vier vollständige Analysen angegeben. Am Beispiel der bereits erwähnten zusammenfassenden Darstellung aus dem Jahre 1941 bezüglich des Gesteinschemismus moldanubischer Gesteine des Waldviertels waren von 50 Gesteinsproben elf mit Marchet als Analytiker ausgewiesen. Insgesamt hatte er somit einen zahlenmäßig beachtlichen Anteil an den seinerzeit vorliegenden Gesteinsanalysen.

Die chemische Analyse der Hauptkomponenten eines Gesteins war aber nur Mittel zum Zweck, um die Gesteinsarten chemisch und mineralogisch zu charakterisieren, zu vergleichen und zu klassifizieren sowie daraus genetische Schlüsse zu ziehen. Dazu wurden überwiegend graphische Darstellungen benutzt. DITTLER (1933) führt etwa in seinem Buch "Gesteinsanalytisches Praktikum" das von Marchet 1931 vorgeschlagene Feldspatdreieck und die Kieselsäureprojektion als Ergänzung an.

Sind auch heute die umständlichen Methoden der Silikatgesteinsanalyse durch naßanalytische Schnellmethoden und vielmehr noch durch die instrumentelle Multielementanalytik schon lange ersetzt, die ersten Ansätze zu modernen Berechnungen und graphischen Darstellungen der Ergebnisse gehen in Österreich auf Marchet zurück. Er gehört so zu den Wegbereitern der modernen Petrologie, die aus der Schule Beckes hervorgegangen sind.

Lehre und Volksbildung

Über das breite Spektrum der von Marchet an der Universität Wien angekündigten Lehrveranstaltungen gibt Tabelle 2 einen Überblick. Sein besonderes Anliegen war unter anderem die Ausbildung von Lehrkräften für den Unterricht an Höheren Schulen. Neben Lehrveranstaltungen für Naturhistoriker (entspricht heute dem Lehramtsstudium Biologie und Erdwissenschaften) wurden von ihm solche für Chemiker und Geographen angeboten und in Summe elf unterschiedliche Unterrichtsstunden in einem Zeitraum von zwanzig Jahren alternativ gehalten.

Jedoch nicht nur die akademische Lehre war ein stetes Anliegen Marchets, er trat ebenso für eine Popularisierung des Faches Mineralogie ein. In diesem Zusammenhang war er maßgeblich an der Herausgabe der zweiten Auflage des "Mineralogischen Taschenbuches" (1928) beteiligt und zeichnete für die Zusammenstellung physikalisch-chemischer Tabellen verantwortlich. Erwähnenswert ist auch seine Mitarbeit an der Erwachsenenbildung. Im Sommersemester 1923 wird von ihm ein einstündiger Kurs "Einführung in die Gesteinskunde" im Volkshaus Ottakring angekündigt und parallel dazu auch eine "Petrographische Exkursion Dürnstein" angeboten.

Im Rahmen von Vortragsreihen der seit dem Jahre 1895 bestehenden Lehrveranstaltungen “Volkstümliche Universitätskurse der Universität Wien” wird in den Jahren von 1919 bis etwa 1924 unter anderem abwechselnd über folgende Themen referiert: “Nutzbare Minerale I: Erze” oder “Die Erdrinde: I. Die Gesteine und ihre Entstehung”

Persönliche Aufsammlungen von Mineralien und Gesteinen bildeten die Basis einer Sammlung, die nach Mitteilungen von Zeitzeugen sehr umfangreich gewesen sein soll und von Marchet überwiegend auch zu Unterrichtszwecken verwendet wurde. Über den Verbleib dieser Sammlung nach den Wirren des Zweiten Weltkrieges ist den Autoren leider nichts bekannt.

SS	WS	SS	WS	SS	WS	SS
1924	1924/25	1925	1925/26	1926	1926/27	1927
27	11	20	12	29	12	21
WS	SS	WS	SS	WS	SS	WS
1927/28	1928	1928/29	1929	1929/30	1930	1930/31
22	29	18	9	20	28	10
SS	WS	SS	WS	SS	WS	SS
1931	1931/32	1932	1932/33	1933	1933/34	1934
28	19	28	20	9, 23	28	16
WS	SS	WS	SS	WS	SS	WS
1934/35	1935	1935/36	1936	1936/37	1937	1937/38
16	7, 23	24	7	17	7	2, 14
SS	WS	SS	1.Trim.	2.Trim.	3.Trim.	1.Trim.
1938	1938/39	1939	1940	1940	1940	1941
4, 7	1	3, 7, 8	3, 7, 8	1, 25	3, 5, 6, 15	1, 15, 26
SS	WS	SS	WS	SS	WS	SS
1941	1941/42	1942	1942/43	1943	1943/44	1944
3, 5, 6, 13, 15	1, 15, 26	3, 5, 6, 13, 15	15, 26	3, 5, 13, 15	1, 15, 26	3, 5, 6, 13, 15
WS	SS					
1944/45	1945					
1, 15, 26						

Tabelle 2

Titel der Lehrveranstaltungen, die von Arthur Marchet ab dem SS 1924 als Privatdozent (venia legendi vom 29.11.1923), ab dem SS 1932 als tit. a. o. Univ. Prof. (Ernennung 10.2.1932), ab dem 1. Trimester 1940 als außerplanmäßiger Professor (Ernennung 11.11.1939), ab dem 2. Trimester 1940 als ordentlicher Professor (Ernennung 26.1.1940) angekündigt wurden. In einem Zeitrahmen ist weiters, in übereinstimmender Numerierung, das Semester (Trimester) der Abhaltung wiedergegeben.

- [1] Petrologie I; 2st
- [2] Vorweisungen von Gesteinen (zur Vorlesung Petrologie I); 1st
- [3] Petrologie II; 3st
- [4] Vorweisen von Gesteinen (zur Vorlesung Petrologie II); 1st
- [5] Einführungsvorlesung zum Praktikum III: Gesteinsbestimmung; 1st
- [6] Praktikum III, Gesteinsbestimmung; 3st
- [7] Einführungsvorlesung zum Praktikum IV: Gesteinsbestimmung; 1st
- [8] Praktikum IV, Gesteinsbestimmung; 3st
- [9] Übersicht über die spezielle Petrographie; 2st
- [10] Abriß der Petrographie; 2st
- [11] Übungen in der chemischen Gesteinsanalyse; 1st
- [12] Nutzbare Gesteine, ihre Verarbeitung und Verwendung; 2st
- [13] Gesteinskundliche Lehrwanderungen
- [14] Die kristallinen Gesteine des niederösterreichischen Waldviertels und des Mühlviertels; 1st
- [15] Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten für Vorgeschrittene, ganztägig; 10st
- [16] Einführung in die Universal-Drehtischmethoden; 2st
- [17] Optische Untersuchungsmethoden; 2st
- [18] Optische Methoden der Gesteinsuntersuchung; 2st
- [19] Optische Untersuchungsmethoden der Gesteinskunde; 2st
- [20] Repetitorium der speziellen Mineralogie; 3st
- [21] Repetitorium der speziellen Mineralogie, mit besonderer Berücksichtigung der gesteinsbildenden Minerale; 3st
- [22] Mineralogische Übungen für Anfänger; 4st
- [23] Demonstrationen zur Vorlesung über systematische Mineralogie; 1st
- [24] Übersicht der speziellen Mineralogie mit besonderer Berücksichtigung der gesteinsbildenden Mineralien; 2st
- [25] Abriß der Gesteinskunde für Lehramtskandidaten (Geographen); 2st
- [26] Gesteinskunde für Chemiker (Lehramtskandidaten); 3st
- [27] Petrographisches Praktikum für Naturhistoriker und Geographen; 2st
- [28] Übersicht der Petrographie mit Übungen im Gesteinsbestimmen für Naturhistoriker und Geographen; 2st
- [29] Bestimmen der Gesteine nach makroskopischen Merkmalen für Naturhistoriker und Geographen; 2st

Wiener Mineralogische Gesellschaft

In der Ausschusßsitzung der Wiener Mineralogischen Gesellschaft vom 8.1.1915 wird Marchet, da noch Student, als außerordentliches Mitglied aufgenommen und in den Jahren 1923 bis 1928 als Schriftführer in den Vorstand berufen. In der Zeit von 1929 bis 1937 ist Marchet als Vereinsmitglied nicht im Vorstand tätig. In der Hauptversammlung am 17.1.1938 werden in den Vorstand gewählt [Jahresbericht für 1938 vorgelegt von Alexander Köhler (26.2.1893 - 14.12.1955); Original im Archiv der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft; wörtlich]:

Bis zum Umbruch wurde die Gesellschaft von dem in der letzten Hauptversammlung am 17. Jänner 1938 gewählten Ausschuß geleitet, dem die Herren E. Bandl, E. Dittler, A. Himmelbauer, H. Karabacek, A. Köhler, A. Marchet, H. Michel, F. Raaz, O. Rotky, J. Stiny und L. Waldmann angehörten.

Nach dem Umbruche im März übernahm der bisherige Vorsitzende H. Tertsch die kommissarische Leitung und ernannte die Herren A. Köhler, A. Marchet und F. Raaz zu Mitarbeitern bis zur endgültigen Neuregelung.

In der Hauptversammlung am 26.6.1939 wird Marchet zum Vorsitzenden gewählt und übt diese Funktion bis zur Hauptversammlung am 9.3.1942 aus. Mit diesem Datum übernimmt Hermann Michel (8.2.1888 - 15.10.1965) das Amt eines Präsidenten, und Marchet ist als Vizepräsident für die Vereinsagenden verantwortlich. Marchet scheidet im Laufe des Jahres 1945 aus dem Verein Wiener Mineralogische Gesellschaft aus.

Als Mitglied dieses Vereines ist in den Jahren 1938 bis 1945 sein selbstloser Einsatz für die Vereinsinteressen hervorzuheben, und hier vor allem jener für die Einführung bzw. Erweiterung der Unterrichtsfächer Mineralogie und Geologie an den Höheren Schulen (HAMMER & PERTLIK, 2001). Sowohl der Verein in Wien als auch die Deutsche Mineralogische Gesellschaft (deren Mitglied er war) betrauten Marchet mit der Funktion eines Verhandlungsführers zur Intervention am Reichsministerium für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung in Berlin bezüglich dieser Interessen. Eine Dokumentation über den Umfang der Lehre der Erdwissenschaften und über diese Interventionen, nebst einem Kommentar zum derzeitigen Anteil dieser Wissenschaften am Stundenrahmen obgenannter Schulen, wird von WEDEPOHL (1998) in einem ausführlichen Artikel wiedergegeben.

Schriftenverzeichnis von Arthur (Gustav Karl Julius) Marchet

Anmerkung: Vorträge, die von Arthur Marchet vor wissenschaftlichen Vereinigungen gehalten, von denen jedoch keine schriftlichen Zusammenfassungen erstellt wurden, sind in vorliegender Liste nicht angeführt (vgl. dazu SCHIENER, 1951)

1916

Der Gabbro-Amphibolit von Rehberg im niederösterreichischen Waldviertel. - Dissertation, Universität Wien. Promotion: 22.12.1916.

1923

Zur Kenntnis der Amphibolite des niederösterreichischen Waldviertels. - Habilitationsschrift, Universität Wien. Verleihung der *venia legendi*: 29.11.1923.

1919

Der Gabbro-Amphibolitzug von Rehberg im niederösterreichischen Waldviertel. - Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Anzeiger 56, 29-30.

Der Gabbro-Amphibolitzug von Rehberg im niederösterreichischen Waldviertel. - Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Abt. I, 128, 215-291.

mit F. Netolitzky: Die Oxalatkristalle von Quillaja saponaria L. - Pharmazeutische Post 52, 349-350.

- Zwillings- und Lageverzerrung beim Staurolith. - Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Anzeiger 56, 237-239.
- Zwillings- und Lageverzerrung beim Staurolith. - Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Abt. I, 128, 1-34.
- 1921**
- mit *H. Tertsch*: Gesteinsanalysen aus dem Westrand des Dunkelsteiner Granulitmassives. - Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Anzeiger 58, 171-173.
- Eisenspinell im Trappgranulit vom Dunkelsteinerwald. - Mitt. Wiener Miner. Ges. 83, 35-36. (Siehe: Beilage zu Tschermaks Min. Petr. Mitt. 35 von 1922)
- 1924**
- Zur Kenntnis der Amphibolite des niederösterreichischen Waldviertels. - Tschermaks Min. Petr. Mitt. 36, 170-211 und 289-320.
- Cölestin von Göstling. - Tschermaks Min. Petr. Mitt. 36, 212-213.
- 1925**
- Über Hornblenden aus dem niederösterreichischen Waldviertel. - Tschermaks Min. Petr. Mitt. 38, 494-507.
- 1927**
- mit *A. Köhler*: Neue Analysen von Waldviertelgesteinen. - Tschermaks Min. Petr. Mitt. 37, 101-102.
- Bericht über Untersuchungen an den Eruptivgesteinen von Gleichenberg in Oststeiermark. - Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Anzeiger 64, 157-160.
- Der Chemismus der Eruptivgesteine von Gleichenberg (Steiermark). - Fortschritte Min. Krist. Petr., 12, 56-57.
- Der Chemismus der Eruptivgesteine von Gleichenberg (Steiermark). - Centralblatt f. Min. etc. Jg. 1927, Abt. A, 443-444.
- Besprechung zu: Stürmer, L. (1925): On a Lower Cambrian Fauna at Ustaoset in Norway. *Fennia* 45. - Gerlands Beitr. Geophys. 16, 340.
- Besprechung zu: Goldschmidt, V. M. (1926): Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII. Die Gesetze der Kristallochemie. Vid.-Akad. Skr., Oslo, M.-N. Kl. - Gerlands Beitr. Geophys. 18, 430-435.
- 1928**
- Phosphaterden der Drachenhöhle bei Mixnitz. - Tschermaks Min. Petr. Mitt. 39, 28-34.
- Der Chemismus der Eruptivgesteine von Gleichenberg (Steiermark). - Z. Kristallogr. 66, 494-495.
- Die chemische Zusammensetzung des Diallag-Amphibolits vom mittleren Kamptal. - Tschermaks Min. Petr. Mitt. 39, 35-44.
- Der Chemismus der Eruptivgesteine von Gleichenberg (Steiermark). - Tschermaks Min. Petr. Mitt. 39, 102-102.
- mit *A. Köhler*: Die Gesteine der Österreichischen Alpen. - In: Die Österreichischen Alpen: Eine zusammenfassende Darstellung (Hrsg.: Hans Leitmeier). - Leipzig und Wien: Verlag F. Deuticke, 40-56.
- mit *J. E. Hibsich, A. Himmelbauer, R. Koechlin, H. Michel und O. Rotky*: Mineralogisches Taschenbuch der Wiener Mineralogischen Gesellschaft. 2. Auflage. - Wien: Verlag von Julius Springer.
- Besprechung zu: Goldschmidt, V. M. (1926): Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII. Die Gesetze der Kristallochemie. Vid.-Akad. Skr., Oslo, M.-N. Kl. - Gerlands Beitr. Geophys. 19, 174-176.
- 1929**
- Die wichtigsten bodenbildenden Mineralien und Gesteine.- In: *Vademecum für die Forst- und Holzwirtschaft* (Hrsg.: H. Hitschmann). 241-257. - Gerold Wien.
- 1930**
- Über ein neues Cristobalitvorkommen bei Gleichenberg in Oststeiermark. - Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl. Abt. I, 139, 560-565.
- Ein neues Cristobalitvorkommen bei Gleichenberg (Oststeiermark). - Tschermaks Min. Petr. Mitt. 41, 480-481.
- Erwiderung an Dr. G. Kathrein. - Verh. Geol. B.-A., 129-131.

1931

Zur Petrographie der vorsarmatischen Ergußgesteine bei Gleichenberg in Oststeiermark. - Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Anzeiger 68, 126-127.

Zur Petrographie der vorsarmatischen Ergußgesteine bei Gleichenberg in Oststeiermark. - Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl. Abt. I, 140, 461-540.

mit *O. Abel und G. Kyrle*: Die Drachenhöhle bei Mixnitz. - Späälologische Monographien 7-9. Wien.

1934

Über vulkanische Tuffe in den Braunkohlen vom Seegraben bei Leoben. - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 45, 81-83.

mit *A. Köhler und F. Raaz*: Index 1932. Deutsches Sprachgebiet. - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 45, 479-513.

1937

mit *A. Köhler*: Vorläufiger Bericht über jungvulkanische Gesteine im Lainzer Tiergarten bei Wien. - Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Anzeiger 74, 111-115.

mit *J. Stiny und A. Köhler*: Bericht über die Besichtigung der Baugrube für den Großwasserbehälter im Lainzer Tiergarten bei Wien. - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 49, 465-470.

mit *L. Jugovics*: Der Ságberg in Ungarn und seine Ergußgesteine. - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 49, 369-414.

1939

mit *F. Angel*: Über den Lehrausflug in das oststeirische Vulkangebiet am 25. August 1938. - *Fortschr. Miner.* 23, XXIX-XLII.

1940

mit *A. Köhler*: Die Eruptivgesteine aus dem Lainzer Tiergarten in Wien. - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 51, 102-140.

1941

Die moldanubischen Gesteine des Waldviertels (Niederdonau) und seiner Randgebiete. II. Teil: Der Gesteinschismus. - *Fortschr. Miner.* 25, 317-366.

1943

Dem Gedächtnis Alfred Himmelbauers. - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 55, III-VII.

Dank

Für die Hilfe bei der Erfassung des wissenschaftlichen Lebenswerks von Arthur Marchet sind die Autoren folgenden Personen sehr verbunden: Dr. Vera M. F. Hammer (Naturhistorisches Museum Wien, Mineralogisch-Petrographische Abteilung), Dr. Johannes Seidl (Archiv der Universität Wien), sowie den emeritierten Professoren der Universität Wien Dr. Christof Exner und Dr. Josef Zemann. Die Erfassung der Lehrveranstaltungen im Volksheim Ottakring sowie der gehaltenen Volkstümlichen Universitätskurse wurde durch das Entgegenkommen der Mitarbeiter des Archives der Wiener Volkshochschulen ermöglicht. Besonders aber sei Herrn Dr. Hans Marchet gedankt, der als Sohn Arthur Marchets wichtige Fakten und Daten für vorliegenden Artikel zur Verfügung stellte.

Literatur

DITTLER, E. (1933): Gesteinsanalytisches Praktikum. - Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig.

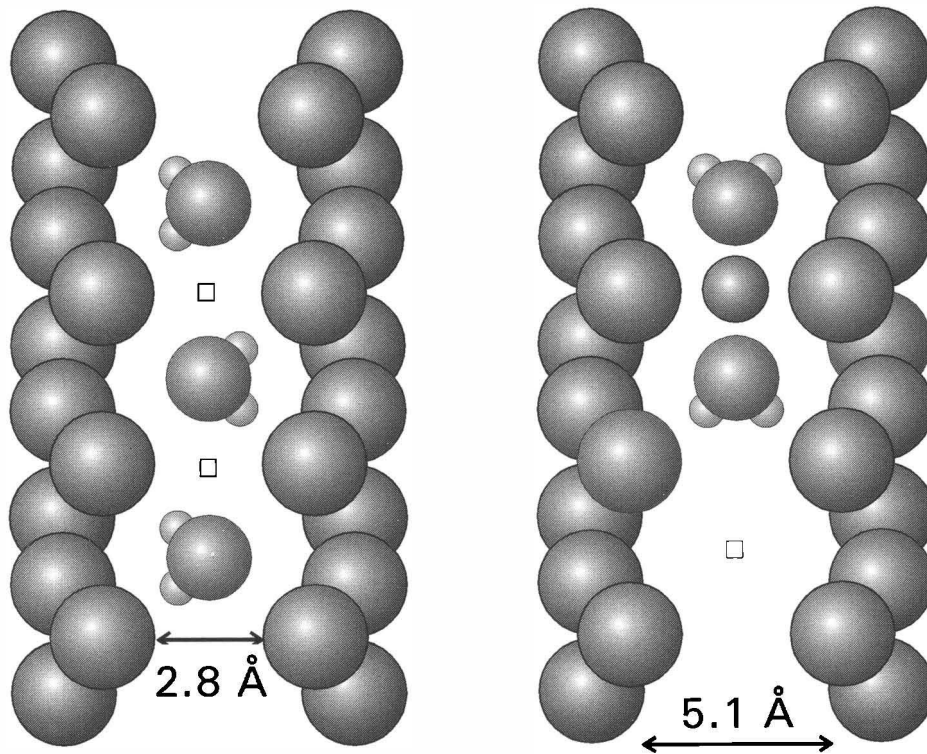
GRENGG, R. (1910): Der Diallag-Amphibolit des mittleren Kamptales. - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 29, 1-42.

- 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.
- KATHREIN, G. (1929): Einiges über die Vorbedingungen der Verwendbarkeit von Gesteinsanalysergebnissen zu theoretisch oder praktisch bedeutsamen Folgerungen, aufgezeigt am Beispiel Diallag-Amphibolit des mittleren Kamptales. - Verh. G.-B., Jg. 1929, 225-231.
- NIEDERMAYR, G. & PERTLIK, F. (2000): Hans J. (Ritter von) Karabacek (* 5.3.1878 † 9.6.1963). Ein später Nachruf. - Mitt. Österr. Miner. Ges. 145, 15-20.
- N. N. (1919): Subventionen aus Stiftungen. Die Akademie der Wissenschaften hat in ihrer Sitzung vom 3. Juli 1. J. folgende Subventionen bewilligt: V. Aus der Zepharovich-Stiftung. - Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Anzeiger 56, 257-258.
- N. N. (1944): Personal-Verzeichnis für das Studienjahr 1944/45. - Herausgeber: Rektorat der Universität Wien. Verlag Adolf Holzhausen Nfg., Wien VII.
- PERTLIK, F. (2002): In Memoriam Adolf Max Sedlacek (1909 - 1985). - Mitt. Österr. Miner. Ges. 147, 7-13.
- RAAZ, F. (1943): Alfred Himmelbauer zum Gedenken. - N. Jb. Min. Geol. Paläont., Monatsh., 164-167.
- SCHIENER, A. (1951): Autoren-, Sach- und Ortsverzeichnis zu den Mitteilungen 1 bis 111 (1901 bis 1951) der Wiener (seit 1946 Österreichischen) Mineralogischen Gesellschaft. Tschermarks Min. Petr. Mitt. 2, 453-488.
- SCHROLL, E. & PERTLIK, F. (2001): Herbert Eduard Haberlandt: Ein Pionier der Geochemie in Österreich (* 3.6.1904 Mödling † 9.6.1970 Wien). (Eine Biographie mit Schriftenverzeichnis). - Mitt. Österr. Miner. Ges. 146, 435-447.
- WEDEPOHL, K. H. (1998): Ein Überblick über die Geschichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft von der Gründung bis zu ihrer 75. Jahrestagung. - Ber. Deutsch. Miner. Ges. (Beih. z. Eur. Journ. Mineral., Vol. 10, 1-11).
- ZEMANN, J. (1971): Felix Ludwig Machatschki †. - Fortschr. Miner. 48, 1-8.

bei der Redaktion eingegangen: 28. August 2002

Manuskript angenommen: 30. September 2002

VORTRÄGE



METASTRUCTURES AND NONTETRAHEDRAL ZEOLITE-LIKE FRAMEWORKS

by

Werner H. Baur

Department of Geophysical Sciences
University of Chicago, 5734 S. Ellis Avenue, Chicago, IL 60637, USA

Talk presented in Vienna on May 16, 2003,
at the meeting honoring Professor Josef Zemann on the occasion of his 80th birthday

Abstract

Certain complex compounds can be described as metastructures based on the topology of three-dimensional Wells-nets homeomorphic to the nets of simple crystal structure-types such as diamond, rutile, halite, NbO or ReO₃. The larger the magnification of the metastructures relative to their basic nets, the greater the chance that these frameworks have zeolitic properties. Particular emphasis is placed on the pharmacosiderite type structure.

1. Introduction

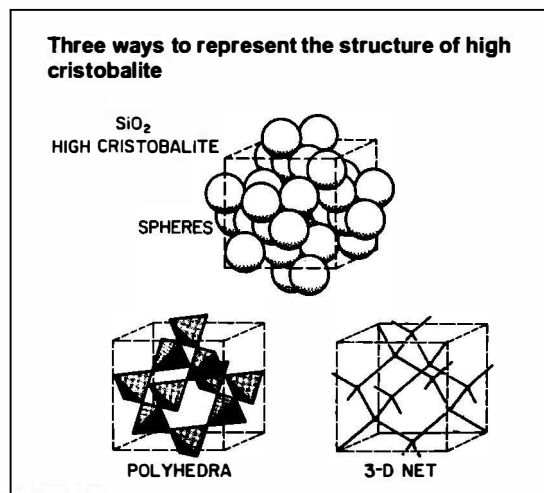
I would like to illustrate two separate, but in some instances related points. One is the concept of metastructures based on the decoration of simple three-dimensional nets by ever more complex chemical entities (atoms or clusters of atoms). The second is the fact, that the larger the magnification of the metastructures becomes, the better the chance that these compounds have zeolitic properties. In the most narrow definition zeolites are microporous aluminosilicates with tetrahedral coordination of oxygen atoms around aluminum and silicon. However, as has been recognized a long time ago, nontetrahedral and nonsilicate compounds can have zeolitic properties as well (ZEMANN, 1947, 1991, 1993).

Systematizing and classifying the crystal structures of minerals and inorganic compounds is becoming more and more difficult as increasingly complex structures are being described. Even the visualization of these structures is often not simple. Thus it helps to pay attention to the ways in which they are represented.

A compact way to represent a crystal structure is to state its cell constants, space group symmetry and the positional coordinates of all symmetrically independent atoms in the unit cell. Unfortunately it is very difficult to visualize such presentation. Except for special cases it is even more difficult to recognize relationships among various structures described that way. Therefore, from the very beginning crystal structures were represented conceptually and graphically by making use of a variety of approaches. BRAGG (1920) understood crystal structures as packings of atomic spheres.

Pauling emphasized the packing of coordination polyhedra formed by anions around the cations. This means that one can visualize simultaneously a whole group of atoms that are close to each other. As an example Fig. 1 shows the crystal structure of high cristobalite represented as a collection of spheres and as connected tetrahedra.

Fig. 1
The crystal structure of high cristobalite represented as spheres, as polyhedra and as a Wells-net (after BAUR, 1977).



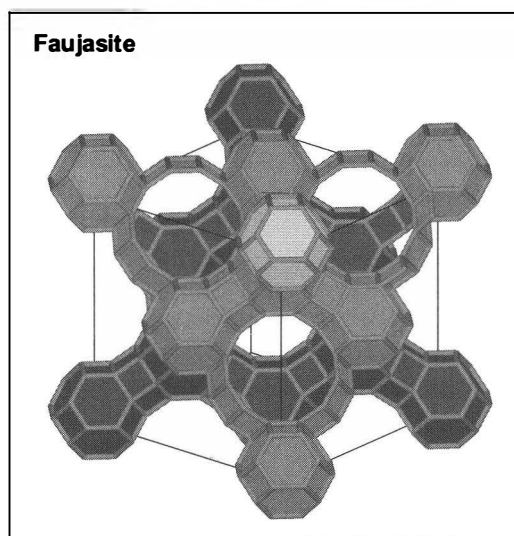
Wells proposed in a series of papers an alternate view (WELLS, 1954 to 1976; summarized in WELLS, 1977). He saw crystal structures as 3-dimensional nets of bonds between the individual atoms. These atoms are located at the nodes or vertices of the 3-dimensional nets, while the bonds between the atoms are the links between the nodes. I shall call these nets Wells-nets. This approach proved particularly fruitful for describing and classifying the crystal structures of zeolites. The nets of zeolite frameworks are three-dimensional and have tetrahedrally four-connected vertices. Their classification is based on the topological properties of their underlying nets (BAERLOCHER et al., 2001; SMITH, 2000). Currently 139 distinct zeolitic tetrahedral frameworks are known.

One can generalize this method and use it to classify nontetrahedral frameworks as well. The nodes of the nets are then seen to be occupied by stereochemically significant groupings of atoms, while the edges represent the links between these clusters. The topology of the arrangement relates to whole groups, not just to individual atoms on the vertices of the nets. This was pointed out by SCHINDLER et al. (1999) in a review of these so-called metastructures, which can be viewed as simple frameworks decorated at their nodes by large or small clusters. Both the vertices and the links in the metastructures can consist either of individual atoms or of groups of atoms. What follows is a small selection meant to illustrate a wide field. More examples are presented by SCHINDLER et al. (1999), but even they offer just a sample from the available multitude of frameworks.

2. Diamond, cristobalite and faujasite are based on the same three-dimensional Wells-net

We start with a simple example, in which we are dealing mainly with tetrahedral environments at the nodes. The net for high cristobalite shows us the bonds between the silicon atoms situated at the tetrahedral vertices to the oxygen atoms that are located half way between the silicon atoms (Fig. 1, Table 1). One can see how useful this presentation is, because the three-dimensional net of high cristobalite (PEACOR, 1973) is immediately recognized as the net of the diamond crystal structure (BRAGG, 1913) when we imagine replacing the Si–O–Si part of the cristobalite structure by C–C in diamond (the silicon atoms are replaced by the carbon atoms, the centers of the C–C bonds assume the positions of the oxygen atoms).

Both structures are based on the same three-dimensional net. This is not obvious when we inspect the representation of these structures using spheres (Fig. 1). Actually one could put it another way and say that the cristobalite structure is just elemental silicon with oxygen atoms



inserted in between. Any link between vertices can also be taken as a 2-connected node: [Si] is connected by a bond in cubic silicon, but by [O] in high cristobalite. The square brackets serve to identify atoms or groups of atoms as occupants of nodes in a net. The black and white coloring in Table 1 is used to distinguish the 4-connected node [Si] from the 2-connected node [O] of cristobalite.

Fig. 2
Diagram of faujasite, the $[Si_{0.3}Al_{0.7}]_{24}O_{36}O_{24/2}$ groups are located at the tetrahedral nodes of the diamond net (after BAUR & FISCHER, 2002).

Compound	Group at black vertices	Group at white vertices	Magnification
Diamond-type:			
Diamond, C	[C]	same as black	1
High cristobalite, SiO ₂	[Si]	[O]	2.0
Faujasite, (Na ₂ ,Ca,Mg) ₂₉ [Al ₁₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄] · 240H ₂ O	[Si _{0.3} Al _{0.7}] ₂₄ O ₃₆ O _{24/2}]	same as black	6.9
Rutile-type:			
Rutile, TiO ₂	[Ti]	[O]	1
[Cd{Cd(CN) ₃ } ₂] · (C ₃ H ₄ N ₂) ₂	[Cd]	[Cd(CN) ₃]	2.9
<i>p</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂			
Halite-type:			
Halite, NaCl	[Na]	[Cl]	1
Pyrite, FeS ₂	[Fe]	[S ₂]	1.0
SiP ₂ O ₇	[SiO _{6/2}]	[OP ₂ O _{6/2}]	1.3
Zunyite, [Si ₅ Al ₁₃ O ₂₀ (OH) ₄ F ₄ Cl]	[AlO ₄ Al ₁₂ O _{12/2} (OH) ₄ F ₄]	[SiO ₄ Si ₄ O _{12/2}]	2.5
Zeolite A, Na ₁₂ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈] · 27H ₂ O	[Al ₁₂ Si ₁₂ O ₃₆ O _{24/2}]	same as black	4.4
NbO-type:			
NbO	[Nb]	[O]	1
Sodalite, Na ₆ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄] · 2NaCl	[Si ₂ Al ₂ O ₄ O _{8/2}]	same as black	2.1
[Cu ₆ (CO ₃) ₁₂] K ₄ (C(NH ₂) ₃) ₈ · 8H ₂ O	[Cu ₄ (CO ₃) ₄ (CO ₃) _{8/2}]	same as black	3.4
FVP-1, Na _v {[(V ⁴⁺ _{4-w} V ⁵⁺ _{1+w})O ₉] (PO ₄) ₂] · (PO ₄) _x · (OH) _y · zH ₂ O	[V ₅ O ₉ (PO ₄) _{4/2}]	same as black	3.8
ReO₃-type:			
ReO ₃	[Re]	[O]	1
Boracite, Mg ₃ [B ₄ O(BO ₄) ₃]Cl	[OB ₄]	[BO ₄]	1.6
K ₃ [Zn ₄ O(AsO ₄) ₃] · 4H ₂ O	[OZn ₄]	[AsO ₄]	2.1
Pharmacosiderite, K[Fe ₄ (OH) ₄ (AsO ₄) ₃] · 6·8H ₂ O	[Fe ₄ (OH) ₄]	[AsO ₄]	2.1

Table 1

Survey of metastructures, their groups at the black and white vertices, and the approximate magnification factor compared with the original structure type (after SCHINDLER et al., 1999).

What helps us to tell the cristobalite-type net apart from other tetrahedral nets is the topology of the arrangement of its nodes. In the cristobalite net there exist only 6-rings of tetrahedral vertices. When we have a look at the quartz-type net we find that it contains both 6-rings and 8-rings of tetrahedral nodes. Viewing the underlying nets of bonds in crystal structures is a way to recognize their topology and to distinguish them from frameworks possessing different topologies. Frameworks with the same topologies can still crystallize with very different symmetries. Identifying the underlying framework topology helps to establish the relationships between symmetrically different but similar crystal structures.

In principle we can imagine substituting for the carbon atom in the diamond-type net any larger and more complex unit. That is the way one views the structure of the zeolite faujasite when seen as a diamond-type arrangement of cuboctahedral $[\text{Si}_{0.3}\text{Al}_{0.7}]_{24}\text{O}_{36}\text{O}_{24/2}$ units (BAUR, 1964; Fig. 2). One carbon atom in diamond is replaced by 72 silicon, aluminum and oxygen atoms in faujasite (Table 1). The twelve oxygen atoms given in the chemical formula as 24/2 correspond to those shared between two cuboctahedral units within the double six-rings (hexagonal prisms), therefore, only one half of them is counted as belonging to each neighboring cuboctahedron. The unit cell length of faujasite is almost seven times the cell length of diamond. We can call this the magnification factor of the more complex structure over the basic structure. Consequently the small pores of diamond become in faujasite so large that they can admit not only water molecules and exchangeable cations, but also small organic molecules. This facilitates the interesting catalytic properties of faujasite-type materials. Half of the volume of faujasite is pore space. The hierarchical progression as exemplified above by showing the topological similarities of the frameworks of diamond or silicon, cristobalite and faujasite leads us to ever more complex metastructures based on the same type of net. Cristobalite and faujasite are metastructures of silicon and diamond (Table 1).

2. A metastructure of the rutile type

The rutile-type crystal structure is one of the basic AB_2 structure types (BAUR, 1956). The titanium atoms in TiO_2 are surrounded in a distorted octahedral coordination by six oxygen atoms, each oxygen atom is surrounded in an approximately trigonal coordination by three titanium atoms. Recently a number of metastructures of the rutile-type have been synthesized. One of them has the composition $(\text{Cd}\{\text{Cd}(\text{CN})_3(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\}_2) \cdot p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ (KIM & IWAMOTO, 1997). This looks forbidding and far removed from the TiO_2 composition of rutile itself. Actually when we rewrite it as $[\text{Cd}^\circ\{\text{Cd}^\dagger(\text{CN})_3\}_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ it becomes clear what the framework is (in square brackets) and what the pore-filling is. The first cadmium atom, Cd° , is octahedrally six-coordinated by the nitrogen atoms of the cyano groups. The second cadmium atom, Cd^\dagger , is coordinated by three carbon atoms of the cyano group. The arrangement of $[\text{Cd}^\circ\{\text{Cd}^\dagger(\text{CN})_3\}_2]$ corresponds to the topology of the rutile-type (Fig. 3). The symmetry is lowered from tetragonal to monoclinic. Both, the Ti and the O-positions of rutile are occupied here by Cd atoms. In order to distinguish the two different kinds of nodes it is useful to label them separately, thus, one Cd-atom is said to reside at the black vertex, the other at the white vertex (Table 1). The 1H-imidazole (1,3-diazole) group of $(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2$ composition, and the *p*-xylene (*p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) group are not part of the framework. However, a nitrogen atom of the 1H-imidazole complements the approximately trigonal coordination of the second cadmium atom Cd^\dagger to a tetrahedral environment.

What is apparently needed to crystallize these complex rutile-type frameworks are octahedrally 6-connected centers together with approximately trigonal 3-connected centers in a ratio of 1:2, which can occupy the appropriate nodes of the rutile topology (BATTEN et al. 1998). It is

likely that additional complex representatives of the rutile-type net will be discovered in the future.

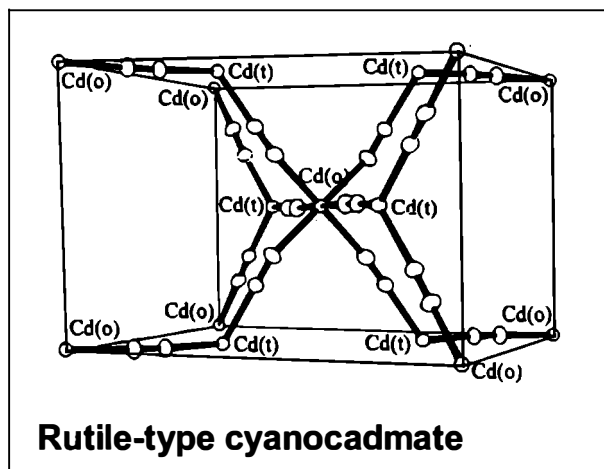


Fig. 3
Rutile-type $[Cd\{Cd(CN)_3\}_2]$ -framework of $[Cd\{Cd(CN)_3\}_2] \cdot (C_3H_4N_2)_2 \cdot p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2$. The pore-filling 1H-imidazole and *p*-xylene molecules are not shown (after KIM & IWAMOTO, 1979).

3. Metastructures of the halite or NaCl-type

The crystal structure of NaCl, halite, is one of the simplest AB structures and one of the first to be determined (BRAGG, 1914) by X-ray diffraction. Halite crystallizes in space group $Fm\bar{3}m$ with Na and Cl located in Wyckoff sites 4(a) and 4(b). The simplest way to describe it is to say that it is a three-dimensional checkerboard pattern with six white particles surrounding octahedrally one black particle and *vice versa*. When we look at it Wells' way we say it is a three-dimensional six-connected net with two different vertices, each of which is coordinated by six vertices of the other kind. Looking at it strictly topologically there is of course only one kind of node. Chemically we distinguish them by coloring the six-connected vertices occupied either by [Na] or by [Cl] (Table 1).

It seems that the first person to recognize a relation of the metastructure-type was Bragg son, when he described the crystal structure of pyrite, FeS_2 , and its similarity to the NaCl structure (BRAGG, 1914). The [Fe] takes the place of [Na], while $[S_2]$ replaces [Cl]. When we furthermore imagine replacing [Fe] by a coordination octahedron of oxygen around silicon $[SiO_6/2]$, and replacing $[S_2]$ by the diphosphate group $[OP_2O_6/2]$ we get the crystal structure of cubic SiP_2O_7 (TILLMANN et al. 1973). Actually there exists a pyrite type SiP_2 and one could also say that the compound SiP_2O_7 is an SiP_2O_7 filled up with oxygen atoms. This is analogous to the case of silicon and cristobalite mentioned above. But this is another story, not to be pursued here.

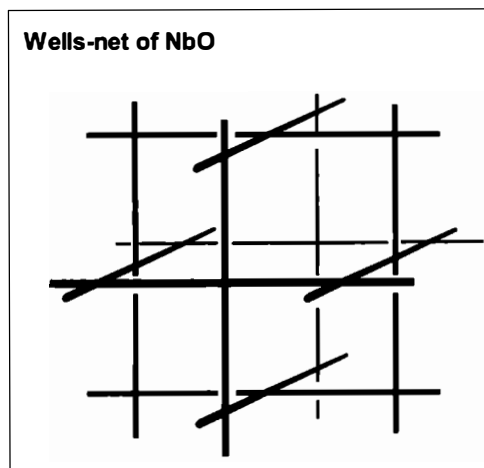
The rare mineral zunyite also is a metastructure of halite. It is composed of Keggin molecule-type $[AlO_4Al_{12}O_{12/2}(OH)_{14}F_4]$ aluminate groups, with a central tetrahedrally coordinated aluminum atom, surrounded by aluminum-oxygen coordination octahedra. These Keggin molecules are arranged in a halite-type pattern together with $[SiO_4Si_4O_{12/2}]$ pentamers of silicon-oxygen coordination tetrahedra, consisting of a central SiO_4 tetrahedron connected by shared oxygen atoms to four surrounding SiO_4 groups (BAUR & OHTA, 1982). The bridging between these clusters is accomplished via the $O_{12/2}$ oxygen atoms. The magnification factor relative to halite is 2.5.

Even larger is the magnification for zeolite A, $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (GRAMLICH & MEIER, 1971), consequently this is a very porous substance. In this case both kinds of vertices are occupied by one type of group, a cuboctahedron of composition $[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{36}\text{O}_{24/2}]$ (Table 1). This is the same type of cuboctahedral unit present in faujasite.

4. Metastructures derived from the NbO-type

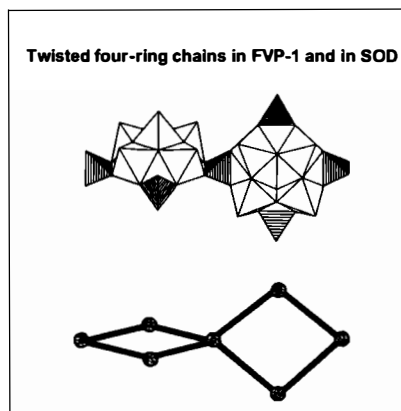
The crystal structure of NbO can be viewed formally as a defect structure derived from NaCl by leaving vacancies in positions $0\ 0\ 0$ and $1/2\ 1/2\ 1/2$, for one anion and one cation each (Fig. 4). This arrangement has space group symmetry $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ with Nb and O occupying the 3(c) and 3(d) sites, respectively (BOWMAN et al., 1966; WELLS, 1984, p.539). As Wells points out, the crystal structure of NbO is an example of one of the simplest three-dimensional 4-connected nets, with both, Nb and O, surrounded in square planar coordination by each other. Deriving one structure from another is a nice way to memorize both structures. However, the topology of the two Wells-nets in this case is entirely different (Table 1). The crystal structure of NbO itself is very dense. It has 40 Nb atoms per $1000\ \text{\AA}^3$.

Fig. 4
The Wells-net underlying the crystal structure of NbO (after SCHINDLER et al., 1997).

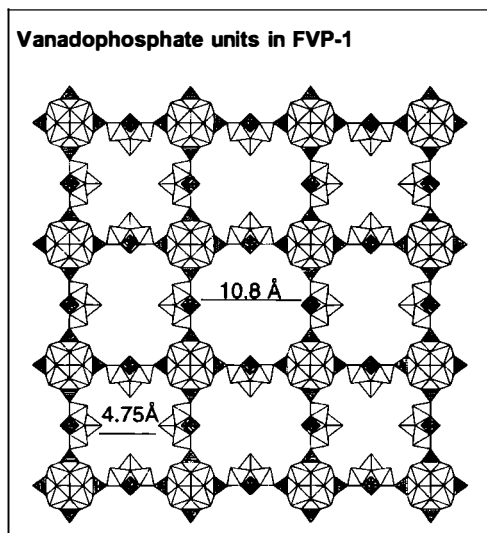


The topology of the NbO-type net shows up in several other more complex structures. Two of these I wish to introduce here. In order to construct an NbO-type metastructure we need a square planar group with four external binding or connecting sites. These sites must allow a twist by 90° at the bonding juncture (Fig. 5). These conditions are fulfilled by a ring of four silicon-oxygen coordination tetrahedra: $\text{Si}_4\text{O}_4\text{O}_{8/2}$. The resulting structure is the well known sodalite type (PAULING, 1930), except that in the mineral sodalite one half of the tetrahedral sites are replaced by aluminum, so that the ring has the composition $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_4\text{O}_{8/2}]$ and both the [Nb] and the [O] sites are occupied by this ring. The composition of the sodalite framework is therefore $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ (Table 1). The crystal structure of sodalite has a magnification factor of 2.1 relative to NbO and a density of 17 Al and Si atoms per $1000\ \text{\AA}^3$.

Fig. 5
Part of the twisted chain of four-connected $[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_{4/2}]$ units in FVP-1 and of silicate four-rings in sodalite (after SCHINDLER & BAUR, 1997).



An extremely open framework with zeolitic properties can be built from $[V_5O_9(PO_4)_{4/2}]$ groups (SCHINDLER et al., 1997). The chemical composition of the compound is $Na_v[[(V^{4+}_{4-w}V^{5+}_{1+w})O_9](PO_4)_2] \cdot (PO_4)_x \cdot (OH)_y \cdot zH_2O$ (or FVP-1 for short). The $V_5O_9(PO_4)_{4/2}$ group consists of five square pyramidal coordinations around tetra- and pentavalent vanadium and four phosphate groups (Table 1). The phosphate tetrahedra are the bonding sites between the groups and provide thus the 90° twist. Because of the peculiar shape of the group it has been called the spiked helmet, where the central spike is one of the vanadyl groups. The resulting framework is more open than the faujasite framework (Fig. 6). Its magnification relative to NbO



itself is 3.8 and it has only 10.2 vanadium and phosphorus atoms per 1000 \AA^3 , as compared to 12.7 aluminum and silicon atoms per 1000 \AA^3 for faujasite.

This is a good example for an increase in pore size with magnification factor. The framework of FVP-1 can be dehydrated and rehydrated in the same way as a zeolite. Unfortunately it is not as stable as faujasite at higher temperatures.

Fig. 6
Arrangement of spiked helmet units $[V_5O_9(PO_4)_{4/2}]$ in FVP-1 (after SCHINDLER et al., 1997).

5. Metastructures derived from the ReO_3 -type

The ReO_3 structure type (MEISEL, 1932) can be seen as another defect structure of halite. It crystallizes ideally in space group $Pm\bar{3}m$. There is a cation, Re, at 0 0 0 in Wyckoff site 1(a), leaving three of the cation sites of halite vacant, and there are three oxygen atoms in Wyckoff site 3(d), leaving the anion site in halite at $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ unoccupied. Again, as in the case of the NbO-type, the topology is entirely different from NaCl. In the ReO_3 type we see coordination octahedra of oxygen around Re sharing all corners with neighboring octahedra, while in NaCl the coordination octahedra share all their edges with neighboring octahedra. The ReO_3 structure type can be seen as one octahedrally 6-connected particle [Re] joined by three 2-connected [O] (Table 1).

There exist numerous metastructures of the ReO_3 -type. I shall present here two groups of them. For one, all the boracite compounds are built on this principle. There is an $[OB_4]$ group at the black nodes surrounded by six $[BO_4]$ groups connecting to neighboring $[OB_4]$ clusters (Fig. 7). The $[B_4O(BO_4)_4]$ framework is filled in natural and synthetic boracites by various different cations and anions (Table 1). Depending on the symmetry of the boracites the central core could be either $[OB_4]$ or $[OB_3]$ clusters. This does not change the topology of the overall framework which depends on the topologically active connecting $[BO_4]$ groups, not on the topologically passive cores. The core can be viewed as mere decoration (SCHINDLER & HAWTHORNE, 1998). The boracite crystal structure is also adopted by a number of zincophosphates and -arsenates, one of which is listed in Table 1 (HARRISON et al., 1996).

Secondly there is the pharmacosiderite group, where the core consists of four fused coordination octahedra, $[\text{Fe}_4(\text{OH})_4]$, around which six arsenate tetrahedra $[\text{AsO}_4]$ play the role of the topologically active 2-connected groups (Table 1). The coordination octahedra around Fe consist of OH groups and of oxygen atoms from the AsO_4 groups. This is the result of a crystal structure determination performed by ZEMANN (1947, 1950) on the mineral pharmacosiderite, $\text{K}[\text{Fe}_4(\text{OH})_4(\text{AsO}_4)_3] \cdot 6\text{-}8\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 7). It was also ZEMANN (1959) who recognized the relationship of the pharmacosiderites to a series of curious germanates prepared by NOWOTNY & WITTMANN (Table 2). In these germanates germanium occurs both in octahedral and tetrahedral coordination substituting both for the As and the Fe in pharmacosiderite itself.

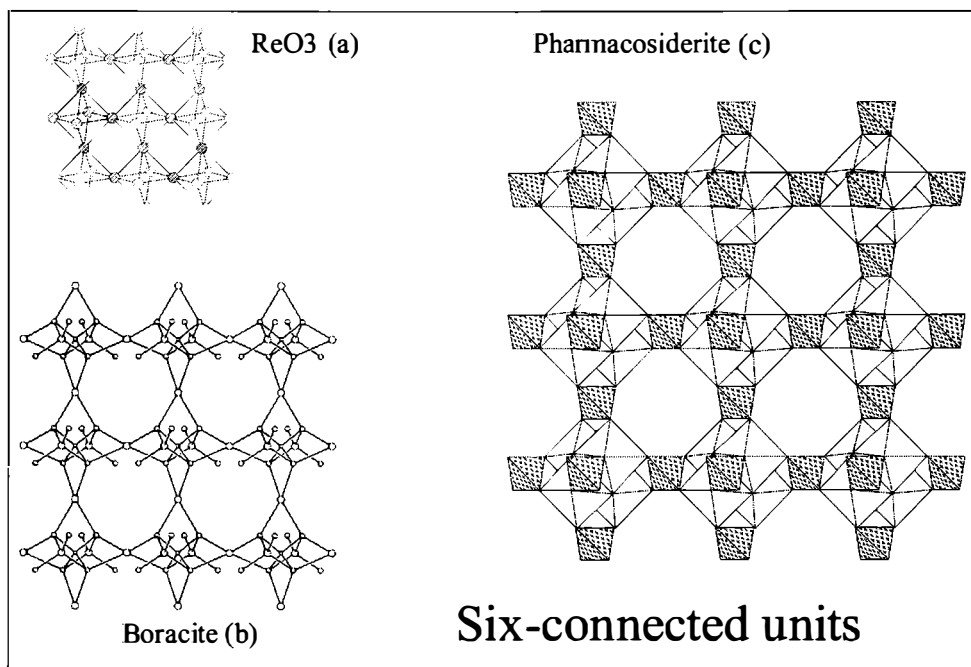


Fig. 7

Arrangement of six-connected units in ReO_3 , boracite and pharmacosiderite (after SCHINDLER et al., 1999).

ZEMANN (1959) predicted that further examples of this crystal structure type would be found. In fact numerous additional pharmacosiderites with other chemical compositions have been prepared in the meantime (Table 2). The octahedral sites can be occupied by Al, Fe, Ge, Mo or Ti, the tetrahedral sites by As, Ge, P or Si. The nonframework cations can be Ag, Ba, Cs, H, K, Li, Na, NH_4 , Pb, Rb and Tl (Table 3). Various cation-exchange experiments have been performed on natural (MUTTER et al., 1984) and synthetic (NENOFF et al., 1994) pharmacosiderite-type compounds. The titanosilicate analog of pharmacosiderite was in addition exchanged with Mg and Ca, and furthermore used to remove trace amounts of Cs and Sr, which makes it interesting for the removal of radioactive isotopes of these elements (DYER et al., 1999). Three additional minerals have been found to belong to the pharmacosiderite group (Table 4).

Compound	Unit cell constants	References
K[Al ₄ (OH) ₄ (AsO ₄) ₃] · 6-8H ₂ O	7.72	HÄGELE & MACHATSCHKI (1937)
Pharmacosiderite, K[Fe ₄ (OH) ₄ (AsO ₄) ₃] · 6-8H ₂ O	7.91	ZEMANN (1947,1950)
Na ₃ H[Ge ₄ O ₄ (GeO ₄) ₃] · 4H ₂ O	7.67	NOWOTNY & WITTMANN (1953)
(NH ₄) ₃ H[Ge ₄ O ₄ (GeO ₄) ₃] · 4H ₂ O	7.70	NOWOTNY & WITTMANN (1953)
Li ₃ H[Ge ₄ O ₄ (GeO ₄) ₃] · 4H ₂ O	7.66	NOWOTNY & WITTMANN (1954)
Ag ₃ H[Ge ₄ O ₄ (GeO ₄) ₃] · 4H ₂ O	7.65	WITTMANN & NOWOTNY (1956)
Ba ₂ [Ge ₄ O ₄ (GeO ₄) ₃] · 7H ₂ O	7.65	EULENBERGER et al. (1961)
Pb _{2.2} [Ge ₄ O ₄ (GeO ₄) ₃](OH) _{0.4} · 6.6H ₂ O	7.639	EULENBERGER et al. (1961)
Tl ₃ H[Ge ₄ O ₄ (GeO ₄) ₃] · 4H ₂ O	7.695	PAPAMANTELOS & WITTMANN (1965)
Cs ₃ [Mo ₄ O ₄ (PO ₄) ₃]	7.728	HAUSHALTER (1987)
(NH ₄) ₃ [Mo ₄ O ₄ (PO ₄) ₃]	7.736	KING et al. (1991)
Na ₃ H _x (H ₂ PO ₄) _x [Ge ₄ O ₄ (GeO ₄) ₃] · 4H ₂ O	7.7121	NENOFF et al. (1994)
Cs ₃ H[Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃] · 4H ₂ O	7.8301	HARRISON (1995)
K ₃ H[Ge ₄ O ₄ (GeO ₄) ₃] · nH ₂ O	15.34960	ROBERTS & FITCH (1996)
Rb ₃ H[Ge ₄ O ₄ (GeO ₄) ₃] · nH ₂ O	15.45998	ROBERTS & FITCH (1996)
Cs ₃ H[Ge ₄ O ₄ (GeO ₄) ₃] · nH ₂ O	15.56660	ROBERTS & FITCH (1996)
Na ₃ H[Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃] · 6H ₂ O	7.8124	DADACHOV & HARRISON (1997)

Table 2

Selection of pharmacosiderite compounds presently known.

Location	Chemical elements or groups
Octahedral site	Al, Fe, Ge, Mo, Ti
Tetrahedral site	As, Ge, P, Si
Pore-filling	Ag, Ba, Ca, Cs, H, H ₂ O, K, Li, Mg, Na, NH ₄ , Pb, Rb, Sr, Tl

Table 3

Site-occupations observed in pharmacosiderite-type compounds.

Mineral name	Composition	References
Pharmacosiderite	K[Fe ₄ (OH) ₄ (AsO ₄) ₃] · 6H ₂ O	ZEMANN (1947,1950)
Ba-pharmacosiderite	Ba[Fe ₄ (OH) ₅ (AsO ₄) ₃] · 5H ₂ O	WALENTA (1966)
Alumopharmacosiderite	K[Al ₄ (OH) ₄ (AsO ₄) ₃] · 6.5H ₂ O	SCHMETZER et al. (1981)
Sodium-pharmacosiderite	(Na,K) ₂ [Fe ₄ (OH) ₅ (AsO ₄) ₃] · 7H ₂ O	PEACOR & DUNN (1985)

Table 4

Minerals of the pharmacosiderite group.

Pharmacosiderites are an excellent example for a nontetrahedral framework structure with obvious zeolitic properties. Like the zeolites proper, it is extremely tolerant of exchanges of its pore-filling. In addition the constituent cations of the framework can be very variable. It almost appears as if the topology of the framework were more important than its chemical composition. Despite all the differences in the chemistry of the framework the unit cell constants vary only by 3.5 % (Table 2). All this makes them similar to some of the tetrahedral zeolitic frameworks.

6. Outlook

The consideration of metastructures leads us to additional zeolite-like compounds. What more is there in the story? For one it is fun to look for patterns in nature. Presently I do not know of any method to search out systematically, using the computer, the relationships between simple Wells-nets and complex metastructures. It has to be done by hand and head. Secondly it is in principle possible and some people are attempting it, to engage in crystal engineering. You choose groups of atoms in the right proportion and with the correct number and geometry of the binding sites to achieve a desired result. A recent example of that is the $[\text{Cu}_6(\text{CO}_3)_{12}]$ potassium guanidinium hydrate with sodalite topology (ABRAHAMS et al., 2003).

Apparently similar principles apply at different scales. In the examples shown here the factor is only seven from the smallest to the largest. Higher magnifications are being reached by combining supertetrahedra, that is groups of general tetrahedral shape consisting of several tetrahedra bonded together. Examples are compounds built of $[\text{In}_{10}\text{S}_{20}]^{10-}$ supertetrahedra (CAHILL & PARISE, 2000) or of $[\text{In}_3\text{GeS}_8]^{3-}$ supertetrahedra (ZHENG et al., 2002), both papers include numerous earlier references in this direction as does SCHINDLER et al. (1999). No doubt even larger magnifications will be reached in the future. All we have to do is to compare the assembly of metal atom spheres (ca. 10^{-10} m), with spheres of $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in opal (JONES et al., 1964) and manipulated polystyrene beads (PARK, et al., 1998), both about 10^{-7} m, with macroscopic objects (10^{-2} m) to realize how far this can go.

References

- ABRAHAMS, B. F., HAYWOOD, M. G., ROBSON, R. & SLIZYS, D. A. (2003): New tricks for an old dog: the carbonate ion as a building block for networks including examples of composition $[\text{Cu}_6(\text{CO}_3)_{12} \cdot \{\text{C}(\text{NH}_2)_3\}_8]_4$ - with the sodalite topology. - *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 1111-1115.
- BAERLOCHER, C., MEIER, W. M. & OLSON, D. H. (2001): *Atlas of Zeolite Framework Types*. 5th ed. - Elsevier: Amsterdam.
- BATTEN, S. R., HOSKINS, B. F. & ROBSON, R. (1998): Synthesis and rutilike structure of $[\text{Cd}(\text{tcm})(\text{hmt})(\text{H}_2\text{O})](\text{tcm})$ (tcm = tricyanomethanide, $\text{C}(\text{CN})_3^-$; hmt = hexamethylenetetramine). - *Inorg. Chem.* 37, 3432-3434.
- BAUR, W. H. (1956): Über die Vefinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 und MgF_2 . - *Acta Cryst.* 9, 515-520.
- BAUR, W. H. (1964): On the cation and water positions in faujasite. - *Am. Mineral.* 49, 697-703.
- BAUR, W. H. (1977): Computer simulation of crystal structures. - *Phys. Chem. Minerals* 2, 3-20.
- BAUR, W. H. & FISCHER, R. X. (2002): Zeolite-Type Crystal Structures and their Chemistry. Zeolite Structure Codes DAC to LOV. Subvolume C in *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group IV: Physical Chemistry, Volume 14, Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures*, eds. W. H. Baur, R. X. Fischer, 459 pp. - Springer, Berlin.
- BAUR, W. H. & OHTA, T. (1982): The Si_5O_{16} pentamer in zunyite refined and empirical relations for individual silicon oxygen bonds. - *Acta Cryst.* B38, 390-401.
- BOWMAN, A. L., WALLACE, T. C., YARNELL, J. L. & WENZEL, R. G. (1966): Crystal Structure of niobium monoxide. - *Acta Cryst.* 21, 843.

- BRAGG, W. H. & BRAGG, W. L. (1913): The structure of the diamond. - Proc. Roy. Soc. London, Series A, 89, 277-291.
- BRAGG, W. L. (1914): The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. - Proc. Roy. Soc. London, Series A, 89, 468-489.
- BRAGG, W. L. (1920): The arrangement of atoms in crystals. - Phil. Mag. [6], 40, 169-189.
- CAHILL, C. L. & PARISE, J. B. (2000): On the formation of framework indium sulfides. - J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1475-1482.
- DYER, A., PILLINGER, M. & AMIN, S. (1999): Ion exchange of caesium and strontium on a titanosilicate analogue of the mineral pharmacosiderite. - J. Mater. Chem. 9, 2481-2487.
- EULENBERGER, G., NOWOTNY, H. & WITTMANN, A. (1961): Ein Beitrag zur Strukturchemie der Germanatzeolithe von Barium und Blei. - Monatsh. Chem. 92, 949-955.
- GRAMLICH, V. & MEIER, W. M. (1971): The crystal structure of hydrated NaA: a detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure. - Z. Kristallogr. 133, 134-149.
- HÄGELE, G. & MACHATSCHKI, F. (1937): Synthese des Alumopharmakosiderits; Formel und Struktur des Pharmakosiderits. - Fortschr. Mineral. 21, 77-78.
- HARRISON, W. T. A., BROACH, R. W., BEDARD, R. A., GIER, T. E., BU, X. H. & STUCKY, G. D. (1996): Synthesis and characterization of a new family of thermally stable open-framework zincophosphate/arsenate phases: $M_3Zn_4O(XO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($M = Na, K, Rb, Li, \dots$; $X = P, As$; $n = 3.5-6$). Crystal structures of $Rb_3Zn_4O(PO_4)_3 \cdot 3.5H_2O$, $K_3Zn_4O(AsO_4)_3 \cdot 4H_2O$, and $Na_3Zn_4O(PO_4)_3 \cdot 6H_2O$. - Chem. Mater. 8, 691-700.
- HARRISON, W. T. A., GIER, T. E. & STUCKY, G. D. (1995): Single-crystal structure of $Cs_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$, a titanosilicate pharmacosiderite analog. - Zeolites, 15, 408-412.
- HAUSHALTER, R. C. (1987): $Mo_4 O^{46+}$ cubes in $Cs_3Mo_4P_3O_{16}$. - J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1566-1568.
- JONES, J. B., SANDERS, J. V. & SEGNI, E. R. (1964): Structure of Opal. - Nature, 204, 990-991.
- KIM, C. H. & IWAMOTO, T. (1997): Crystal structure and rutile-mimetic framework in cyanocadmate clathrate $[Cd\{Cd(CN)_3(imH)\}_2] \cdot p \cdot C_6H_4Me_2$ involving unidentate imidazole ($imH = C_3H_4N_2$) ligand. - Bull. Korean Chem Soc. 18, 791-793.
- KING, H. E., MUNDI, L. A., STROHMAIER, K. G. & HAUSHALTER, R. C. (1991): A synchrotron single crystal X-ray structure determination of $(NH_4)_3Mo_4O_4(PO_4)_3$: a microporous molybdenum phosphate with $Mo_4 O^{46+}$ cubes. - J. Solid State Chem. 92, 154-158.
- MEISEL, K. (1932): Rheniumtrioxyd. III. Mitteilung. Über die Kristallstruktur des Rheniumtrioxyds. - Z. Anorg. Allgem. Chem. 207, 121-128.
- MUTTER, G., EYSEL, W., GREIS, O. & SCHMETZER, K. (1984): Crystal chemistry of natural and ion-exchanged pharmacosiderites. - N. Jahrb. Mineral. Monatsh. 183-192.
- NENOFF, T. M., HARRISON, W. T. A. & STUCKY, G. D. (1994): $Na_3H_x(H_2PO_4)_x[(GeO)_4(GeO_4)_3] \cdot 4H_2O$: a rhombohedrally-distorted germanium pharmacosiderite analog with anion/cation exchange capabilities. - Chem. Mater. 6, 525-530.
- NOWOTNY, H. & WITTMANN, A. (1953): Alkaligermanate vom Typ $MH_3Ge_2O_6$. - Monatsh. Chem. 84, 701-704.
- NOWOTNY, H. & WITTMANN, A. (1954): Zeolithische Alkaligermanate. - Monatsh. Chem. 85, 559-574.
- PAPAMANTELOS, P. & WITTMANN, A. (1965): Einkristalluntersuchungen am Zeolithgermanat $Tl_3H[Ge_4O_4(GeO_4)_3] \cdot 4H_2O$. - Monatsh. Chem. 96, 1014-1015.
- PARK, S. H., QIN, D. & XIA, Y. (1998): Crystallization of mesoscale particles over large areas. - Adv. Mater. 10, 1028-1032.
- PAULING, L. (1930): The structures of the minerals of the sodalite family. - Z. Kristallogr. 83, 405-414.
- PEACOR, D. R. (1973): High-temperature single-crystal study of the cristobalite inversion. - Z. Krist. 138, 274-298.

- PEACOR, D. R. & DUNN, P. J. (1985): Sodium-pharmacosiderite - a new analog of phramacosiderite from Australia and new occurrences of barium-pharmacosiderite. - *Mineral. Record*, 16, 121-124.
- ROBERTS, M. A. & FITCH, A. N. (1996): The crystal structures of hydrated and partially dehydrated $M_3H[Ge_7O_{16}nH_2O]$, ($M = K, Rb, Cs$), determined from powder diffraction data using synchrotron radiation. - *Z. Kristallogr.* 211, 378-387.
- SCHINDLER, M. & BAUR, W. H. (1997): Inserting functional groups into square-planar units: a new construction principle for open microporous framework structures. - *Angew. Chem. Int. Ed.* 36, 91-93.
- SCHINDLER, M., JOSWIG, W. & BAUR, W. H. (1997): The Na/V/P/N(C₂H₅)₃/H₂O System at 473 K and the New Open Framework Structure of the Vanadium Phosphate Phase $Na_v[(V^{4+}_{4-w}V^{5+}_{1+w})O_9](PO_4)_2[(PO_4)_x \cdot (OH)_y \cdot zH_2O]$ (with $v = 2.8$ to 4.0 , $w = -0.1$ to 1.1 , $x = 0$ to 0.2 , $y = 0$ to 2.1 and $z = 7$ to 10). - *Z. anorg. allgem. Chem.* 623, 45-54.
- SCHINDLER, M. & HAWTHORNE, F. C. (1998): The crystal structure of trembathite, $(Mg_{1.55}Fe_{1.43}Mn_{0.02})B_7O_{13}Cl$, a mineral of the boracite group: an example of the insertion of a cluster into a three-dimensional net. - *Can. Mineral.* 36, 1195-1201.
- SCHINDLER, M., HAWTHORNE, F. C. & BAUR, W. H. (1999): Metastructures: homeomorphisms between complex inorganic structures and three-dimensional nets. - *Acta Cryst.* B55, 811-829.
- SCHMETZNER, K., HORN, W. & BANK, H. (1981): Alumopharmakosiderite, $K[Al_4(OH)_4(AsO_4)_3] \cdot 6.5H_2O$, ein neues Mineral. - *N. Jahrb. Mineral. Monatsh.* 97-102.
- SMITH, J. V. (2000): Tetrahedral Frameworks of Zeolites, Clathrates and Related Materials. - vol. A in "Microporous and other framework materials with zeolite-type structures", Baur, W. H., Fischer, R. X. (eds.), Landolt-Börnstein / New Series IV/14, -Springer: Berlin.
- TILLMANN, E., GEBERT, W. & BAUR, W. H. (1973): Computer simulation of crystal structures applied to the solution of the superstructure of cubic silicon diphosphate. - *J. Solid State Chem.* 7, 69-84.
- WALENTA, K. (1966): Beiträge zur Kenntnis seltener Arsenatminerale unter besonderer Berücksichtigung von Vorkommen des Schwarzwaldes. - *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 11, 121-164.
- WELLS, A. F. (1954): The geometrical basis of crystal chemistry. - Part 1.-*Acta Cryst.* 7, 535-544.
- WELLS, A.F. (1976): The geometrical basis of crystal chemistry. XII. Review of structures based on three-dimensional 3-connected nets. - *Acta Cryst.* B32, 2619-2626.
- WELLS, A. F. (1977): Three-dimensional Nets and Polyhedra. - Wiley: New York.
- WELLS, A. F. (1984): Structural Inorganic Chemistry. - Clarendon: Oxford.
- WITTMANN, A. & NOWOTNY, H. (1956): Über zeolithische Germanate mit einwertigen Kationen. - *Monatsh. Chem.* 87, 654-661.
- ZEMANN, J. (1947): Über die Struktur des Pharmakosiderits. - *Experientia*, 3, 452.
- ZEMANN, J. (1950): Formel und Struktur des Pharmakosiderits. - *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 1, 1-13
- ZEMANN, J. (1959): Isotypie zwischen Pharmakosiderit und zeolithischen Germanaten. - *Acta Cryst.* 12, 252.
- ZEMANN, J. (1991): Nichtsilikatische Zeolithe. - *Mitt. Österr. Mineral. Ges.* 136, 21-34.
- ZEMANN, J. (1993): Non-silicate zeolites (non-silicate microporous phases) in mineralogy. - *Romanian J. Mineral.* 76, 53-55.
- ZHENG, N., BU, X., WANG, B. & FENG, P. (2002): Microporous and photoluminescent chalcogenide zeolite analogs. - *Science*, 298, 2366-2369.

**NANOSTRUCTURES IN ULTRAHIGH-PRESSURE METAMORPHIC COESITE AND DIAMOND:
A GENETIC FINGERPRINT**

by

Falko Langenhorst

Bayerisches Geoinstitut
Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft
gehalten am 24. 3. 2003 in Wien, am 25. 3. 2003 in Graz und am 27. 3. 2003 in Innsbruck

Abstract

Metamorphic coesite and diamond were studied in detail by transmission electron microscopy to test whether the high-pressure minerals preserve a nanostructural memory and report of their metamorphic formation and evolution. Metamorphic coesite from Dora Maira contains few, mostly sessile dislocations and is associated with retrograde quartz that nucleated at the margin and along twin boundaries in coesite. This back transformation occurred during exhumation and liberated water that now decorates Brazil twins in retrograde quartz. Metamorphic diamonds from the Kokchetav and Erzgebirge massifs are absolutely defect-free. The Erzgebirge diamonds are surrounded by a shell of hydrous minerals, suggesting a formation by precipitation from a C-O-H fluid. The lack of retrograde graphite indicates that metamorphic diamond is obviously more resistant to back transformation than coesite. These nanostructural characteristics contrast with those observed in coesite and diamond from kimberlite and impact rocks, substantiating that the defect structure provides a valuable genetic fingerprint.

Introduction

Relictic coesite and microdiamonds are increasingly recognized in rocks from ultra-high pressure (UHP) metamorphic terranes (SCHREYER & STÖCKHERT, 1997; LIOU ET AL., 1998 and 2002). Both high-pressure minerals provide evidence for rapid exhumation of subducted slabs from hitherto unexpected depths greater than 100 km. The uplift of UHP metamorphites apparently occurs when the continents collide and the subducted oceanic slab breaks off in the mantle (LIOU ET AL., 1998). The study of coesite- and diamond-bearing UHP metamorphites has revolutionized our understanding of such continent collisions and allows to gain unique insight into the geodynamical processes and conditions prevailing in deep levels of subduction zones.

To reconstruct the metamorphic evolution, particle trajectories and pressure-temperature conditions of UHP rocks, petrologists usually study the phase relations and mineralogical compositions of constituent phases and employ thermodynamic concepts. However, little is known about the nanostructural characteristics (i.e., lattice defects, exsolutions, anti-phase domains and other nanoscale phenomena) of high-pressure minerals and their potential information about the metamorphic and structural history of the host rocks and geodynamics at convergent plate boundaries. This paper focuses on transmission electron microscopic (TEM) observations of metamorphic coesite and microdiamonds. The aim of the presented TEM study was to explore the potential of nanostructures in these high-pressure minerals by addressing two fundamental questions: (1) Do the high-pressure minerals preserve a nanostructural memory of their formation till the exhumation to the surface, and (2) is this nanostructural signature a fingerprint of the metamorphic origin or, in other words, is the defect structure of metamorphic coesite and microdiamond different from that of coesite and diamond from other geological environments? To address the second question, coesite and diamond from kimberlite and impact rocks were studied, as well.

The TEM observations substantiate that lattice defects in metamorphic high-pressure minerals are preserved, providing indeed valuable and diagnostic information about geodynamic pathway and metamorphic evolution of UHP rocks.

Samples and experimental techniques

Coesite crystals of various natural origin were available from three localities: (1) Dora Maira massif in the Western Alps, Italy (CHOPIN, 1984), (2) Roberts Victor kimberlite pipe, Kimberley, South Africa (SMYTH & HUTTON, 1977) and (3) Ries impact crater, Germany.

Diamonds of various genesis were studied from the following natural occurrences: (1) Kumdy-Kol, Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan (SOBOLEV & SHATSKY, 1990), and Saidenbach reservoir, Saxonian Erzgebirge, Germany (MASSONNE, 1999), (2) Popigai impact crater, North Siberia (DEUTSCH ET AL., 2000), and (3) Premier kimberlite pipe, Pretoria, South Africa. Samples were ion-beam thinned in a GATAN DUOMILL machine and were then studied with an analytical PHILIPS CM20 FEG scanning transmission electron microscope (TEM) at the Bayerisches Geoinstitut, University of Bayreuth, operating at 200 kV. Imaging and diffraction techniques employed to characterize the defect structures in coesite and diamond were bright-field (BF), dark-field (DF) and high resolution TEM imaging (HRTEM), as well as selected area electron diffraction (SAED). Burgers vectors of dislocations were determined using the $g \cdot b$ criterion.

In case of metamorphic diamond it was important to determine the compositions and iron oxidation state of surrounding minerals by means of two attached spectrometers: (1) a VANTAGE ThermoNoran energy-dispersive X-ray (EDX) analyser, equipped with an ultra-thin NORVAR window and a germanium detector and (2) a GATAN parallel electron energy loss spectrometer (PEELS) 666. The quantification of EDX spectra is based on the principle of electroneutrality (VANCAPPELEN & DOUKHAN, 1994) and is in detail described in LANGENHORST ET AL. (1995). Combined with the scanning unit of the TEM, the EDX system was also used to produce elemental distribution maps. $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios were determined with the PEELS following the method by van AKEN ET AL. (1998).

Crystal structures and resultant lattice defects

The crystal structures largely determine which lattice defects can form and operate in solids. Therefore, a brief inspection of the crystal structures of coesite and diamond enables us to understand and predict possible lattice defects in these minerals. This brief discussion will disregard dislocations, since they occur in every solid.

Coesite is monoclinic but has almost hexagonal dimensions: $a = 7.14 \text{ \AA}$, $b = 12.37 \text{ \AA}$, $c = 7.17 \text{ \AA}$, and $\beta = 120.3^\circ$ (LEVIEN & PREWITT, 1981; SMYTH ET AL., 1987). Despite these pseudo-hexagonal dimensions, coesite could never have hexagonal symmetry because its crystal structure does not contain any 3- or 6-membered structural elements. The $[\text{SiO}_4]$ -tetrahedra form 4-membered rings that are connected along the c axis (Fig. 1). A consequence of the pseudo-hexagonal dimensions (i.e., the a , c and $[101]$ vectors are of almost equal length) is the tendency of coesite to twin. Two types of reflection twins have been described with the mirror planes (021) and (100) (RAMSDELL, 1955). A peculiarity is that the (100) twins have (010) as composition plane. These twins could also be imagined as rotation twins about the b axis but according to BOURRET ET AL. (1986), the a and c axes of host and twin do not exactly form a 120° angle. It follows from these crystal-structural considerations that twinning in coesite is a pure growth effect and cannot be explained by a displacive transformation.

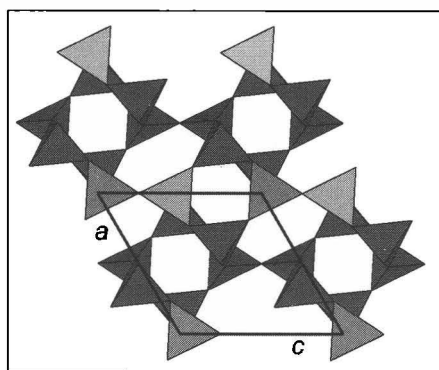
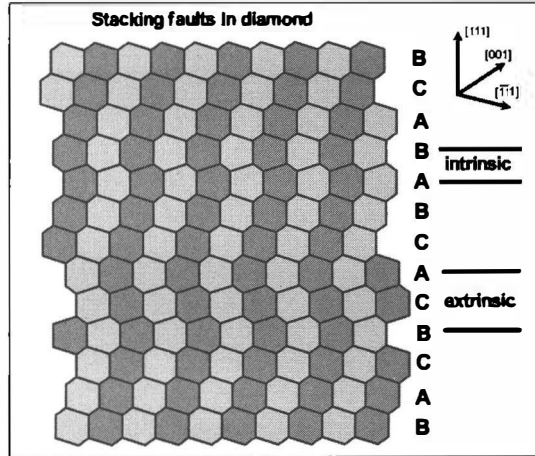


Fig. 1
Crystal structure of coesite projected along the monoclinic b axis. The structure contains rings of four SiO_4 tetrahedra that are linked along the c axis.

The crystal structure of diamond is characterized by strong covalent bonds between the tetrahedrally coordinated carbon atoms. Diamond shows a honeycombed structure with open channels when viewed along the $[110]$ direction (Fig. 2). In this projection, the diamond structure can be considered as a cubic closest packing of A, B and C layers (ABCABC...), stacked along the $[111]$ direction. Disorder in the cubic stacking sequence results in stacking faults and microtwins (ANGUS ET AL., 1992). In case of a missing C layer the stacking sequence shows a local hexagonal symmetry with ABAB. This structural arrangement is called intrinsic stacking fault. On the other hand, an extrinsic stacking fault can be imagined to result from an additional C layer between A and B layers. Both stacking faults show locally a twin configuration. The intrinsic stacking fault produces a twin extending over one layer, whereas the extrinsic stacking fault extends over two layers. If the fault in the stacking sequence extends over more than two layers, the defect is, by definition, called a microtwin. Thus, there is a close structural relationship between stacking faults and twins, both oriented parallel to (111). The formation of these planar defects can be attributed to both growth or deformation. The presence of partial dislocations indicates a mechanical nature of the twins.

Fig. 2

Simplified structure model of diamond with stacking faults, projected along the $\langle 110 \rangle$ direction. The structure shows channels in this projection, whereby the carbon atoms occupy the corners of sketched cells. An ordered diamond would show a cubic stacking sequence (ABCABC...) along the $\langle 111 \rangle$ direction but the cubic arrangement is locally disturbed by stacking faults.



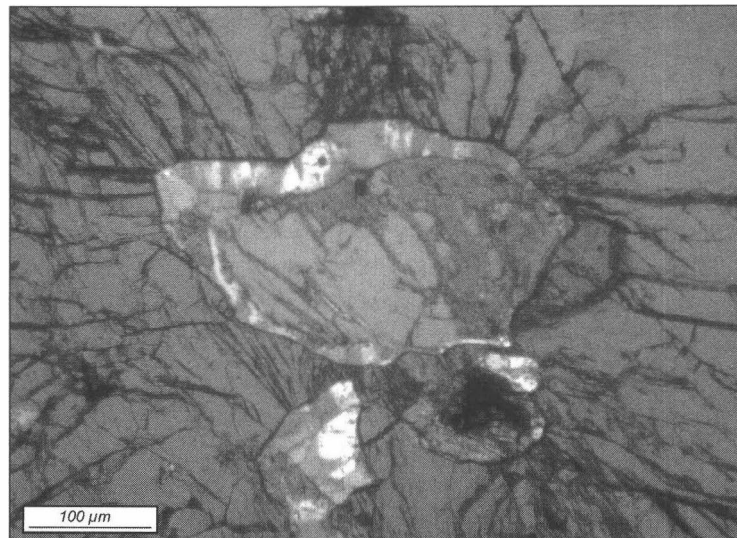
Optical and TEM observations

Coesite from the UHP-metamorphic Dora Maira massif

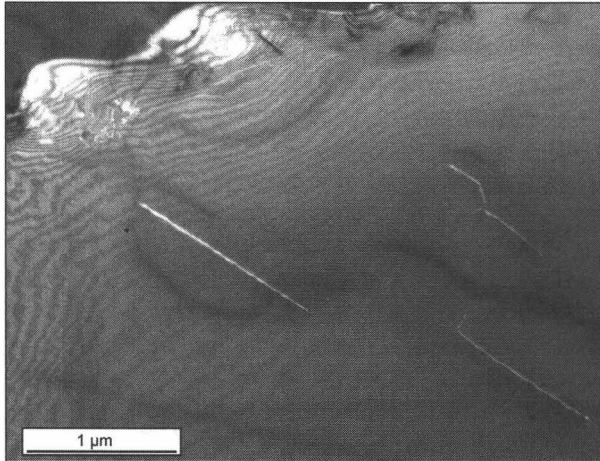
The metamorphic Dora Maira coesite occurs in the prominent pyrope quartzite from the Parigi outcrop, about 60 km SSW of Turino. Coesite was first discovered there by CHOPIN (1984), as relictic inclusions in garnet. Recent petrologic studies suggest peak metamorphic conditions of 36 kbar at 720°C (GEBAUER ET AL., 1997; NOWLAN ET AL., 2000), which implies exhumation from a depth of about 120 km. Relictic coesite inclusions are usually surrounded by radial cracks in garnet and exhibit a margin of retrograde quartz with a palisade structure (Fig. 3). Additionally, lamellae or veins of quartz can transect the coesite. In a previous TEM study, these quartz veins were interpreted to result from penetration of H₂O-SiO₂ fluids along preexisting cracks rather than from retrograde transformation of coesite (INGRIN & GILLET, 1986).

Fig. 3

Optical micrograph of a coesite inclusion in garnet from Dora Maira, Western Alps, Italy. Coesite is surrounded by retrograde palisade quartz and is additionally pervaded by quartz veins; crossed Nicols and gypsum plate.



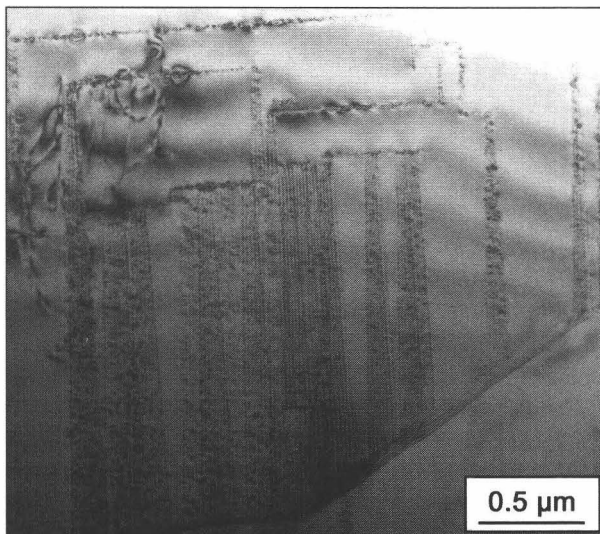
Detailed TEM observations on relictic coesite and associated retrograde quartz were recently presented by LANGENHORST & POIRIER (2002) and can be summarized as follows. Coesite from Dora Maira exhibits very few signs of plastic deformation; dislocation densities are always less than 10^{11} m^{-2} . Most dislocations are straight and presumably sessile but there are also few examples of dislocation loops, nodes and dipoles in the vicinity of palisade and lamellar quartz (Fig. 4). The Burgers vectors of dislocations in monoclinic coesite are $[100]$, $[001]$, $[110]$ (i.e., a , c , and $a+b$) and other symmetrically almost identical vectors. In the hexagonal setting, these



Burgers vectors correspond to a and $a+c$. The (110) plane could be identified as a slip plane. Small prismatic dislocation loops with Burgers vector $[010]$ (c in the hexagonal setting) are also observed and are possibly formed by water-related defects.

Fig. 4
Dark-field TEM image of coesite with dislocations adjacent to palisade quartz (upper left).

Retrograde palisade quartz exhibits a high dislocation density of dislocations pinned on bubbles and Brazil twins parallel to $\{10\bar{1}1\}$ planes (Fig. 5). The twin planes are decorated with a large number of water-related bubbles. Similar twins have also been observed in amethyst grown in the presence of water (MCLAREN & PITKETHLY, 1982). The discrete quartz veins display a midrib and are aligned parallel to the (100) and (021) composition planes of twins in coesite.



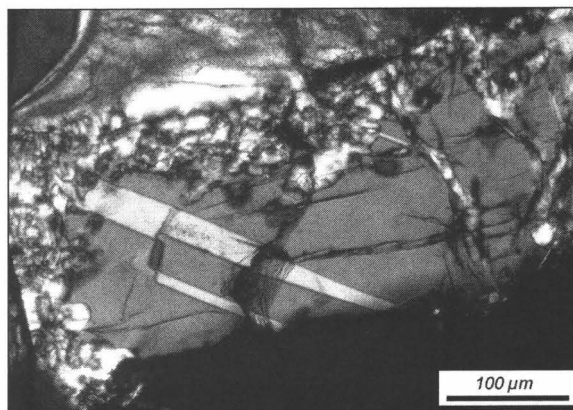
These observations indicate that palisade and lamellar quartz nucleate at grain and twin boundaries. This retrograde transformation liberates the water from coesite, which then accumulates at the boundaries of Brazil twins in quartz.

Fig. 5
Bright field TEM image of a quartz grain in the palisade rim around coesite. The grain contains numerous Brazil twins parallel to $\{10\bar{1}1\}$ planes.

Coesite from kimberlite and impact rocks

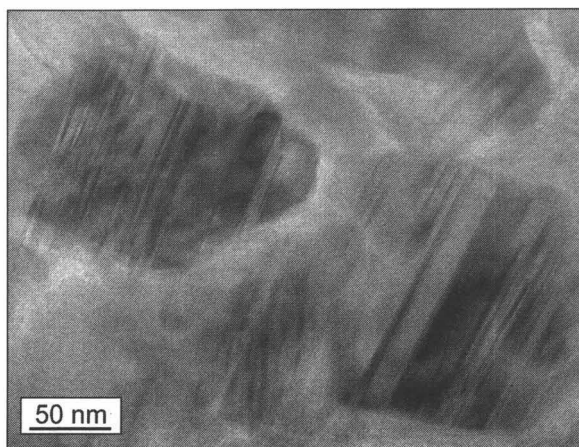
Comparative TEM results have been obtained on coesite from the Roberts Victor mine, South Africa and the Ries impact crater, Germany. The Roberts Victor coesite can be regarded as a rock-forming constituent in the studied host rock, a mantle-derived grospsydite that contains up to 6 vol.% of coesite (SMYTH & HUTTON, 1977). Coesite mostly occurs as up to 3 mm large crystals in the matrix of the host rock and is surrounded by a thin rim of polycrystalline quartz. The few, up to 50 μm wide growth twins in Roberts Victor coesite are usually well preserved (Fig. 6). Preliminary TEM observations show that the coesite underwent plastic deformation. Dislocations are glissile and have interacted with each other, as is shown by numerous dipoles and nodes; dislocation densities are up to 10^{12} m^{-2} .

Fig. 6
Optical micrograph of a twinned coesite grain in a mantle-derived grospsydite from the Roberts Victor mine, South Africa. Back transformation to quartz has started at the rim.



Coesite from the Ries crater was discovered by SHOEMAKER & CHAO (1961), leading to the final acceptance of this circular structure as an impact crater. Coesite occurs in strongly shocked (shock stage 3) crystalline clasts in suevite, the typical polymict impact melt breccia at the Ries crater. The coesite forms strings of polycrystalline aggregates within diaplectic quartz glass. Under TEM, the grain size of individual crystals turns out to be on order of 100 to 300 nm (Fig. 7). These tiny crystals are intensely twinned on (100) with the composition plane (010); the twins are often distinctly thinner than 50 nm. Additionally, it is important to note that the Ries coesite is devoid of dislocations. These nanostructural characteristics are in accordance with TEM observations on coesite from other impact craters (LEROUX ET AL., 1994).

Fig. 7
Bright-field TEM image of a polycrystalline coesite aggregate in diaplectic quartz glass from a suevite, Ries impact crater, Germany. The coesite grains show polysynthetic twinning parallel to the composition plane (010).



Microdiamonds from the UHP-metamorphic Kokchetav and Erzgebirge massifs

Diamonds of metamorphic origin were first discovered at the type locality Kokchetav, Northern Kazakhstan (SOBOLEV & SHATSKY, 1990). The diamondiferous source rocks usually contain relict diamond as inclusions in garnet. Most Kokchetav diamonds studied here were extracted by acid dissolution and were thus available as loose grains with grain sizes on the order of a few tens of micrometers. The diamond grains show a facet-rich, sometimes skeletal morphology and are commonly bound by octahedral faces (Fig. 8). Most importantly, high-resolution TEM reveals that the metamorphic diamonds are absolutely defect-free. This observation provides evidence for the absence of substantial back transformation and deformation. Due to limited sample material direct study of diamonds in thin sections was so far only possible in one case,

where diamond showed a thin (100 nm) coating with a chlorite layer.

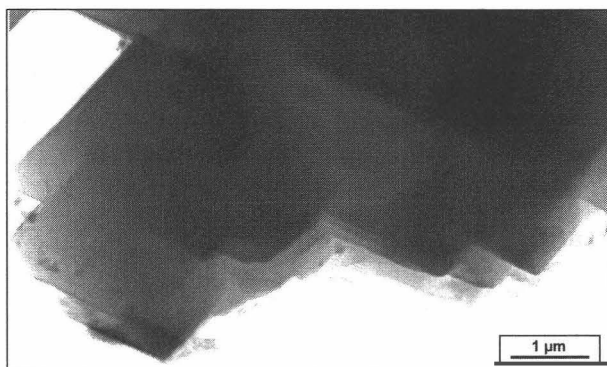


Fig. 8
Bright-field TEM image of chemically extracted metamorphic diamond from the Kokchetav massif, Northern Kazakhstan. The crystal is bounded by octahedral faces.

The diamonds from the Saxonian Erzgebirge abundantly occur in thin sections of certain gneisses from the so-called "Gneiss-Eclogite Unit" and can be easily recognized by a special preparation technique (MASSONNE ET AL., 1998). They were first discovered by MASSONNE (1999). The phase assemblages associated with diamond were subsequently described by STÖCKHERT ET AL. (2001), leading to a model for the formation of these diamonds from supercritical C-O-H fluids. HWANG ET AL. (2001) report similar phase assemblages but conclude that the diamonds formed by crystallization from partial melts.

The diamondiferous gneisses studied here are composed of garnet, potassic white mica, quartz, kyanite, plagioclase, rutile, zircon, diamond, and graphite. The tiny diamonds occur primarily as inclusions in the host minerals garnet and zircon but also in kyanite and clinopyroxene. In agreement with the observations on Kokchetav diamonds, TEM study did not show any structural imperfections in diamonds from the Erzgebirge (Fig. 9).

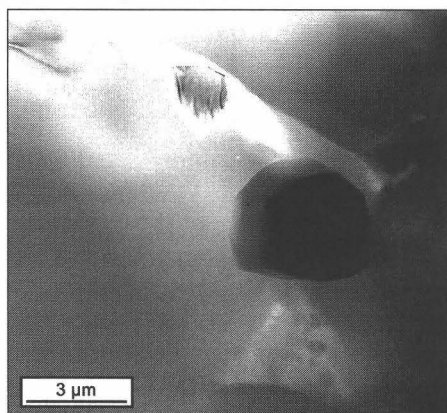


Fig. 9
Bright-field scanning TEM image of a diamond-bearing inclusion in garnet from a gneiss, Saldenbach reservoir, Erzgebirge, Germany. The single crystal diamond (black) is defect-free and displays a cubo-octahedral morphology.

However, at the optical scale, it is already obvious that the tiny, few micrometers sized diamonds are surrounded by a shell of birefringent phases, whose thickness is on the order of the size of diamonds. TEM-EDX analyses show that the shell around diamond is composed of intercalated sheet silicates (potassic and sodic micas, chlorite; Fig. 10), anatase, quartz, plagioclase, apatite and other rare earth element phosphates. All these phases monitor distinctly lower pressures than diamond, which suggests their formation during the ascent.

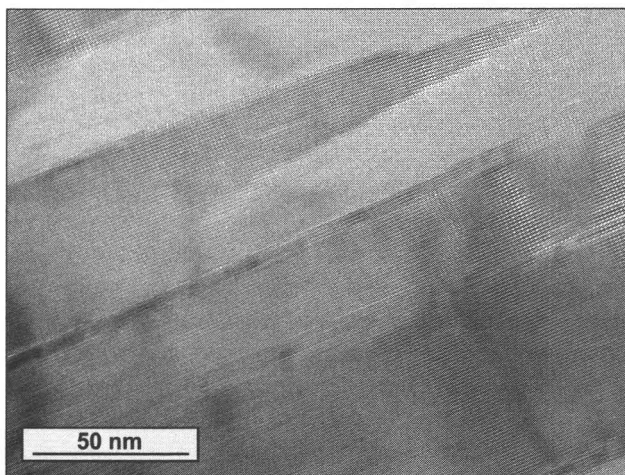


Fig. 10
HRTEM image of intercalating sheet silicates (chlorite and mica), forming a shell around diamond inclusions in garnet from a gneiss of the Saldenbach reservoir, Erzgebirge, Germany.

The iron oxidation state of surrounding sheet silicates was measured to resolve the question of the redox reaction that led to the precipitation of elemental carbon in form of diamond. The $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio of the most Fe-rich phase chlorite is with 0.48 unusually high, whereas in the surrounding garnet only 10 % of the iron is ferric. Thus, the EELS data suggest an oxidation of iron, compensated by the reduction of the carbon-bearing substance (possibly CO_2) to diamond. Another important observation is that the same garnet containing diamond also bears inclusions with primary graphite. The primary nature of graphite is obvious from the hexagonal, flaky morphology of the single crystals. EDX mapping shows that diamond-bearing inclusions are usually rich in sodium, whereas graphite-bearing inclusions are depleted in alkaline elements.

Diamonds from kimberlite and impact rocks

Comparative TEM observations show that kimberlite and impact diamonds exhibit different nanostructural characteristics than the defect-free metamorphic diamonds. Mantle-derived kimberlite diamonds are also relatively poor in lattice defects but usually contain dislocations at densities of 10^{12} m^{-2} . The slip system is $1/2 \langle 110 \rangle \{ 111 \}$ (HORNSTRA, 1958), whereby dislocation lines are mostly aligned along $\langle 110 \rangle$ directions, i.e. dislocations are of screw or 60° character. Sometimes dislocation lines can show helical configurations due to interaction with point defects (LANGENHORST ET AL., 2001).

Among all types of diamonds, impact diamonds show the most complicated defect structure (LANGENHORST ET AL., 1999 and 2002). Impact diamonds can be regarded as pseudomorphs after graphite because they usually show a tabular shape and sometimes even preserve growth twins of the precursor mineral graphite (MASAITIS ET AL., 1990). Internally, the diamonds exhibit lattice defects at two different scales. At the micrometer scale, impact diamonds are transected by numerous, up to $1 \mu\text{m}$ wide twin bands (LANGENHORST ET AL., 2002).

These twin bands are inherited from the precursor graphite that, prior to transformation, was deformed by shock compression. At the nanometer scale, one observes a large number of stacking faults and microtwins bounded by partial dislocations (Fig. 11). Both the preservation of graphite twins and the planar faulting of the diamond lattice are a consequence of the rapid solid-state transformation, preventing the formation of a well ordered diamond.

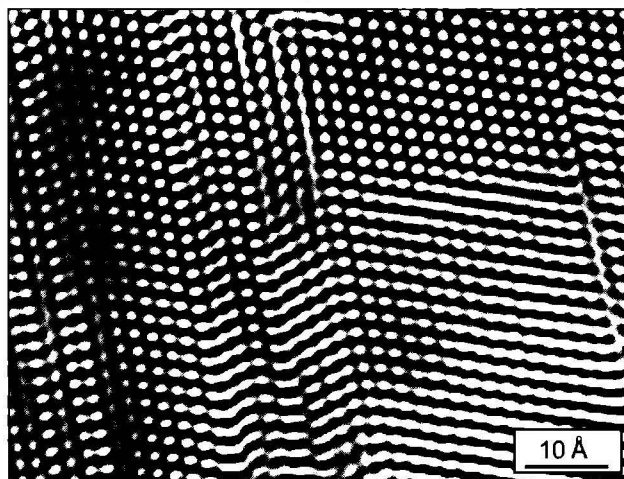


Fig. 11
Fourier-transformed and filtered HRTEM image of an impact diamond from the Popigai impact crater, Siberia. In this view along the [110] axis, the diamond crystal shows numerous stacking faults and microtwins. Bright dots represent the channels in the diamond structure (see figure 2).

Discussion

Formation and evolution of metamorphic coesite and diamond

The nanostructural characteristics of metamorphic coesite and diamond provide fundamental clues to the formation and evolution of these high-pressure minerals and the conditions prevailing in host rocks. UHP metamorphism takes place in a deep geological environment, where both coesite and diamond can grow as almost perfect crystals and do not undergo any deformation. The lack of deformation can be attributed to incorporation in and protection by the stable cages of container minerals such as garnet. Modifications in nanostructure and phase assemblage in the vicinity of the high-pressure minerals occur during the ascent, as is outlined in the following. Metamorphic coesite from Dora Maira first developed few (021) and (100) twins during growth at great depth and then underwent partial retrograde transformation to quartz during exhumation. The retrograde transformation proceeded at the margin and along the twin planes of coesite, forming a palisade rim and veins of quartz. This process was accompanied by the precipitation of water, which is no longer dissolvable in coesite due to the pressure decay (MOSENFELDER, 2000). The water precipitates in form of tiny voids that decorate the Brazil twins in retrograde quartz. The key to understanding the formation of metamorphic diamonds from the Erzgebirge is the characterization and knowledge of the hydrous phase assemblage around it. The defect-free diamond itself does not tell much about its genesis. In agreement with STÖCKHERT ET AL. (2001), the numerous hydrous phases around diamond can only be explained by trapping of a supercritical C-O-H fluid, which subsequently reacted with the host mineral garnet. EELS determination of $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios suggests that diamond precipitated from this supercritical fluid by a redox reaction which involves the oxidation of iron from the garnet and the reduction of CO_2 . This presumed redox reaction implies also that the source for carbon might be dissociated carbonates from the subducted lithospheric slab.

Furthermore, the TEM analyses show a heterogeneous composition of inclusions with variable concentrations of alkaline elements. This observation can explain the coexistence of primary graphite and diamond in the same garnet because alkaline elements and, in particular, sodium are known to have a catalytic effect on diamond nucleation (BURNS & DAVIES, 1992). In the absence of sodium, the nucleation of the carbon phase might be prolonged into the stability field of graphite, i.e. precipitation of graphite occurs later than diamond formation when the host rock already ascended and pressure significantly decreased. During further ascent, the remaining fluid continued to react with garnet and to form the observed hydrous mineral assemblage, which is composed of indicators for low pressures such as chlorite, plagioclase and anatase. Whether or not these considerations, in particular the formation of diamond from supercritical fluids, also apply to Kokchetav diamonds, is not yet sufficiently investigated.

Comparison to coesite and diamond from kimberlite and impact rocks

The present comparison of coesite and diamond from various geological environments substantiates that the nanostructural characteristics are indeed indicative of the geological process that produced them, i.e. the lattice defects provide a clear genetic fingerprint.

A brief discussion of the nanostructural signatures of coesite and diamond from kimberlite and impact rocks may underline this basic conclusion. Mantle-derived coesite and diamond usually contain dislocations in glide configuration but show less retrograde alteration than their counterparts from the metamorphic environment. Hence, high-pressure minerals from kimberlite rocks have been deformed to some extent in the mantle and, according to expectations, ascended much faster to the surface than metamorphic high-pressure minerals.

Coesite and diamond from impact rocks have the most diagnostic defect structure, indicative for the short time and dynamics of the impact process. The polycrystalline, fine-grained appearance and the extremely high density of twins are characteristic of impact coesite, because it forms by rapid crystallization from an undercooled high-pressure silica melt at a time scale shorter than one second. A similar duration can be assumed for the solid-state transformation of graphite to diamond. As a consequence, impact diamonds preserve the morphological characteristics of the precursor mineral graphite and develop numerous structural imperfections such as stacking faults and microtwins.

Finally, it can be concluded that detailed TEM studies may provide profound insights into the origin and evolution of natural high-pressure minerals and their host rocks. The results of this paper suggest that even investigations on loose grains of high-pressure minerals from placer deposits would indicate as to whether they are of metamorphic, kimberlitic, or impact origin.

Acknowledgements

This paper originated from a seminar journey to the universities of Vienna, Graz and Innsbruck. I am very grateful for the invitation and financial support provided by the Österreichische Mineralogische Gesellschaft and the universities who hosted me. I am particularly indebted to many colleagues for the fruitful discussions and suggestions as well as for providing samples for this study: V. L. Masaitis, J.-P. Poirier, H.-P. Schertl, W. Schreyer, G. I. Shafraunsky, J. Smyth, and N. Sobolev. I also thank M. Terry for useful comments on the manuscript.

References

- ANGUS, J. C., SUNKARA, M., SAHAIDA, S. R. & GLASS, J. T. (1992): Twinning and faceting in early stages of diamond growth by chemical vapour deposition. - *J. Mater. Res.*, 7, 3001-3009.
- BOURRET, A., HINZE, E. & HOCHHEIMER, H. D. (1986): Twin structure in coesite studied by high resolution electron microscopy. - *Phys. Chem. Minerals*, 13, 206-212.
- BURNS, R. C. & DAVIES, G. J. (1992): Growth of synthetic diamond. - In: J. E. FIELD (ed.) *The properties of natural and synthetic diamond*, Academic Press, 395-422.
- CHOPIN, C. (1984): Coesite and pure pyrope in high-grade blue schists of the western Alps: a first record and some consequences. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 86, 107-118.
- DEUTSCH, A., MASAITIS, V. L., LANGENHORST, F. & GRIEVE, R. A. F. (2000): Popigai, Siberia - well preserved giant impact structure, national treasury, and world's geological heritage. - *Episodes*, 23, 3-11.
- GEBAUER, D., SCHERTL, H.-P., BRIX, M. & SCHREYER, W. (1997): 35 Ma old ultrahigh-pressure metamorphism and evidence for very rapid exhumation in the Dora Maira Massif, Western Alps. - *Lithos*, 41, 5-24.
- HORNSTRA, J. (1958): Dislocations in the diamond lattice. - *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 129-141.
- HWANG, S.-L., SHEN, P., CHU, H.-T., YUI, T.-F. & LIN, C.-C. (2001): Genesis of microdiamonds from melt and associated multiphase inclusions in garnet of ultrahigh-pressure gneiss from Erzgebirge, Germany. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, 188, 9-15.
- INGRIN, J. & GILLET, PH. (1986): TEM investigation of the crystal microstructures in a quartz-coesite assemblage of the Western Alps. - *Phys. Chem. Minerals*, 13, 325-330.
- LANGENHORST, F. (2002): Shock metamorphism of some minerals: Basic introduction and microstructural observations. - *Bull. Czech Geol. Soc.*, 77, 265-282.
- LANGENHORST, F. & POIRIER, J.-P. (2002): Transmission electron microscopy of coesite inclusions in the Dora Maira high-pressure metamorphic pyrope-quartzite. - *Earth Planet. Sci. Letters*, 203, 793-803.
- LANGENHORST, F., JOREAU, P. & DOUKHAN, J.-C. (1995): Thermal and shock metamorphism of the Tenham meteorite: A TEM characterization. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1835-1845.
- LANGENHORST, F., SHAFRANOVSKY, G. I., MASAITIS, V. L. & KOIVISTO, M. (1999): Discovery of impact diamonds in a Fennoscandian crater and evidence for their genesis by solid-state transformation. - *Geology*, 27, 747-750.
- LANGENHORST, F., SCHERTL, H.-P., SCHREYER, W., SOBOLEV, N. V. & SHATSKY, V. S. (2001): Microstructural genetic fingerprints of metamorphic and other diamonds: A comparative TEM study. - *Proceedings UHPM workshop 2001*, Waseda University, 58-60.
- LEROUX, H., REIMOLD, W. U. & DOUKHAN, J. C. (1994): A TEM investigation of shock metamorphism in quartz from the Vredefort dome, South Africa. - *Tectonophysics*, 230, 223-239.
- LEVIEN, L. & PREWITT, C. T. (1981): High-pressure crystal structure and compressibility of coesite. - *Amer. Miner.*, 66, 324-333.
- LIU, J. G., ZHANG, R. Y., ERNST, W. G., RUMBLE, D. & MARUYAMA, S. (1998): High-pressure minerals from deeply subducted metamorphic rocks. In: R. J. HEMLEY (ed.) *Ultrahigh-Pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of the Earth's Interior*. - *Reviews in Mineralogy*, 37, 33-96.
- LIU, J. G., ZHANG, R. Y., KATAYAMA, I. & MARUYAMA, S. (2002): Global distribution and petrotectonic characterizations of UHPM terranes. In: D. PARKINSON, J. KATAYAMA, J.G. LIU & S. MARUYAMA (eds.): *The diamond-bearing Kokchetav Massif, Kazakhstan*. - Universal Academy Press, Tokyo, 15-35.
- MASAITIS, V. L., SHAFRANOVSKY, G. I., EZERSKY, V. A. & RESHETNYAK, N. B. (1990): Impact diamonds in ureilites and impactites. - *Meteoritika*, 49, 180-195 (in Russian).

- MASSONNE, H. J. (1999): A new occurrence of microdiamonds in quartzofeldspathic rocks of the Saxonian Erzgebirge, Germany, and their metamorphic evolution. - VIIIth International Kimberlite Conference, Capetown, Proceedings, 2, 533-539.
- MASSONNE, H. J., BERNHARDT, H. J., DETTMAR, D., KESSLER, E., MEDENBACH, O. & WESTPHAL, T. (1998): Simple identification of microdiamonds in rock thin sections. - *Eur. J. Miner.*, 10, 497-504.
- McLAREN, A. C. & PITKETHLY, D. R. (1982): The twinning microstructure and growth of amethyst quartz. - *Phys. Chem. Miner.*, 8, 128-135.
- MOSENFELDER, J. L. (2000): Pressure dependence of hydroxyl solubility in coesite. - *Phys. Chem. Miner.*, 27, 610-617.
- NOWLAN, E. U., SCHERTL, H.-P. & SCHREYER, W. (2000): Garnet-omphacite-phengite thermobarometry of eclogites from the coesite-bearing unit of the southern Dora-Maira Massif, Western Alps. - *Lithos*, 52, 197-214.
- RAMSDELL, S. (1955): The crystallography of "coesite". - *Amer. Mineral.*, 40, 975-982.
- SCHREYER, W. & STÖCKHERT, B. (1997): High-pressure metamorphism in nature and experiment. - *Lithos*, 41, 1-4.
- SHOEMAKER, E. M. & CHAO, E. C. T. (1961): New evidence for the impact origin of the Ries Basin, Bavaria, Germany. - *J. Geophys. Res.*, 66, 3371-3378.
- SMYTH, J. R. & HATTON, C. J. (1977): A coesite-sanidine grosspydite from the Roberts Victor kimberlite. - *Earth Planet. Sci. Letters*, 34, 284-290.
- SMYTH, J. R., SMITH, J. V., ARTIOLI, G. & KVICK, A. (1987): Crystal structure of coesite, a high-pressure form of SiO₂, at 15 and 298 K from single-crystal neutron and X-ray diffraction data: test of bonding models. - *J. Phys. Chem.*, 91, 988-992.
- SOBOLEV, N. V. & SHATSKY, V. S. (1990): Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: An environment for diamond formation. - *Nature*, 343, 742-745.
- STÖCKERT, B., DUYSER, J., TREPMANN, C. & MASSONNE, H.-J. (2001): Microdiamond daughter crystals precipitated from supercritical CO₂ + silicate fluids included in garnet, Erzgebirge, Germany. - *Geology*, 29, 5, 391-394.
- VAN AKEN, P. A., LIEBSCHER, B. & STYRSA, V. S. (1998): Quantitative determination of iron oxidation states in minerals using Fe L23-edge electron energy-loss near-edge structure spectroscopy. *Phys. Chem. Miner.*, 5, 323-327.
- VAN CAPPELEN, E. & DOUKHAN, J.-C. (1994): Quantitative X-ray microanalysis of ionic compounds. - *Ultra-microscopy*, 53, 343-349.

bei der Redaktion eingegangen: 17. Mai 2003

Manuskript angenommen: 24. Mai 2003

**THE OTAVI MOUNTAIN LAND IN NAMIBIA:
TSUMEB, GERMANIUM AND SNOWBALL EARTH**

by

Frank Melcher

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)
Stilleweg 2, D-30655 Hannover

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft
gehalten am 25. 11. 2002 in Wien, am 26. 11. 2002 in Graz, am 27. 11. 2002 in Leoben
und am 29. 11. 2002 in Innsbruck

Abstract

Neoproterozoic carbonate successions in the Otavi Mountain Land, Namibia, host a large number of polymetallic (Cu-Pb-Zn) sulfide prospects and deposits, which may carry economic concentrations of rare elements such as germanium. Geochemical and mineralogical data are presented for Ge-bearing ores in the Tsumeb and Khusib Springs deposits, and are compared to the ores of Kombat and Berg Aukas. At Tsumeb, local pockets of germanite and reniérite-rich ore assaying up to 0.83 % Ge formed from hot, hydrothermal solutions in the early stages of Cu sulfide (tennantite) precipitation along a solution-induced collapse structure. Massive Cu ore at the Khusib Springs mine is composed of tennantite, enargite, galena and pyrite, with lesser amounts of sphalerite and Ag-rich sulfosalts. An average of 40 ppm Ge is mainly hosted by Ge-bearing colusite (4–6 wt.% Ge) forming euhedral crystals along ore-dolomite contacts. Ge-bearing ore replaces earlier sphalerite-pyrite-dominated mineralization and formed from saline, hot (> 300°C), acidic hydrothermal fluids during or postdating peak metamorphism in the area. At Tsumeb and Khusib Springs, Ge-bearing sulfide ores carry elevated concentrations of As, Sb, Ag, Ga, Mo, Sn, W and Re. Cu-Pb ores at Kombat and Zn-Pb ore at Berg Aukas generally carry lower concentrations of Ge, As, Mo and W. In the extensive oxidation zones of the Tsumeb deposit, Ge preferentially enters into iron hydroxides, but also into arsenates and carbonates, and forms rare secondary Ge minerals.

Zusammenfassung

In jungproterozoischen Karbonatabfolgen des Otavi Berglandes (Namibia) sind zahlreiche polymetallische (Cu-Pb-Zn) Sulfidvorkommen und Lagerstätten bekannt, die stellenweise ökonomische Gehalte an Germanium führen. In dieser Arbeit werden geochemische und mineralogische Daten aus den Lagerstätten Tsumeb und Khusib Springs präsentiert, und mit Erzen der Lagerstätten Kombat und Berg Aukas verglichen.

In der lösungsinduzierten Hohlraumstruktur (Karstschlauch) von Tsumeb bildeten sich lokale Anreicherungen von Germanit und Reniérit (bis zu 0.83 % Ge im Erz) aus heißen hydrothermalen Lösungen während der Frühphase der Cu-Sulfidbildung (v.a. Tennantit). Das massive Cu-Erz von Khusib Springs besteht aus Tennantit, Enargit, Galenit und Pyrit, mit wechselnden Gehalten von Sphalerit und Ag-Sulfosalzen. Idiomorphe Kristalle von Ge-haltigem Colusit (4–6 % Ge) treten gehäuft entlang von Erz-Dolomitkontakten auf und sind für durchschnittlich 40 ppm Ge im Erz verantwortlich. Das Ge-führende Sulfiderz verdrängt eine frühere Sphalerit-Pyrit Paragenese und setzte sich syn- oder postmetamorph aus salinaren, sauren und heißen (> 300°C) hydrothermalen Lösungen ab. In Tsumeb und Khusib Springs sind die Ge-führenden Sulfiderze mit Anreicherungen von As, Sb, Ag, Ga, Mo, Sn, W und Re verknüpft. Cu-Pb Erze von Kombat sowie Zn-Pb Erze von Berg Aukas weisen dagegen generell niedrigere Konzentrationen an Ge, As, Mo und W auf. In den ausgedehnten Oxidationszonen der Lagerstätte Tsumeb ist Ge vor allem in Eisenhydroxidphasen gebunden, aber auch in Arsenaten und Karbonaten, und in Form eigener sekundärer Ge-Minerale.

Introduction

Tsumeb – this is more than the name of a small town in Namibia and a polymetallic copper deposit: Tsumeb is renown for its variety and beauty of secondary minerals. More than 240 minerals have been described from Tsumeb until 2000, and Tsumeb is the type locality for about 55 minerals (JAHN, 2001). The reason for the spectacular number of mineral species is threefold: (1) the primary sulfide ore contains a large number of rare elements besides major Cu, Pb, Zn and As; (2) primary ore has been partly to pervasively oxidized to secondary ore in three oxidation zones; and (3) the deposit is hosted in a karst pipe structure which crosscuts carbonate rocks. For these reasons, about 28 % of the identified mineral species are phosphates and arsenates of Cu, Pb and Zn, 19 % are sulfides, 15 % silicates, 11 % sulfates, molybdates and vanadates and 9 % are carbonates.

It is less well known that the Tsumeb orebody represents the largest known single sulfidic accumulation of germanium (Ge). The original resource was estimated to 2,160 tons (LOMBAARD et al., 1986), but only 87 tons have been extracted during the mining period between 1907 and 1996, although the mine produced about 30 Mt of ore grading 10 % Pb, 4.3 % Cu, and 3.5 % Zn. Significant quantities of As, Sb, Ag, Cd, and Au have been extracted.

Germanium is a semiconductor metal and a rare element in the crust (average: 1.6 ppm). It is an important high-technology electronic metal, finding increasing use in fiber (50 %) and infrared optics (15 %), and as polymerization catalysts (20 %; BROWN, 2000). World refined Ge production (68 t in 2001) can no longer meet the demand (105 t in 2000) of the world market; the difference is balanced by recycling (25 t/y) and releases from US stockpiles. There is a strong demand for exploration and for innovative extraction techniques, because estimated global resources are a few thousand tons of recoverable Ge only. Germany is one of the leading importers of Ge oxide, from which ultrapure Ge is produced. In order to evaluate the potential of Tsumeb-type deposits for metals with a short lifetime of reserves (defined here as those high-technology metals having reserves of less than 25 years at constant demand), the German Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR) is conducting a geological research project in the Otavi Mountain Land (OML) of Namibia.

In this contribution a summary on the mineralogy and geochemistry of the sulfide ores from Tsumeb and Khusib Springs is given, with the main focus on the concentration, mineralogical siting and metallogenic position of Ge in the ores.

Geological background and Snowball Earth

The Neoproterozoic Damara Supergroup in the Otavi Mountain Land (Fig. 1) is subdivided, from bottom to top, into the Nosib (clastic sediments and volcanics), Otavi (mainly carbonates) and Mulden Groups (clastic molasse-type sediments) (Fig. 2). The Otavi Group, deposited between approximately 750 and 545 Ma and hosting most orebodies in the OML, is subdivided into the Abenab and Tsumeb Subgroups. Sedimentation in both subgroups started with glacial diamictites (the Chuos and Ghaub Formations), followed by carbonate sedimentation on a shallow shelf. Eight informal lithozones (T1 to T8) are distinguished within the Tsumeb Subgroup (Fig. 2). Sedimentological and carbon isotope studies indicate that the Maieberg Formation (T2-T3) has been deposited in relatively deeper water than the remaining Tsumeb Subgroup during a collision event in the Kaoko Belt further to the west (KAUFMAN et al., 1991; FRIMMEL et al., 1996), and in cold water following a glacial episode which is preserved in the underlying Ghaub Formation (T1). Deposition of lithozones T4-T8 reflects extensional tectonics and progressively warmer climate; the dolostones are characterized by the presence of chert, oolites and pisolites, silicified stromatolites and algal mats.

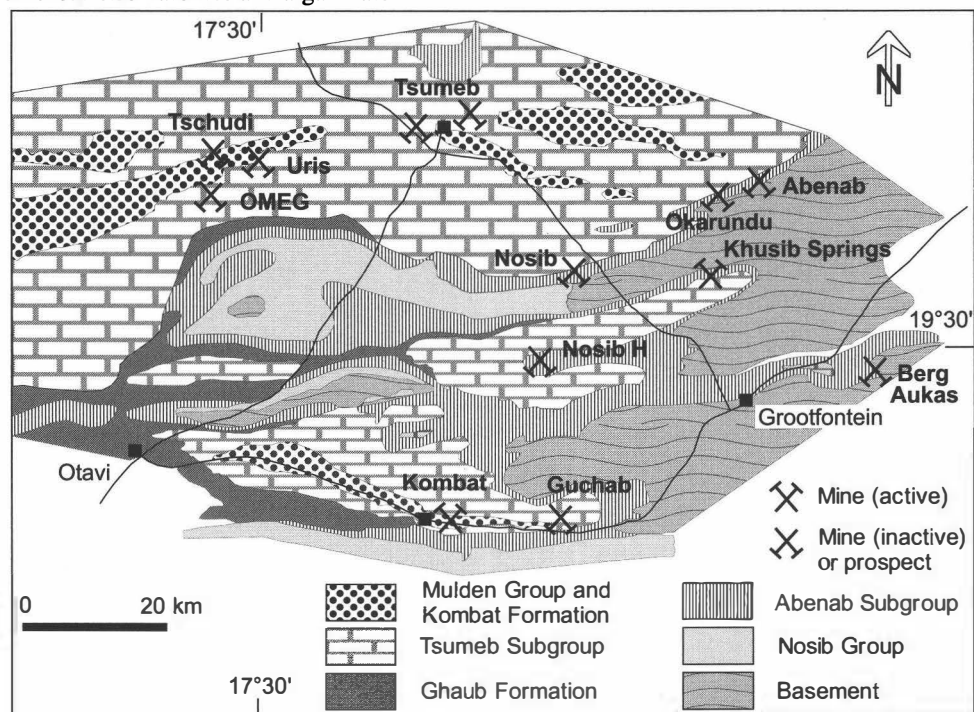


Figure 1
Geological sketch map of the Otavi Mountain Land with major mines and prospects (modified from CHETTY & FRIMMEL, 2000).

Group	Subgroup	Formation	Lithology	
Mulden		Owambo	Pelite, marl, carbonate	
		Kombat	Shale	
		Tschudi	Arenite	
Otavi <i>580 Ma</i>	Tsumeb	Hüttenberg	T8 T7 T6 Dolomite, Pelite	
		Elandshoek	T5 T4 Dolomite, Chert	
		Maieberg	T3 T2 Dolomite	
		Ghaub	T1 Limestone	
				Diamictite
	<i>750 Ma</i>	Abenab	Auros	Carbonate, Pelite
			Gauss	
			Berg Aukas	Dolomite
			Chuos	Diamictite
	Nosib		Askevold	Volcanics
		Nabis	Clastics	
Grootfontein Basement Complex				

Figure 2
Stratigraphy of the Damara Supergroup in the Otavi Mountain Land.

There is ample field and geochemical evidence for multiple glaciation in the OML. This includes the presence of thick units of glacial diamictite, glaciogenic iron formation in the Chuos Formation, and negative excursions of $\delta^{13}\text{C}$ isotopes in carbonate units under- and overlying the diamictites. Following HOFFMAN et al. (1998, 1999), these features are observed globally ("Snowball Earth"; KIRSCHVINK, 1992) and may best be interpreted as indicating at least two global glaciations. The age of the glaciations is a contentious issue; while HOFFMAN et al. (1998) argue for a Sturtian age (760 to 700 Ma) of the whole Otavi Group, other authors (KENNEDY et al., 1998; FÖLLING & FRIMMEL, 2002) favour a syn-Marinoan/Varangian age (approx. 580 Ma) of the Ghaub Formation. The assembly of the super-continent "Rodinia" along the paleo-equator in the Neoproterozoic, in combination with as yet unknown solar-induced effects, triggered global glaciation on the continents followed by complete freezing of the oceans. Sudden deglaciation was probably induced by increasing volcanic activity causing a sudden greenhouse effect, resulting in deposition of typical "cap carbonates" on top of the diamictite units. Continent-continent collision between the Congo and Kalahari Cratons resulted in deformation and regional metamorphism (D_2) in the Damara Belt approximately 545 Ma ago (FRIMMEL & FRANK, 1998). In the OML, D_2 deformation induced E-W-trending open to isoclinal F_2 folds and north-vergent thrusts with the intensity of deformation and metamorphism decreasing towards the north. Subsequent folding and thrusting onto the Kalahari Craton is documented by NE-trending open, upright cross-warps (D_3).

Ore deposits in the Otavi Mountain Land

About 600 occurrences of Cu-Pb-Zn-V mineralization are known in the OML. These can be grouped into at least four types: (1) "Berg Aukas-type" Zn-Pb deposits in carbonates; (2) "Tsumeb-type" Pb-Cu-Zn deposits in carbonates; (3) "Abenab-type" vanadium deposits in geologically young karst pipes and breccias, e.g. the Abenab Mine (1.85 Mt @ 1.03 % V₂O₅ mined; CAIRNCROSS, 1997); and (4) "Tschudi-type" low-grade Cu ores in sandstone and conglomerate of the basal Mulden Group. Types (3) and (4) are not dealt with in any detail here.

Carbonates of the Abenab Subgroup mainly host "Berg Aukas-type" Zn-Pb mineralization with appreciable supergene enrichment of vanadium (e.g., the former Abenab West and Berg Aukas mines; Fig. 1). These small to medium-size deposits can be grouped within the "Mississippi-Valley-type" (MVT) deposits (FRIMMEL et al., 1996) (Table 1). At Berg Aukas, 1.6 Mt of ore @ 4 % Pb, 17 % Zn and 0.93 % V₂O₅ has been mined, with another 1.6 Mt of similar grade still left in place (MISIEWICZ, 1988). Berg Aukas and Abenab West host large reserves of "non-sulfide zinc" ores as willemite, smithsonite and descloizite.

	Tsumeb	Khusib Springs	Kombat	Berg Aukas-Type
Host rocks	T4-T8 dolomite, Hüttenberg Fm.	T2 limestone, Maieberg Fm.	Upper Hüttenberg dolomite, sandstone, Fe-Mn ore, Kombat Fm. phyllite	Dolomites of Abenab SG and lower Tsumeb SG
Shape of orebody	Along margin and disseminated in discordant pipe with breccia and sandstone filling; structural control	Stratiform lensoidal body of massive sulfide ore, dolomite alteration, breccia; structural control?	Discordant sulfide lenses (roll structures), stringer mineralization, breccia; structural control	Stratiform orebodies, breccia common
Geochemistry	Pb>Cu>Zn; As, Ag, Cd, Ge, Ga	Cu>Pb>Zn; As, Sb; Ag, Ge, Cd	Cu>Pb; low Zn, As, Ag, Ge	Zn>Pb; V supergene; low Cu, As, Ga, Ge, Cd
Major ore minerals	tn, ga, sph, py, bn, cp, dg, chc	tn, en, ga, py, sph, dg	cp, bn, ga (sph)	sph, ga (cp)
Ge minerals (primary)	Germanite, reniérite, briarite, germanocolusite	Ge-bearing colusite	Reniérite, colusite	Reniérite?
Fluid composition	20-23 wt.% NaCl	17-23 wt.% NaCl		ca. 23 wt.% NaCl
P-T conditions	370-405°C, 2-3 kbar	>370°C	200-300°C (stage 1); 350-480°C (peak metamorphic)	137-255°C, 0.5 kbar
Fluid source	Orogenic	Orogenic	Hydrothermal and orogenic	Basinal brines
Δ ³⁴ S (sulfide ore)	Positive (+13 to +27‰)	Positive (+23 to +28‰)	Variable (-11 to +26‰)	Positive (+17 to +30‰)
Δ ¹³ C (carbonate)	-4 to +2	-3 to +1	-9 to +10	+3 to +5
Pb isotopes (ore)	"Tsumeb-type"	"Khusib-type"	"Tsumeb-type"	"Berg Aukas-type"
Age of mineralization	Syn-D ₂ , 570-520 Ma?	Syn-D ₂ , or later?	Pre-D ₂ and syn-D ₂	Pre-D ₂ , diagenetic?

Table 1

Major features of base metal deposits in the Otavi Mountain Land (data sources: CHETTY & FRIMMEL, 2000; FRIMMEL et al., 1996; HUGHES, 1987; INNES & CHAPLIN, 1986; LOMBAARD et al., 1986; MISIEWICZ, 1988).

The Tsumeb Subgroup mainly contains Cu-rich "Tsumeb-type" deposits, although Berg Aukas-type mineralization is known from several locations. The Tsumeb mine in the northern part of the OML (Fig. 1) is the largest "Tsumeb-type" deposit. The area was first prospected in 1893 by Mathew Rogers of the South West Africa Company, and the Tsumeb deposit was mined from 1907 to 1940 by the German OMEG (Otavi-Minen- und Eisenbahngesellschaft), which produced about 2.3 Mt @ 8.2 % Cu, 18 % Pb and 8.4 % Zn. From 1947 to 1996, Tsumeb Corporation Limited (TCL) mined further 28 Mt @ 4 % Cu, 12 % Pb and 5 % Zn. After liquidation of TCL in 1997, Ongopolo Mining and Processing Limited re-started the smelter operations (at Tsumeb in 2000; since then small-scale selective mining of ore remnants continues in the upper levels of the Tsumeb mine.

The Tsumeb deposit has been described by a large number of workers (e.g., SCHNEIDERHÖHN, 1929; BARTELKE, 1976; KELLER, 1984; LOMBAARD et al., 1986; HUGHES, 1987; GEBHARD, 1991; SCHNEIDER & SEEGER, 1992). It forms a zoned pipe-like structure cross-cutting folded dolomites of the upper Tsumeb Subgroup (T4 to T8 lithozones; Fig. 2) close to the unconformity with the Mulden Group. The deposit has been exploited to a depth of 1700 m below surface (Fig. 3, Table 1). The ore-bearing pipe structure carries various types of carbonate breccia, altered dolomitic wall rock and irregular bodies of a feldspar-rich sandstone ("pseudoaplite" in the literature; LOMBAARD et al., 1986). Massive, high-grade sulfide ores are mainly distributed along the periphery of the pipe, whereas the central part usually has low-grade disseminated ore. Rich sulfide ores, including mantos into the dolomitic wall rock, are developed along the intersection of the pipe with the "North Break Zone", a unit of breccia that has been explained as a paleo-aquifer and original evaporite bed (LOMBAARD et al., 1986; THERON, 1994). Three oxidation zones are developed in the pipe structure, occurring from surface down to level 11 (310 m below surface), from level 24 (-720 m) to 35 (-1150 m), and below level 42 (-1380 m).

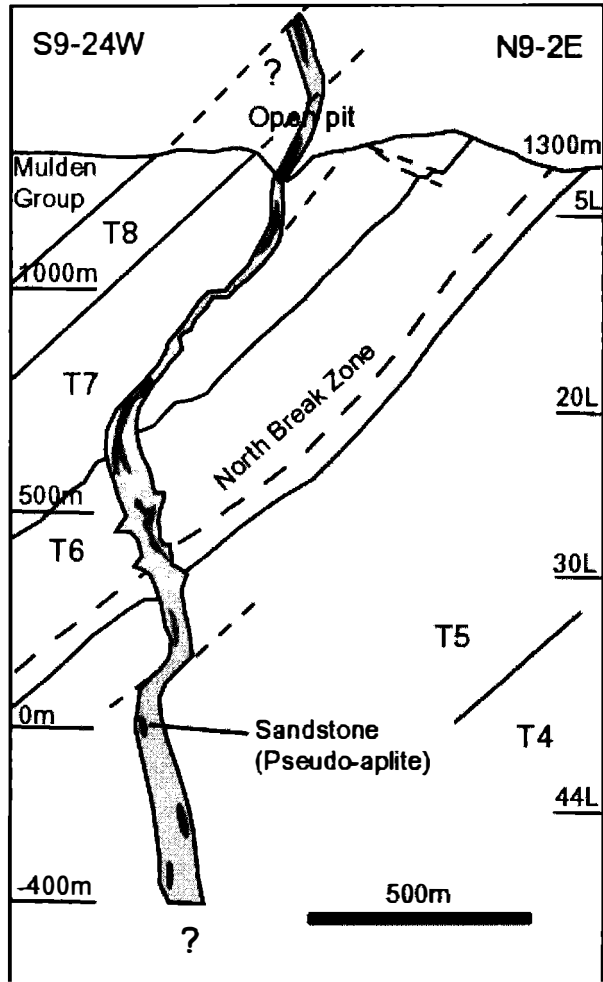


Figure 3
Geological cross-section of the Tsumeb deposit (modified from LOMBAARD et al., 1986).

The small, high-grade Khusib Springs deposit is located in laminated limestones of the Maieberg Formation (T2 lithozone) of the Tsumeb Subgroup, close to the contact with laminated dolomitic of lithozone T3 (Fig. 2). It was discovered early in the 1990s by mapping and drilling, and went into production in 1995. Before liquidation of the TCL, 107,000 t of ore had been mined, from which 21,473 t Cu concentrates grading 26 to 28 % Cu have been produced (COAKLEY, 1997). Between October 2000 and August 2002, another 45,000 t ore has been mined by Ongopolo.

With proven reserves, in 2000, of 119,000 t grading 10 % Cu, 1.82 % Pb and 584 ppm Ag (COAKLEY, 2000), the deposit is nearing its end of production. The Khusib Springs mine is situated on the northern limb of a large NE-trending, westerly plunging synformal structure. The laminated limestones of the Maieberg Formation (T2-zone) dip approximately 25° to the south. In surface outcrop, a variety of breccias has been distinguished at Khusib Springs (VERRAN, 1996), including synsedimentary rip-up breccia and subordinate dolospar-supported polymictic breccia. Most conspicuous is a matrix (dolomite)-supported polymictic breccia along the T2/T3 contact. Open kink and box folds associated with local crackle breccias formed during E-W compression (D3). The most notable structural feature in the mine area is an offset of the T2 and T3 contacts by about 260 m (VERRAN, 1996). The orebody is oriented parallel to bedding, dipping 40° to the south (Fig. 4), forming a semi-continuous lens down to 300 m below surface that is separated into an upper and a lower body by a zone at 110 m depth where the orebody almost pinches out. The upper orebody reaches approximately 150 m in its longest dimension and a thickness of more than 10 m. A strata-bound zone of dolomite alteration and breccia surrounds the ore (Table 1).

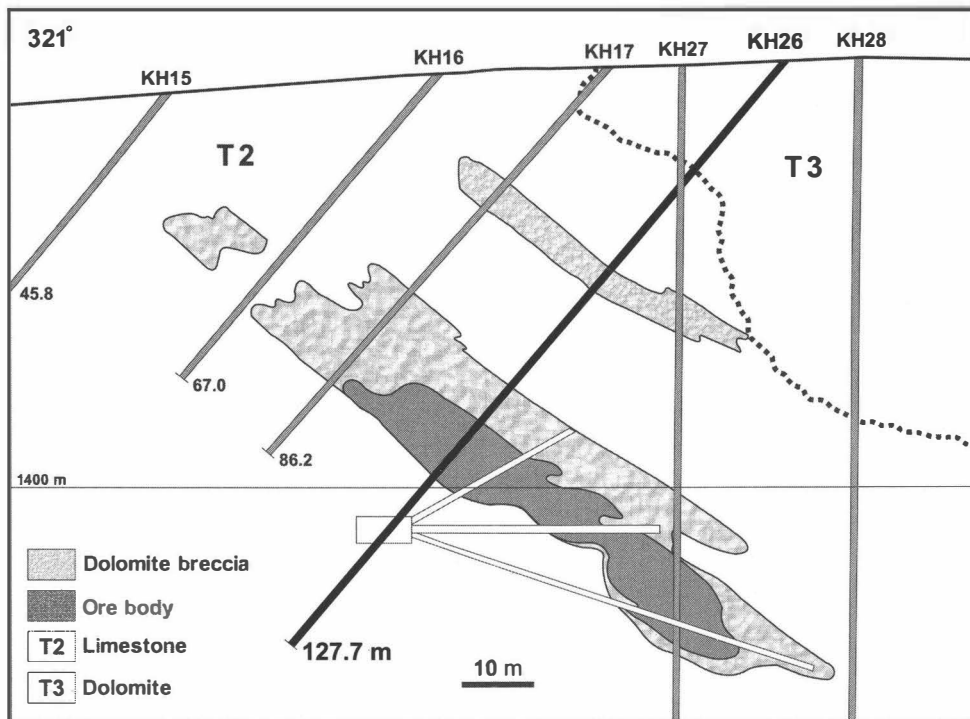


Figure 4
Geological cross-section of the Khusib Springs deposit.

In recent years, the Kombat mine in the Kombat valley of the southern OML (Fig. 1) was the largest producing mine in the area. About 8.7 Mt ore @ 3.1 % Cu, 1.1 % Pb and 26 ppm Ag have been mined from a number of orebodies between 1911–1925 and 1962–1991 (SCHNEIDER & SEEGER, 1992). Its total tonnage was estimated to 13.3 Mt (CAIRNCROSS, 1997); new orebodies have been discovered thereafter.

Starting from fall 2000, between 18,000 and 24,000 t grading 2.8–3.0 % Cu and 1.5–2.5 % Pb were mined per month. Although the deposit is classically regarded as a "Tsumeb-type" deposit, it differs from other examples in several ways (Table 1): (1) a large number of small to medium size deposits is developed along the contact of the upper Tsumeb Subgroup dolostones (Hüttenberg Formation) with clastic rocks (shales) of the Kombat Formation forming a prominent synclinal structure; (2) sulfide ores are accompanied by Fe- and Mn-rich silicate and oxide rocks of probable hydrothermal origin (FRIMMEL et al., 1996); (3) chalcopyrite and bornite are the major sulfide minerals, contrary to dominant tennantite at Tsumeb and Khusib Springs; (4) the sulfur isotope compositions differ from other deposits in the OML. Lenses of feldspathic sandstone ("pseudoaplite") are present along the dolomite-phyllite contact and are regarded as "intrusive" and karst-related (INNES & CHAPLIN, 1986; FRIMMEL et al., 1996). Further Cu-rich "Tsumeb-type" deposits investigated by BGR, but not dealt with in detail here, include the Tsumeb West pipe, the Guchab deposit, the OMEG deposit and the Nosib mine (Fig. 1).

Ore geochemistry

Major and trace element geochemistry

Sulfide ores in the OML have highly variable compositions in terms of major element ratios and trace element concentrations. In general, Pb, Cu and Zn (in decreasing order of abundance) are the major metals at Tsumeb, whereas at Khusib Springs and Kombat, Cu > Pb > Zn. Berg Aukas-type deposits have Zn > Pb and little Cu. Highest concentrations of Ge (up to 0.83 wt.% in hand specimen) are found in some Tsumeb ores, and correlate well with Ga (up to 0.93 %), Mo (up to 0.93 %), W (up to 0.39 %), In (up to 65 ppm) and As (Table 2). Ge-rich samples also have high concentrations of Re (up to 79 ppm) and purely radiogenic ¹⁸⁷Os (up to 1240 ppt; HAACK et al., 2003). However, most Ge-bearing sulfide samples have between 100 and 500 ppm Ge (Table 2), and the bulk of the sulfide ore and the oxidized ore are relatively Ge-poor. Average run-of-mill ore for the period 1964-1974 graded 50 ppm Ge (LOMBAARD et al., 1986).

Massive sulfide ores from Khusib Springs average about 40 ppm Ge, with highest concentrations of 135 ppm. These ores are rich in As, Sb and Ag (up to 3350 ppm) (Table 2; MELCHER et al., 2003). Above-background Ge concentrations have been found in oxidized Cu ore from the OMEG prospect (up to 61 ppm), in sphalerite-filled tubes at Okarundu (up to 81 ppm), and in sphalerite ore from Berg Aukas (up to 30 ppm). Cu-Pb ores from Kombat and Tsumeb West are poor in germanium. However, high values of 200 ppm Ge have been reported from Kombat (INNES & CHAPLIN, 1986).

Sulfur isotopes

The sulfur isotope compositions of ores in the OML are invariably heavy (Fig. 5). Some samples from the Kombat mine are exceptionally light (range -11 to +26 ‰; HUGHES, 1987). $\delta^{34}\text{S}$ from the deposits of Tsumeb (range +17 to +27 ‰), Khusib Springs (range +21 to +28 ‰) and Berg Aukas (range +17 to +30 ‰) are indistinguishable and point to sulfur derivation from a common source, probably evaporite beds. The narrow range of sulfide $\delta^{34}\text{S}$ in most deposits suggests abiologic reduction processes. Evaporite horizons in the upper Nosib Group may be possible sources of the saline sulfate component. HUGHES (1987) recognized an evaporite horizon carrying sulfate minerals (gypsum and anhydrite with $\delta^{34}\text{S}$ from +31 to +33 ‰) in the T7 zone of the Tsumeb area, which may have acted as a source for sulfur in the Tsumeb deposit.

Sample	Ge-rich sulfide ore, Tsumeb (TS53e)	Ge-bearing sulfide ore, Tsumeb 30 level (DH2946/120 ft)	Ge-bearing oxidized ore, Tsumeb 30 level (DH2946/251 ft.)	Ge-bearing ore, Khusib Springs (KH26/85.6m)
Fe ₂ O ₃ %	9.29	16.30	25.16	3.44
Al ₂ O ₃ %	0.19	0.45	0.35	2.03
MnO %	0.022	0.05	0.01	0.097
MgO %	0.05	0.37	0.20	6.12
CaO %	0.18	0.80	17.22	8.19
S %	17.39	19.33	1.04	20.25
Cu %	41.26	13.31	18.55	29.79
Ag ppm	564	162	256	590
As ppm	30600	14500	1780	87100
Cd ppm	627	717	13	46
Co ppm	496	180	259	36
Ga ppm	1890	n.a.	n.a.	<3
Ge ppm	8290	376	128	109
Hg ppm	330	29	6	11
In ppm	26.8	4.4	0.3	n.a.
Mo ppm	9292	511	95	<2
Ni ppm	151	139	395	<3
Pb ppm	20730	5042	465	11957
Sb ppm	823	242	166	11827
Se ppm	105	138	23	63
Sn ppm	66	5.0	1.7	26
V ppm	<1	<1	336	28
W ppm	2700	156	709	9
Zn ppm	19100	104000	3320	14109

Table 2
Partial whole-rock analyses of Ge-rich Cu ores from the Tsumeb and Khusib Springs mines.

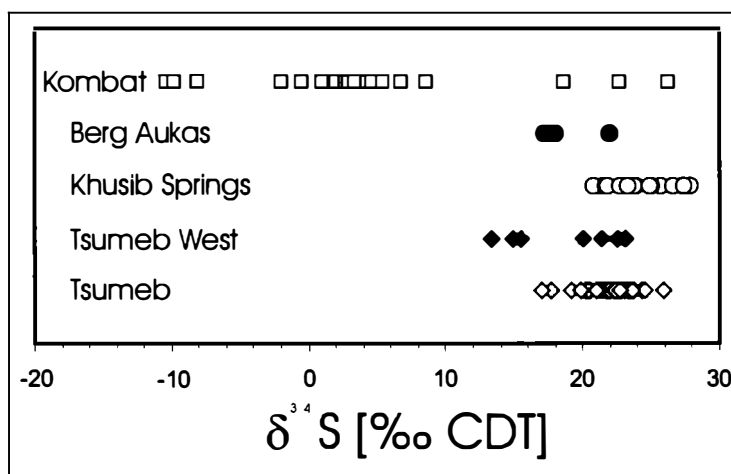


Figure 5
Sulfur isotope compositions of sulfide ores in the OML. Additional data sources: HUGHES (1987), INNES & CHAPLIN (1986), LOMBAARD et al. (1986).

Pb isotopes

Most samples from the Tsumeb and Kombat deposits follow a common Pb-isotopic trend (Fig. 6:a), which has already been established by ALLSOPP et al. (1981). Different trends for the Berg Aukas-type deposits (b) and sulfide ore from Khusib Springs (c) probably indicate mixing of a common hydrothermal end member with different source and/or aquifer rocks (HUGHES, 1987).

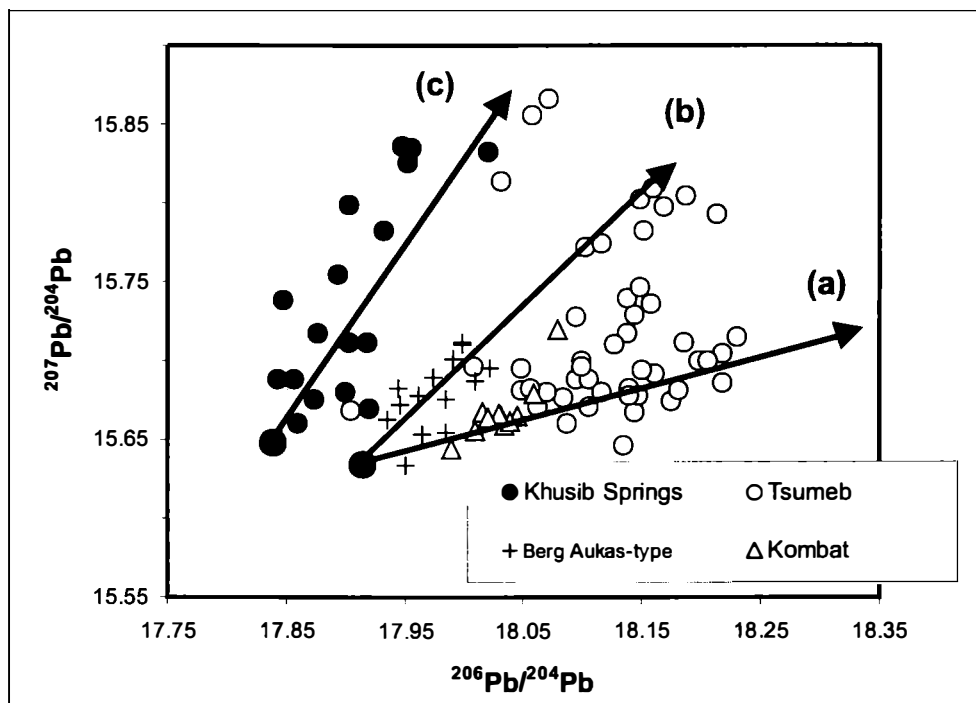


Figure 6

Lead isotope variation of sulfide ores from the Otavi Mountain Land. Additional data sources: HUGHES (1987), KAMONA et al. (1999), Ongopolo (unpubl. data).

Ore mineralogy

Sulfide ore

More than 40 sulfide minerals have been described from the Tsumeb deposit (BARTELKE, 1976; KELLER, 1984; LOMBAARD et al., 1986; GEBHARD, 1991). Most abundant are tennantite, sphalerite, galena, pyrite, chalcocite, digenite, with minor bornite and enargite. Minor and rare minerals include chalcopyrite, covellite, djurleite, umangite, gallite, luzonite, acanthite, stromeyerite, metacinnabarite, cinnabarite, mawsonite, sulvanite, wurtzite, greenockite, linneite, Ni-carrollite, glaucodot, molybdenite, tungstenite, seligmanite, betechthinite, gratonite, patronite, and realgar. The presence of cubanite, millerite and idaite is questionable. Stannoidite has been identified during the on-going investigation for the first time at Tsumeb.

Four named and two still unnamed Ge-rich sulfides (Table 3), and a number of Ge-bearing sulfides are known from Tsumeb. Most abundant are germanite and reniérite, which usually occur as small (10 to 100 µm) anhedral to subhedral crystals in association with tennantite, galena, sphalerite, bornite, chalcopyrite, digenite, pyrite and enargite. Germanite was present in the Tsumeb pipe from the surface down to 31 level, whereas reniérite is only known below level 15. Accordingly, germanite/reniérite ratios decrease with depth (LOMBAARD et al., 1986). GEIER & OTTEMANN (1970a,b) reported a number of minerals carrying both Ge and V, including Ge-bearing sulvanite $[\text{Cu}_3(\text{Ge,V})\text{S}_4]$ with 4.6 wt.% Ge and V-bearing germanite with 1.9–2.7 wt.% V. The "colour variant" of SCLAR & GEIER (1957) is tungsten-germanite carrying 7.4 to 10.3 wt.% W, which commonly develops crystal morphologies (GEIER & OTTEMANN, 1970a). Germanocolusite with a general formula of $[\text{Cu}_{26}\text{V}_2(\text{Ge,As})_6\text{S}_{32}]$ and $\text{Ge}/(\text{Ge}+\text{As}) > 0.5$ has been described from Tsumeb by SPIRIDONOV et al. (1992). SPIRIDONOV (1994) also identified Ge, Mo- and W-rich sulfides associated with germanocolusite, namely $[\text{Cu}_{20}(\text{Fe,Zn,Cu})_6\text{Mo}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}]$ and $[\text{Cu}_{20}(\text{Fe,Zn,Cu})_6\text{W}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}]$. Reniérite, germanite, colusite (Fig. 7) and sulvanite are structurally closely related minerals of the fahlore group (e.g., BERNSTEIN, 1986; SPRY et al., 1994). Two Ge-bearing Cu-Sn sulfides have been reported from Tsumeb: the "Feuermineral" of GEIER & OTTEMANN (1970b) is Ge-bearing mawsonite $[(\text{Cu,Ge})_7(\text{Fe,Zn})_2(\text{Sn,As})\text{S}_{10}]$ with 3 % Ge and 7–12% Sn, occurring as inclusions in bornite and tennantite on level 30 (BARTELKE, 1976; KELLER, 1984). Ge-bearing stannite $[\text{Cu}_2(\text{Fe,Ge})\text{SnS}_4]$, the mineral "LU" of GEIER & OTTEMANN (1970b), carries 1.7 % Ge and 23.2 % Sn.

Mineral	Formula	wt.% Ge	Reference
Germanite	$\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32}$	9.10	PUFAHL, 1922
Reniérite	$(\text{Cu,Zn})_{22}(\text{Ge,As})_4\text{Fe}_8\text{S}_{32}$	6.58	SCLAR & GEIER, 1957
Briartite	$\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{GeS}_4$	18.57	GEIER & OTTEMANN, 1972
Germanocolusite	$\text{Cu}_{26}\text{V}_2(\text{Ge,As})_6\text{S}_{32}$	10.15	SPIRIDONOV et al., 1992
Unnamed IMA 92-38	$\text{Cu}_{20}(\text{Fe,Zn,Cu})_6\text{Mo}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	10.86	SPIRIDONOV, 1994
Unnamed IMA 92-39	$\text{Cu}_{20}(\text{Fe,Zn,Cu})_6\text{W}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	9.70	
Brunogeierite	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{Ge,Fe}^{2+})\text{O}_4$	22.31	OTTEMANN & NUBER, 1972
Bartelkeite	$\text{PbFe}^{2+}\text{Ge}_3\text{O}_8$	35.78	KELLER et al., 1981a
Otjisumeite	PbGe_4O_9	45.27	KELLER et al., 1981b
Stottite	$\text{Fe}^{2+}\text{Ge}(\text{OH})_6$	31.50	STRUNZ et al., 1958
Fleischerite	$\text{Pb}_3\text{Ge}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7.21	FRONDEL & STRUNZ, 1960
Itoite	$\text{Pb}_3\text{Ge}(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_2$	7.62	FRONDEL & STRUNZ, 1960
Schaurteite	$\text{Ca}_3\text{Ge}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13.42	STRUNZ & TENNYSON, 1965
Mathewrogersite	$\text{Pb}_7(\text{Fe,Cu})\text{Al}_3\text{GeSi}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.71	KELLER & DUNN, 1986

Table 3

List of Ge-rich minerals described from the Tsumeb deposit.

Germanite commonly forms typical "ovoid islands" in a matrix of tennantite and galena. From the 24 level (-730 m) of the Tsumeb mine, SCLAR & GEIER (1957) presented textural evidence that germanite precipitated as an early mineral with bornite and enargite, and is later replaced by reniérite. In four samples investigated from level 30 (drill hole 2946), reniérite frequently overgrows and rims germanite (Fig. 8 A); homogeneous single grains of reniérite, and commonly zoned single grains of germanite are also common.

Figure 7
 Variation of Ge atoms per formula unit (apfu) and (V+As+Sb) in Ge-rich sulfides from the Tsumeb and Khusib Springs deposits.

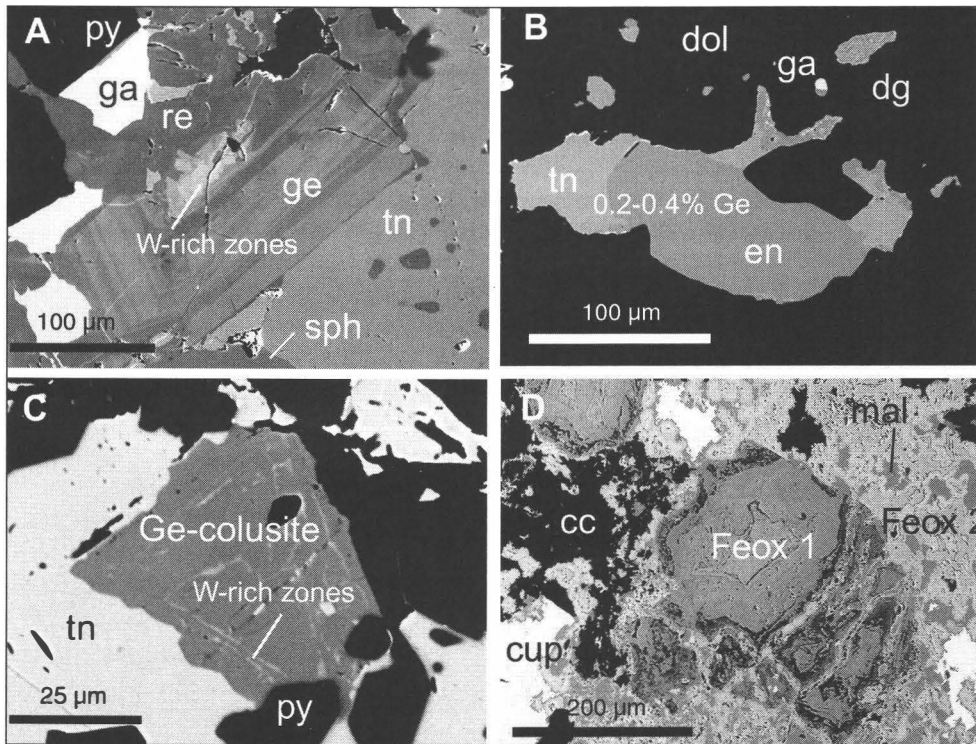
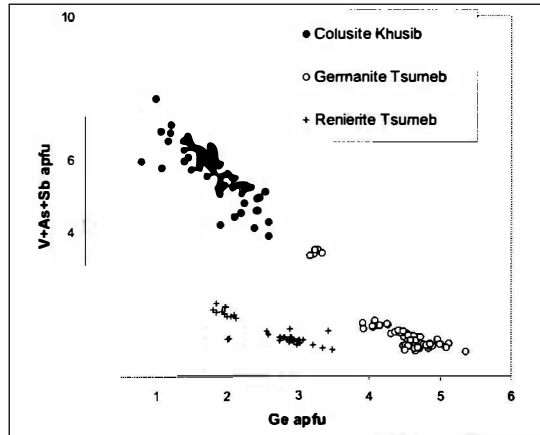


Figure 8
 Back-scatter electron images of Ge-rich minerals from the Tsumeb and Khusib Springs deposits. A) Zoned germanite (ge) associated with renierite (re), tennantite (tn), pyrite (py) and galena (ga). Tsumeb, 30 level. B) Ge-bearing enargite (en) and tennantite (0.2–0.4 wt.% Ge) with digenite (dg, 2.8 % Ag) and galena in dolomite (dol) veinlet. Footwall of the Khusib Springs orebody, KH26, depth 92.7 m. C) Ge-bearing colusite with zones rich in W, associated with tennantite and pyrite. Khusib Springs, KH26, depth 86.4 m. D) Ge-bearing oxidized ore carrying cuprite (cup), malachite (mal), calcite (cc), and a variety of Fe-hydroxides (Feox); Feox 1 has lower Ge, Ga and W concentrations than Feox 2. Tsumeb, 30 level.

Germanite (7.2–11.4 wt.% Ge) hosts a number of minor elements, such as V (<1.5 wt.%), Fe (0.6–9.7 wt.%), Zn (0.2–5.8 wt.%), Ga (<0.14 wt.%), As (1.5–5.98 wt.%), Mo (< 5 wt.%), Ag (< 0.08 wt.%), Cd (< 0.14 wt.%), Sn (< 1.9 wt.%) and W (< 8.3 wt.%) (Table 4). In massive tennantite-galena-sphalerite-pyrite ore, germanite tends to be compositionally zoned with respect to Fe, Mo and W (Fig. 8 A). Germanite included in bornite carries higher V, As and Fe, and lower Zn, Ge, Mo, Sn and W. Zoning is rarely observed in reniérite (3.6–9.1 wt.% Ge), which has higher concentrations of Fe (9–16 wt.%) and Ga (0.1–0.3 wt.%) than germanite, similar contents of As, Zn, but less V, Mo, Sn and W (Table 4). Stannoidite [Cu₈(Fe,Zn)₃Sn₂S₁₂], previously not known from the Tsumeb mine, was identified in drill core from the 30 level and carries up to 2.2 wt.% Ge and 14.7–18% Sn (Table 5).

	Germanite		Reniérite		Ge-rich colusite	
	Tsumeb, level 30 Average	N = 52 Range	Tsumeb, level 30 Average	N = 39 Range	Khusib Springs Average	N = 93 Range
S	31.27	29.58-32.47	32.08	28.42-33.24	31.40	27.78-32.79
V	0.24	0.03-1.51	0.06	<0.61	2.86	1.24-3.41
Fe	3.71	0.65-9.68	12.94	8.83-16.17	0.63	0.01-3.28
Cu	47.27	39.57-50.71	44.08	41.65-51.67	50.22	45.06-53.79
Zn	2.10	0.23-5.82	1.73	<4.76	0.39	<2.67
Ga	0.06	<0.15	0.19	0.10-0.29	0.01	<0.10
Ge	9.78	7.25-11.35	5.98	3.64-9.11	3.94	1.72-5.66
As	2.61	1.46-5.98	2.93	1.52-5.36	9.00	5.96-13.20
Mo	2.09	<5.04	0.20	<1.26	0.14	<1.99
Ag	0.04	<0.08	0.08	<0.59	0.15	<2.44
Sn	0.40	<1.86	0.33	<0.71	0.59	<5.09
Sb	0.01	<0.06	0.01	<0.04	0.21	<1.99
W	1.43	<8.31	0.03	<0.59	0.77	<4.66
Hg	0.05	<0.71	0.02	<0.17	0.02	<0.66
Σ	100.61		100.52		100.44	

Table 4
Chemical composition (wt.%) of Ge-rich sulfides from the Otavi Mountain Land (CAMECA SX 100 electron microprobe data).

The mineralogical composition of sulfide ore from Khusib Springs is similar to primary sulfide ore from Tsumeb, although the relative abundances of minerals and their compositions may differ considerably. In decreasing order, tennantite, enargite, pyrite, galena and sphalerite are most abundant, followed by digenite, covellite, Ge-bearing colusite, chalcocypite, bornite, Ag-rich tennantite, tetrahedrite, pearceite-polybasite, stannoidite, stromeyerite and molybdenite-tungstenite (MELCHER et al., 2003). Rutile and graphite are locally common constituents, accompanied by Mg-phengite, tourmaline and dolomite. Stannoidite carries 0.5–0.7 wt.% Ge (Table 5), and enargite and tennantite in rare cases contain between 0.2 and 0.4 wt.% Ge (Fig. 8 B). Ge-bearing colusite (1.7–5.5 wt.% Ge) is the major carrier of Ge in the ore, forming euhedral to subhedral crystals 5–50 μm in size along ore-dolomite contacts and within stylolites in tennantite-enargite ore (Fig. 8 C). Colusite carries up to 5 wt.% Sn and W, up to 2 wt.% Mo, Fe and Sb, and up to 2.7 wt.% Zn (Table 4). The chemical relation to other Cu-thiogermanate phases is illustrated in Fig. 7.

Mineral (N)	Ge ppm	Ga ppm	Ag ppm	Cd ppm
Tsumeb				
Tennantite I (20)	<30 to 130	140 to 352	124 to 2369	1131 to 2937
Tennantite II (2)	<30 to (2021)	690	2859 to 3347	n.a.
Sphalerite (11)	<30 to 68	1971 to 3120	<30	5337 to 8003
Bornite (4)	<30	n.a.	484 to 1264	n.a.
Digenite (1)	<30	n.a.	890	n.a.
Stannoidite (2)	254 to 2.27%	270 to 310	224 to 230	n.a.
Gallite (1)	176	32.43%	196	n.a.
Khusib Springs				
Tennantite (11)	<30 to 106	50 to 90	388 to 9637	<90 to 456
Tetrahedrite (1)	<30	<30	0.49%	<90
Enargite (8)	<30 to 64 (3710)	<30	441 to 8481	<90
Sphalerite II (6)	<30	725-896	<30 to 68	1130 to 1714
Sphalerite III (5)	<30	<30	716 to 1.8%	<90
Stannoidite (4)	0.51% to 0.69%	n.a.	181 to 215	n.a.

Table 5

Trace element concentrations in sulfides (CAMECA SX100, 30 kV, 300 nA sec on peak). Values in brackets probably influenced by Ge minerals. Values quoted in % were measured using standard conditions. Number of measurements (N) in brackets.

Concentrations of trace elements in ore-forming sulfides from the Tsumeb and Khusib Springs deposits have been determined in a preliminary way using the electron microprobe (Table 5). Ge concentrations in tennantite, enargite, sphalerite, bornite and digenite are low (< 30 ppm), with few exceptions, notably in Fe-rich tennantite II from Tsumeb and in some enargites from Khusib. Stannoidite and gallite carry significant Ge. LOMBAARD et al. (1986) reported 60–700 ppm Ge in tennantite, up to 500 ppm in enargite, up to 50 ppm in chalcocite, up to 70 ppm in galena, and 70–140 ppm in sphalerite from the Tsumeb deposit. Ga and Cd concentrations are high in sphalerite and tennantite from Tsumeb, and moderate at Khusib. Ag concentrations are highly variable within samples, but significant (100 ppm to 1 %) in tennantite, bornite, enargite, digenite, stannoidite and gallite. Collomorphous Zn sulfide from Khusib Springs ("sphalerite III"; MELCHER et al., 2003) carries high concentrations of Ag, but low Ga, Ge and Cd.

In summary, distinct differences exist in the paragenesis and chemical composition of sulfide minerals at the Tsumeb and Khusib Springs deposits. Zincian tennantite, being the most abundant primary sulfide in both deposits, carries more Sb, Ag, Mn and less Cd at Khusib compared to fahlore from Tsumeb (Table 5). Galena is not a major carrier of Ag in both deposits, and pyrite is usually Cu-bearing but has low concentrations of Co, Ni and As. Sphalerite from Tsumeb is richer in Ga and Cd than sphalerite from Khusib. Three types of sphalerite occur at Khusib, discriminated by their Mn/Fe ratios, Cd, Cu and Ag concentrations (MELCHER et al., 2003). Variable Fe concentrations reported in the literature (EMSLIE & BEUKES, 1981) suggest that more than one sphalerite generation is developed at Tsumeb as well. X-ray fluorescence analyses of sphalerites separated from various prospects and mines in the OML gave the following ranges for trace elements: 8–427 ppm Ge, 6–310 ppm Ga, 1440–3896 ppm Cd, 87–219 ppm Ag, 175–1000 ppm Mn (EMSLIE & BEUKES, 1981). Thus, sphalerite is not a major carrier of Ge in the OML, despite significant Ge concentrations in sphalerites from many MVT deposits.

Oxidized ore

The presence of three oxidation zones in the sulfide-bearing pipe structure made Tsumeb unique, and is responsible for a large number of secondary minerals. Eight rare, secondary Ge-rich minerals are reported from the oxidation zones of Ge-rich sulfide ore (Table 3). The Fe-Ge hydroxide stottite was the first secondary Ge phase to be described, occurring in the second oxidation zone on level 30 with tennantite, leiteite and schneiderhöhnite (STRUNZ et al., 1958; KELLER, 1984); Mn- and Zn-rich stottite varieties are known (GEIER & OTTEMANN, 1970a). The Ge-ferrite-spinel brunogeierite was characterized in samples containing galena, tennantite with small reniérite blebs, stottite, smithsonite and cerussite on level 29. Bartelkeite and otjissimeite are further Ge-rich oxides first described from Tsumeb. The Ge sulfates fleischerite and itoite are associated with mimetite, kegelite, cerussite and plumbojarosite in the upper oxidation zone (levels 6 to 8), while schaurteite was found in the second oxidation zone associated with carbonates. The Pb silicate mathewrogersite occurs in paragenesis with other Pb silicates, willemite and mimetite in altered Pb-Zn ore on level 31. Recently, a Ge-rich beudantite variety ($\text{H}_2\text{PbFe}_2[(\text{OH})_6/(\text{SO}_4)_{0.2}/(\text{GeO}_4)_{0.4}/(\text{AsO}_4)_{1.4}]$, with 5.2 wt.% GeO_2) has been described in a sample with quartz and wulfenite (GUTZMER & CAIRNCROSS, 2001).

FRONDEL & ITO (1957) showed that, apart from minor Ge^{2+} substituting for Pb in anglesite and cerussite (50–500 ppm Ge), the bulk of the Ge in secondary minerals is quadrivalent. It preferentially enters early formed Cu- and Pb-arsenates such as mimetite, olivenite and bayldonite (500–5000 ppm Ge). LOMBAARD et al. (1986) listed Ge concentrations for the following secondary minerals: up to 0.11 % in duftite-bayldonite, up to 500 ppm in mimetite, up to 0.28 % in olivenite-adamite, and 0.05–0.128 % in willemite.

Oxidized ore from level 30 (DH2946, 251 ft.; with cuprite, tenorite, malachite, Fe-hydroxide, konichalcite and rare mottramite) was investigated to characterize the mineralogical siting of Ge at some distance from primary sulfide ore; the sample contains 128 ppm Ge and concentrations of Co, Ni, V and W higher than in sulfide ore (Table 2). The Fe-hydroxides are in general rich in Cu, Zn and As (in the 1 to 3 wt.% range). Two textural types are distinguished (Fig. 8 D), (1) high-reflectance, euhedral to subhedral pseudomorphs (after pyrite?) have V, W, Mo, Sb and Pb concentrations below 0.5 wt.%; (2) low-reflectance hydroxides in the matrix form complex veins that are enriched in trace elements (up to 2.5 wt.% Ge and W, up to 0.8 wt.% Ga). In a further sample (8.4 ppm Ge) from the same drill core (DH2946, 216 ft.), having preserved islands of bornite with small inclusions of (V-bearing) germanite and reniérite, up to 0.2 wt.% Ge, 0.8–1 % Cu, 0.7–0.8 % Pb and 0.5 % Si have been detected in Fe hydroxide veinlets cutting into secondary chalcocite which replaces the bornite. In addition the sample carries wulfenite, Pb arsenate, Pb-Cu arsenate, cerussite, complexly zoned Pb dolomite and Ag-Hg alloy.

Detailed investigations as to the siting of Ge in oxidized portions of other deposits in the OML have yet to be carried out. From Khusib Springs, native silver and native copper have been determined during the ongoing study; a number of Cu arsenates and Cu carbonates are also present. Spectacular crystals of wulfenite have been found in the past (CAIRNCROSS, 1997; JAHN & NÄGELE, 2001).

In the Apex mine, Utah, 200 to 5300 ppm Ge are contained in goethite, and 1100 to 3500 ppm Ga are present in jarosite (BERNSTEIN, 1986; DUTRIZAC et al., 1986), representing the most important economic minerals in this unique Ga-Ge deposit (316,000 t of ore @ 0.04 % Ga, 0.09 % Ge, 1.65 % Cu, 1.47 % Zn; TAYLOR & QUINN, 1987). Apex is hosted by a solution collapse breccia and is considered an equivalent of a fairly oxidized "Tsumeb-type" deposit.

In combination with the data presented from the Tsumeb mine it is concluded that under favorable circumstances, mineable supergene Ge ores may form from Ge-rich sulfide ore.

Discussion

Tsumeb and Khusib Springs: the same mineralization type?

The mineralization at Khusib Springs shares many features with the Tsumeb deposit. Accordingly, CHETTY & FRIMMEL (2000) classify the deposit as a Tsumeb-type deposit, possibly representing the root zone of a much larger deposit higher up in the stratigraphic sequence and now eroded. Features similar between Tsumeb and Khusib Springs are (Table 1): (1) the relation to syn-D₂ structures, i.e. folding; (2) the general chemistry of the ores, which are dominated by Cu, with variable Pb, Zn, and have elevated concentrations of trace metals such as Ag, Ge, V, Sn, Mo, W; (3) the heavy sulfur isotope compositions (Fig. 5); (4) the major hypogene mineral assemblage consisting of tennantite, galena, sphalerite, pyrite, with low contents of chalcopyrite, (5) the presence, in trace amounts, of minerals typical of the primary and secondary Tsumeb assemblage. Major differences between Khusib Springs and Tsumeb are: (1) the lack, at Khusib, of a karst pipe structure with sandstone filling; (2) generally higher concentrations of Sb and Ag in fahlore and bulk ore at Khusib; (3) the presence of large amounts of enargite, being the second most abundant Cu mineral in the deposit – at Tsumeb enargite was present only in the upper part of the mine (LOMBAARD et al. 1986); (4) the virtual absence of bornite at Khusib; (5) the presence of Ag-sulfosalts unknown from Tsumeb; (6) the presence of Ge-bearing colusite as the major carrier of Ge instead of germanite and reniérite at Tsumeb; (7) the lack of pervasive oxidation below the surface at Khusib; (8) hydrothermal dolomite prevails at Khusib, whereas calcite and quartz are the dominant alteration minerals, syngenetic with sulfides, at Tsumeb.

Base metal mineralization in the OML: conditions and timing of ore formation

The conditions under which base metal deposits in the OML formed are a matter of considerable debate. Berg Aukas-type Zn-Pb deposits formed from basinal brines (~23 wt.% NaCl equivalent, < 240°C, $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}} +13 \text{‰}$) moving along aquifers in the basal Damara Supergroup during an extensional period, probably during diagenesis (PIRAJNO & JOUBERT, 1993; FRIMMEL et al., 1996) (Table 1). Berg Aukas-type deposits thus resemble MVT deposits. In contrast, timing of ore deposition, fluid temperature and salinity data are controversially discussed for Tsumeb-type deposits. While HUGHES (1987) discusses a pre-D₂ mineralising event for Tsumeb, most authors agree that Tsumeb-type deposits formed during metamorphism and regional D₂ deformation (LOMBAARD et al., 1986) from hot fluids (350–450°C, $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}} +18 \text{‰}$; FRIMMEL et al., 1996) that moved along regional structures and precipitated ores in traps such as karst structures. However, pre-D₂ ores have been found locally (e.g. Fe-Mn ores and stratiform Cu ores at Kombat; FRIMMEL et al., 1996). HAYNES (1984) interpreted the hypogene ore at Tsumeb to have resulted from interaction of Cu-As-rich, warm (210–280°C), moderately saline (6–12 wt.% NaCl equ.) circulating fluids with host dolomites. A confining pressure of 500–700 bars was estimated, and the age of the mineralization was thought to be 580–530 Ma (syn-D₂) based on Pb-Pb isotope compositions of galena (LOMBAARD et al., 1986; KAMONA et al., 1999). In contrast, CHETTY & FRIMMEL (2000) measured considerably higher salinities in fluid inclusions, i.e. $22 \pm 3 \text{ wt.}\% \text{ NaCl equ.}$ for Tsumeb and $20 \pm 4 \text{ wt.}\% \text{ NaCl equ.}$ for Khusib Springs.

A lithostatic pressure of 2.5 kbar and temperatures in excess of 300°C are reasonable estimates for the time of mineralization (FRIMMEL et al., 1996). Pressure corrections to the fluid inclusion data yield formation temperatures of 275°C for dolomite III at Tsumeb, and 370°C for dolomite II at Khusib Springs (CHETTY & FRIMMEL, 2000).

Stable isotope data ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) of ore-bearing dolomite II at Khusib Springs point to a metamorphic origin of the mineralising fluids (CHETTY & FRIMMEL, 2000). High concentrations of REE in carbonates suggest mineralising fluids having interacted extensively with rocks underlying the Otavi Group. The highly saline fluids are dominated by Ca- and Mg-chloride with subordinate NaCl, indicative of a large component of evaporitic residual brines (CHETTY & FRIMMEL, 2000). The heavy sulfur isotopes of the Khusib Springs, Tsumeb and Berg Aukas sulfides are unique among sediment-hosted base metal sulfide deposits, and most probably indicate derivation from sedimentary sulfate minerals, which precipitated from contemporaneous seawater. Evaporite horizons in the upper Nosib Group may be possible sources of the saline sulfate component. Based mainly on Pb isotope work, HUGHES (1987) favoured pelitic rocks of the Kombat Formation, metal-rich dolostone of the T8 zone and phosphoritic dolostone of the Hüttenberg Formation as sources of base metals and many other elements. Volcanic rocks and impure sandstones of the Nosib Group may also have contributed base metals to through-flowing brines, which moved along different aquifer systems to deposit the metals. CHETTY & FRIMMEL (2000) argue that the Grootfontein ultramafic-mafic body in the basement of the Otavi Mountain Land may have served as a source of base metals.

Genetic model for the Khusib Springs deposit

The lens-shaped orebody of Khusib Springs is developed along a breccia horizon attributed to hydrothermally induced solution-collapse preceding, or during regional D_2 deformation. The foot-wall mineralization with Fe-bearing sphalerite, chalcopyrite, pyrite and minor Fe-rich tennantite represents the earliest mineralization phase. The early-stage mineralization was replaced by main-stage enargite and tennantite, with Ge-bearing colusite, pearceite-polybasite, galena and some pyrite. Enargite and tennantite are replaced by chalcocite-group minerals (digenite), constituting the main minerals of the late stage and finally, by covellite. Digenite is associated with late-stage sphalerite (Cu, Ag-rich), tetrahedrite and pearceite-polybasite, which are associated with development of a considerable secondary porosity. The conditions of formation of the Khusib Springs orebody are governed by sulfide, silicate and carbonate equilibria (MELCHER et al., 2003). MÖLLER (1985) proposed the use of Ga/Ge ratios in sphalerite to estimate the conditions of sphalerite deposition under the assumption that Ga/Ge ratios in the fluid equal those in sphalerite. Sphalerite from the upper zone of the Khusib orebody (800 ppm Ga, < 30 ppm Ge) has $\log(\text{Ga/Ge}) > 1.4$ corresponding to $T > 260 \pm 10^\circ\text{C}$. Temperature and sulfur fugacity are also constrained by the occasional presence of stannoidite in the presence of Fe-poor sphalerite and tennantite, which are stable at 200–300°C and $\log f_{\text{S}_2} -15$ to -7 atm (SHIMIZU & SHIKAZONO, 1987). High temperatures and sulfur fugacities are also in accordance with the presence of Ge-bearing colusite. Furthermore, the pentavalent state of As and the tetravalent state of Ge in the colusite structure indicate that colusite forms under relatively high f_{O_2} conditions, similar to Ge-bearing colusite associated with pyrite, chalcopyrite and bornite in volcanogenic sphalerite-barite ores at the Yanahara mine, Japan (KASE et al., 1994). The physico-chemical conditions of sulfide precipitation in the Tsumeb deposit were estimated to $10^{-39} < \log f_{\text{O}_2} < 10^{-33}$ atm, $\log f_{\text{S}_2} > 10^{-8.5}$, fluid pH = 3–6 and a minimum sulfur concentration of 10^{-1} m (HUGHES, 1987).

Main-stage sulfides are intergrown with iron-free, phengitic F-rich white mica and dravitic tourmaline, which differ chemically from sericitic mica and tourmaline in the dolomite host rock. It is thus assumed that an Mg-F-rich hydrothermal fluid replaced detrital or diagenetic silicates, and precipitated hydrothermal silicates. The fluid pH is fixed to values between 3 and 5 by the stability of muscovite, but may have changed to lower values due to the occasional presence of kaolinite. The zonation with tennantite + enargite in the central, and tennantite + sphalerite in the marginal parts of the Khusib Springs orebody would be best explained by pH increase due to interaction of an acid, hot, saline hydrothermal fluid with host carbonates.

Enrichment of germanium in Tsumeb-type deposits

Germanium and silicon are geochemically closely related and thus, Ge/Si ratios are fairly similar (10^{-6}) in the crust and in rivers, unless there is organic matter involved. However, significant fractionation may occur in hydrothermal fluids (Ge/Si = 10^{-5} to 10^{-3} ; POKROVSKI & SCHOTT, 1998). Germanium is transported in dilute aqueous hydrothermal fluids as neutral hydroxide species $[\text{Ge}^{4+}(\text{OH})_4^0(\text{aq})]$ at pH values < 8 over a wide range of temperatures (20–350°C). The solubility of Ge and Ge/Si ratios in thermal waters increase with temperature and salinity. Ge is also enriched in high-temperature hydrothermal systems associated with granitoids, e.g. in topaz, fluorite, and white mica (BERNSTEIN, 1985), suggesting Ge-transport as H_2GeF_6 complexes. However, experimental data show that significant formation of Ge-fluoride complexes may occur only in very acid (pH < 3) F-rich solutions. S-bearing Ge species possibly also form in S-rich hydrothermal fluids (BERNSTEIN, 1985).

Concentration through magmatic fractional crystallisation, or uptake from country rocks by fluids may be considered viable sources of Ge in a deposit. The latter is favoured for Khusib Springs and Tsumeb, because there are no time-equivalent magmatic rocks in the OML. Favourable country rocks from which Ge may be mobilised are sediments containing organic material, such as the Maieberg limestones and dolomites (T2-T3 zones) in the lower Tsumeb Subgroup. Organic matter of unknown origin has accumulated along stylolites, and is present in disseminated form throughout the succession. Lignin-derivative organic compounds as found in peat and lignite account for the concentration of Ge in coals and related organic material (BERNSTEIN, 1985). The strong biophile affinity of Ge makes some large coal deposits potential targets for future Ge production.

At Khusib Springs, textural and geochemical evidence indicates a close link between Cu-sulfosalts (enargite, tennantite) and Cu-thiogermanate minerals (Ge-bearing colusite) with F-rich phengitic mica, F-rich dravitic tourmaline, kaolinite, rutile and (semi)graphite; quartz is notably lacking. The element association of Ge with V, Sn, Mo and W probably points to the involvement of an organic compound. The sulfide ores precipitated at elevated oxygen fugacities from hot (> 300°C), saline, metal-rich fluids. Fluid inclusion data, analyses of fluid inclusion leachates, and sulfur isotope compositions indicate an evaporitic component to the fluids. This would also explain the concentration of fluorine in hydrothermally formed mica and tourmaline. The close association of F-rich silicates with Ge-bearing sulfides may point to the presence of Ge-fluoride complexes in the fluid; the necessary low pH values are corroborated by the presence of kaolinite. Destabilisation of Ge complexes in the fluid may be caused by a drastic pH increase along sulfide-dolomite contacts, where most of the Ge-bearing colusite is located.

The polyphase mineral assemblage and geochemical zoning of the Tsumeb, Khusib Springs and Kombat orebodies implies a complex model of ore formation. The early stage-mineralization of sphalerite, pyrite and minor galena and Fe-rich tennantite found at Khusib Springs formed from a hot, saline hydrothermal fluid at relatively lower fS_2 and fO_2 than the main stage Ge-rich mineralization dominated by tennantite and enargite. Early stage mineralization shares some aspects of mineralization commonly referred to as Berg Aukas-type in the OML, and with MVT deposits. Ample textural evidence of replacement of early stage ore by main stage ore indicates that an upgrading or enrichment process took place. The late stage mineralization with Ag- and Cu-rich Zn sulfide, digenite, pearceite-polybasite and tetrahedrite clearly postdates this replacement process, and must be attributed to fluid-induced remobilisation of parts of the orebody at lower temperatures. Future work will concentrate on a regional correlation of different mineralization events in the OML, and on mineralogical and geochemical proximity indicators to Ge-rich mineralization.

Mineralization and "Snowball Earth": a possible link?

There are only few radiometric data on the timing of sulfide mineralization in the OML. Pb model ages on galena (ALLSOPP et al., 1981; HUGHES, 1987; KAMONA et al., 1999) and a preliminary Re-Os isochron (HAACK et al., 2003) support a syn-orogenic age of sulfide mineralization at Tsumeb, in accordance with structural and petrological constraints (e.g., temperature-composition data of fluid inclusions). Pb-Zn mineralization of the Berg-Aukas type in the Abenab Subgroup formed from basinal brines and thus may predate Tsumeb-type mineralization (FRIMMEL et al., 1996); the host rocks were deposited between two global glaciations, the Sturtian (760–700 Ma) and Marinoan/Varangian glaciations (580 Ma). Metamorphism in this part of the Damara Orogen took place about 545 Ma ago, postdating the second glaciation (Ghaub Formation) by about 35 Ma. No direct connection has ever been made between "Snowball Earth" and base metal mineralization in sediments postdating global glaciations. However, such mineralization is globally distributed (see IGCP 450: Proterozoic sediment-hosted base metal deposits of Western Gondwana: Intra and intercontinental correlation of geological, geochemical and isotopic characteristics). During and after glaciation, active hydrothermal systems along mid-ocean ridges contributed large amounts of metals into ocean water, which was saline, reduced and relatively stagnant (BÜHN & STANISTREET, 1997) and thus capable of carrying metals in solution in reduced form (e.g., Fe^{2+} , Mn^{2+}). Some of the metals precipitated as sedimentary Fe- and/or Mn-rich sediments (e.g., the Otjosundu Mn ores, BÜHN et al., 1992; the Rapitan iron formation, KLEIN & BEUKES, 1993) during the Sturtian deglaciation, when surface waters became oxidizing. Synsedimentary, hydrothermal ores also formed after the climate had changed to conditions more fertile for life, such as the Fe-Mn(-Ba) ores in the upper Hüttenberg Formation at Kombat. In other parts of the Damara Orogen, sediment-hosted massive sulfides formed during synsedimentary faulting along basin margins (e.g., Zn-Pb(-Cu-Ag) ores at Rosh Pinah around 741 Ma; BORG, 2000; FRIMMEL, 2002) and as volcanogenic massive sulfides in the Khomas Ocean (e.g. pyritic Cu ores in the Matchless amphibolite belt). Their position is primarily determined by the basin-geometry during continental break-up. Future studies have to be devoted to a possible link between the "Snowball Earth" scenario and base metal mineralization in active and passive continental margin settings following deglaciation.

Acknowledgements

The support by Ongopolo Mining Ltd., especially by its manager, A. Neethling, and by geologists A. Günzel and A. Lombaard, is much appreciated. I gratefully acknowledge assistance by Dr. G. Schneider and V. Petzel from the Geological Survey of Namibia. Sincere thanks go to the members of the project team at BGR, T. Oberthür, U. Vetter, J. Lodziak and D. Rammlmair. C. Gross, A. Vollbrecht (University of Göttingen), M. Brauns and U. Haack (University of Giessen) contributed valuable data through cooperation projects. I would also like to thank the ÖMG, especially F. Koller and R. Brandstätter, and the responsible scientists from the Universities of Vienna, Graz, Leoben and Innsbruck for supporting the lecture tour and making this a memorable trip. It was good to be back!

References

- ALLSOPP, H. L., WELKE, H. J. & HUGHES, M. J. (1981): Shortening the odds in exploration. - *Nuclear Active*, 24, 8-12.
- BARTELKE, W. (1976): Die Erzlagerstätte Tsumeb/Südwestafrika und ihre Mineralien. - *Der Aufschluß*, 27, 393-439.
- BERNSTEIN, L. R. (1985): Germanium geochemistry and mineralogy. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2409-2422.
- BERNSTEIN, L. R. (1986): Renierite, $\text{Cu}_{10}\text{ZnGe}_2\text{Fe}_4\text{S}_{16}$ - $\text{Cu}_{11}\text{GeAsFe}_4\text{S}_{16}$: a coupled solid solution series. *American Mineralogist*, 71, 210-221.
- BERNSTEIN, L. R. (1986): Geology and mineralogy of the Apex germanium-gallium mine, Washington County, Utah. - *U.S. Geological Survey Bulletin*, 1577, 1-9.
- BORG, G. (2000): Regional controls on sediment-hosted Pb-Zn (Ba-Cu) occurrences within the Pan-African orogenic belts of Namibia. - *Communs geol. Surv. Namibia*, 12, 211-220.
- BROWN, R. D. (2000): Germanium. - *USGS, Minerals Yearbook*, 33.1-33.3.
- BÜHN, B. & STANISTREET, I. G. (1997): Insight into the enigma of Neoproterozoic manganese and iron formations from the perspective of supercontinental break-up and glaciation. In: *Manganese mineralization: Geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits*. NICHOLSON, K., HEIN, J. R., BÜHN, B. & DASGUPTA, S. (eds.), *Geological Society Special Publications*, 119, 81-90.
- BÜHN, B., STANISTREET, I. G. & OKRUSCH, M. (1992): Late Proterozoic outer shelf manganese and iron deposits at Otjosondu (Namibia) related to the Damaran oceanic opening. - *Economic Geology*, 87, 1393, 1411.
- CAIRNCROSS, B., (1997): The Otavi Mountain Land Cu-Pb-Zn-V deposits, Namibia. - *Mineralogical Record*, 28, 109-157.
- CHETTY, D. & FRIMMEL, H. E. (2000): The role of evaporites in the genesis of base metal sulfide mineralization in the Northern Platform of the Pan-African Damara Belt, Namibia: geochemical and fluid inclusion evidence from carbonate wall rock alteration. - *Mineralium Deposita*, 35, 364-376.
- COAKLEY, G. J. (1997): The mineral industry of Namibia. - *USGS Minerals Yearbook*, Vol. III, Area reports, International, DD1-7.
- COAKLEY, G. J. (2000): The mineral industry of Namibia. - *USGS Minerals Yearbook*, Vol. III, Area reports, International, 23.1-23.6.
- DUTRIZAC, J. E., JAMBOR, J. L. & CHEN, T. T. (1986) : Host minerals for the gallium-germanium ores of the Apex mine, Utah. - *Economic Geology*, 81, 946-950.

- EMSLIE, D. P. & BEUKES, G. J. (1981): Minor- and trace-element distribution in sphalerite and galena from the Otavi Mountainland, South West Africa. - *Ann. Geological Survey of South Africa*, 15/2, 11-28.
- FÖLLING, P. G. & FRIMMEL, H. E. (2002): Chemostratigraphic correlation of carbonate successions in the Gariep and Saldania Belts, Namibia and South Africa. - *Basin Research*, 14, 69-102.
- FRIMMEL, H. E. (2002): Sediment-hosted base metal sulphide deposits in Neoproterozoic strata of Namibia. - *SGA News*, 14, 1-11.
- FRIMMEL, H. E. & FRANK, W. (1998): Neoproterozoic tectono-thermal evolution of the Gariep belt and its basement, Namibia/South Africa. - *Precambrian Research*, 90, 1-28.
- FRIMMEL, H. E., DEANE, J. G. & CHADWICK, P. J. (1996): Pan-African tectonism and the genesis of base metal sulfide deposits in the northern foreland of the Damara orogen, Namibia. - *Society of Economic Geologists, Special Publication*, 4, 204-217.
- FRONDEL, C. & ITO, J. (1957): Geochemistry of germanium in the oxidized zone of the Tsumeb mine, south-west Africa. - *American Mineralogist*, 42, 743-753.
- FRONDEL, C. & STRUNZ, H. (1960): Fleischerit und Itoit, zwei neue Germanium-Mineralien von Tsumeb. - *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 1960, 132-142.
- GEBHARD, G. (1991): Tsumeb. - *Verlag Christel Gebhard-Giessen*, 239 pp.
- GEIER, B. H. & OTTEMANN, J. (1970a): New secondary tin-germanium and primary tungsten-(molybdenum-vanadium) germanium minerals from the Tsumeb ore deposit. - *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 114, 89-107.
- GEIER, B. H. & OTTEMANN, J. (1970b): New primary vanadium-, germanium-, gallium-, and tin-minerals from the Pb-Zn-Cu deposit Tsumeb, South West Africa. - *Mineralium Deposita*, 5, 29-40.
- GEIER, B. H., OTTEMANN, J. (1972): Briartit, das dritte Germaniumsulfid-Mineral aus der Erzlagerstätte Tsumeb. - *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 118, 97-109.
- GUTZMER, J. & CAIRCROSS, B. (2001): Germanium-rich beudantite from Tsumeb, Namibia. - *Mineralogical Record*, 32, 305-307.
- HAACK, U., BRAUNS, M. & SCHNEIDER, J. (2003): Entwicklung einer Methode zur Altersbestimmung von Sulfidzerzen mittels Re/Os-Isotopdatierung und deren Anwendung auf Sulfidzerze des Otavi-Berglandes, Namibia. - *Statusseminar "BGR-Hochschulvergabeprojekte zur Lagerstätten- und Rohstoffforschung"*, Abstracts.
- HAYNES, F. M. (1984): A geochemical model for sulfide paragenesis and zoning in Cu-Fe-As-S systems (Tsumeb, South West Africa/Namibia). - *Chemical Geology*, 47, 183-190.
- HOFFMAN, P. F. (1999): The break-up of Rodinia, birth of Gondwana, true polar wander and the snowball Earth. - *Journal of African Earth Sciences*, 28, 17-33.
- HOFFMAN, P. F., KAUFMAN, A. J., HALVERSON, G. P. & SCHRAG, D. P. (1998): A Neoproterozoic snowball Earth. - *Science*, 28, 1342-1346.
- HUGHES, M. J. (1987): The Tsumeb orebody, Namibia, and related dolostone-hosted base metal deposits of Central Africa. - *PhD thesis, Univ. Witwatersrand, Johannesburg: University Microfilms International, Ann Arbor, Michigan*.
- INNES, J. & CHAPLIN, R. C. (1986) : Orebodies of the Kombat mine, south west Africa/Namibia. - In: *Mineral Deposits of Southern Africa*. ANHAEUSSER, C. R. & MASKE, S. (eds.), Geological Society of South Africa, Johannesburg, Vol. II, 1789-1805.
- JAHN, S. (2001): Ein Name geht um die Welt: Tsumeb. - In: *Namibia: Zauberkwelt edler Steine und Kristalle*. JAHN, S., MEDENBACH, O., NIEDERMAYR, G. & SCHNEIDER, G. (eds.), Bode-Verlag, 143-157.
- JAHN, S. & NÄGELE, H. (2001): Khusib Springs – von schönen Wulfeniten und mehr. - In: *Namibia: Zauberkwelt edler Steine und Kristalle*. JAHN, S., MEDENBACH, O., NIEDERMAYR, G. & SCHNEIDER, G. (eds.), Bode-Verlag, 163-165.

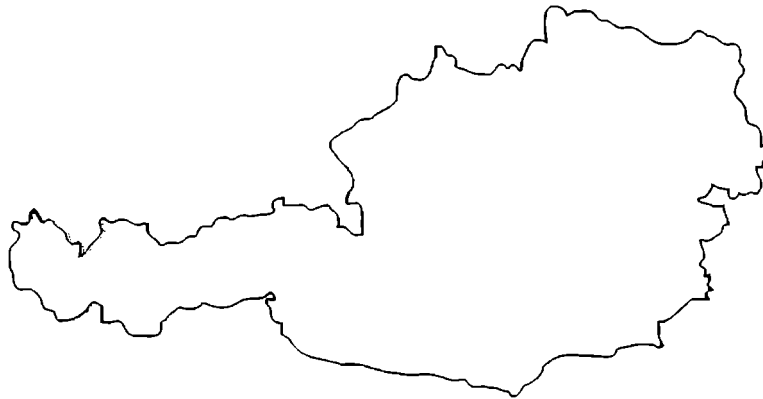
- KAMONA, A. F., LÉVEQUE, J., FRIEDRICH, G. & HAACK, U. (1999): Lead isotopes of the carbonate-hosted Kabwe, Tsumeb, and Kipushi Pb-Zn-Cu sulfide deposits in relation to Pan African orogenesis in the Damaran-Lufilian fold belt of Central Africa. - *Mineralium Deposita*, 34, 273-283.
- KASE, K., YAMAMOTO, M. & MITSUNO, C. (1994): Germanium-bearing colusite from the Yanahara mine, Japan, and its significance to ore genesis. - *Resource Geology*, 44, 33-38.
- KAUFMAN, A. J., HAYES, J. M., KNOLL, A. H. & GERM, G. J. B. (1991): Isotopic composition of carbonates and organic carbon from upper Proterozoic successions in Namibia: stratigraphic variation and the effects of diagenesis and metamorphism. - *Precambrian Research*, 49, 301-327.
- KELLER, P. (1984): Tsumeb. - *Lapis*, 9, 13-63.
- KELLER, P. & DUNN, P. J. (1986): Mathewrogersit, ein neues Bleisilikatmineral von Tsumeb, Namibia. - *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 203-208.
- KELLER, P., HESS, H. & DUNN, P. J. (1981a): Bartelkeit, $PbFe^{3+}Ge_3O_8$, ein neues Germanium-Mineral aus Tsumeb, Namibia. - *Chemie der Erde*, 40, 201-206.
- KELLER, P., HESS, H. & DUNN, P. J. (1981b): Otjissimeit, $PbGe_4O_9$, ein neues Mineral aus Tsumeb, Namibia. - *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 49-55.
- KENNEDY, M. J., RUNNEGAR, B., PRAVE, A. R., HOFFMANN, K.-H. & ARTHUR, M. A. (1998): Two or four Neoproterozoic glaciations? - *Geology*, 26, 1059-1063.
- KIRSCHVINK, J. L. (1992): Late Proterozoic low-latitude global glaciation: the Snowball Earth. - In: *The Proterozoic biosphere: A multidisciplinary study*. SCHOPF, J. W. & KLEIN, C. (eds.), Cambridge University Press, Cambridge, 51-53.
- KLEIN, C. & BEUKES, N. J. (1993): Sedimentology and geochemistry of the glaciogenic Late Proterozoic Rapitan Iron-Formation in Canada. - *Economic Geology*, 88, 542-565.
- LOMBAARD, A. F., GÜNZEL, A., INNES, J. & KRÜGER, T. L. (1986): The Tsumeb lead-copper-zinc-silver deposit, south west Africa/Namibia. - In: *Mineral Deposits of Southern Africa*. ANHAEUSSER, C. R. & MASKE, S. (eds.), Geological Society of South Africa, Johannesburg, Vol. II, 1761-1787.
- MELCHER, F., OBERTHÜR, T. & RAMMLMAIR, D. (2003): Geochemical and mineralogical distribution of germanium in the Khusib Springs Cu-Zn-Pb-Ag sulfide deposit, Otavi Mountain Land, Namibia.- *Ore Geology Reviews* (in print).
- MISIEWICZ, J. E. (1988): The geology and metallogeny of the Otavi Mountain Land, Damara Orogen, SWA/Namibia, with particular reference to the Berg Aukas Zn-Pb-V deposit - a model of ore genesis. - M.Sc. thesis, Rhodes University, Grahamstown, ZA, 143 pp.
- MÖLLER, P. (1985): Development and application of the Ga/Ge-geothermometer for sphalerite from sediment-hosted deposits. - *Monograph Series on Mineral Deposits*, 25, 15-30.
- OTTEMANN, J. & NUBER, B. (1972): Brunogeierit, ein Germanium-Ferritspinell von Tsumeb. - *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 1972, 263-267.
- PIRAJNO, F. & JOUBERT, B. D. (1993): An overview of carbonate-hosted mineral deposits in the Otavi Mountain Land, Namibia: implications for ore genesis. - *Journal of African Earth Sciences*, 16, 265-272.
- POKROVSKI, G. S. & SCHOTT, J. (1998): Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C; implications for the behaviour of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1631-1642.
- PUFAHL, O. (1922): "Germanit", ein Germanium-Mineral und -Erz von Tsumeb, Südwest-Afrika. - *Metall und Erz*, 19 (N.F. 10), 324-325.
- SCHNEIDER, G. I. C. & SEEGER, K. G. (1992): Copper. - In: *The Mineral Resources of Namibia*. HOAL, B. G. (ed.), Geological Survey of Namibia, Windhoek, 2.3-52-2.3-69.

- SCHNEIDERHÖHN, H. (1929): Das Otavi-Bergland und seine Erzlagerstätten. – Zeitschrift für praktische Geologie, 37, 85-116.
- SCLAR, C. B. & GEIER, B. H. (1957): The paragenetic relationships of germanite and reniérite from Tsumeb, South West Africa. - Economic Geology, 52, 612-631.
- SHIMIZU, M. & SHIKAZONO, N. (1987): Stannoidite-bearing tin ore: mineralogy, texture and physicochemical environment of formation. - Canadian Mineralogist, 25, 229-236.
- SPIRIDONOV, E. M. (1994): New germanium-molybdenum-tungsten sulfide mineral phases from the massive sulfide-polymetallic Tsumeb deposit (Namibia). - Geology of Ore Deposits, 36, 335-341.
- SPIRIDONOV, E. M., KACHALOVSKAYA, V. M., KOVACHEV, V. V. & KRAPIVA, L. Ya. (1992): Germanocolusite $Cu_{26}V_2(Ge,As)_6S_{32}$: A new mineral. - Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 4, Geologiya, 1992(6), 50-54 (in Russian).
- SPRY, P. G., MERLINO, S., WANG, S., ZHANG, X. & BUSECK, P. R. (1994): New occurrences and refined crystal chemistry of colusite, with comparison to arsenosulvanite. - American Mineralogist, 79, 750-762.
- STRUNZ, H., SÖHNGE, G. & GEIER, B. H. (1958): Stottit, ein neues Germanium-Mineral, und seine Paragenese in Tsumeb. - Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 1958, 85-96.
- STRUNZ, H. & TENNYSON, C. (1967): Schaurteit, ein neues Germanium-Mineral von Tsumeb/SW-Afrika und seine Paragenese. - Festschrift Dr. Werner T. SCHAURTE, 33-47, Neuss/Rein.
- TAYLOR, A. & QUINN, A. J. (1987): Musto Explorations - case study of financing of a small, high-technology mine. - Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section A: Mining Industry, 96, A1-40.
- THERON, S. J. (1994): The North Break Zone of the Late Precambrian Otavi carbonate platformsequence in Namibia: stratigraphic setting, petrography and relationship with Tsumeb Cu-Pb-Zn deposit. - M.Sc. thesis, Rand Afrikaans University, ZA, 165 pp.
- VERRAN, D. (1996): Genesis of the Khusib Springs Cu-Pb-Zn-(Ag) deposit, Otavi Mountain Land, Namibia. - Honours Thesis, Department of Geological Sciences, University of Cape Town, Cape Town, South Africa.

bei der Redaktion eingegangen: 15. Mai 2003

Manuskript angenommen: 18. Mai 2003

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



**HYDROGEOLOGISCHE, SEDIMENTPETROGRAPHISCHE UND HYDROGEOCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN IM RAUM STERZING - ITALIEN**

von

Achim Constantin

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der
Fakultät für Naturwissenschaften und Mathematik der Universität Wien

Institut für Petrologie
Wien, Juni 2003

Ziel der Diplomarbeit war eine umfassende hydrogeologische Erfassung des Sterzinger Beckens und des unteren Ridnaunales in Südtirol. Die gewonnenen Daten sollen den Südtiroler Behörden als Basis für eventuelle neue Grundwassernutzungen dienen und bei anderen umweltrelevanten Fragestellungen herangezogen werden können.

Im Projektgebiet wurden in zwei Beprobungsreihen hydrogeochemische Untersuchungen an Quell-, Fließ- und Grundwässern durchgeführt. Aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Wässer konnten so Aussagen über die geologischen Einzugsgebiete der Quellen und Bäche getroffen werden. Oberflächennahe Hangwasserquellen konnten dadurch in der Regel von Grundwasseraustritten mit größeren bzw. tieferen Einzugsgebieten getrennt werden. Daran angeschlossene isotopengeochemische Untersuchungen an Quellwässern mit auffällig hoher Mineralisation ließen eine Abschätzung der Verweilzeiten zu, die sich aber nur zwischen wenigen Monaten und mehreren Jahren bewegten.

Im Bereich landwirtschaftlich genutzter Flächen konnten erhöhte Kaliumgehalte aus dem Düngemittleinsatz in Quell- und Bachwässern nachgewiesen werden. Analysen auf Nitrat und Nitrit ergaben vereinzelt Überschreitungen der Grenzwerte - im allgemeinen zeichnete sich aber keine größere Kontaminationsproblematik durch Stickstoffverbindungen ab.

An ausgewählten Quell- und Grundwasserproben wurden des weiteren Analysen auf Schwermetalle und insbesondere Arsen durchgeführt. Trotz möglicher geogener und anthropogener Kontaminationsquellen, wie Erzvorkommen im Einzugsgebiet und die industrielle Landnutzung im Ridnaunatal, konnten an diesen Proben keine erhöhten Konzentrationen festgestellt werden. Die hydrologischen Rahmenbedingungen, mit hohen Niederschlägen und geringer Verdunstungsrate in diesem Gebiet, dürften dabei zum raschen Abtransport bzw. zur Verdünnung von Kontaminationen beigetragen haben.

Neben der Auswertung von bestehenden Bohrprofilen wurden geoelektrische Bodensondierungen im Projektgebiet durchgeführt, um Informationen über die Sedimentausbildung der Talfüllungen zu erhalten. Auf dieser Basis wurde ein hydrogeologisches Modell entwickelt, aus dem die Lage von potentiellen Trinkwasserspeichern, aber auch die Mächtigkeit von Abdeckhorizonten hervorgeht. Die gewonnenen Erkenntnisse zur hydrostratigraphischen Gliederung des Taluntergrundes konnten auch das Auftreten von artesisch gespannten Grundwässern in diesem Bereich erklären.

Erkundungen zu Altlasten bzw. Verdachtsflächen, sowie potentiellen Gefahrenquellen für das Grundwasser durch den ehemaligen Bergbau am Schneeberg, die landwirtschaftliche Nutzung oder die industrielle Erschließung des Gebietes, lieferten darüber hinaus einen weiteren Beitrag zum Gewässerschutz.

Thematisch paßte die Arbeit dabei gut in das von den Vereinten Nationen ausgerufene "International Year of Mountains 2002", indem es eine Grundlage für den nachhaltigen Umgang mit der Ressource Wasser in einer gebirgigen Region schaffte.

**PETROLOGY OF SPINEL-BEARING MIGMATITES FROM THE SAUWALD,
SOUTHERN BOHEMIAN MASSIF**

by

Irene Deibl

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

Institut für Mineralogie und Petrographie
Innsbruck, Juni 2003

The Sauwald area is located at the southern rim of the Bohemian Massif in Upper Austria and contains S-type granites and migmatites (meta- and diatexites) with some inlayers of high-grade metapelitic paragneisses. These rocks formed during the post-collisional high T/low P stage of the Variscan orogeny (~320–330 Ma). Metapelitic samples from two localities near Kölldorf and Pyret were investigated. They contain the mineral assemblage garnet + cordierite + spinel + sillimanite + K-feldspar + plagioclase + quartz + biotite + muscovite + magnetite + graphite. The peak metamorphic assemblage is: garnet + cordierite + spinel + sillimanite + plagioclase + quartz and occurs either as inclusion assemblage in garnet or in the matrix. The absence of muscovite and the presence of K-feldspar porphyroblasts and sillimanite needles, suggest that the dehydration of muscovite took place already. The biotites show textures indicating partial melting (e.g. biotite-quartz myrmekites) but the absence of orthopyroxene indicates that the P-T conditions did not exceed the thermal limit (e.g. dehydration breakdown) of the biotite stability field.

Garnet exhibits a slight chemical zoning with increasing Fe contents and decreasing Ca and Mg contents towards the rims. Cordierite shows no obvious chemical zoning in Fe and Mg, but shows a slight increase in the Na content from the core to the rims from 0.029 to 0.043 Na a.p.f.u. Within plagioclase analyses, three groups can be distinguished: plagioclase inclusions in garnet show An-contents of 3–65, plagioclase porphyroblasts in the matrix show An-contents of 10–45 and albite rims around the matrix porphyroblasts show An-contents of 0–15. Also, two groups of sillimanite can be distinguished. The texturally older, coarse grained sillimanite needles contain > 1 wt.% FeO, while the younger, finer grained needles show smaller FeO contents of < 1 wt.% Spinel occurs either as green, brown-green or brown grains. The green spinel grains are the only spinels, that contain sillimanite inclusions. The chemical composition of these grains shows differences in the ZnO and Cr₂O₃ contents, which increase from the green to the brown spinel. Relictic old biotite grains from the matrix show high TiO₂ contents of up to 6.74 wt.% TiO₂.

The P-T conditions of the assemblage garnet + cordierite + spinel + sillimanite + quartz were calculated by using (1.) the garnet – cordierite – spinel – sillimanite – quartz thermobarometry as calibrated by NICHOLS et al. (1992), who considered equilibria among the assemblages garnet – spinel – sillimanite – quartz, cordierite – spinel – sillimanite – quartz and garnet – cordierite – sillimanite – quartz for thermobarometric calculations. This yields pressures ranging from 2.9–5.3 kbar and temperatures of 752°C–764°C for calculations in the systems FAS and FASH. (2.) We also used the inverse equilibrium approach (WEBINVEQ) by GORDON (1992) and obtained pressures of 2.8–3.9 kbar and temperatures of 645–814°C. Although these data are in good agreement with the P-T results of KNOP et al. (1999) which yielded P-T conditions of 780°C and 3.8 kbar, these calculations only involved dry cordierite, and thus these results only represent limiting estimates. Thermobarometric calculations involving THERMOCALC (HOLLAND & POWELL, 1998) yield P-T results ranging from 768°C/4.5 kbars ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0$) to 764°C/3.8 kbars ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5$) to 723°C/2.9 kbar ($a_{\text{CO}_2} = 1.0$). All these thermobarometric results show that information about the fluid-content of the cordierites is necessary. Preliminary investigations with micro-Raman spectroscopy yields clear evidence for H₂O and CO₂ contents in cordierite porphyroblasts, thus indicating that calculations involving high $a_{\text{(H}_2\text{O)}}$ might not yield correct P-T estimates.

An important part of the evaluation of the P-T- $a_{\text{(H}_2\text{O)}}$ conditions of these high-grade metapelites is the application of thermobarometric techniques involving cordierite. In recent years, an extensive evaluation of cordierite as a petrogenetic indicator in high-grade metapelites was performed (MIRWALD & KNOP, 1995; KNOP & MIRWALD, 2000). These studies focused on the incorporation of sodium in cordierite as a function of temperature, pressure and $a_{\text{(H}_2\text{O)}}$. MIRWALD (1986) and KNOP & MIRWALD (1999, 2000) found an inverse correlation between the sodium content and temperature, allowing a potential application of this relation as a thermometer. Their study also showed that the incorporation of sodium into cordierite is virtually pressure-independent. KNOP & MIRWALD (2000) and SCHEIKL & MIRWALD (1998) showed that the sodium content of cordierite is also a monitor of the presence of fluid or melt in metapelitic rocks. Therefore, the sodium content of cordierites may also serve as a monitor for $a_{\text{(H}_2\text{O)}}$ in the rocks. Our data indicate temperatures of ca. 650–700°C for the cordierite cores in the presence of a fluid phase in an $a_{\text{(H}_2\text{O)}}$ range of 0.5 to 1.0. The Na content of cordierite in the presence of melt would indicate temperatures exceeding 850°C! The frequently observed assemblage cordierite + garnet in migmatites can also be used as a geobarometer based on the divariant reaction (Mg,Fe)-cordierite \Rightarrow (Mg,Fe)-garnet + aluminiumsilicate + quartz + H₂O (MIRWALD & KNOP, 1995). Using the Mg# of the garnet and cordierite cores yields pressures of ca. 4 kbar for temperatures of 750°C. These data provide important independent P-T estimates in addition to thermobarometric estimates based on multi-equilibrium methods.

Partial melting of metapelites involves reactions that are predictable within the context of a petrogenetic grid. Recently, mineralogical predictions for anatectic pelites were presented by SPEAR et al. (1999). Therefore the observed reaction textures and mineral zoning, produced during partial melting provide important information about the P-T path of a migmatite sample. Garnet and cordierite coexist and probably form through the reaction biotite + sillimanite + quartz \Rightarrow garnet + cordierite + K-feldspar + H₂O/melt during the prograde portion of the P-T path.

The formation of spinel is also probably due to the reaction biotite + sillimanite \Rightarrow spinel + cordierite + K-feldspar + H₂O/melt. Our observed phase relations indicate heating along a clockwise P-T path into the stability field of the assemblage garnet + cordierite + spinel. During the retrograde portion of the P-T path, the Fe# in garnet increases due to the backreactions of the melt such as: garnet + K-feldspar + melt \Rightarrow cordierite + biotite and garnet + sillimanite + melt \Rightarrow cordierite + biotite. These reactions are indicated by resorbed garnets and newly grown cordierite and biotite at the rims of some granets. Based on the very limited growth of retrograde muscovite, it can also be deduced that the rocks were cooled below 3.8 kbar (SPEAR et al. 1999).

References

- GORDON, T. M. (1992): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1793-1800.
HOLLAND, T. J. B. & POWELL, R. (1998): *J. Metam. Geol.* 16: 309-343.
KNOP, E. & MIRWALD, P. W. (2000): *J. Conf. Abstr.* 5: 58.
KNOP, E. & MIRWALD, P. W. (1999): *Electr. Geosci.*, 4.
MIRWALD, P. W. (1986): *Fortschr. Mineral.*, 64, Beiheft 1, 113.
MIRWALD, P. W. & KNOP, E. (1995): *Geol. Paläont. Mitt. Univ. Innsbruck*, 20, 153-164.
NICHOLS, G., BERRY, R. F. & GREEN, D. H. (1992): *Contrib. Mineral. Petrol.*, 111, 362-377.
SCHEIKL, M. & MIRWALD, P. W. (1998): *Mitt. Öster. Mineral. Ges.*, 143, 376-378.
SPEAR, F. S., KOHN, M. & CHENEY, J. T. (1999): *Contrib. Mineral. Petrol.* 134: 17-32.

**PROZESSE DER SCHWERMETALLMOBILISIERUNG UND DES
SCHWERMETALLTRANSFERS AM BEISPIEL DER FAHLERZVERERZUNG
BRUNNALM/KITZBÜHLER ALPEN**

von

Beniamino Donati

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

Institut für Mineralogie und Petrographie
Innsbruck, Februar 2003

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag zum Forschungsvorhaben der Geologischen Bundesanstalt MU7_T/TU17a "Screening- und Bewertungsmodell ehemaliger Bergbau- und Hüttenstandorte am Beispiel der Kitzbühler Alpen" (Kurztitel) zu liefern. Dabei wurde versucht, mit erdwissenschaftlichen Arbeitsmethoden eine Aussage über die möglichen Transferrisiken von Schwermetallen, aus Erz- und Haldenmaterial sowie aus Böden, in andere Umweltbereiche (Wasser, Nahrungskreislauf) zu formulieren. Dies war im Gebiet des ehemaligen Fahlerzbergbaues auf der Brunnalm von besonderem Interesse, da das gesamte Bergbauareal stark weidewirtschaftlich genutzt wird.

Die Erzanreicherung ist an obersilurische bis unterdevonische grünschieferfaziell metamorphe Dolomitgesteine gebunden. Die Primärparagenese besteht aus Fahlerz (Tetraedrit), Kupferkies und Pyrit. Untergeordnet treten Arsenkies, Gersdorffit, Boulangerit, Bornit, Zinnober, Bleiglanz, Magnetkies, Markasit und Wismuth auf. Als häufige Sekundärminerale sind Malachit, Azurit und Goethit anzuführen.

Die Halde H28 besteht aus grobblockigem, nicht aufgearbeitetem Haldenmaterial, welches den wechselhaften lithologischen Aufbau des Gebietes widerspiegelt. Neben vererzten Dolomitkomponenten sind in geringen Mengen Phyllite, Kieselschiefer und Porphyroide zu finden. Die Schlitzproben der Halde besitzen beträchtliche Dolomitgehalte von 19 bis 48 % und Tongehalte von 26 bis 45 %.

Die Bodenhorizonte über den Halden H81 und H89 sind durchwegs karbonatreich mit Tongehalten von 18 bis 78 %.

Die Boden-pH-Werte sind stark sauer bis schwach alkalisch und reichen von 4.34 bis 7.35, die Redoxpotentiale schwanken zwischen -35 und +145 mV.

Die Schwermetallgehalte von Kupfer, Antimon, Arsen, Zink (im B₁-Horizont der Halde H81), Blei (im B-Horizont der Halde H81), Quecksilber, Molybdän und Nickel in den untersuchten Böden liegen über den Toleranzwerten nach KLOKE (1980). Vor allem von Kupfer, Antimon, Arsen und Quecksilber werden die Bodengrenzwerte deutlich überschritten.

Die Schwermetallgehalte in den Bodenhorizonten zeigen beim Auslaugen ein recht komplexes Lösungsverhalten, wobei lediglich Kupfer einen Zusammenhang von Gehalt im Boden mit Gehalt im Eluat erkennen lässt.

Die Auslaugungsversuche an Bodenproben und an der Haldenprobe ergeben Grenzwertüberschreitung für die Elemente Aluminium, Eisen, Kupfer, Nickel und Zink. Hingegen liegen die Elementkonzentrationen in den Quellwässern der Brunnalm deutlich unter den Grenzwerten. Aus den mineralogischen, mineralchemischen und geochemischen Daten der Böden und des Haldenmaterials bzw. ihrem Eluatverhalten können zusammenfassend folgende Rückschlüsse auf Transferrisiken von Schwermetallen in Wasser, Pflanzen und in den Nahrungskreislauf aufgezeigt werden:

- Aufgrund des pH-Wertes der Böden und ihres relativ hohen Tonmineralanteiles ist eine nur geringe Schwermetallmobilisation zu erwarten.
- Unter Berücksichtigung eines Verdünnungseffektes ist insgesamt mit einer geringen Gesamtbelastung der Quell- und Oberflächenwässer mit Schwermetallen zu rechnen.

**HISTORISCHE BAUWERKSTEINE IN SÜDTIROL –
VERTEILUNG UND VERWITTERUNGSVERHALTEN**

von

Christoph Franzen

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

Institut für Mineralogie und Petrographie
Innsbruck, März 2003

Die Arbeit erstreckt sich thematisch von materialkundlich-bauhistorisch ausgerichteten Untersuchungen an Natursteinmonumenten bis hin zu detaillierten Laborstudien über petrophysikalische Eigenschaften und Verwitterungsverhalten unter Salzbelastung an ausgewählten Steinmaterialien, wobei gemäß des Südtiroler Arbeitsgebietes der Grödner Sandstein besonders im Vordergrund steht.

In der Arbeit werden die regionale Verbreitung und das Verwitterungsverhalten von Bausteinen an historischen Bauwerken in Südtirol/Italien untersucht. Es werden unter anderem die Beziehungen zwischen den regionalgeologischen Rahmenbedingungen und den daraus resultierenden Bausteinprovinzen aufgezeigt. Durch die Begutachtung des Gesteinsbestandes und des Gesteinszustandes der sakralen historischen Gebäude wird eine Datenbasis für zukünftige Restaurierungsmaßnahmen geschaffen. Zur Aufnahme und Darstellung der unterschiedlichen Lithologien an den Gebäuden wird der Gesteinsbestand schematisch unterteilt in den vier Kategorien: Mauerwerk, Architektonische Elemente, Bauplastik und Ausstattung erfasst. Die Ergebnisse werden auf übersichtlichen Karten dargestellt. Aufgrund der breit angelegten Untersuchung lassen sich insgesamt fünf Bausteinprovinzen aushalten: eine Granit-Gneis Provinz, eine Sandstein Provinz, eine Porphyry Provinz, eine Marmor Provinz und eine Kalkstein Provinz. Alle wichtigen Bausteine der historischen Bauwerke in Südtirol werden in Grundzügen charakterisiert. An zwei Fallbeispielen werden detaillierte Aufnahmen von Gesteins- und Schadensverteilungen am Objekt vorgestellt. Bei dem ersten Untersuchungsobjekt, St. Katharina in Hafling, steht die lithologische Aufnahme im Vordergrund. Die Kartierung zeigt eine interessante Gesteinsverteilung mit Verwendung von Grödner Sandstein für Architekturelemente wie Ecksteine, Laibungen und Gesimse sowie die Verwendung von Bruchsteinmauerwerk aus Porphyry und untergeordnet Granit, Gneis und Marmor. Der Turm ist oberhalb des Sockels einheitlich aus Sandstein gemauert. Für das Hauptbaugestein Grödner Sandstein kann anhand sediment-petrologischer Untersuchungen der ursprüngliche Steinbruch zugeordnet werden. Dieser liegt in etwa 6 km Entfernung am Naifjoch.

Lithologisch einheitlich stellt sich das Monument der zweiten Detailkartierung, die der Pfarrkirche Maria Himmelfahrt in Terlan, dar. Das Kirchengebäude besteht durchweg aus Grödner Sandstein und der wiedererrichtete Turm aus Bozner Quarzporphyr. Die Schadensaufnahme der Fassade zeigt vielfältige Schadensbilder am Sandstein und ergibt Aufschlüsse über die Schadensverteilung. Unter anderem können Schadenshäufungen entlang von Strebenstützen der Ausbildung von Windwalzen in den Ecksituationen zugeschrieben werden.

Im Zusammenhang mit diesen spezifischen Objektuntersuchungen wird Grödner Sandstein als einer der für Südtirol historisch wichtigsten Bausteine erstmals als Baumaterial unter petrophysikalischen Gesichtspunkten charakterisiert und sein Verwitterungsverhalten erforscht. Grödner Sandstein führt teilweise in Lagen, die historisch im Abbau genutzt wurden, in seinen Poren das seltene Natriumaluminiumkarbonat Dawsonit ($\text{NaAl}_2[(\text{OH})_2/\text{CO}_3]$). Der Zerfall dieses Karbonats im Zuge der Verwitterung kann am Bauwerk beobachtet werden und wird im Labor nachvollzogen. Durch Lösung der feinfibrösen Mineralaggregate, die in die Poren eingewachsen sind, kommt es zu einer Vergrößerung des Gesamtporenvolumens, somit zu einer Verschiebung des Porenradialmaximums hin zu größeren Poren bei gleichzeitiger Verringerung der spezifischen Oberfläche im Zuge der Verwitterung am Bauwerk.

Es wurden eine Reihe von Wasseraufnahmeuntersuchungen an den Materialien durchgeführt. Alle untersuchten relevanten Naturbausteine in Südtirol zeigen aufgrund ihrer sehr unterschiedlichen Porenverteilungen spezifische Verhalten im Bezug auf die Wasseraufnahme.

Ein Schwerpunkt der Untersuchungen zum feuchtigkeitsbezogenen Materialverhalten liegt auf der Sorptionsfeuchteaufnahme aus der Luft. Die Temperaturabhängigkeit der Feuchtesorption wird experimentell nachvollzogen. Ergebnisse aus den ersten Sorptionsmessungen an Natursteinen mit Hilfe eines neu entwickelten Sorptionsprüfschranks (SPS 11) werden vorgestellt. Über den Vergleich der Ergebnisse nach konservativen Methoden im Exsikkator und nach dem neuen Messgerät kann gezeigt werden, dass Untersuchungen bis in kleinste Porengrößen- und Oberflächenbereiche möglich sind. Vollständig gemessene Sorptions-/Desorptionsisothermen sowohl von grobporigen Sandsteinen als auch von Gesteinen mit geringen Porenraum, wie Granit und Marmor, werden vorgestellt und diskutiert.

Die Durchführung von Effloreszenz-Kristallisations-Experimenten mit Salzmischungen aus dem für Bauschadensuntersuchungen relevanten System $\text{Na-Mg-SO}_4\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ zeigt, wie neue thermodynamische Modelle genutzt, über praktische Versuche mit Naturbausteinen ergänzt und somit für die Verwitterungsforschung nutzbar gemacht werden können. Die theoretische Betrachtung und die Vorhersage stellt dabei ein wichtiges Werkzeug bei der Betrachtung der tatsächlichen Vorgänge beim Ausblühen der Salze auf der Natursteinoberfläche dar. Ergebnisse aus einem Kooperationsprojekt zeigen den Zusammenhang der Laborergebnisse zu Schäden im Kircheninnenraum. Zudem wird über ein kombiniertes Salz-Wassersorptions-Experiment dargestellt, wie die Salze in den Poren der Bausteine eine drastische Veränderung auf das feuchtigkeitsbezogene Materialverhalten ausüben.

SCHADSTOFF-IMMOBILISATIONEN DURCH HYDRAULISCH REAGIERENDE PHASEN
AM BEISPIEL VON BLEI UND ARSEN IM SYSTEM CAO-SIO₂-H₂O

von

Alexander Grill

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

Institut für Mineralogie und Petrographie
Institut für Betonbau, Baustoffe und Bauphysik
Innsbruck, August 2002

Die vorliegende Diplomarbeit über das CSH-System ist Teil eines größeren Forschungsprojektes rund um die Frage der Immobilisation von Arsen und Blei in den Systemen CA₂SH, CAH und CSH. Untersucht wurden die Ansätze:

- A) $\text{Ca(OH)}_2 \text{ pA} + \text{SiO}_2 \text{ amorph} + \text{As}_2\text{O}_3 \text{ pA gelöst} + \text{H}_2\text{O}$
- B) $\text{Ca(OH)}_2 \text{ pA} + \text{SiO}_2 \text{ amorph} + \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ pA gelöst} + \text{H}_2\text{O}$
- C) $\text{C}_3\text{S} (\pm \text{C}_2\text{S}) + \text{As}_2\text{O}_3 \text{ pA gelöst} + \text{H}_2\text{O}$
- D) $\text{C}_3\text{S} (\pm \text{C}_2\text{S}) + \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ pA gelöst} + \text{H}_2\text{O}$

Als Edukte dienten für die Reaktionen A) und B) käufliche Chemikalien. Für die Reaktionen C) und D) wurden vorher aus CaCO₃ chem. und SiO₂ techn. durch thermische Behandlung die entsprechenden Klinker präpariert. Jeweils ca. 3 % an Arsen ($w_{\text{C-S-H}}/w_{\text{As}}$) bzw. Blei ($w_{\text{C-S-H}}/w_{\text{Pb}}$) wurden zugegeben. Eine normgerechte Abbindezeit von 30 Tagen wurde eingehalten. Folgende Meßmethoden fanden Anwendung: RDA, RFA, Mikrosonde, ELMI, Auflichtmikroskopie, Thermogravimetrie, Gravimetrie, Elution (6 Stufen, $w_0/f_0 = 10$), pH-Messung, Leitfähigkeitsmessung und ICP-AES-Spektroskopie. Zur Simulation natürlicher Verhältnisse wurden die Eluationen zu A) und B) nach der dritten Stufe für längere Zeit unterbrochen (Trocknung, Karbonatisierung).

Die Eluationen ergaben folgende kumulative Austragswerte von A) mit 1.4 % As, B) mit 1.0 % Pb, C) mit 1.4 % As und D) mit 4.6 % Pb vom jeweils maximal möglichen Wert. Die Eluatwerte endeten für Blei in B) und D), für Arsen in C) bei Null (0 ppm), hingegen stiegen die Gehalte für Arsen in A) stetig an. Die Unterbrechung der Eluation für A) und B) führte zur Verstärkung des jeweiligen Trends.

Obwohl die fixierenden Substanzen bzw. Mechanismen nicht identifiziert werden konnten, sind bekannte Verbindungen, wie As₂O₃, Ca₃(AsO₄)₂*6H₂O, usw. für Arsen oder Pb(OH)₂, PbCO₃, usw. für Blei auszuschließen. Diese zeigten beim Vergleich der Graphen (pH versus ppm) keinerlei Übereinstimmungen mit den Meßdaten. Für die Ansätze A) bis D) wurden die Meßdaten verwendet, die Substanzen wurden mit PHREEQC für Windows V 1.4.08 berechnet.

**PFLANZENVERFÜGBARKEIT UND MOBILITÄT VON SCHWERMETALLEN IN
BLEI-ZINK-BERGWERKSHALDEN DES GRAZER PALÄOZOIKUMS**

von

Andreas Kudjelka

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der
Fakultät für Naturwissenschaften und Mathematik der Universität Wien

Institut für Geochemie
Wien, September 2002

Zusammenfassung

Im Bereich des Arzwaldgrabens und der näheren Umgebung von Rabenstein im Grazer Paläozoikum (Steiermark) wurden bis in die 20er Jahre des 20. Jahrhunderts Pb-Zn Erze bergmännisch gefördert. Durch diese Bergwerkstätigkeit entstanden zahlreiche Abraum- und Schlackenhalden. In dieser Arbeit soll nun der umweltrelevante (geochemische) Einfluss durch jene Erzhalde untersucht werden.

Spurenelementen wie Pb, Zn, Cd etc. kommen aus ökotoxikologischer Sicht eine wichtige Rolle zu. Diese stellen pflanzenphysiologische Gifte dar, die zum Teil bereits in Konzentrationen von einigen ppm hochtoxisch wirken können. In Ökosystemen können Untersuchungen an speziellen Spurenelementen Aussagen zu deren Transport und Akkumulation innerhalb des Systems Boden/Pflanze geben.

Alle Pflanzen decken ihren Bedarf an Hauptnährelementen (H, C, N, O, P, S, K, Ca, Mg, Fe) aus der Luft und vor allem aus dem Boden. Einerseits werden auch essentielle Spurenelemente (Mn, Zn, Cu, Mo etc.) aus der Bodenlösung aufgenommen, andererseits kann es, durch ein zu großes Angebot dieser, zu physiologischen Schädigungen – bis zum Absterben – kommen. Aus diesem Grund sollten Flächen, auf denen durch anthropogene/geogene Einträge (Erzausbisse, Bergwerkshalden, ...) mit einer möglicherweise toxischen Fracht zu rechnen ist, entsprechend beobachtet werden; dabei ist auch der Eintrag über die Atmosphäre zu berücksichtigen.

Geländearbeit:

- °Geologische Begehungen
- °Pedologische Untersuchungen
- °Floristische Aufnahmen
- °Forstökologische Untersuchungen
- °Probennahme

Chemische Analyse der Proben:

- pH-Wert, organischer Kohlenstoffgehalt und Karbonatgehalt der Bodenproben
- Gesamtgehalte (Totalaufschlüsse) der Pflanzenproben und Messung der Spurenelemente und dadurch Quantifizierung der Aufnahme von Schadelementen in den Pflanzenkörper
- Gesamtgehalte (Totalaufschlüsse) in Böden und Wasserproben von Hauptnährelementen und Spurenelementen, und dadurch chemische Charakterisierung der Böden
- Extraktionen der Bodenproben mit NH_4NO_3 , NH_4OAc , EDTA und DTPA daraus Ermittlung von Pflanzenverfügbarkeit und Mobilität

Die im Haldenbereich ermittelten Gesamtgehalte und die Mobilitätsverhältnisse von Blei, Zink und Cadmium stellen eine potentielle Belastung für den sich bildenden Boden dar. Die Daten deuten eher auf eine starke Bindung der Elemente im Boden als auf hohe Bioverfügbarkeit hin, trotzdem erkennt man an den Pflanzenproben, dass es teilweise zur starken Aufnahme von Schwermetallen in diese Pflanzen kommt. Einerseits zeigt der Schwermetallakkumulator *Cardaminopsis halleri* Extremwerte, andererseits sind einige Fichtennadelproben als sehr stark belastet anzusehen.

Die Gehalte im Boden überschreiten die Toxizitätswerte nach EIKMANN-KLOKE für nicht-agrarische Ökosysteme zum Großteil deutlich. Da die Probenflächen durchwegs forstwirtschaftlich genutzt werden, ist aber ein Eintrag der Schwermetalle in die Nahrungskette über landwirtschaftliche Produkte auszuschließen.

**STRUCTURAL HIGH TEMPERATURE INVESTIGATIONS OF
NANOCRYSTALLINE CHROMIUM-OXYNITRIDE THIN FILMS**

by

Peter Ramminger

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades

Institut für Chemische Technologien und Analytik - TU Wien
Institut für Mineralogie und Petrographie - Universität Innsbruck
Wien, März 2003

This doctoral thesis attempts to explain some of the basic mechanisms of CrN thin film deposition and phase formation produced by reactive magnetron sputtering (PVD), as well as the description of thermally induced structural changes of the thin film phases by X-ray diffraction. Literature research documents the extensive publication effort by many well known authors in recent years, where respective aspects of the relationships between sputter parameter and material properties (i.e hardness) have been investigated only. This work present some of the main results regarding fundamental material properties of the system Cr-O-N and their structural changes as a function of temperature.

The aim of the experimental design of sample preparation has been the fact, that by altering two different energetic state variables (substrate temperature, electric sputter power), investigations on the interlink between phase formation and structural characteristics are possible. Since this information is not accessible during the deposition process directly, a work around – of introducing thermal energy to the system – enables investigational access to structural- and formational processes due to further thermodynamic activation. The gathered structural information allows a retrospective examination of the moment of deposition and initial formation.

In a first step, the method of HT-X-ray diffraction has been optimised in respect to temperature related high resolution experiments (5°C per scan) and their evaluation, to gather all structural changes at each temperature step within a reasonable amount of time (instrumental FWHM-contribution and HT-calibration with implementation of software aspects). The new capabilities of the Rietveld software TOPAS (©Bruker-AXS) have shown a tremendous increase of user friendliness as well as stable operation during refinement procedure. Additionally, the high convergence capability allows the simultaneous refinement of up to 85 HT-XRD scans.

First screening experiments have documented strong sample dependent limitations, like a low number of Bragg reflexes, deviated positions as well as broad FWHM. The evaluation of datasets before and after HT has proven a mismatch in peak profile description. Closer determinations have documented insufficient description of the X-ray datasets by the single phase structure model of CrN.

Since this peak description misfit could not be explained by using instrumental- or sample-defined aberrational functions either (i.e. X-ray source emission profiles; misalignment of the diffraction appliance; microstrain, strain, structural defects, texture), the effect of an additional phase contribution to the peak profile had to be considered, to describe the observed peak profiles sufficiently. This characteristic has been documented by the presence of an additional cubic structured phase beside CrN. Statistical tests of the refined lattice parameters have shown that these fit improvements are not significant to the calculated lattice parameter results. Nevertheless, successful double structure fit refinements have been proven to be the only possibility to document the presence of a multi phase composition by means of X-ray diffraction.

The chemical characterisation of these thin films by EPMA have indicated an enrichment of oxygen in samples of low sputter power. To understand this obvious kind of oxygen containing phase, considerations on the structural properties and probability are needed to establish working theories of its formation during sputtering and HT treatment. Literature research has documented only limited information on oxygen incorporations of Cr(N/O/#) solid solutions, nevertheless SUZUKI (2002; Thin Solid Films, 407, 118-121) postulates a $\text{Cr}(\text{O}_{0.46}\text{N}_{0.54})$ end member composition using a maximum concentration of oxygen < 46 at%, structurally isotyp to CrN (Fm-3m). Based on this literature, three model situations have been established. To understand the structural HT behaviour of the CrN thin films, considerations on the physical and chemical interaction between the different phases are necessary. All models include the recrystallisation of the CrN component as well as the formation of $\text{Cr}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)$ and $\text{Cr}_2(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)_3$. This situation does not necessarily mean, that all three phases are present as chemically homogeneous and structurally individual crystallites, precisely separated by interfaces. However, more likely is a small number of coherent diffracting domains within one crystallite, characterised by individual chemistry and structure. Possibly covered by a thin oxide layer in nm- range. Nevertheless, it has not been clear, whether these domains are organised radial as a concentric shell model. These considerations have been confirmed by TEM investigations, where a homogeneous composition containing chromium, nitrogen and oxygen has been documented. EELS investigations proved the chemically and structurally bonding of oxygen to nitrogen, which evidences the existence of chromium oxynitride.

The investigation of the CrN lattice parameter has proven strong changes at HT (see Figure-1), which can be interpreted as increasing mobility of vacancies and unbound metallic chromium. The basis of this interpretation has been the chemical composition measured by EPMA analyses, where the results prove an over- or under saturated chromium concentration of the $\text{Cr}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)$ stoichiometry. For chemical compounds like CrN, the ratio has to be 1:1 for the cationic site as well as for the anionic site. This set-point deviation distinguishes, which model of defects can be applied.

For samples of low oxygen content (400W), a resulting Cr-concentration of approx. 54 at% has been determined. Due to this over-stoichiometric composition of chromium in the $\text{Cr}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)$ structure, the following defect-hypothesis-1 can be applied successfully; since nearly all available vacancies are anionic sites only, the relative quantity of chromium is over-stoichiometric. This apparent over-stoichiometry cannot be used to enable chromium mobility along the available vacancies, because of an electronic mismatch in charge. A high number of cationic vacancies would have enabled the mobility of chromium for diffusion towards the interface of the thin film, with a resulting oxidation to Cr_2O_3 . Since the samples of 400W show very low oxidation on the surface, the regarding defect-hypothesis-1 proves to be reliable.

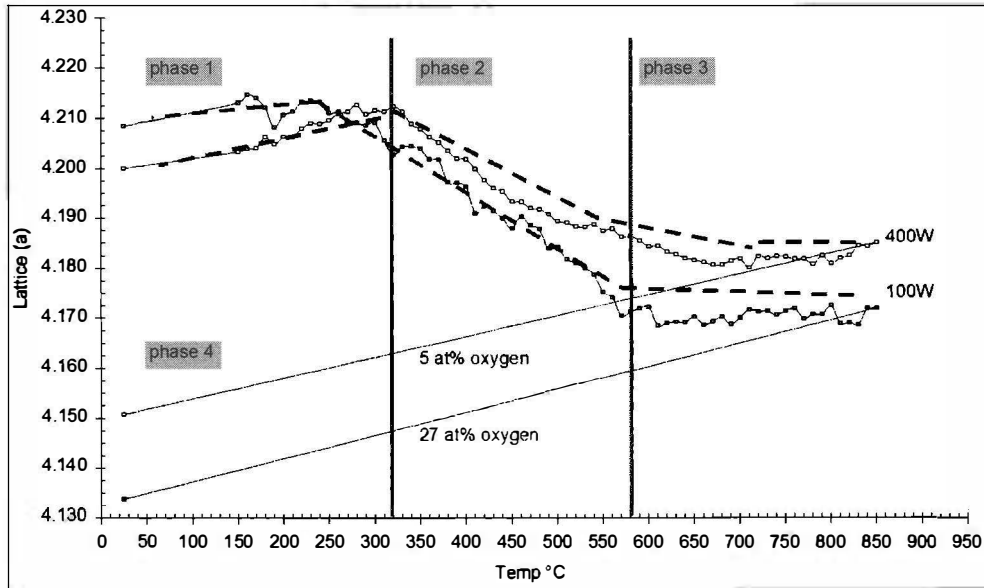


Figure 1

HT-XRD experiments of CrN 400W and 100W samples. Single values represent a statistical mean of 2 independent experiments. Experimental conditions: 25-90° 2Theta, 0.035 °/step, 2 sec/step, 10 °C/scan, 25°-850°-25°C, helium 5-9 atmosphere.

Samples of high oxygen concentration (100W; Cr-concentration of approx. 48 at%) must be described by a different model: ANDERSON (1965; "I- Electron Diffraction and II- The Nature of Defects in Crystals": Abstracts of Papers Presented at an International Conference, Melbourne, Australia, 16-21 August 1965 Canberra: Australian Academy of Science) postulates the variable distribution of defects in the anionic as well as the cationic sites for oxidic structures such as vanadium oxide. Due to the high oxygen concentration, although not determined by XRD, the 100W sample system can be possibly applied as a "semi-oxidic" system. This model is variable enough to describe the observed XRD data sufficiently: samples of high oxygen- and low chromium concentration (100W), show the largest spread of unit cell parameters within the first HT circle. This combination of different "cationic and anionic charged" vacancies (Schottky defects) and the resulting higher defect density, mobilises the chromium cations to the interface due to the input of thermal energy. This also explains the higher oxidation rate of these samples, as well as the wider spread in the contraction of the unit cell parameter, due to a large number of Schottky defects for the samples of 100W.

This work has documented the power of thermal structural characterisation successfully. Although the thin films are applied at high temperatures, very limited knowledge of this subject has been provided by literature regarding CrN thin films. It has further shown, that oxygen contamination realised as solid solution within the CrN structure, proves strong chemical activity in terms of mobility (vacancies, interstitials) and phase formation ($\text{Cr}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)$, Cr_2O_3 and unconfirmed $\text{Cr}_2(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)_3$). To improve the oxidative stability of upcoming coating materials, further investigations on the structure of $\text{Cr}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)$ -solid solution and sputter energy are necessary to gain advanced knowledge.

**EINSATZMÖGLICHKEITEN VON TONEN AUS DEM BEREICH DES
BRAUNKOHLETAGBAUS OBERDORF, WESTSTEIRISCHES TERTIÄRBECKEN,
ALS ROHSTOFF IN DER INDUSTRIE**

von

Doris Wagner

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der
Fakultät für Naturwissenschaften und Mathematik der Universität Wien

Institut für Petrologie
Wien, September 2002

Zusammenfassung

Das von der GKB Bergbau Ges.m.b.H. in Köflach (Steiermark) in Auftrag gegebene Projekt hatte zum Ziel, mögliche Einsatzbereiche der im Tagbau Oberdorf vorkommenden tertiären Tone in Industrie und Umwelt aufzuzeigen. Die Untersuchungen umfassten sowohl technische als auch sedimentpetrographische Parameter.

Um eine für den gesamten Abraum repräsentative Probenmenge zu erhalten, wurde an drei verschiedenen Lokalitäten innerhalb der Ostmulde eine technische Großbeprobung mittels Bagger durchgeführt, mit anschließender maschineller Aufbereitung. Darauf folgende sedimentpetrographische Untersuchungen, welche Korngrößenverteilung, Mineralogie, Morphologie der Tonminerale und den Chemismus umfassten, wurden jeweils an 2 Durchschnittsproben je Schlitz vorgenommen.

Die Proben stellen in ihrer primären Zusammensetzung sehr schlecht sortierte schluffige Tone dar und sind hinsichtlich Kornaufbau und Mineralogie als gleichwertig einzustufen. Daneben erscheint das Material auf Grund seiner Mineralzusammensetzung mit überwiegend illitischen Komponenten und Quarz, daneben Chlorit, Kaolinit, Smektit und Feldspat als für die Ziegelerzeugung grundsätzlich geeignet.

Der zu Beginn der Arbeit aufkommende Gedanke an eine Aktivierung des Materials musste aufgrund der geringen Gehalte an Smektit (ca. 5 %) verworfen werden. Ergänzend vorgenommene DTA-Messungen ergaben geringe organische Anteile mit durchschnittlich 0.5 M-%. Die REM-Aufnahmen zeigten morphologisch sehr schlecht ausgebildete Tonminerale, weshalb eindeutige Identifizierungen schwierig waren.

Wasseraufnahme, Blauwert und Kationenaustauschvermögen lieferten zu der Mineralogie der Tone entsprechende Werte und bestätigten einen illitischen Aufbau mit wenig Smektit. Sowohl Anmachwassergehalt als auch Trocken- und Brennschwindung charakterisieren zur Herstellung von Hochloch- und Dachziegel geeignete Ziegeltonen.

Bei Verwendung der ATTERBERG-Grenzen zur Bewertung der technischen Eignung von Ziegeltonen und -leimen sowie Töpfertonen, nach BAIN (1971) wird deutlich, dass die hier ermittelten Plastizitätszahlen mit Höchstwerten von etwa 21 % unzureichend sind für eine Eignung zur Herstellung von Keramikwaren (LORENZ & GWOSDZ, 1997).

Die Proctordichten zeigen mit Werten von 1.8 bis 1.9 g/cm³ eine optimale Verdichtbarkeit der Materialien, basierend auf ihren natürlichen Wassergehalten. Die ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte mit ca. 10⁻⁹ m/s bestätigen eine hervorragende Eignung als Dichtmaterial.

Die Untersuchungsergebnisse korrelieren insgesamt sehr gut. Sie beschreiben "gewöhnliche" Tone, deren Einsatzmöglichkeiten sich auf gewöhnliche Ziegelprodukte und Dichtmaterialien beschränken, ohne eine höherwertige Verwendung des Rohstoffs in Aussicht zu stellen.

VEREINSMITTEILUNGEN

TÄTIGKEITSBERICHT ÜBER DAS VEREINSJAHR 2002

1. Im Vereinsjahr 2002 fanden folgende Vorträge und Veranstaltungen statt:

Veranstaltungsort: Wien

- 07.01.02. F. Brunet (Lab. de Geologie, Paris)
"Phosphorous geochemistry: The mineralogical point of view"
- 14.01.02. C. Köberl (Univ. Wien)
"Meteoriteneinschläge und Massensterben in der Erdgeschichte"
- 11.03.02. J. Götze (Bergakademie, TU -Freiberg)
"Kathodolumineszenz Mikroskopie und Spektroskopie in den Geo- und Materialwissenschaften"
- 18.03.02. W. Hofmeister (Univ. Mainz)
"Mineralogie nord-vietnamesischer Edelstein-Vorkommen"
- 15.04.02. D. Harlov (GFZ-Potsdam)
"Fluid induced dehydration of the mafic Lower crust from amphibolite to granulite facies: Nature and experiment"
- 29.04.02. J. Zenz (Gloggnitz)
"Achate"
- 13.05.02. R. Vanucci (Univ. Pavia)
"Trace element partitioning between amphibole and melt. Implications for mantle processes"
- 27.05.02. L. Nasdala (Univ. Mainz)
"Mikro-Ramanspektroskopie - analytische Anwendungen in der Mineralogie"
- 03.06.02. B. Stöckhert (Univ. Bochum)
"Einschlüsse in Ultra-Hochdruck-Gesteinen"
- 17.06.02. G. Niedermayr (NHMW)
"Die Mineralien des Habachtales im Oberpinzgau, Salzburg"
- 24.06.02. U. Haack (Univ. Giessen)
"Rb/Sr-Datierungen: Mischungslinien statt Isochronen"

- 28.10.02. T. Häger (Univ. Mainz)
"Farbmechanismen von Edelsteinen unter besonderer Berücksichtigung des Korunds"
- 11.11.02. J. Stempfer (Eberschwang, OÖ)
"Eine mineralogische Sammelreise durch den mittleren Ural"
- 25.11.02. F. Melcher (BGR Hannover)
"Das Otavi-Bergland in Namibia - Tsumeb, Hochtechnologiemetalle und "Snowball Earth" "
- 09.12.02. L. Morten (Univ. Bologna)
"Petrology, P-T-path and its tectonic implications of the garnet peridotites and related rocks from the Nonsberg area, Eastern Alps, Northern Italy"

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

Veranstaltungsort: Graz

- 08.01.02. F. Brunet (Lab. de Geologie, Paris)
"Phosphorous geochemistry: The mineralogical point of view"
- 12.03.02. J. Götze (Bergakademie, TU -Freiberg)
"Kathodolumineszenz Mikroskopie und Spektroskopie in den Geo- und Materialwissenschaften"
- 19.03.02. W. Hofmeister (Univ. Mainz)
"Mineralogie nordvietnamesischer Edelstein-Vorkommen"
- 16.04.02. D. Harlov (GFZ-Potsdam)
"Fluid induced dehydration of the mafic Lower crust from amphibolite to granulite facies: Nature and experiment"
- 04.06.02. B. Stöckhert (Univ. Bochum)
"Einschlüsse in Ultra-Hochdruck-Gesteinen"
- 29.10.02. T. Häger (Univ. Mainz)
"Farbmechanismen von Edelsteinen unter besonderer Berücksichtigung des Korunds"
- 26.11.02. F. Melcher (BGR Hannover)
"Das Otavi-Bergland in Namibia - Tsumeb, Hochtechnologiemetalle und "Snowball Earth" "

- 10.12.02. L. Morten (Univ. Bologna)
"Petrology, P-T-path and its tectonic implications of the garnet peridotites and related rocks from the Nonsberg area, Eastern Alps, Northern Italy"

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

Veranstaltungsort: Leoben

- 13.03.02. J. Götze (Bergakademie, TU -Freiberg)
"Kathodolumineszenz Mikroskopie und Spektroskopie in den Geo- und Materialwissenschaften"
- 27.11.02. F. Melcher F. (BGR Hannover)
"Das Otavi-Bergland in Namibia - Tsumeb, Hochtechnologiemetalle und "Snowball Earth"'"

Veranstaltungsort: Salzburg

- 17.04.02. D. Harlov (GFZ-Potsdam)
"Metasomatically induced nucleation of monazite in apatite: Nature and experiment"
- 06.06.02. B. Stöckhert (Univ. Bochum)
"Einschlüsse in Ultra-Hochdruck-Gesteinen"
- 18.10.02. H. Annersten (Univ. Uppsala)
"Eine Reise in den Mittelpunkt der Erde"
- 10.02.02. K. Bente (Univ.Leipzig)
"Mischkristall-Halbleiter in der Photovoltaik: ZnS-CuInX₂"
23. 10.02. K. Pavelic (Rudjer Boskovic Institute, Zagreb)
"Molecular mechanisms of clinoptilolite activity at the cellular level"
11. 12.02. A. Strasser (Salzburg)
"Mineralogischer Querschnitt durch das Land Salzburg"

Veranstaltungsort: Innsbruck

- 10.01.02. L. Diamond (Univ. Leoben)
"Gold in den Westalpen"

- 17.01.02. F. Brunet (Lab. de Geologie, Paris)
"Phosphorous geochemistry: The mineralogical point of view"
- 24.01.02. C. Zangerl (ETH Zürich)
"Setzungen über Tunnelbauwerken in geklüfteten Kristallingesteinen -
Fallstudie: Gotthard Strassentunnel (Schweiz)"
- 07.03.02. M. Rasser (Univ. Graz)
"Karbonatplattformen des kalkalpinen Oberjuras:
Faziesmuster, Riffentwicklung und Plattformdynamik"
- 14.03.02. R. Spiess (Univ. Padua)
"Granatporphyroblastese im westlichen Schneebergerzug auf Grund von
multipler Nukleation, Koaleszenz und Korngrenzenenergie kontrollierter Rotation"
- 11.04.02. D. Fellner (Electrowatt Infra Ltd./Zürich)
"Ingenieurgeologische Sichtweise des Brenner-Basistunnels"
- 18.04.02. D. Harlov (GFZ-Potsdam)
"Fluid induced dehydration of the mafic Lower crust from amphibolite
to granulite facies: Nature and experiment"
- 25.04.02. T. Vennemann (Univ. Tübingen)
"Paläoklimatische Entwicklung der Oberen Meeresmolasse in Abhängigkeit
von der alpinen Hebung"
- 05.06.02. B. Stöckhert (Univ. Bochum)
"Einschlüsse in Ultra-Hochdruck-Gesteinen"
- 24.10.02. C. Ullrich C. (TU Wien)
"Geophysikalische Untersuchungen zur Hydrogeologie des oberen Drautales"
- 31.10.02. T. Häger (Univ. Mainz)
"Farbmechanismen von Edelsteinen unter besonderer Berücksichtigung
des Korunds"
- 07.11.02. S. Klemme (Univ. Heidelberg)
"Chrom im Erdmantel – Experimente und thermodynamische Modellrechnungen"
- 14.11.02. D. Frost (Univ. Bayreuth)
"Mineralogy of the lower mantle"
- 21.11.02. A. Kamelger (Univ. Innsbruck)
"Massenbilanzierung und numerische Modellierung von Landschaftsentwicklung"

- 28.11.02. A. Corsini (Univ. Modena)
 "Landslides occurrence in South Tyrol since the Late Glacial: Relationships with climate changes and implications for present days hazard assessment"
- 29.11.02. F. Melcher (BGR Hannover)
 "Das Otavi-Bergland in Namibia - Tsumeb, Hochtechnologiemetalle und "Snowball Earth" "
- 05.12.02. U. Wiechert (ETH Zürich)
 "Sauerstoffisotope und Kosmochemie"
- 12.12.02. L. Morten (Univ. Bologna)
 "Petrology, P-T-path and its tectonic implications of the garnet peridotites and related rocks from the Nonsberg area, Eastern Alps, Northern Italy"

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

2. Exkursionen

Im Vereinsjahr wurden keine Exkursionen durchgeführt.

3. Vorstandssitzungen und Jahreshauptversammlung

Die Abwicklung der geschäftlichen Angelegenheiten erfolgte in zwei Vorstandssitzungen (14.1 2002 und 6. 6. 2002).

Die ordentliche Jahreshauptversammlung fand am 14. Jänner 2002 statt.

4. Vereinsvorstand für 2002

Präsident:	Prof. Dr. Friedrich Koller, Wien
Vize-Präsident:	Prof. Dr. Mirwald, Innsbruck
Kassier:	Prof. Dr. Herta Effenberger, Wien
Schriftführung:	Dr. Franz Brandstätter, Wien

Vorstandsmitglieder: Prof. Dr. Georg Amthauer, Salzburg; Mag. Hans-Peter Bojar, Graz; Prof. Dr. Larryn Diamond, Leoben; Mag. Dorothea Grolig, Wien; Prof. Dr. Volker Höck, Salzburg; Prof. Mag. Dr. Eugen Libowitzky, Wien; Prof. Dr. Aberra Mogessi, Graz; Dr. Gerhard Niedermayr, Wien; Prof. Dr. Konstantin Petrakakis, Wien; Prof. Dr. Eugen F. Stumpfl, Leoben; Dr. Richard Tessadri, Innsbruck.

Beirat: Dr. Rainer Abart, Graz; Prof. Dr. Franz Walter, Graz

5. Band 147 der "Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft" wurde fertiggestellt und im September 2002 den Mitgliedern zugesandt.

6. Mitgliederbewegung

Mitgliederstand vom 31. 12. 2001: 310

Mitgliederstand vom 31. 12. 2002: 297

Ehrenmitglieder:

Prof. Dr. H. Heritsch / Graz
Prof. Dr. E. Jäger / Meikirch, CH
Dr. G. Niedermayr / Wien
Prof. Dr. A. Preisinger / Wien
Prof. Dr. H. Strunz / Unterwössen, D
Prof. Dr. E. F. Stumpfl / 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. 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, D

Felix-Machatschki-Preis:

Mag. Dr. R. Miletich / Heidelberg, D
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), Dipl. Ing. Otto Fitz (Wien), Dr. Michael Götzinger, Prof. Dr. Helmut Höller (Graz), Prof. Dr. Dr.h.c. Heinz Jagodinszki, Dr. Uwe Kolitsch (Wien), Prof. Dr. Friedrich Koller (Wien), Helmut Kuhn (Baden), Mag. Dr. Volkmar Mair (Kardaun, Italien), Heinrich Meditz (Neumarkt), Dkfm. Karl Heinz Müller (Wien), Anton Rauscher (Furth), Prof. Dr. Richard Tessadri (Innsbruck), Prof. Dr. Alan Thompson (Zürich, Schweiz), Prof. Dr. Ekkehart Tillmanns (Wien), Prof. Mag. Dr. Manfred Wildner (Wien), Ing. Herbert Zak (Wien), Montanuniversität Leoben

Wien, 27. 2. 2003

F. Brandstätter
(Schriftführung)

BUCHBESPRECHUNGEN

EISSMANN, L.: Die Erde hat Gedächtnis. 50 Millionen Jahre im Spiegel mitteldeutscher Tagebaue. - 144 Seiten, 139 Fotografien, 1 geologischer Schnitt, 1 Karte. Beucha (Sax-Verlag) 2000, ISBN 3-930076-91-8

EISSMANN, L. & RUDOLPH, A.: Metamorphose einer Landschaft. Die aufgehenden Seen um Markkleeberg. - 88 Seiten, 95 Fotografien, 3 geologische Schnitte, 1 Karte. Beucha (Sax-Verlag) 2000, ISBN 3-934544-27-4

Beide Bücher beschäftigen sich mit den Braunkohletagbauen in der weiteren Umgebung von Leipzig, die ja besonders nach dem Zweiten Weltkrieg in großem Maße angelegt wurden, um die Versorgung mit Energie und Rohstoffen für die chemische Industrie zu sichern. Dadurch entstanden riesige Aufschlüsse, deren kilometerlange Böschungen dem Geologen – mit dem Vorrücken der Abbauwand diese verfolgend – auch über Quadratkilometer eine lückenlos räumliches Bild der Ablagerungen erschlossen.

Diese Aufschlüsse hat L. Eissmann in über 40 Jahren oft mühsamer Arbeit verfolgt und dokumentiert. Daraus sind viele wissenschaftliche Publikationen, besonders nach der Wende, entstanden (s. Literaturzitate). Das zusätzlich entstandene nun vorliegende Buch (Die Erde hat Gedächtnis) stellt das Werden der Lagerstätten und Landschaft in allgemein verständlicher Form dar. Durch die Großzügigkeit des Verlages und von Sponsoren konnte das Werk überreichlich mit Fotos aus dem Fundus des Autors ausgestattet werden. Diese helfen nicht nur die geologische Entwicklung des Raumes leicht zu verstehen, sondern dokumentieren teilweise auch modellhaft allgemein geologische Phänomene. Diese Bilder machen das Werk auch über das regionale Interesse hinaus wertvoll und allgemein verwertbar. Diese reichliche Ausstattung mit den zum Teil historischen Aufnahmen gibt auch einen guten Überblick über die Entwicklung des Bergbaues der letzten 40–50 Jahre.

Das Buch informiert in einem kurzen, sehr konzentrierten Textteil über den geologischen Aufbau der Leipziger Tieflandbucht vom Grundgebirge als Basis und der kenozoischen Bedeckung, die in zwei Perioden gegliedert ist. 1. die Braunkohlenbildung im Paläogen und Neogen und, 2. die endgültige Formung durch das Nordeuropäische Inlandeis, das mit seinen Grundmoränendecken der verschiedenen Eiszeiten die abschließende Sedimentdecke formte. Der daran anschließende Bildteil zeigt die geologischen Einheiten in der erwähnten Qualität und über-regionalen Aussage, wobei neben der Dokumentation der Kohlenablagerungen samt ihrer Begleitgesteine und des Fossilgehaltes ein Schwerpunkt auf den Sedimenten der Eiszeiten liegt. Hier wären besonders die Bilder von den tief reichenden glazialtektonischen Deformationen und Störungen, dem Diapirismus und den Erscheinungen des Dauerfrostbodens zu erwähnen, die Lehrbuchcharakter haben. Alle Bilder sind ausführlich erläutert, sodass die Interpretationen nachvollziehbar sind.

Im zweiten Buch über die Metamorphose einer Landschaft wird hauptsächlich auf die Veränderungen durch die Eingriffe und deren Folgen eingegangen. Hier liegt, wieder fußend auf den erdwissenschaftlichen Grundlagen, der Schwerpunkt auf der Dokumentation der Wunden, die durch die Abbaue geschlagen wurden, deren Weiterentwicklung durch natürliche Vorgänge und schließlich der heute geplanten "Renaturierung" zu einer Bergbaufolgelandschaft durch Flutung zu einer Seenplatte.

Auch in diesem Buch werden die Vorgänge auf erdwissenschaftlicher Basis umrissen und mit reichlich Bildmaterial der Autoren dokumentiert.

An drei Abbauen wird der Weg vom Eingriff durch Abräumen und Kohlegewinnung über die Zurücklassung als ungenutzter Abraumlagerplatz, der von der Natur zurück erobert wird, bis zu den heutigen Seen dokumentiert, wobei besonders auf die Umweltaspekte eingegangen wird.

Es ist den Autoren und dem Verlag zu gratulieren, dass sie mit den beiden Bänden, und hier besonders durch die Ausstattung mit dem qualitativ hochwertigen Bildmaterial, auf erdwissenschaftlicher Basis eine allgemein verständliche Dokumentation geschaffen haben, die den Weg einer intensiv bergbaulich genutzten und stark in Mitleidenschaft gezogenen Landschaft bis zu ihrer Neugestaltung für die Zukunft beschreibt.

Dirk van Husen
Wien

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 hochaufgelöste JPG-, EPS-, TIFF- oder PDF-Dateien !!!!).

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

Zitierungen von Autoren im Text (Beispiel):

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

Zitierungen von Autoren bei der Literaturzusammenstellung (Beispiel):

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

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