

## DER OH-GEHALT VON KLUFTQUARZEN AUS DEN ÖSTERREICHISCHEN ALPEN

Birgit Hertweck<sup>1</sup>, Anton Beran<sup>1\*</sup> & Gerhard Niedermayr (†)<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Althanstraße 14, 1090 Wien

<sup>2</sup> Naturhistorisches Museum Wien, Mineralogisch-Petrographische Abteilung, Burgring 7, 1010 Wien

\*email: anton.beran@univie.ac.at

### Abstract

Quartz is sometimes not only rich in fluid inclusions, quartz also contains traces of hydrogen which are incorporated in its crystal structure in form of OH groups. OH contents in dry mineral systems are of geologic interest as they could be used as an indicator for the H<sub>2</sub>O- activity prevailing during the formation of the crystal. IR-spectroscopy provides an extremely sensitive method for the determination of very low OH contents down to the range of few tenths of wt.ppm H<sub>2</sub>O. IR-spectroscopic measurements have been performed on 124 usually slightly zoned crystal plates cut perpendicular to the c-axis of quartz from Alpine veins in the Penninic Zone, the Greywacke Zone, and the Central Alpine nappes. Four OH spectra types can be discerned which are based on the intensity ratios of three absorption bands: an absorption band at 3380 cm<sup>-1</sup> due to Al-OH defects, a band at 3480 cm<sup>-1</sup> caused by Li-OH defects and a band at 3595 cm<sup>-1</sup> created by B-OH defects. Type A is characterized by a dominating Al-OH band and a Li-OH band with half the Al-OH band intensity and a weak B-OH band. In type B the Li-OH band shows an intensity even to that of the Al-OH band. In type C Al-OH and weaker Li-OH bands are present, no B-OH band can be observed. In type D only the Al-OH band is present. Spectra type A is dominating in quartz with relatively low OH contents (between 1 and 3 wt.ppm H<sub>2</sub>O). Type D has been observed in quartz crystals containing less than 2 ppm OH. Type C covers the region between 3 and 6 ppm OH followed by type B with OH contents up to 20 ppm. Quartz crystals rich in OH which belong to type B are apparently related to high concentrations of Li-OH defects. Those crystals preferentially occur in the Ankogel-group region. The practically “dry” type D quartz crystals show a preferred occurrence in the region of the Venediger-group and in the Lungau.

### Zusammenfassung

Neben den oft sichtbaren Fluid-Einschlüssen enthält Quarz auch Spuren von Wasserstoff der in Form von OH-Gruppen in die Kristallstruktur eingebaut wird. Die OH-Gehalte von trockenen Mineralsystemen sind als Anzeiger für mögliche H<sub>2</sub>O-Aktivitäten zum Zeitpunkt der Kristallbildung von geologischem Interesse. Die

IR-Spektroskopie ermöglicht als äußerst empfindliche Methode die Bestimmung geringster OH-Gehalte bis in den Bereich weniger Zehntel Gew.ppm H<sub>2</sub>O. Die IR-spektroskopischen Messungen wurden an 124 senkrecht zur c-Achse geschliffenen, meist zonar gebauten Kristallplatten von Kluftquarzen aus dem Penninikum, aus der Grauwackenzone und aus dem Zentralalpinen Kristallin durchgeführt. Dabei lassen sich vier OH-Spektrentypen unterscheiden, die auf dem Intensitätsverhältnis von drei Absorptionsbanden beruhen: eine auf Al-OH Defekte zurückzuführende Bande bei 3380 cm<sup>-1</sup>, eine von Li-OH Defekten herrührende Bande bei 3480 cm<sup>-1</sup> und eine auf die Anwesenheit von B-OH Defekten hinweisende Bande bei 3595 cm<sup>-1</sup>. Typ A ist durch eine dominierende Al-OH Bande charakterisiert, sowie durch eine etwa halb so starke Li-OH Bande und einer nur schwachen B-OH Bande. Im Typ B zeigt die Li-OH Bande eine der Al-OH Bande vergleichbar hohe Intensität. Im Typ C ist bei starker Al-OH und schwacher Li-OH Bande, die B-OH Bande nicht beobachtbar. Im Typ D tritt nur die Al-OH Bande auf. Der Spektrentyp A überwiegt bei Kluftquarzen im Bereich niedriger OH-Gehalte (zwischen etwa 1 und 3 ppm). Typ D kann neben Typ A nur an den OH-ärmsten Quarzen (< 2 ppm) festgestellt werden. Zwischen 3 und 6 ppm findet sich vor allem Typ C, der zu höheren Gehalten hin (bis etwa 20 ppm) vom Typ B abgelöst wird. Offensichtlich stehen die hohen OH-Gehalte der dem Typ B angehörigen Quarze im Zusammenhang mit dem konzentrierten Auftreten von Li-OH Defekten. Diese OH-reichen Kluftquarze treten vor allem im Gebiet der Ankogelgruppe auf. Die weitestgehend ‚trockenen‘ Kluftquarze vom Typ D finden sich vor allem in Vorkommen der Venedigergruppe und im Lungau.

*Table 1: OH-Bandenlagen in cm<sup>-1</sup> mit den an die strukturell eingebauten OH-Gruppen geknüpften Kationen von natürlich vorkommenden Quarzen. Die Tabelle folgt einer Zusammenstellung von KRONENBERG (1994), die sich auf die grundlegende Arbeit von KATS (1962) bezieht, und wird unter Angabe neuer Literaturdaten ergänzt.*

3610	(OH)	PANKRATH (1991)
3595	B-OH	MÜLLER & KOCH-MÜLLER (2009), BARON et al. (2015)
3585	(OH) <sub>4</sub>	STALDER & KONZETT (2012), BARON et al. (2015), FRIGO et al. (2016)
3510	Li-OH	MIYOSHI et al. (2005)
3480	Li-OH	MIYOSHI et al. (2005), BARON et al. (2015), FRIGO et al. (2016)
3443	Li-OH	MIYOSHI et al. (2005)
3430	Al-OH	STALDER & KONZETT (2012)
3405	Li-OH	MIYOSHI et al. (2005)
3380	Al-OH	PANKRATH (1991), STALDER & KONZETT (2012), BARON et al. (2015), FRIGO et al. (2016)
3310	Al-OH	PANKRATH (1991), MIYOSHI et al. (2005), BARON et al. (2015)

## Einleitung

Quarz ist eines der häufigsten Minerale der Erdkruste und in unterschiedlichsten geologischen Umgebungen zu finden; sowohl primär in magmatischen und metamorphen Gesteinen, wie auch sekundär als Bestandteil von sedimentären Gesteinen. In seinen schönsten Formen findet sich Quarz als Bergkristall, als Rauchquarz oder als Amethyst in granitischen Pegmatiten, aber auch – nicht weniger faszinierend – in alpinen Klüften von metamorphen Gesteinen. Quarz zählt, wie viele andere gesteinsbildende Silikate, z.B. Feldspat, Olivin, Pyroxen oder Granat, zu den sog. ‚nominell Wasser-freien Mineralen‘ (LIBOWITZKY & BERAN, 2006; JOHNSON, 2006). Diese zeigen in ihrer chemischen Formel keinen Wasserstoff, enthalten ihn aber in Spuren wo er in Form von OH-Defekten in die Quarz-Struktur eingebaut wird; dabei binden sich die H-Atome an die Sauerstoffe unter Bildung von (OH)-Gruppen und der Ladungsausgleich kann über den Ersatz von  $\text{Si}^{4+}$  durch niedriger wertige Kationen erfolgen. Mikroskopisch sichtbare Fluid-Einschlüsse in Quarzen sind Gegenstand zahlreicher mineralogisch-petrologischer Untersuchungen, die im Zusammenhang mit genetischen Fragestellungen stehen (siehe ROEDDER, 1984a, 1984b). Sub-mikroskopische Wasser-Einschlüsse, die oft als Trübungen erkennbar sind, können  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalte im Bereich einiger Zehntel Gew.% aufweisen.

Am Beispiel von Quarz konnte früh gezeigt werden, dass der Einbau geringster Wassermengen einen starken Einfluss auf das physikalische und chemische Verhalten von nominell Wasser-freien Mineralen ausüben kann. So wird durch das sog. ‚hydrolytic weakening‘ das Festigkeitsverhalten von Quarz stark herabgesetzt (GRIGGS, 1967; siehe auch KRONENBERG, 1994). Von außerordentlicher geologischer Bedeutung sind die strukturellen OH-Gehalte als Anzeiger für mögliche p-T-Bedingungen und/oder  $\text{H}_2\text{O}$ -Aktivitäten zum Zeitpunkt der Kristallbildung. Damit können OH-Gehalte zur Typisierung von Quarzen herangezogen werden. Beispielsweise berichten STALDER (2014) sowie STALDER et al. (2017) von systematischen Untersuchungen über den OH-Defekt-Gehalt detritärer Quarze unterschiedlichster Vorkommen, bzw. über den OH-Gehalt von Quarzen aus schwedischen Graniten, alpinen Quarziten und aus Flusssedimenten Deutschlands.

Bereits von ‚historischem‘ Interesse und im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit von Bedeutung ist eine auf IR-spektroskopischen Messungen beruhende Arbeit von BAMBAUER et al. (1962) über den Wasserstoff-Gehalt von Kluftquarzen aus den Schweizer Alpen. Erste Angaben über IR-spektroskopisch bestimmte OH-Gehalte von Quarzen aus dem Penninikum des Tauernfensters und dem zentralalpinen Kristallin finden sich bei NIEDERMAYR & BERAN (1992). HERTWECK et al. (1998) berichten über variierende OH-Gehalte von Kluftquarzen aus ostalpinen Vorkommen, wobei unterschiedliche Quarz-Generationen beobachtet wurden. In der vorliegenden Arbeit werden die IR-Spektren von alpinen Kluftquarzen im Bereich der sog. OH-Streckschwingungen beschrieben. Darauf aufbauend werden unter Berücksichtigung der Habitusvarianten und der Farbvarietäten des Quarzes die Zusammenhänge zwischen den Spektrentypen und den meist zonierten OH-Defektgehalten aus verschiedenen Fundort-Bereichen eingehend untersucht und diskutiert.

### *IR-Spektroskopie und OH-Bandenzuordnung von Quarz*

Die Infrarot (IR)-Spektroskopie stellt eine äußerst empfindliche Methode zur Be-

stimmung geringster OH-Konzentrationen in nominell Wasser-freien Mineralen dar (LIBOWITZKY & BERAN, 2004, 2006). Da die Messungen an orientiert geschliffenen Kristallplatten in Transmission durchgeführt werden, können bei Schliffdicken bis zu einigen mm, analytische H<sub>2</sub>O-Gehalte im Bereich weniger Zehntel ppm nachgewiesen werden. Die OH-Streckschwingungen (Schwingung entlang der O-H Bindung) und deren entsprechende Absorptionsbanden liegen im hoch-energetischen IR-Spektralbereich zwischen Wellenzahlen von etwa 3700 und 2900 cm<sup>-1</sup>. Da die OH-Bandenlage von den O-H...O Bindungslängen und den die OH-Gruppen koordinierenden Kationen abhängt, lassen sich aus der Bandenlage Informationen über die O-H...O Abstände ableiten (LIBOWITZKY, 1999). Zusätzliche Informationen können bei Verwendung von polarisierter IR-Strahlung erhalten werden. Aus dem Polarisationsverhalten lassen sich definierte Aussagen über die Orientierung der OH-Gruppen machen. Für Quarz wurden starke OH-Absorptionen senkrecht zur c-Achse und nur geringe Absorptionen parallel zur c-Achse beobachtet; daraus ergibt sich eine ungefähre Lage der OH-Dipole innerhalb der (00.1) Ebene, mit einer schwachen Wasserstoff-Brückenbindung zum nächst gelegenen O-Atom (siehe PANKRATH, 1991; KRONENBERG, 1994, STALDER & KONZETT, 2012). An Quarzen durchgeführte in-situ Hochtemperatur-Messungen zeigen eine mit zunehmender Temperatur kontinuierliche Verbreiterung der OH-Banden (AINES & ROSSMAN, 1985). Sub-mikroskopische Einschlüsse von H<sub>2</sub>O-Molekülen (Fluid-Einschlüsse) werden nach GRANT et al. (2003) zwischen 300 und 500 °C freigesetzt, von OH-Defekten stammendes Wasser entweicht erst bei Temperaturen über 500 °C. Mit flüssigem Stickstoff (-196 °C) durchgeführte Tieftemperatur-Messungen zeigen eine starke Verschmälerung der OH-Banden, bzw. Bandenaufspaltungen unter Ausbildung von scharfen Absorptionsmaxima mit einer geringfügigen Verschiebung der Banden zu niedrigeren Wellenzahlen (BAMBAUER et al., 1963, AINES & ROSSMAN, 1984; PANKRATH 1991; KRONENBERG, 1994).

Erste detaillierte Angaben über OH-Bandenzuordnungen zum Einbau von Fremdkationen in Quarz finden sich bei KATS (1962). Basierend auf den von KRONENBERG (1994) zusammengestellten Literaturdaten sind in Tabelle 1 bei Raumtemperatur gemessene OH-Bandenlagen von Quarzen zusammengefasst. Ebenso sind die mit den OH-Gruppen assoziierten Kationen-Defekte unter Angabe neuer Literaturdaten angeführt.

### **Probenauswahl und Arbeitsmethoden**

Für die vorliegenden Untersuchungen standen 155 Kluftquarz-Proben aus der Sammlung des Naturhistorischen Museums Wien zur Verfügung; dabei handelt es sich um Quarze aus Oberostalpinen und Unterostalpinen Deckensystemen, aus dem Zentralalpinen Kristallin sowie ganz überwiegend aus dem Penninikum des Tauernfensters. Die Proben wurden überwiegend von G.N. aufgesammelt, aber auch von privaten Sammlern dem Museum zur Verfügung gestellt. Außerdem wurde uns von Fachkolleginnen und -kollegen ausgewähltes Untersuchungsmaterial überlassen. Die Anzahl der untersuchten Proben reduzierte sich allerdings auf 124, da nicht alle Quarze für eine IR-spektroskopische Analyse geeignet waren. So wurden nur mikroskopisch weitestgehend Einschluss-freie Quarz-Einkristalle für die weitere Bearbeitung herangezogen. Die Probennummern der untersuchten Quarze, ihre geologische Zugehörigkeit sowie die Fundorte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

*Table 2: Probennummern (PrNr); geologische Zugehörigkeit (Geol): GWZZ – Grauwackenzone, (OOA) – Oberostalpin, ZAK – Zentralalpines Kristallin, (UOA) – Unterostalpin, PEN – Penninkum; Fundort; Habitusvarietät (Habit): n-rh – normal-rhomboedrisch, Übg – Übergangshabitus, st-rh – steil-rhomboedrisch; Farbvarietät (FVar): freies Feld – Bergkristall, Rqu – Rauchquarz, Ame – Amethyst, Cit – Citrin; Spektrentyp (SpTyp): A, B, C, D, Ame; OH-Gehalt in ppm H<sub>2</sub>O: Kernbereich / Randbereich; nbb – nicht bestimmbar.*

PrNr	Geol	Fundort	Habit	FVar	SpTyp	OH-Gehalt
EB1	GWZ	Eisenerzer Alpen, Steirischer Erzberg	n-rh		C	4,0 / 21,3
EB3	(OOA)	Eisenerzer Alpen, Steirischer Erzberg	nbb		A	9,7 / nbb
EB5		Eisenerzer Alpen, Steirischer Erzberg	nbb		C	1,9 / 3,3
220	ZAK	Koralpe, Schwemmoisbruch	st-rh		A	1,3 / 2,4
14		Koralpe, Marxbauer	Übg		B	5,9 / 3,7
34a		Koralpe, Marxbauer	st-rh		A	2,0 / 3,0
34b		Koralpe, Marxbauer	st-rh		A	2,0 / 1,9
35		Koralpe, Marxbauer	st-rh		B	5,2 / 4,5
45		Koralpe, Bärofen	Zepter		A	2,5 / 17,8
46		Koralpe, Fraßgraben	st-rh		A	1,8 / 1,1
106		Koralpe, Soboth	st-rh		A	2,3 / 2,2
39	ZAK	Hochalpe, Leebkogel	st-rh		A	1,0 / 0,9
137	ZAK	Stubalpe, Größenberg	n-rh		A	1,2 / 1,3
139	ZAK	Saualpe, Terpetzen	n-rh		D	1,3 / 0,7
226	ZAK	Seckauer Alpen, Gaalgraben	st-rh		A	1,2 / 0,9
227		Seckauer Alpen, Gaalgraben, Planspitze	st-rh		D	1,3 / 1,4
228		Seckauer Alpen, Gaalgraben, Planspitze	st-rh		A	1,3 / 1,3
225		Seckauer Alpen, Gaalgraben, Planspitze	st-rh	Rqu	A	1,4 / 1,0
50		Seckauer Alpen, Planspitze	Übg	Rqu	A	1,1 / 1,1
19		Seckauer Alpen, Gaal, Ringkogel	Übg	Rqu	A	1,6 / 1,1
99		Seckauer Alpen, Liesingtal, Hühnerkar	n-rh	Rqu	B	3,9 / 1,7
144	ZAK	Murtal, Größenberg	n-rh	Rqu	A	1,4 / 1,4
RW	ZAK	Joglland, Rabenwaldkogel (Talkgst.)	nbb	Rqu	D	1,0 / 0,9
208	(UOA)	Radstädter Tauern, Weißeck	st-rh		B	73,8 / 47,7
183	PEN	Zillertaler Alpen, Zemmgrd, Mörchner Kar	nbb	Ame	D	3,8 / 0,5
239		Zillertaler Alpen, Zemmgrd, Mörchner Kar	Zepter	Ame	Ame	2,3 / 4,1
230		Zillertaler Alpen, Zemmgrd, Mörchner Kar	Übg	Rqu	C	4,7 / 11,2
193		Zillertaler Alpen, Zemmgrd, Mörchner Kar	Zepter		A	1,2 / 1,2
224		Zillertaler Alpen, Zemmgrd, Mörchner Kar	st-rh		C	4,1 / 4,6
254		Zillertaler Alpen, Zemmgrd, Mörchner Kar	st-rh		C	5,4 / 4,1
135		Zillertaler Alpen, Floitengrund	n-rh	Rqu	C	1,1 / 0,9
242		Zillertaler Alpen, Floitengrund	st-rh	Rqu	C	1,4 / 1,9
K2		Zillertaler Alpen	n-rh	Rqu	A	1,4 / 1,2
204a	PEN	Venedigergr., Krimmler Achenal	Übg		A	1,7 / 1,3
204b		Venedigergr., Krimmler Achenal	Übg		A	1,1 / 1,2
207		Venedigergr., Krimmler Achenal	Übg		A	1,3 / 1,2
56		Venedigergr., Obersulzbachtal, Foißkar	n-rh		C	1,2 / 0,9
115		Venedigergr., Obersulzbachtal, Seebachkar	n-rh		A	1,5 / 2,3

PrNr	Geol	Fundort	Habit	FVar	SpTyp	OH-Gehalt
GÖ5		Venedigergr., Obersulzbachtal, Jaidbach	nbb	Rqu	C	1,3 / 0,9
K3		Venedigergr., Obersulzbachtal, Jaidbach	n-rh	Rqu	C	1,2 / 0,8
K5		Venedigergr., Obersulzbachtal, Jaidbach	nbb	Rqu	A	1,2 / 0,7
GÖ4		Venedigergr., Untersulzbachtal	Übg	Rqu	A	1,0 / 1,1
1		Venedigergr., Unt.sulzbachtal, Knappenwd	st-rh		D	0,6 / 0,5
3		Venedigergr., Unt.sulzbachtal, Knappenwd	n-rh		D	1,1 / 2,0
51		Venedigergr., Unt.sulzbachtal, Knappenwd	Übg		D	1,4 / 0,7
77		Venedigergr., Untersulzbachtal, Beryller	st-rh		D	2,0 / 0,8
231		Venedigergr., Habachtal, Wildkogel	n-rh		C	1,7 / 1,5
55		Venedigergr., Habachtal, Nasenkopf	Übg	Rqu	A	1,1 / 1,2
GÖ3		Venedigergr., Habachtal, Wiesbachrinne	st-rh	Rqu	D	1,0 / 1,0
187		Venedigergr., Habachtal, Prehnitinsel	st-rh		A	1,6 / 1,0
245		Venedigergr., Habachtal, Prehnitinsel	st-rh		A	1,2 / 0,8
232		Venedigergr., Habachtal	n-rh		D	1,1 / 1,6
133		Venedigergr., Kratzenberg	Übg		A	1,2 / 1,1
GÖ2		Venedigergr., Hollersbachtal, Scharn	n-rh	Rqu	D	1,5 / 1,1
205		Venedigergr., Hollersbachtal, Schafkogel	st-rh	Rqu	B	6,1 / 2,2
240		Venedigergr., Hollersbachtal, Schafkogel	st-rh	Rqu	B	6,8 / 1,2
90		Venedigergr., Felbertal (Scheelitbergbau)	n-rh		A	1,0 / 0,9
92		Venedigergr., Felbertal, Waageralm	n-rh		A	1,6 / 1,4
GÖ1		Venedigergr., Felbertal, Teufelspitze	Übg	Rqu	A	1,0 / 0,8
66		Venedigergr., Virgental, Hinterbichl	n-rh		A	3,2 / 0,8
196		Venedigergr., Wildenkogel	nbb		A	1,5 / 1,2
248		Venedigergr., Bretterwand	n-rh		D	2,0 / 1,9
247		Venedigergr., Bretterwand	n-rh	Rqu	D	1,3 / 1,1
58		Venedigergr., Salzboden	Zepter	Ame	A	0,8 / 10,6
134		Venedigergr., Amertal	n-rh		A	1,4 / 1,0
K1	PEN	Glocknergruppe, Stubachtal	st-rh		A	1,7 / 1,7
84		Glocknergruppe, Laperwitz, Sphenkluft	st-rh		C	2,8 / 1,7
86		Glocknergruppe, Laperwitz, Sphenkluft	st-rh		A	2,9 / 5,1
246		Glocknergruppe, Nussingkogel	Übg		A	1,8 / nbb
150		Glocknergruppe, Teischnitztal	n-rh	Rqu	B	2,1 / 1,2
CB1	PEN	Goldberggruppe, Rauris	Übg	Cit	B	10,3 / 3,1
PA		Goldberggruppe, Rauris	nbb		B	9,1 / 8,3
PF		Goldberggruppe, Rauris	nbb		A	1,6 / 1,5
K4		Goldberggruppe, Rauris	nbb		C	2,1 / 2,4
27		Goldberggruppe, Rauris	n-rh		A	1,8 / 1,2
223		Goldberggruppe, Rauris	n-rh		C	4,4 / 3,4
123		Goldberggruppe, Rauris	st-rh		C	1,8 / 1,6
124		Goldberggruppe, Schwarzkopf	nbb		C	16,2 / 4,0
216		Goldberggruppe, Rauris	nbb		C	2,0 / 1,9
119		Goldberggruppe, Vorsterbachtal	Übg		A	1,7 / 1,4
154		Goldberggruppe, Vorsterbachtal	n-rh		C	2,3 / 5,6
155		Goldberggruppe, Vorsterbachtal	nbb		C	5,7 / 4,6
184		Goldberggruppe, Vorsterbachtal	Übg		C	2,3 / 2,8
120		Goldberggruppe, Rauris, Kramkogel	st-rh		A	1,1 / 1,9
125		Goldberggruppe, Rauris, Lacheggklamm	st-rh		C	1,6 / 1,9

PrNr	Geol	Fundort	Habit	FVar	SpTyp	OH-Gehalt
172		Goldberggruppe, Sonnblick, Zirknitztal	st-rh		A	2,2 / 2,2
152		Goldberggruppe, Sonnblick, Fleißtal	Zepter		D	1,7 / 1,2
23		Goldberggruppe, Sonnblick, Fleißtal	st-rh	Cit	B	69,5 / 8,3
121		Goldberggruppe, Sonnblick Nordwand	n-rh		A	1,5 / 1,2
122		Goldberggruppe, Sonnblick Ostwand	n-rh	Rqu	B	6,0 / 3,6
176		Goldberggruppe, Sonnblick, Wurtental	Übg	Rqu	A	1,9 / 1,8
179		Goldberggruppe, Sonnblick, Wurtental	st-rh	Rqu	D	0,6 / 1,4
100		Goldberggruppe, Sonnblick, Wurtental	st-rh		A	1,6 / 1,8
101		Goldberggruppe, Sonnblick, Wurtental	st-rh		A	1,8 / 1,4
103		Goldberggruppe, Sonnblick, Wurtental	Übg		A	1,4 / 0,9
178		Goldberggruppe, Sonnblick, Wurtental	st-rh		C	4,0 / 3,3
173a		Goldberggruppe, östl. Hochwurtenspeicher	st-rh		C	2,1 / 1,7
173b		Goldberggruppe, östl. Hochwurtenspeicher	st-rh		A	3,3 / 1,3
174		Goldberggruppe, östl. Hochwurtenspeicher	st-rh		A	3,1 / 2,1
47	PEN	Ankogelgruppe, Auernig	st-rh		C	2,0 / nbb
42		Ankogelgruppe, Dösental, Maresenspitze	st-rh		B	7,4 / nbb
210		Ankogelgruppe, Dösental, Sickerkopf	st-rh		B	4,0 / 2,6
243		Ankogelgruppe, Dösental, Sickerkopf	st-rh		B	13,8 / 3,0
251		Ankogelgruppe, Dösental, Törlkopf	st-rh		C	1,5 / 1,4
209		Ankogelgruppe, Dösental, Törlkopf	st-rh		B	2,3 / 1,2
81		Ankogelgruppe, Anlaufthal	Übg		A	1,3 / 1,1
236		Ankogelgruppe, Grauleiten	st-rh		C	1,9 / 2,1
237		Ankogelgruppe, Grauleiten	Übg		C	1,4 / 3,0
238		Ankogelgruppe, Grauleiten	st-rh		B	8,3 / 12,5
151		Ankogelgruppe, Schobereissig	st-rh		A	2,0 / 1,9
17a		Ankogelgruppe, Schobereissig	st-rh	Ame	B	8,3 / 13,1
17b		Ankogelgruppe, Schobereissig	st-rh	Ame	Ame	0,7 / 1,5
21	PEN	Reißeckgruppe, Obere Moosalm	st-rh		A	2,0 / 4,7
43		Reißeckgruppe, Obere Moosalm	st-rh		B	9,4 / nbb
71		Reißeckgruppe, Rossalm	st-rh	Rqu	C	1,5 / 2,3
214		Reißeckgruppe, Rossalm	st-rh	Rqu	D	1,2 / 1,3
68		Reißeckgruppe, Mühlendorfer Graben	n-rh	Rqu	C	1,4 / 3,4
140	PEN	Lungau, Kreekar	n-rh	Rqu	D	2,0 / 1,7
142		Lungau, Kreekar	Zepter	Ame	D	0,9 / 7,3
143		Lungau, Schödertal	n-rh	Rqu	D	0,9 / 0,8
222		Lungau, Schödertal	nbb		C	1,0 / 1,0
113		Lungau, Murtörl	n-rh		C	3,9 / 8,2
229		Lungau, Ramingst., Kendlbrucker Graben	st-rh		B	18,9 / 3,1

Um die OH-Gehalte zu quantifizieren und den Vergleich der IR-spektroskopischen Untersuchungen mit mikroskopischen Beobachtungen zu ermöglichen, wurden von den Quarzen beidseitig polierte frei-tragende Dickschliffe mit der Orientierung senkrecht zur kristallographischen c-Achse angefertigt. Der mittlere Querschnitt der Kristallplatten betrug etwa 15 mm. Diese für die ‚makroskopischen‘ Messungen hergestellten (00.1) Kristallplatten wurden mit einer Diamantsäge geschnitten, mit SiC bis Körnung 1000 geschliffen und mit Diamantpasten bis 1 µm Korngröße

poliert; die durchschnittliche Plattendicke lag bei 3 mm. Die Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer FTIR-Spektrometer 1760 X, unter Verwendung einer keramischen Lichtquelle und eines TGS Detektors vorgenommen. Die Untergrund- und Probenmessungen erfolgten mit jeweils 36 'scans' bei einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup>. Der Durchmesser des kreisförmigen Messfeldes betrug 1,5 mm; dabei wurden jeweils im Kern- und Randbereich der (00.1) Kristallplatten entsprechende Messungen durchgeführt. Die mikroskopischen Profilmessungen erfolgten an einem mit dem FTIR-Spektrometer 1760 X kombinierten Perkin-Elmer FTIR-Mikroskop unter Verwendung eines Cassegrain-Objektivs (N.A. 0,60) und eines mit flüssigem Stickstoff gekühlten MCT Detektors. Hierbei wurden die Messungen an nur 0,45 mm dicken (00.1) Kristallplatten mit einer 100 µm Messfeldblende vorgenommen, der Abstand der Messpunkte betrug 200 µm.

*Grundlagen der quantitativen IR-spektroskopischen OH-Bestimmung:* Die dimensionslose lineare Absorbanz  $A$  ist definiert als Logarithmus des Kehrwertes der Transmission  $T = (I / I_0)$ , d.h.  $A = \log (I_0 / I)$ . Für die vorliegende OH-Bestimmung wurde allerdings die integrale Absorbanz  $A_i$  verwendet, bei der der Flächeninhalt der Bande berücksichtigt wird und damit  $A_i \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \int \log (I_0 / I) \text{ dv}$ . Entsprechend dem Beer'schen Gesetz ( $\alpha_i = \epsilon_i \cdot c$ ), steht der integrale Absorptionskoeffizient  $\alpha_i \text{ (cm}^{-2}\text{)} = A_i \text{ (cm}^{-1}\text{)} / t$  (Probendicke in cm) über den integralen molaren Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_i \text{ (l.mol}^{-1}\text{H}_2\text{O.cm}^{-2}\text{)}$  in direkter Beziehung zur Konzentration  $c \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$ . Daraus ergibt sich für den Wassergehalt in Gew.% die Beziehung  $c_{\text{H}_2\text{O}} = (\alpha_i \cdot 1,8) / (\epsilon_i \cdot D)$ ;  $D$  ist die Dichte von Quarz = 2,65 (g.cm<sup>-3</sup>) (vgl. BERAN et al., 1993; LIBOWITZKY & BERAN, 2004). Der integrale molare Absorptionskoeffizient  $\epsilon_i$  wurde nach dem ursprünglich von PATERSON (1982) aufgestellten Kalibrierungs-Diagramm mit 80.000 l.mol<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>O.cm<sup>-2</sup> bestimmt. Das Diagramm beruht auf dem linearen Zusammenhang zwischen dem integralen molaren Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_i$  und der Wellenzahl  $\nu$  der entsprechenden OH-Bande, wobei sich im vorliegenden Fall der  $\epsilon_i$ -Wert auf die bei 3380 cm<sup>-1</sup> liegende OH-Bande im Quarz-Spektrum bezieht (vgl. dazu LIBOWITZKY & ROSSMAN, 1997, sowie THOMAS et al., 2009).

## Ergebnisse

### *Die Morphologie der Kluftquarze*

Der Habitus der Quarze wird nach der Übersichtsarbeit von NIEDERMAYR (1993) in einen steil-rhomboedrischen, einen Übergangshabitus und in einen normal-rhomboedrischen Habitus eingeteilt (vgl. auch KANDUTSCH et al., 1998). In Tabelle 2 sind die Habitusvarianten der untersuchten Kluftquarzproben aufgelistet.

Der Großteil der Quarze zeigt eine Verzwilligung nach dem Dauphinéer Gesetz, eine gewisse Anzahl zeigt sowohl Dauphinéer- als auch Brasilianer-Verzwilligung. Nur wenige Kluftquarze sind ausschließlich nach dem Brasilianer Gesetz verzwilligt oder überhaupt unverzwilligt. Die horizontale Streifung der Prismenflächen des Quarzes in Verbindung mit den senkrecht dazu verlaufenden Suturen ist ein makroskopisch gut erkennbares Merkmal eines Makromosaikbaues; dieser stellt die ‚gewöhnliche‘ Erscheinungsform der alpinen Kluftquarze dar. Feinst gestreifte Kristallflächen prägen das Erscheinungsbild von vereinzelt auftretenden lamellar gewachsenen Kluftquarzen mit Lamellenbau.

Unter dem Polarisationsmikroskop ist sowohl in den (00.1) Dickschliffen als auch in den Dünnschliffen, ein oft aus mehreren Generationen bestehender Aufbau der Quarze zu erkennen. Die erste Quarzgeneration, und damit der Kernbereich eines Quarzkristalls, zeigt typischen Makromosaikbau mit Dauphinéer-Verzwilligung. Um diese erste Generation kann auch eine zweite, nach dem Brasilianer Gesetz verzwilligte Quarzgeneration zur Ausbildung kommen, die auch den ganzen Kristall umschließen kann (siehe dazu ‚FTIR-mikroskopische Profilmessungen‘).

### *Farbvarietäten*

Das Probenmaterial enthält neben den farblosen Bergkristallen auch Farbvarietäten des Quarzes, die in Tabelle 2 angegeben sind. 24 Rauchquarze, sechs Amethyste und zwei Citrine stammen aus dem Penninikum, sieben Rauchquarze aus dem Zentralalpinen Kristallin. Generell weisen die Rauchquarze inhomogene Färbung auf. Ebenso variiert der Farbton der Amethyste erheblich. Vier der Amethyst-Proben sind Zepher-förmig auf Bergkristall aufgewachsen. Beide Citrin-Proben stammen aus dem Sonnblickgebiet (Goldberggruppe), aus der die ersten Funde der seltenen alpinen Citrine bekannt wurden.

### *Die OH-Spektrentypen der alpinen Kluftquarze*

Die IR-Spektren der Kluftquarze zeigen im OH-Streckschwingungsbereich zwischen 3600 und 3300  $\text{cm}^{-1}$  sechs charakteristische Absorptionsbanden mit stark wechselnden Intensitäten (siehe Tabelle 1). Eine bei 3200  $\text{cm}^{-1}$  auftretende Bande steht in keiner Beziehung zu OH-Defekten und ist auf Schwingungen des  $\text{SiO}_2$ -Gerüsts zurückzuführen. Die Absorptionsbande bei 3380  $\text{cm}^{-1}$  zeigt fast immer die höchste Intensität und ist einem Al-OH Defekt zuzuordnen. Zwei weitere, meist schwache Al-OH Banden sind bei 3430 und 3310  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Eine oft starke, auf Li-OH Defekte zurückzuführende Bande tritt bei 3480  $\text{cm}^{-1}$  auf, eine nur schwach entwickelte Li-OH Bande bei 3510  $\text{cm}^{-1}$ . Bei 3595  $\text{cm}^{-1}$  kann eine meist schwache aber scharfe, auf B-OH Defekte zurückzuführende Bande beobachtet werden. Die Einteilung in OH-Spektrentypen erfolgt auf Grundlage des Intensitätsverhältnisses der drei typischen Banden bei 3595, 3480 und 3380  $\text{cm}^{-1}$ , bzw. auf Grundlage ihres beobachtbaren Auftretens. Diese für Bergkristalle und Rauchquarze abgeleiteten vier Spektrentypen A, B, C und D sind in Abb. 1 dargestellt und in Tabelle 2 für alle Proben zusammengefasst. Typ A ist durch das dominierende Bandenmaximum bei 3380  $\text{cm}^{-1}$  charakterisiert, sowie durch eine etwa halb so starke Bande bei 3480  $\text{cm}^{-1}$  und einer nur schwachen Bande bei 3595  $\text{cm}^{-1}$ . Das entsprechende Intensitätsverhältnis dieser drei Banden kann mit etwa 1 : 0,4 : 0,2 angegeben werden. Von den untersuchten Bergkristallen kann etwa die Hälfte dem Typ A zugerechnet werden, von den Rauchquarzen etwa ein Drittel. Typ B ist dadurch charakterisiert, dass die Bande bei 3480  $\text{cm}^{-1}$  vergleichbare Intensitäten mit der Bande bei 3380  $\text{cm}^{-1}$  zeigt. Das Intensitätsverhältnis der drei Banden bei 3380, 3480 und 3595  $\text{cm}^{-1}$  beträgt etwa 1 : 1 : 0,1. Etwa 15 % der Bergkristalle und ebenso der Rauchquarze sind diesem Typ zuzurechnen. Im Typ C ist die Bande bei 3595  $\text{cm}^{-1}$  nicht beobachtbar. Die Banden bei 3380 und 3480  $\text{cm}^{-1}$  zeigen ein Intensitätsverhältnis von etwa 1 : 0,3. Diesem Typ sind etwa 30 % der Bergkristalle und 20 % der Rauchquarze zuzuordnen. Im Typ D tritt weder die Bande bei 3595 noch bei 3480  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die einzige beobachtbare Bande bei 3380  $\text{cm}^{-1}$  weist dabei generell

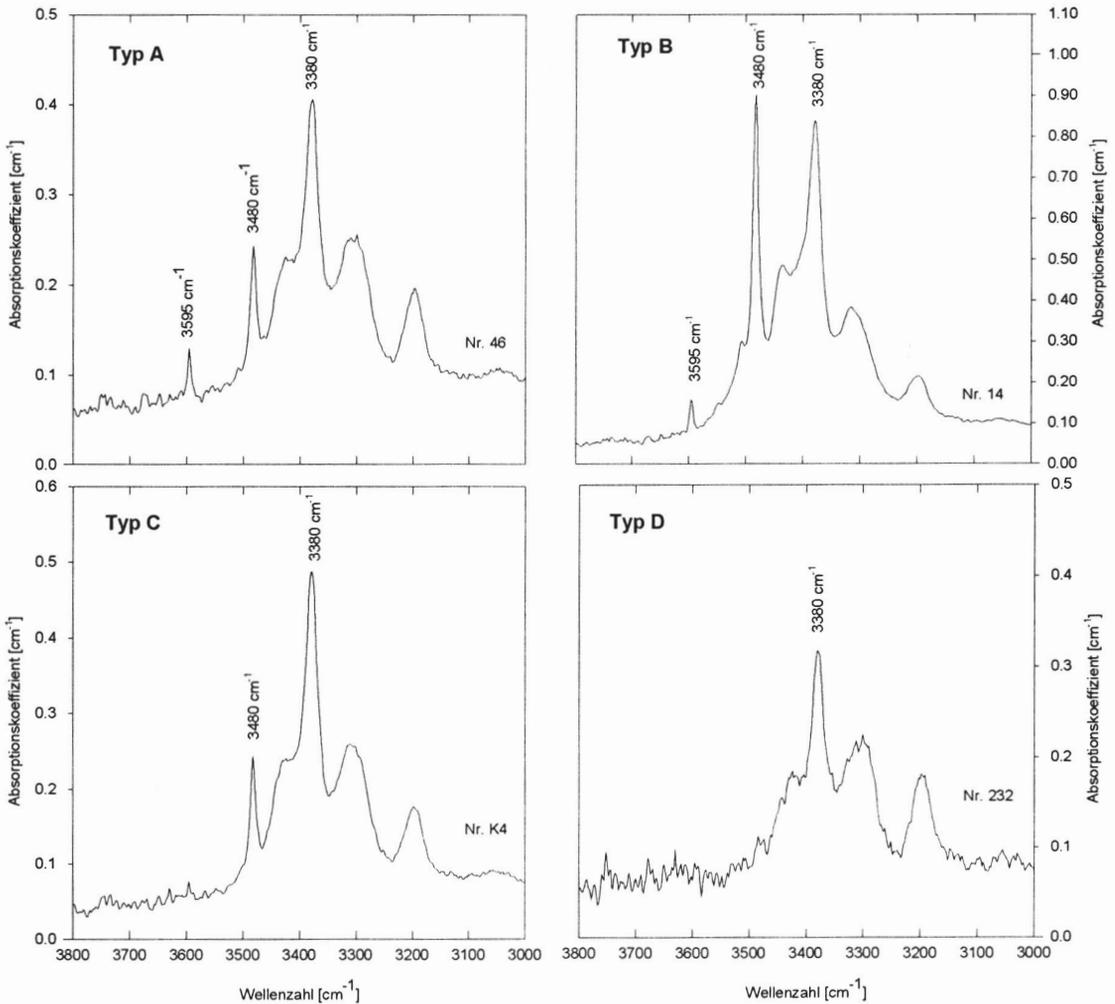
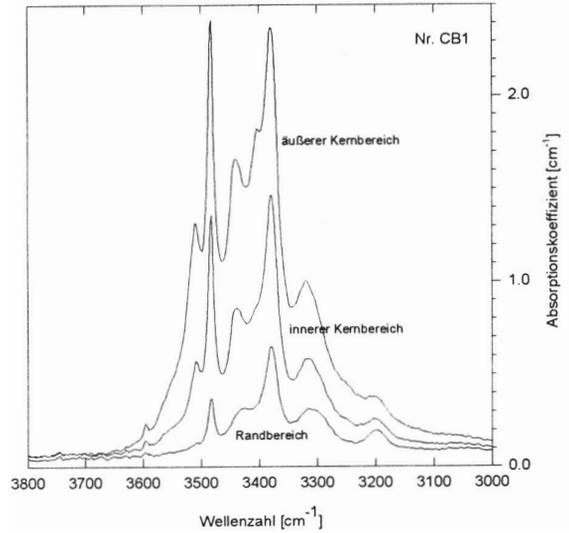


Abb. 1: Die dargestellten Spektrentypen A, B, C und D unterscheiden sich in der Anzahl und/oder Intensitätsverteilung der OH-Banden bei 3380, 3480 und 3595  $\text{cm}^{-1}$ . Die Messungen wurden an 3,0 mm dicken (00.1) Kristallplatten bei einer Messfeldgröße von 1,5 mm an relativ homogen zusammengesetzten Proben (Probennummern siehe Tabelle 2) durchgeführt.

geringere Intensitäten auf, als sie in den anderen Spektrentypen aufweist. Vereinzelt kann die ebenso dem Al-OH Defekt zugeordnete Bande bei 3310  $\text{cm}^{-1}$  (siehe Tabelle 1) eine der 3380  $\text{cm}^{-1}$  Bande vergleichbare Intensität annehmen. Typ D ist bei den Bergkristallen mit 10 % vertreten, von den Rauchquarzen gehört ein Viertel diesem Typ an. Die jeweils im Kern- und Randbereich der Kristalle durchgeführte Messungen zeigen, dass sich auch innerhalb eines Kristalls der Spektrentyp ändern kann.

Von sechs untersuchten alpinen Amethysten kann einer dem Typ A zugeordnet werden, einer dem Typ B und zwei können dem Typ D bei erhöhter Intensität der 3310  $\text{cm}^{-1}$  Bande zugewiesen werden. Zwei Amethyste sind durch das gemeinsame Auftreten der Banden bei 3595 und 3380  $\text{cm}^{-1}$  charakterisiert, wieder verbunden mit

Abb. 2: OH-Absorptionsspektren eines dem Typ B zuzurechnenden, im Mittel  $H_2O$ -reichen, stark zonar-gebauten Citrins aus der Goldberggruppe (Probe CBI). Die Messungen wurden an einer (00.1) Kristallplatte mit einem Durchmesser von 15 mm bei einer Messfeldgröße von 1,5 mm durchgeführt.



einer erhöhten Intensität der Bande bei  $3310\text{ cm}^{-1}$  („Amethyst-Typ“). Beide alpinen Citrine zeichnen sich durch hohe OH-Gehalte aus, ebenso durch große Unterschiede des OH-Gehalts im Kern- und Randbereich. Im Vergleich zu den Bergkristallen, Rauchquarzen und Amethysten lässt sich eine klare Zuordnung der Citrine zum Spektrentyp B treffen (siehe Abb. 2).

#### Die OH-Gehalte der alpinen Kluftquarze

Die im Kern- und Randbereich IR-spektroskopisch bestimmten OH-Gehalte (Angaben in Gew.ppm  $H_2O$ ) der Kluftquarze sind mit den Spektrentypen in Tabelle 2 zusammengefasst. Die OH-Gehalte sämtlicher gemessener Proben bewegen sich zwischen etwa 0,5 und 70 ppm, wobei allerdings nur wenige Quarz-Proben OH-Gehalte über 20 ppm aufweisen. Der OH-Durchschnittswert liegt für Bergkristalle bei 2,5 ppm für Rauchquarze bei 1,9 ppm. Nahezu alle alpinen Bergkristalle und Rauchquarze weisen eine Zonierung des OH-Gehaltes auf; dabei können sich im Kern- und Randbereich Unterschiede bis zu einem Faktor 5 ergeben. Allerdings liegt der häufigste Zonierungsfaktor bei etwa 1,3. Dieser Wert gilt sowohl für Bergkristalle und Rauchquarze mit höheren OH-Gehalten im Kernbereich als auch für solche mit höheren OH-Gehalten im Randbereich, wobei Quarze mit höheren OH-Gehalten im Kernbereich häufiger auftreten (siehe Tabelle 2). Die Amethyste zeigen auffallend inhomogene Werte; ihre OH-Gehalte liegen für den Kernbereich zwischen 0,8 und 8 ppm, für den Randbereich zwischen 0,5 und 13 ppm. Bei den beiden Citrinen liegen die OH-Gehalte bei 10 und 70 ppm im Kernbereich und bei 3 und 8 ppm im Randbereich.

FTIR-mikroskopische Profilmessungen: Um den Einbau von OH-Defekten im Zusammenhang mit Wachstumsphänomenen zu charakterisieren, wurden auf (00.1) Kristallplatten von einigen mikroskopisch gut definierten, zonar gebauten Bergkristallen und Rauchquarzen FTIR-mikroskopische Profilmessungen durchgeführt (100  $\mu\text{m}$  Messblende, Abstand der Messpunkte 200  $\mu\text{m}$ ). In Abb. 3 ist die Profilmessung eines Bergkristalls aus der Rauris (Nr. 124) dargestellt, der dem Spektrentyp C zuzuordnen ist. Mit der allgemein verwendeten makroskopischen Messfeldgröße von 1,5 mm wurden für den Kernbereich durchschnittlich 16 ppm gemessen, für den Randbereich wurden 4 ppm bestimmt. Entsprechend der Profilmessung verläuft mit der Abnahme des OH-Gehaltes der Spektrentyp in Richtung Typ D (Abnahme der Intensität der  $3480\text{ cm}^{-1}$  Bande). Auf der Seite der Dauphinéer Verzwilligung verläuft die Abnahme des OH-Gehaltes eher kontinuierlich, während mit dem Auftreten der Brasilianer Verzwilligung der OH-Abfall abrupt erfolgt. Ein



(Nr. 240) einzeln dargestellt. Der Kristall zeigt eine Morion-Zonierung parallel zu Prismenflächen und ist dem Spektrentyp B zuzuordnen; er ist überwiegend nach dem Dauphinéer Gesetz verzwillingt, Brasilianer Zwillingsdomänen sind nur randlich vorhanden. Der OH-Gehalt wurde ‚makroskopisch‘ im Kernbereich mit etwa 6 ppm bestimmt, im Randbereich mit etwa 2 ppm. Vor allem die Intensität der  $3480\text{ cm}^{-1}$  Bande nimmt stark ab, was im Randbereich zum Spektrentyp C überleitet.

## Diskussion

Die Häufigkeitsverteilung der Habitusvarianten von Kluftquarzen in den verschiedenen Fundort-Bereichen ist auf Grundlage der in Tabelle 2 angegebenen Daten in Abb. 6 graphisch dargestellt. Dabei ist bei genereller Dominanz des steil-rhomboedrischen Habitus lediglich in Quarzen der Venedigergruppe eine Gleichverteilung des steil-rhomboedrischen und des normal-rhomboedrischen Habitus ablesbar. Nach einem vereinfachten Modell der Kluftquarz-Bildung von NIEDERMAYR (1993) ist ein Zusammenhang zwischen den Habitusvarianten und den Bildungsbedingungen feststellbar, wobei es mit abnehmenden Druck- und Temperatur-Bedingungen zu einer Änderung vom steil- zum normal-rhomboedrischen Habitus kommt. Ebenso weist eine Verzwillingung nach dem Dauphinéer Gesetz im Kernbereich mit einer Verzwillingung nach dem Brasilianer Gesetz im Randbereich der Quarze auf eine Abnahme der Bildungstemperatur hin. Mikrothermometrisch bestimmte Daten von KANDUTSCH et al. (1998) liefern für Kluftquarze aus dem Penninikum mit steil-rhomboedrischem Habitus Homogenisierungs-Temperaturen zwischen  $305$  und  $360\text{ °C}$ , normal-rhomboedrische Quarze ergeben Temperaturen zwischen  $176$  und  $290\text{ °C}$ . Nach WENINGER (1981) zeigen Einschlüsse in den inneren Bereichen von Kluftquarzen höhere Homogenisierungs-Temperaturen als in randlichen Zonen. Homogenisierungs-Temperaturen von Kluftquarzen des Penninikums werden mit  $220$ - $320\text{ °C}$  angegeben, Quarze aus der Grauwackenzone und dem Zentralalpinen Kristallin zeigen mit  $160$ - $310\text{ °C}$  einen etwas niedrigeren und breiter gestreuten Temperatur-Bereich (vgl. dazu HOINKES et al., 1999).

In Kluftquarzen die den Spektrentypen A, B und C angehören, zeigt sich eine Dominanz des steil-rhomboedrischen Habitus gegenüber dem normal-rhomboedrischen und dem Übergangshabitus (siehe Tabelle 2). In Quarzen vom Typ D überwiegt der normal-rhomboedrische Habitus. Betrachtet man die Häufigkeitsverteilung der OH-Spektrentypen in Hinblick auf die Fundort-Bereiche (Abb. 7), so lässt sich für Quarze im Spektrentyp A eine leichte Dominanz ihres Vorkommens im Zentralalpinen Kristallin, sowie im Penninikum der Venedigergruppe und des Sonnblicks (Goldberggruppe) feststellen. Spektrentyp B überwiegt bei Quarzen der Ankogelgruppe und Quarze im Spektrentyp C dominieren in der Grauwackenzone, in den Zillertaler Alpen in der Reißbeckgruppe und in der Rauris. Quarze vom Typ D sind seltener, zeigen aber ein bevorzugtes Auftreten neben dem Typ A in der Venedigergruppe und neben dem Typ C im Lungau.

Bringt man die Spektrentypen mit den OH-Gehalten in Verbindung (Abb. 8), so zeigt sich sowohl für die Bergkristalle als auch für die Rauchquarze ein deutliches Überwiegen des Spektrentyps A im Bereich niedriger OH-Gehalte zwischen etwa  $1$  und  $3\text{ ppm}$ . Spektrentyp D konnte nur an den OH-ärmsten Quarzen ( $< 2\text{ ppm}$ )

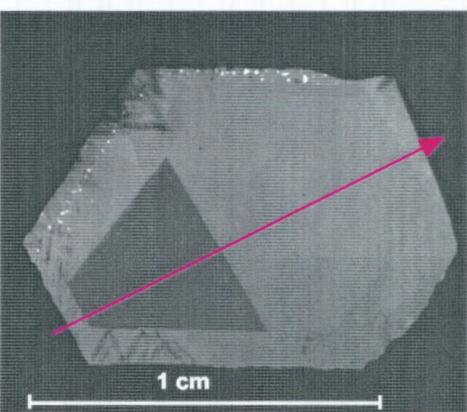
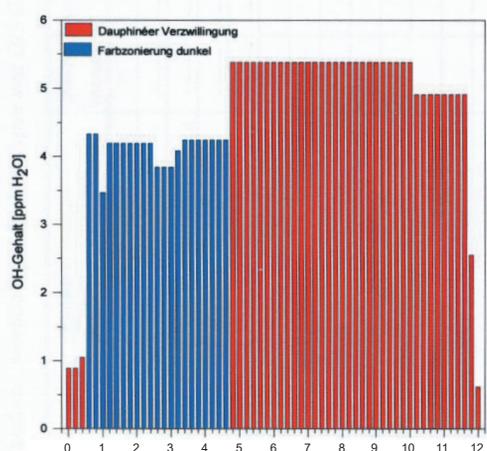
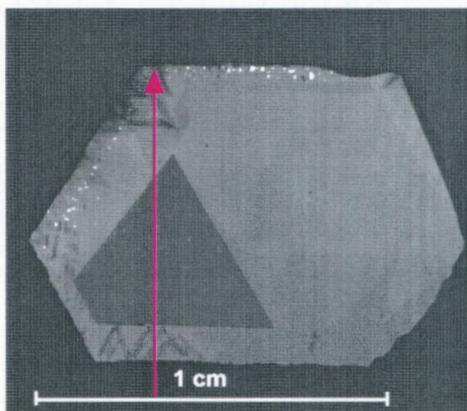
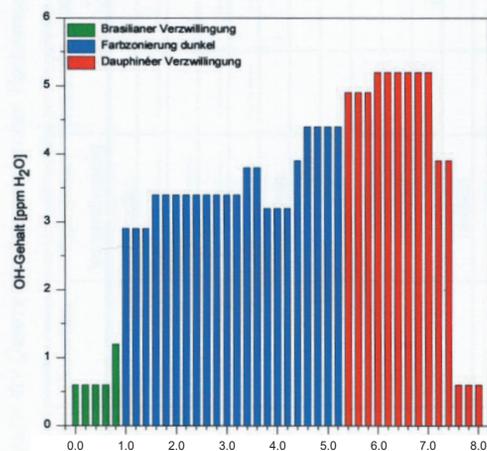
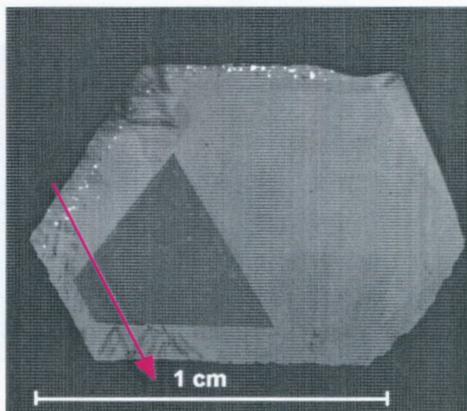
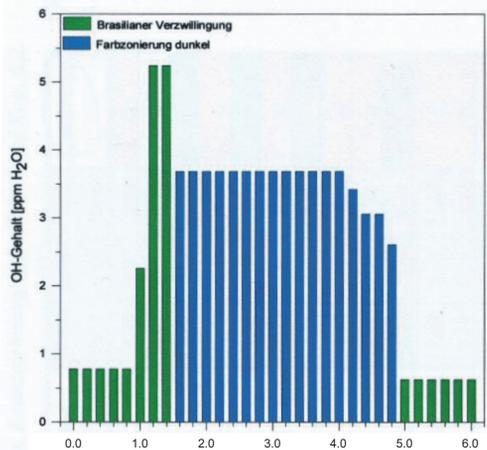


Abb. 5: FTIR-mikroskopische OH-Profilmessungen (Messfeldgröße = 100  $\mu\text{m}$ ) eines deutlich Farbzonierten Rauchquarzes vom Hollersbachtal (Probe 240), die in drei Richtungen vorgenommen wurden und getrennt abgebildet sind. Auf der x-Achse sind die Abstandswerte der Messpunkte in mm angegeben. Das nebenstehende Foto der 0,45 mm dicken (00.1) Kristallplatte wurde bei gekreuzten Polarisatoren aufgenommen. Die rot eingezeichneten Pfeile geben die Richtung der gemessenen Profile an.

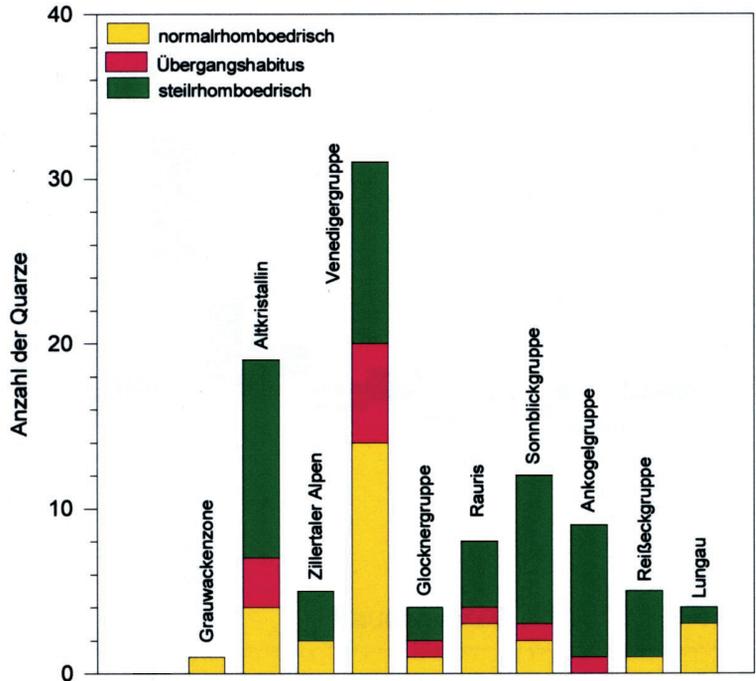


Abb. 6: Häufigkeitsverteilung der Habitusvarianten (steil-rhomboidisch, Übergangshabitus, normal-rhomboidisch) von Bergkristallen und Rauchquarzen in den verschiedenen Fundort-Bereichen (siehe Tabelle 2).

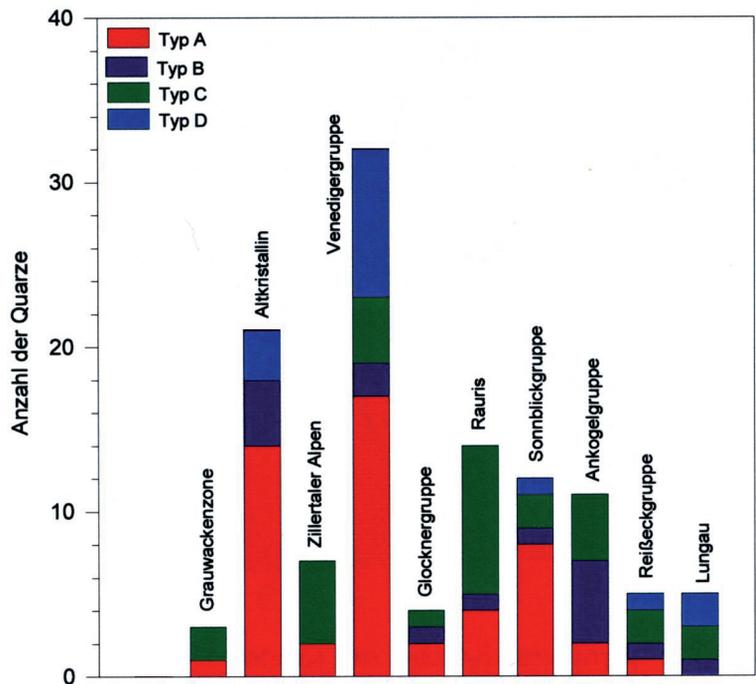


Abb. 7: Häufigkeitsverteilung der Spektrentypen (A, B, C und D) von Bergkristallen und Rauchquarzen in den verschiedenen Fundort-Bereichen (siehe Tabelle 2).

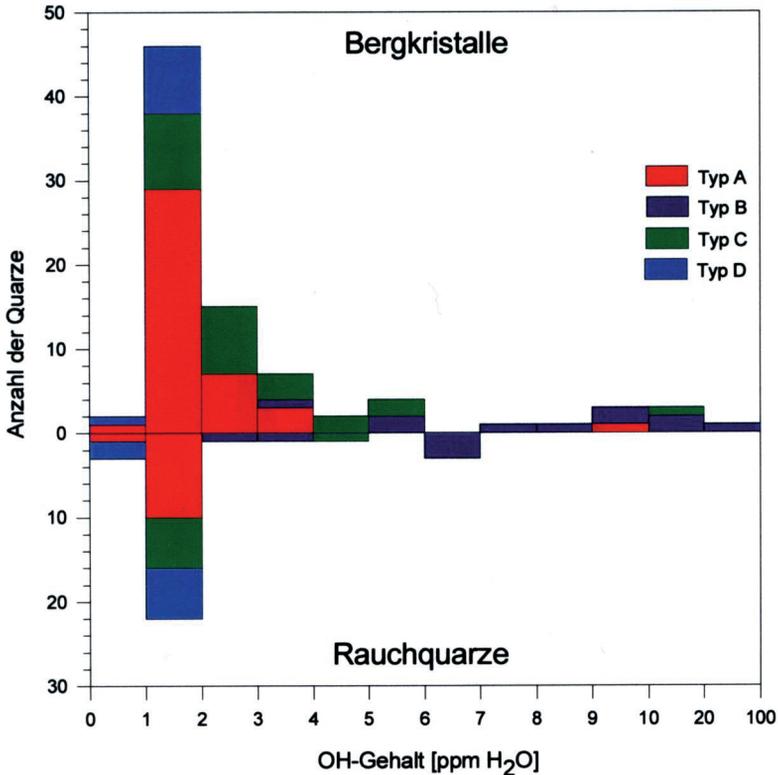


Abb. 8: Für Bergkristalle und Rauchquarze getrennt dargestellte Häufigkeitsverteilung der Spektrentypen (A, B, C und D) bezogen auf ihren OH-Gehalt (in Gew.ppm H<sub>2</sub>O).

festgestellt werden. Zwischen 2 und 4 ppm liegt etwa eine Gleichverteilung der Spektrentypen A und C vor. Typ C dominiert dann bis etwa 6 ppm und wird zu höheren OH-Gehalten hin vom Spektrentyp B (bis etwa 20 ppm) abgelöst. Ein Bergkristall aus den Radstädter Tauern, der mit etwa 70 ppm den höchsten gemessenen OH-Gehalt zeigt, gehört ebenfalls dem Typ B an. Quarze vom Spektrentyp B, die die höchsten OH-Gehalte aufweisen und Quarze vom Spektrentyp D mit den niedrigsten OH-Gehalten, unterscheiden sich durch die hohe Intensität der Bande bei 3480 cm<sup>-1</sup> im Typ B und dem vollkommenen Fehlen dieser Bande im Typ D. Offensichtlich stehen die hohen OH-Gehalte im Zusammenhang mit dem konzentrierten Auftreten von Li-OH Defekten. Die OH-Gehalte der dem Spektrentyp D angehörigen Quarze sind lediglich auf Al-OH Defekte beschränkt. Die vor allem im Zentralalpinen Kristallin, in der Venediger- und in der Sonnblickgruppe auftretenden, relativ OH-armen Typ A-Quarze (siehe Abb. 7) weisen über die Bande bei 3595 cm<sup>-1</sup> auf signifikante Bor-Gehalte hin. Die äußerst OH-reichen Typ B-Kluftquarze mit einem dominierenden Auftreten in der Ankogelgruppe können als Hinweis auf eine vorhandene ‚Li-Anomalie‘ verstanden werden. Die in der Grauwackenzone, in den Zillertaler Alpen, in der Reißbeckgruppe und in der Rauris bevorzugt auftretenden Typ C-Quarze sind relativ OH-reich, zeigen aber nur niedrige Li-Gehalte an und geben auch keinen Hinweis auf die Anwesenheit von Bor. Die in ihren Vorkommen praktisch auf das Zentralalpine Kristallin, auf die Venedigergruppe und

auf den Lungau beschränkten Typ D-Quarze weisen mit ihren äußerst niedrigen OH-Gehalten auf ein weitestgehend ‚trockenes‘ Bildungs-Milieu hin. Zweifellos nehmen die Quarze der Ankogelgruppe mit ihren hohen OH-Gehalten und der erhöhten Konzentration an LiOH-Defekten eine Sonderstellung ein. Bezüglich Bildungstemperaturen lässt sich der Schluss ziehen, dass die OH-reichen Kluftquarze bei höheren Temperaturen gebildet wurden als die OH-armen.

## Danksagung

Für die Überlassung von Untersuchungsmaterial danken wir Frau E. Kirchner und Herrn G. Kandutsch sowie den Herrn R. Göd, M.A. Götzinger, F. Koller und E. Li-bowitzky. Ebenso gilt unser Dank den Herrn G. Sverak und M. Leute sowie Herrn A. Wagner für die aufwendige Herstellung der orientiert geschliffenen Kristallplatten.

## Literatur

- AINES, R.D. & ROSSMAN, G.R. (1984): Water in minerals? A peak in the infra-red. – *J. Geophys. Res.*, 89, 4059-4071.
- AINES, R.D. & ROSSMAN, G.R. (1985): The high temperature behavior of trace hydrous components in silicate minerals. – *Am. Mineral.*, 70, 1169-1179.
- BAMBAUER, H.U., BRUNNER, G.O. & LAVES, F. (1962): Wasserstoff-Gehalte in Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen und die Deutung ihrer regionalen Abhängigkeit. – *Schweizer. Miner. Petrogr. Mitt.*, 42, 221-236.
- BAMBAUER, H.U., BRUNNER, G.O. & LAVES, F. (1963): Merkmale des OH-Spektrums alpiner Quarze (3 $\mu$ -Gebiet). – *Schweizer. Miner. Petrogr. Mitt.*, 43, 259-268.
- BARON, M.A., STALDER, R., KONZETT, J. & HAUZENBERGER, C.A. (2015): OH-point defects in quartz in B- and Li-bearing systems and their application to pegmatites. – *Phys. Chem. Minerals*, 42, 53-62.
- 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. – *Mineral. Petrol.*, 48, 257-268.
- FRIGO, C., STALDER, R. & HAUZENBERGER, C.A. (2016): OH defects in quartz in granitic systems doped with spodumene, tourmaline and/or apatite: experimental investigations at 5-20 kbar. – *Phys. Chem. Minerals*, 43, 717-729.
- GRANT, K., GLEESON, S.A. & ROBERTS, S. (2003): The high-temperature behavior of defect hydrogen species in quartz: Implications for hydrogen isotope studies. – *Am. Mineral.*, 88, 262-270.
- GRIGGS, D.T. (1967): Hydrolytic weakening of quartz and other silicates. – *Geophys. J. Roy. Astr. Soc.*, 14, 19-31.
- HERTWECK, B., BERAN, A. & NIEDERMAYR, G. (1998): IR-spektroskopische Untersuchungen des OH-Gehaltes alpiner Kluftquarze aus österreichischen Vorkommen. – *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, 143, 304-306.

- HOINKES, G., KOLLER, F., RANTITSCH, G., DACHS, E., HÖCK, V., NEUBAUER, F. & SCHUSTER, R. (1999): Alpine metamorphism of the Eastern Alps. – *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 79, 155-181.
- JOHNSON, E.A. (2006): Water in nominally anhydrous crustal minerals: Speciation, concentration and geologic significance. In: KEPPLER, H. & SMYTH, J.R. (Editors), *Water in nominally anhydrous minerals*. – *Rev. Mineral. Geochem.*, 62, 117-154.
- KANDUTSCH, G., HASENBERGER, K., KIRCHNER, E. (1998): Neue Daten zur Genese alpiner Zerrklüfte. – *Wissensch. Mitt. Nationalpark Hohe Tauern*, 4, 7-17.
- KATS, A. (1962): Hydrogen in alpha quartz. – *Philips Research Reports*, 17, 1-31, 133-195, 201-279.
- KRONENBERG, A.K. (1994): Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz. In: HEANEY, P.J., PREWITT, C.T. & GIBBS, G.V. (Editors), *Silica: Physical behavior, geochemistry and materials applications*. – *Rev. Mineral.*, 29, 123-176.
- LIBOWITZY, E. (1999): Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. – *Mh. Chemie*, 130, 1047-1059.
- LIBOWITZKY, E. & BERAN, A. (2004): IR spectroscopic characterization of hydrous species in minerals. In: BERAN, A. & LIBOWITZKY, E. (Editors), *Spectroscopic methods in mineralogy*. – *EMU Notes Miner.*, 6, 227-279.
- LIBOWITZKY, E. & BERAN, A. (2006): The structure of hydrous species in nominally anhydrous minerals: Information from polarized IR spectroscopy. In: KEPPLER, H. & SMYTH, J.R. (Editors), *Water in nominally anhydrous minerals*. – *Rev. Mineral. Geochem.*, 62, 29-52.
- LIBOWITZKY, E. & ROSSMAN, G.R. (1997): An IR absorption calibration for water in minerals. – *Am. Mineral.*, 82, 1111-1115.
- MIYOSHI, N., YAMAGUCHI, Y. & MAKINO, K. (2005): Successive zoning of Al and H in hydrothermal vein quartz. – *Am. Mineral.*, 90, 310-315.
- MÜLLER, A. & KOCH-MÜLLER, M. (2009): Hydrogen speciation and trace element contents of igneous, hydrothermal and metamorphic quartz from Norway. – *Miner. Mag.*, 73, 569-583.
- NIEDERMAYR, G. (1993): Alpine Klüftmineralisationen im Nationalpark Hohe Tauern und ihre Beziehung zur alpidischen Metamorphose. – *Wissensch. Mitt. Nationalpark Hohe Tauern*, 1, 149-168.
- NIEDERMAYR, G. & BERAN, A. (1992): Quarze in alpinen Klüften des Pennins und des ostalpinen Altkristallins. – *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, 137, 177-178.
- PANKRATH, R. (1991): Polarized IR spectra of synthetic smoky quartz. – *Phys. Chem. Minerals*, 17, 681-689.

- PATERSON, M.S. (1982): The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. – Bull. Minéral., 105, 20-29.
- ROEDDER, E. (1984a): Interpretation and utilization of inclusion measurements: Compositional data on liquid and gas inclusions. In: ROEDDER, E., Fluid inclusions. – Rev. Mineral., 12, 221-250.
- ROEDDER, E. (1984b): Interpretation and utilization of inclusion measurements: Temperature, pressure and density at trapping. In: ROEDDER, E., Fluid inclusions. – Rev. Mineral., 12, 251-289.
- STALDER, R. (2014): OH-defect content in detrital quartz grains as an archive for crystallization conditions. – Sedimentary Geol., 307, 1-6.
- STALDER, R. & KONZETT, J. (2012): OH defects in quartz in the system quartz-albite-water and granite-water between 5 and 25 kbar. – Phys. Chem. Minerals, 39, 817-827.
- STALDER, R., POTRAFKE, A., BILLSTRÖM, K., SKOGBY, H., MEINHOLD, G., GÖGELE, C. & BERBERICH, T. (2017): OH defects in quartz as monitor for igneous, metamorphic, and sedimentary processes. – Am. Mineral., 102, 1832-1842.
- THOMAS, S.-M., KOCH-MÜLLER, M., REICHART, P., RHEDE, D., THOMAS, R., WIRTH, R. & MATSYUK, S. (2009): IR calibrations for water determination in olivine,  $r\text{-GeO}_2$ , and  $\text{SiO}_2$  polymorphs. – Phys. Chem. Minerals, 36, 489-509.
- WENINGER, H. (1981): Mikrothermometrische Untersuchungen an ostalpinen Lagerstätten. – Tschermaks Min. Petr. Mitt., 29, 127-149.

*received: 13.03.2019*

*accepted: 20.03.2019*