Joannea Min. 2: 87–102 (2004)

Über Sonolith und Tephroit von den Veitscher Manganerzvorkommen, Steiermark, Österreich

Carl A. Francis, Walter Postl, Peter Tropper, Franz Bernhard, Franz Walter und Karl Ettinger

Zusammenfassung: Von einer historischen Sonolithprobe aus den Veitscher Manganerzvorkommen, von der zusammenpassende Stücke sich im Harvard Mineralogical Museum (Massachusetts, USA) und im Steiermärkischen Landesmuseum Joanneum befinden, werden chemische und röntgenpulverdiffraktometrische Daten präsentiert. Der untersuchte Sonolith weist den höchsten Mn-Gehalt aller bisher in der Literatur beschriebenen Sonolithe auf. Die Genese von Sonolith und Tephroit in den Veitscher Manganerzvorkommen werden diskutiert.

Abstract: Chemical and X-ray powder data of a historical sonolite sample from the Veitscher manganese ore occurrences are given. Fitting parts of this sample are located in the collection of the Harvard Mineralogical Museum and the Steiermärkisches Landesmuseum Joanneum. The analysed sonolite has the highest Mn-content reported so far. The genesis of sonolite and tephroite from the Veitscher manganese ore occurrences is discussed.

Key Words: Sonolite, Tephroite, Veitsch, Styria, Manganese, X-ray data.

1. Einleitung

Im Rahmen seiner Dissertation stieß einer der Verfasser (C.A.F.) etwa im Jahre 1980 in der Sammlung des Mineralogischen Museums der Harvard University, Cambridge, Massachusetts, USA, auf eine Mineralprobe mit der Bezeichnung „Tephroit von Veitsch“ (Katalog-Nummer 88031). RDX- und EMS-Analysen ergaben, dass es sich nicht um Tephroit, sondern um Sonolith, $Mn^{2+}_9(SiO_4)_4(OH,F)_2$, ein weltweit nur von wenigen Fundpunkten bekanntes Mineral der Humit-Gruppe, handelt.

Anfang 2000 ließ C.A.F. das den Sonolith begleitende, rosafarbene, spätige Karbonat mittels EMS analysieren, das sich als Ca-hältiger Rhodochrosit erwies. Im glei-

chen Jahr nahm C.A.F. Kontakt mit Dr. Gerhard NIEDERMAYR vom Naturhistorischen Museum in Wien auf, um einerseits Informationen über das Vorkommen Veitsch zu erhalten und um andererseits eine gemeinsame Publikation in einer österreichischen Zeitschrift anzuregen. Dr. NIEDERMAYR verwies auf das Landesmuseum Joanneum in Graz, an dessen mineralogischer Abteilung gegenwärtig Untersuchungen an den Mangan-Erzvorkommen von Veitsch laufen. Im folgenden erhielt W.P. die entsprechende Probe aus der Sammlung der Harvard University gemeinsam mit den bisherigen Untersuchungsergebnissen von C.A.F. zugesandt.

Die Überraschung war groß, als sich herausstellte, dass der von der Harvard University im Mai 1926 vom Wiener Mineralienhändler Julius BÖHM angekaufte „Tephroit von Veitsch" ein exakt dazupassendes Gegenstück in der Sammlung des Landesmuseums Joanneum hat (Abb. 1, 2). Auch das Stück mit der Inv.Nr. 23.723 aus der Joanneum-Sammlung stammt aus dem damaligen Mineralien-Comptoir Julius BÖHM, Nibelungengasse 3. Auf dem Originaletikett von Julius BÖHM steht: „155/5, Tephroit, Veitsch, Steiermark" (Abb. 3). Vom damaligen Kustos der mineralogischen Abteilung, Dr. Alois SIGMUND, sind folgende, z. T. kurzschriftliche und schwer leserliche, Bemerkungen gemacht worden: „Mn_2SiO_4 mit 70.25 MnO – neben rosenrot. Rhodochrosit (Manganspat in HCl löslich)". Auf der Vorderseite des zusätzlichen Sammlungsetiketts des Joanneums (Abb. 4a, b), ebenfalls in Handschrift von A. SIGMUND steht: „1828. 35.K. – Tephroit, bräunlichgrau neben rosenrotem, spätigem Manganspat – Veitsch, St." sowie die Analysennummern der Röntgendiffraktometeraufnahmen 2545 und 2562 aus dem Jahre 1977. Wie unschwer dem Vermerk auf der Rückseite dieses Etiketts zu entnehmen ist, ist die richtige Jahreszahl 1928 und nicht 1828. Dabei handelt es sich mit Sicherheit um einen Schreibfehler. Der Kaufpreis von 35 K. (Kronen) ist auf der Rückseite mit 6 S (Schilling) angegeben. Offensichtlich hat BÖHM dem Joanneum einen Preisnachlass von 2 Schilling gewährt, da auf dem Böhm-Etikett rechts unten die Zahl 8 aufscheint. Die Zahl 155/5 dürfte eine Registriernummer von BÖHM gewesen sein, wobei die Zusatzziffer 5 möglicherweise ein Hinweis auf die ursprüngliche Stückzahl sein könnte.

Beide Stücke messen etwa 5 × 4 × 3 cm und sind im äußeren Erscheinungsbild sowie im Mineralbestand nahezu identisch. Beide Proben bestehen ungefähr zur Hälfte aus spätigem, rosarotem, Ca-reichen Rhodochrosit und tabakbraunem, feinkörnigem Sonolith (Abb. 2).

Eine Nachschau unter den in der Sammlung des Joanneums von den Veitscher Manganerzvorkommen vorhandenen, historischen und jüngst aufgesammelten Proben ergab, dass es sich bei dem „Zwillingsstück" von BÖHM um ein Unikat handelt. Zum einen ist der als Tephroit bezeichnete Bereich ungewöhnlich massig, zum anderen ist der begleitende rosarote, spätige Rhodochrosit für die Veitscher Vorkommen eher untypisch und in den uns sonst bekannten Proben auf maximal cm-breite Adern, die rötlichbraunen bis grauen, feinkörnigen Rhodochrosit durchziehen, beschränkt. Trotz dieser Umstände ist auf Grund der auffälligen Mineralparagenese eine Verwechslung mit einem anderen Vorkommen kaum wahrscheinlich. Mittels Mikrosondenanalysen an po-

Abb. 1 (oben): Ursprünglich zusammengehörende Sonolith-Rhodochrosit-Proben von den Veitscher Manganerzvorkommen, Steiermark. Das linke Stück stammt aus dem Mineralogical Museum der Harvard University in Cambridge, USA, Inv.Nr. 88031; das rechte Gegenstück befindet sich in der Mineralogischen Sammlung des Joanneums, Inv.Nr. 23.723. Foto W. Postl.
Abb. 2 (unten): Anpolierte Fläche der Sonolith-Rhodochrosit-Probe aus dem Joanneum, Inv.Nr. 23.723, Foto H.-P. Bojar.

Abb. 3: Originaletikett des Mineralien-Comtoirs Julius Böhm, Wien, zu Sonolith Inv.Nr. 23.723, Mineralogische Sammlung des Joanneums, gehörend.

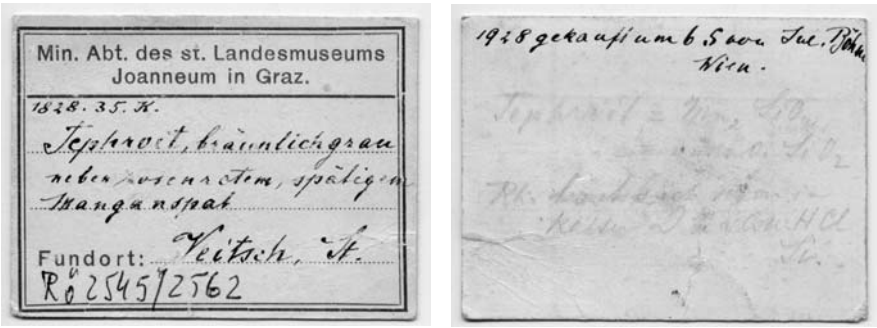

Abb. 4a, b: Vorder- und Rückseite des Original-Sammlungsetiketts des Joanneums zu Sonolith, Inv.Nr. 23.723 gehörend.

lierten Dünnschliffen konnten nämlich jüngst von einem der Autoren (P.T.) in Proben, die in den Jahren 1997–1999 an den Vorkommen Friedelkogel und Kaskogel bei Veitsch aufgesammelt wurden, sowohl Tephroit als auch Sonolith festgestellt werden. Im Anschluss an die im folgenden dargelegten Untersuchungsergebnisse der beiden historischen Sonolith-Stufen wird kurz auf jene Ergebnisse im Rahmen mineralogischer und petrologischer Untersuchungen an Rhodochrositgesteinen von Veitsch eingegangen, die im Zusammenhang mit Tephroit und Sonolith stehen.

2. Geologie, Lagerstättenkunde und Mineralbestand

Die Manganerzvorkommen der Veitsch befinden sich etwa 6 bis 7 km nördlich der Ortschaft Veitsch, ca. 10 km nordwestlich von Mürzzuschlag. Es handelt sich um flach einfallende, durchschnittlich 1,5 m mächtige, im wesentlichen aus Rhodochrosit bestehende Linsen im „Erzführenden Kalk“ (HADITSCH, 1968). Dieser zur Grauwackenzone gehörende „Erzführende Kalk“ enthält ansonsten vielfach mehr oder weniger große Siderit-/Ankerit-Lagerstätten, so auch jene am Steirischen Erzberg. Die bedeutendsten Manganerzvorkommen nördlich Veitsch, und zwar jenes im Bereich des Friedelkogels (1326 m) und jenes nördlich des Kaskogels (1273 m), wurden zwischen 1880 und 1892 bergbaulich genutzt und z. T. im 2. Weltkrieg und am Ende der 1960er Jahre kurzfristig wiedergewältigt. Anlässlich der letzten Gewältigung erfolgte eine Kartierung, Probennahme und erzmineralogische Bearbeitung durch HADITSCH (1968). Im Gegensatz zu früheren Bearbeitern, die eine postsedimentäre, hydrothermal-metasomatische Bildung der Manganerze zur Diskussion stellten (z. B. VACEK, 1886; CORNELIUS, 1952; LECHNER & PLÖCHINGER, 1956), vertritt HADITSCH (1968) die Auffassung, dass es sich um ein synsedimentäres, submarin-hydrothermales, epigenetisch nur ganz wenig überprägtes Erzvorkommen handelt.

Die im Jahre 1997 mit einer Beprobung der Vorkommen Friedelkogel und Kaskogel begonnene Neubearbeitung zeigte das Vorliegen einer recht komplexen Mineralisation. Folgende Mineralien, die zum Teil auch schon in der älteren Literatur von diesen Lokalitäten genannt werden, konnten teils mittels Röntgendiffraktometrie, teils mittels REM-EDX Untersuchungen an polierten Dünnschliffen identifiziert werden: Rhodochrosit (feinkörniges Haupterz und jüngere, spätige Mobilisate), Tephroit, Spessartin, Pennantit (ein Mn-Chlorit), Sonolith, Pyroxmangit, Jacobsit, Friedelit, Helvin (POSTL, 1978; POSTL & al., 1998), Sussexit (POSTL & al. in NIEDERMAYR & al., 2000). Daneben wurden eine Reihe von Erzmineralien, wie Sphalerit, Co- und Ni-Sulfide und -Sulfarsenide, Chalkopyrit, Pyrit und Galenit nachgewiesen (POSTL & al., 1998).

3. Untersuchung der historischen Sonolith-Proben

3.1. Chemismus

Von der an der Harvard University befindlichen Probe (Kat.-Nr. 88031) wurden im Jahre 1980 Mikrosondenanalysen durchgeführt. Analysiert wurde die tabakbraune Phase, die ursprünglich als Tephroit angesprochen wurde.

Diese aus 4 Analysen gewonnene Durchschnittszusammensetzung ergibt auf der Basis von 13 Kationen folgende Mineralformel:

$(Mn_{8.69}Fe_{0.17}Mg_{0.10}Ca_{0.02}Ti_{0.02})_{9.00}Si_{4.00}O_{16.00}(OH_{1.94}F_{0.06})_{2.00}$

	Gew.%
n	4
SiO_2	27.42
TiO_2	0.15
MnO	70.31
FeO	1.42
MgO	0.45
CaO	0.12
F	0.13
F = O	-0.05
Summe	99.95

Tab. 1: Mikrosondenanalyse von Sonolith der Probe 88031 der Harvard University. Die Analysenbedingungen finden sich in FRANCIS (1985).

Diese Zusammensetzung entspricht praktisch reinem Sonolith und auch das Verhältnis $M^{2+}/Si = 2.25$ passt exakt.

Der begleitende rosafarbige Rhodochrosit wurde mittels Mikrosonde im Jahr 2000 am Department of Earth & Planetary Sciences der Harvard University von Dr. E. LANGE analysiert. Der Mittelwert aus 3 Analysen ergibt folgende Mineralformel: $(Mn_{0.821}Ca_{0.161}Mg_{0.017}Fe_{0.001})_{1.000}CO_3$.

Demnach handelt es sich um Ca-reichen Rhodochrosit.

3.2. Röntgenographische Daten

Von der Sonolith-Probe des Joanneums, Inv.Nr. 23.723, wurde ein Pulverpräparat hergestellt und am Röntgenpulverdiffraktometer (Bruker AXS, D5000, CuKα, Twin Göbel Spiegel) untersucht.

Bereits aus dem Röntgendiagramm dieser Probe kann im Vergleich zu den PDF-Daten für Sonolith (82-1455 und 82-1456) geschlossen werden, dass der Sonolith von Veitsch sehr Mn-reich sein müsse.

Die Indizierung für Sonolith erfolgte in zwei unterschiedlichen monoklinen Aufstellungen: einerseits die bevorzugt verwendete unique axis b (Raumgruppe $P2_1/c$) und andererseits die Aufstellung unique axis a (Raumgruppe $P2_1/b$), um den Vergleich mit unterschiedlichen Literaturdaten zu ermöglichen. In der Tab. 2 sind die Indizierung für $P2_1/c$, die beobachteten und berechneten d-Werte sowie die beobachteten Reflexintensitäten für den Sonolith von Veitsch der Indizierung in der Raumgruppe $P2_1/b$ und der berechneten d-I-Werte für den Mn-reichen Sonolith mit der PDF-Nr. 79-1832 gegen-

Sonolith Veitsch $P2_1/c$				Sonolith PDF 79-1832 $P2_1/b$		
h k l	d(obs) Å	d(calc) Å	I	h k l	d(calc) Å	I
1 0 0	14.22*	14.22	5	0 0 1	14.06	2
2 0 0	7.10*	7.03	17	0 0 2	7.03	1
$\bar{1}$ 0 2	5.243	5.242	12	0 2 $\bar{1}$	5.233	12
$\bar{2}$ 0 2	4.639	4.636	5	0 2 $\bar{2}$	4.620	3
0 1 1	4.429	4.430	7	1 1 0	4.419	16
2 1 0	4.014	4.013	4	1 0 2	4.004	6
2 0 2		3.876		0 2 2	3.885	5
$\bar{2}$ 1 1	3.886	3.888	8	1 1 $\bar{2}$	3.875	10
$\bar{3}$ 0 2		3.869		0 2 $\bar{3}$	3.854	3
2 1 1	3.623	3.623	37	1 1 2	3.620	71
0 1 2	3.575	3.576	10	1 2 0	3.571	6
$\bar{1}$ 1 2		3.575		1 2 $\bar{1}$	3.566	3
$\bar{3}$ 1 1	3.353	3.353	31	1 1 $\bar{1}$	3.343	45
$\bar{1}$ 1 3	2.873	2.873	100	1 3 $\bar{1}$	2.868	100
$\bar{4}$ 1 1		2.866		1 1 $\bar{4}$	2.857	30
0 1 3	2.843	2.844	28	1 3 0	2.842	27
5 0 0	2.814	2.814	9	0 0 5	2.811	8
1 1 3	2.7097	2.7096	21	1 3 1	2.7102	26
4 0 2	2.6998	2.6998	27	0 2 4	2.7050	28
$\bar{5}$ 0 2		2.6958		0 2 $\bar{5}$	2.6862	25
$\bar{1}$ 0 4	2.6690	2.6688	11	0 4 $\bar{1}$	2.6672	17
4 1 1	2.6557	2.6556	56	1 1 4	2.6549	72
$\bar{3}$ 1 3	2.6119	2.6119	61	1 3 $\bar{3}$	2.6034	62
2 1 3	2.5089	2.5089	10	1 3 2	2.5111	31
1 0 4		2.4967		0 4 1	2.5003	11
$\bar{3}$ 0 4	2.4940	2.4939	11	0 4 $\bar{3}$	2.4870	10
$\bar{5}$ 1 1	2.4637	2.4638	35	1 1 $\bar{5}$	2.4573	49
0 2 0	2.4435	2.4433	10	2 0 0	2.4360	20
0 2 1	2.3794	2.3796	7	2 1 0	2.3729	10
4 1 2		2.3631		1 2 4	2.3650	12
$\bar{5}$ 1 2	2.3605	2.3604	20	1 2 $\bar{5}$	2.3523	14
$\bar{1}$ 1 4	2.3422	2.3423	16	1 4 $\bar{1}$	2.3395	19
$\bar{7}$ 1 1	1.8865	1.8865	8	1 1 $\bar{7}$	1.8824	10
4 2 2		1.8116		2 2 4	1.8102	57
$\bar{5}$ 2 2	1.8104	1.8104	49	2 2 $\bar{5}$	1.8045	55
$\bar{1}$ 2 4	1.8022	1.8022	24	2 4 $\bar{1}$	1.7987	41
7 1 1	1.7790	1.7789	6	1 1 7	1.7785	6

Sonolith Veitsch $P2_1/c$				Sonolith PDF 79-1832 $P2_1/b$		
h k l	d(obs) Å	d(calc) Å	I	h k l	d(calc) Å	I
1 2 4	1.7458	1.7463	10	2 4 1	1.7448	10
$\bar{3}$ 2 4		1.7453		2 4 $\bar{3}$	1.7403	7
1 0 6		1.6973		0 6 1	1.6993	10
$\bar{4}$ 0 6	1.6962	1.6956	11	0 6 $\bar{4}$	1.6915	13
6 1 3		1.6890		1 3 6	1.6912	13
3 1 5	1.6857	1.6855	12	1 5 3	1.6881	12
$\bar{6}$ 1 5	1.6310	1.6313	9	1 5 $\bar{6}$	1.6254	10
6 0 4	1.6069	1.6069	12	0 4 6	1.6105	7
9 0 0	1.5633	1.5633	35	0 0 9	1.5619	30
a = 14.316(1) Å				a = 4.872 Å		
b = 4.8867(3) Å				b = 10.669 Å		
c = 10.675(1) Å				c = 14.287 Å		
β = 100.65(1)°				α = 100.30°		
V = 733.95(6) Å^3				V = 730.66 Å^3		

Tab. 2: Röntgenpulverdiffraktometerdaten für Sonolith von der Veitsch im Vergleich mit den PDF-Daten 79-1832 (Least squares Methode, HOLLAND & REDFERN, 1997). Die mit Stern (*) gekennzeichneten Reflexe sind von einem Chloritmineral überlagert. Die Intensitäten für die PDF-Nr. 79-1832 wurden aus der Struktur (siehe Literatur) neu berechnet.

übergestellt. Die für den Sonolith von Veitsch berechneten Gitterkonstanten ergeben, verglichen mit den Literaturdaten (PDF-Dateien), das größte bisher bekannte Zellvolumen, welches mit dem Mn-Gehalt eine positive lineare Korrelation zeigt (Abb. 5).

Von einem der Autoren (C.A.F.) wurde der Sonolith von Veitsch bereits vor Jahren röntgenographisch nachgewiesen, dessen Zellparameter mit der vorliegenden Neumessung gut übereinstimmen.

3.3. IR-Spektroskopie

Von einer möglichst reinen, Chlorit-freien Partie der Sonolith-Probe aus dem Joanneum (Inv.Nr. 23.723) wurde ein IR-Spektrum hergestellt (Perkin-Elmer FT-IR Spektrometer Paragon 500, KBr-Pressling, Stickstoffspülung). Dieses zeigt eine Gruppe starker Banden bei 951,916, 863 und 821 cm^{-1} und eine weitere Gruppe mittelstarker Banden bei

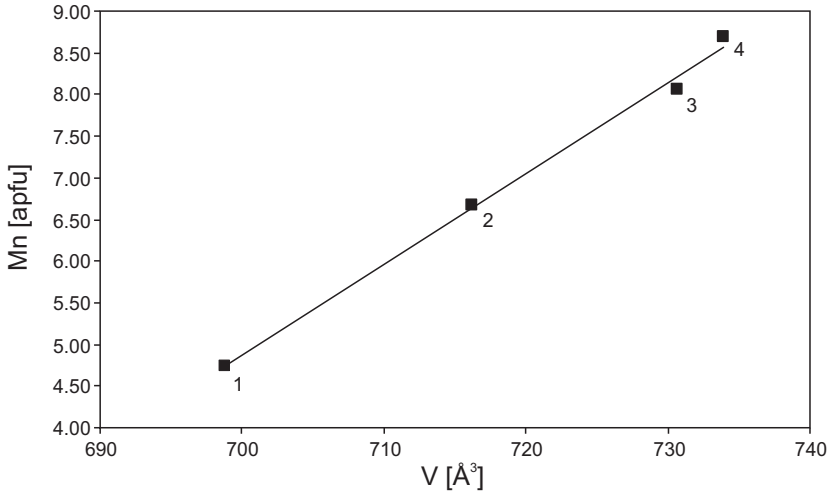

Abb. 5: Zellvolumen von Sonolith verschiedener Herkunft in Abhängigkeit des Mangangehaltes (1 = PDF 82-1456; 2 = PDF 82-1455; 3 = PDF 79-1832; 4 = Sonolith von Veitsch, LMJ, Inv.Nr. 23.723).

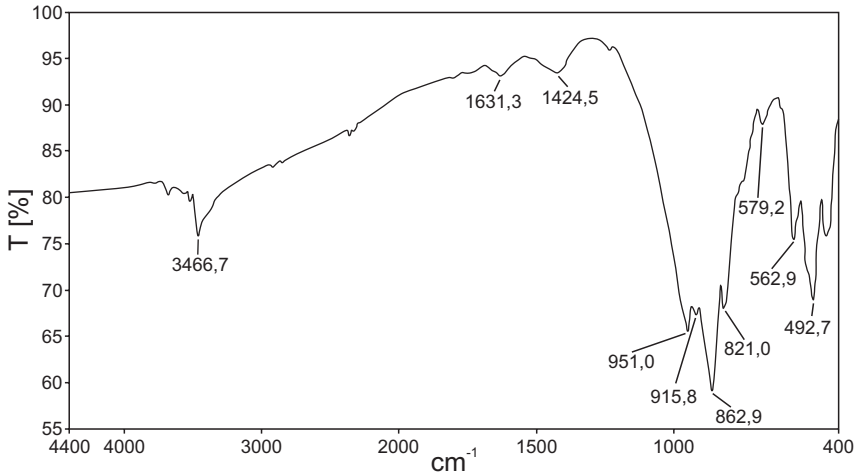

Abb. 6: IR-Spektrum von Sonolith aus der Veitsch, LMJ, Inv.Nr. 23.723.

579, 563 und 493 cm^{-1} sowie eine schwache OH-Bande bei 3470 cm^{-1} (Abb. 6). Die erste Bandengruppe zwischen 951 und 863 cm^{-1} ist Schwingungen der SiO_4-Gruppen zuzuordnen, während jene Banden im Bereich zwischen 579 und 493 cm^{-1} sowohl SiO_4-Gruppen als auch MO_6-Gruppen zuzurechnen sind.

4. Sonolith- und Tephroit-Paragenesen in den Rhodochrosit-Gesteinen von Veitsch

Die untersuchten Proben vom Kaskogel und Friedelkogel beinhalten folgende Manganmineralien im System MnO – Fe_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O – CO_2 – Cl:

— Rhodochrosit + Sonolith + Tephroit + Spessartin + Friedelit + Pennantit
— Rhodochrosit + Sonolith + Jacobsit + Friedelit + Pennantit
— Rhodochrosit + Sonolith + Jacobsit + Pennantit
— Rhodochrosit + Sonolith + Pennantit
— Rhodochrosit + Kutnahorit + Sonolith + Pennantit
— Rhodochrosit + Sonolith + Spessartin + Pennantit
— Rhodochrosit + Pyroxmangit + Spessartin + Quarz

Die historische Probe sowie eine Probe der Neuaufsammlung weisen weiters REE-hältige Mangansilikate auf, die wahrscheinlich der Epidotgruppe angehören und die Gegenstand laufender Untersuchungen sind. In zwei Proben vom Kaskogel wurden koexistierender Sonolith und Tephroit gefunden. Tephroit, bzw. Sonolith und Spessartin bilden

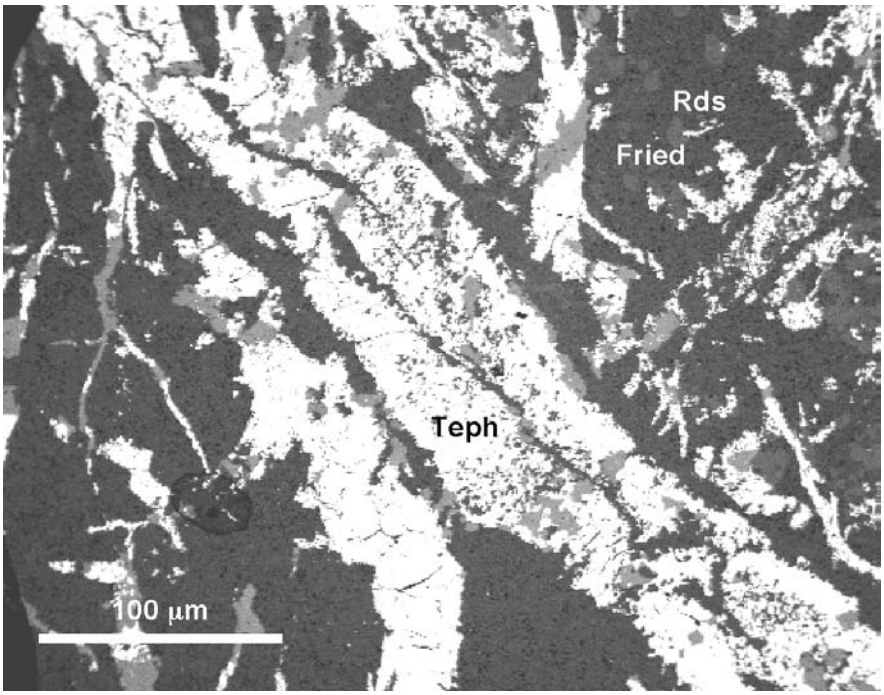

Abb. 7: Tephroit (Teph) in schmalen Rissen von Rhodochrosit (Rds). BSE-Bild, Foto P. Tropper.

sich entlang von schmalen Adern und Rissen, wobei Spessartin eine diskontinuierliche chemische Zonierung mit Ca-reichen Kernbereichen aufweist (Abb. 7, 8). Sowohl Sonolith als auch Tephroit treten meist reliktisch auf und werden von Friedelit, Pennantit und einem Mg-Mn-Schichtsilikat (Mn-hältiger Serpentin?) ersetzt (Abb. 9).

4.1. Die Bildung von Tephroit

Basierend auf den experimentellen Untersuchungen im System MnO – SiO_2 – CO_2 – H_2O (PETERS & al., 1973) ist es möglich, Abschätzungen bezüglich des $X(CO_2)$-Gehaltes des koexistierenden Fluides bei der Bildung von Tephroit zu treffen. Es wird davon ausgegangen, dass die Bildung der beobachteten Paragenese Tephroit + Rhodochrosit wahrscheinlich auf folgende Reaktionen zurückzuführen ist, wobei auf Grund von petrographischen Beobachtungen angenommen wird, dass Rhodochrosit im Überschuss im Gestein vorhanden ist.

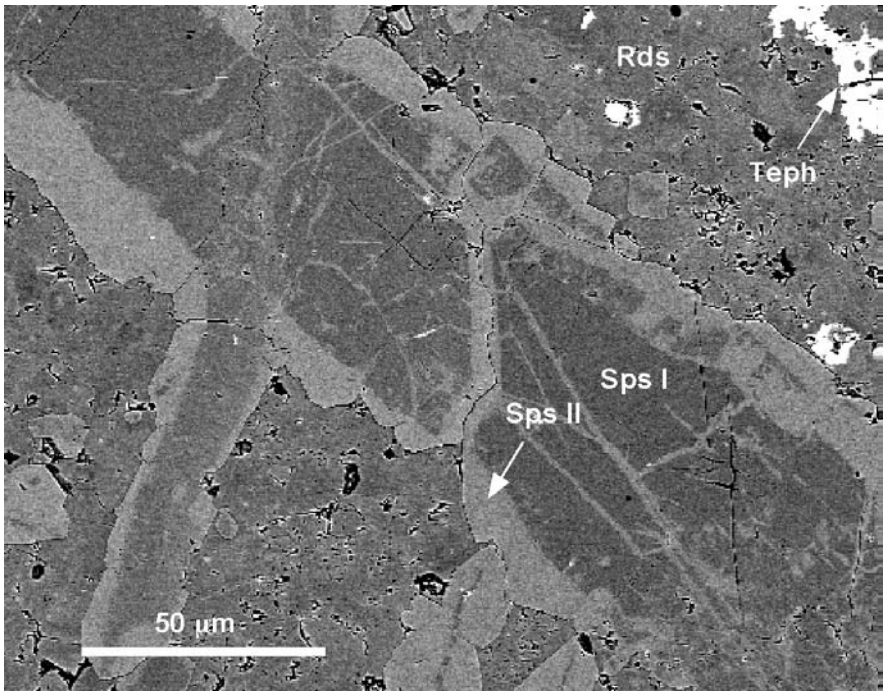

Abb. 8: Chemisch zonierter Spessartin (Sps) in schmalen Rissen von Rhodochrosit (Rds). BSE-Bild, Foto P. TROPPER.

4.1.1. Die Bildung von Tephroit bei sehr niedrigem $X(CO_2)$

Tephroit bildet sich im Zuge einer prograden Metamorphose bei einem $X(CO_2)$ links des invarianten Punktes in Abb. 10. Dieser Verlauf ist als Pfad 1 in Abb. 10 gekennzeichnet. Mit steigender Temperatur wird zunächst folgende Reaktion überschritten:

(1) $2MnCO_3 + SiO_2 = Mn_2SiO_4 + 2CO_2$
(1) Rhodochrosit + Quarz = Tephroit + CO_2

Im T-$X(CO_2)$-Diagramm von PETERS & al. (1973) limitiert diese Reaktion das Stabilitätsfeld der Paragenese Tephroit + Rhodochrosit + Quarz zu sehr niedrigen $X(CO_2)$-Gehalten im Fluid (Abb. 10). Die obere Temperaturstabilität der Paragenese Tephroit + Quarz bei sehr niedrigem $X(CO_2)$ ist durch die folgende Reaktion gegeben:

(2) $Mn_2SiO_4 + SiO_2 = 2MnSiO_3$
(2) Tephroit + Quarz = Pyroxmangit

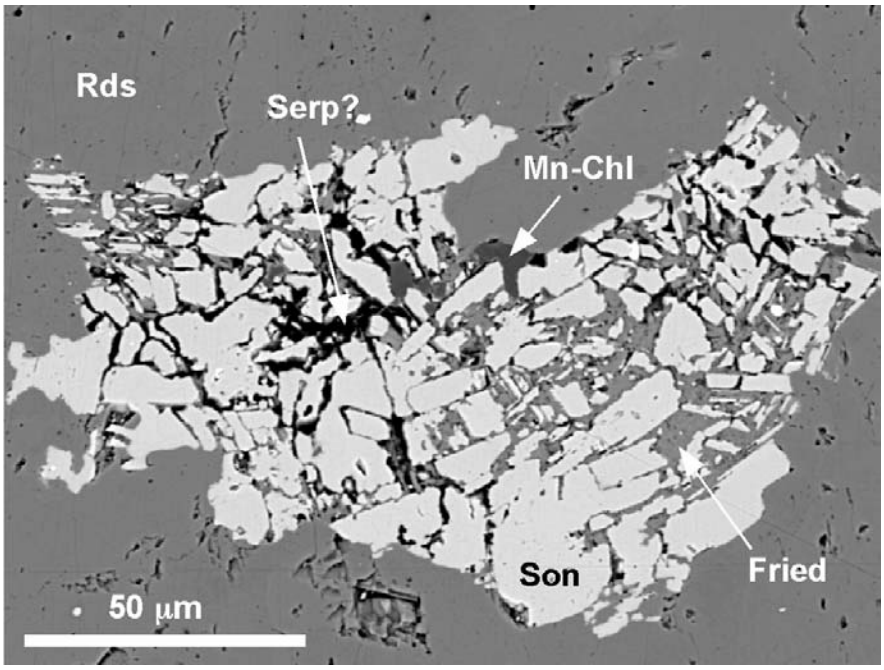

Abb. 9: Sonolithrelikt aus einer Probe des Friedelkogels. Der Sonolith wird durch Friedelit (Fried), Serpentin (Serp?) und Pennantit ersetzt. Die Matrix besteht aus Rhodochrosit (Rds). BSE-Bild, Foto P. TROPPER.

Ist im Gestein kein Quarz mehr vorhanden, da er durch Reaktion (1) aufgebraucht wurde, kann Reaktion (2) mit steigender Temperatur nicht ablaufen und die Paragenese Tephroit + Rhodochrosit bleibt zu höheren Temperaturen stabil.

4.1.2. Die Bildung von Tephroit bei höherem $X(CO_2)$

Bei einem $X(CO_2)$ rechts des invarianten Punktes in Abb. 10 (Pfad 2) kann sich Tephroit anhand folgender Reaktionen mit steigender Temperatur bilden:

(3) $MnCO_3 + SiO_2 = MnSiO_3 + CO_2$
(3) Rhodochrosit + Quarz = Pyroxmangit + CO_2

Wurde bei der Reaktion (3) aller Quarz verbraucht und ist Rhodochrosit noch vorhanden, kommt es bei steigender Temperatur zum Ablauf der Reaktion:

(4) $MnSiO_3 + MnCO_3 = Mn_2SiO_4 + CO_2$
(4) Pyroxmangit + Rhodochrosit = Tephroit + CO_2

Wurde bei Reaktion (4) Pyroxmangit völlig konsumiert, ergibt sich als Paragenese ebenfalls Tephroit + Rhodochrosit.

Pyroxmangit tritt nur in sehr wenigen Veitscher Proben auf; er kommt auch nicht gemeinsam mit Tephroit vor. Dies ist möglicherweise auf lokal erhöhte $X(CO_2)$ im Fluid zurückzuführen, so dass Reaktion (4) in Richtung höheres $X(CO_2)$ überschritten wird und dadurch die Paragenese Pyroxmangit + Rhodochrosit gegenüber Tephroit + Rhodochrosit stabil ist. Abb. 10 lässt zwar keine genauen Aussagen über den Druck und die Temperatur zu, es lässt sich aber klar ermitteln, dass Tephroit im Gegensatz zu Pyroxmangit nur mit einem Fluid mit geringerem $X(CO_2)$ stabil ist. Welcher Weg zur Bildung von Tephroit geführt hat, kann auf Grund von fehlenden petrographischen Informationen (Einschlüsse, Relikte etc.) nicht genau bestimmt werden.

4.2. Die Bildung von Sonolith (Mn-Analogon zu Klinohumit)

Ähnlich wie bei den Mn-freien Vertretern der Humitgruppe, treten die „Mn-Humite“ auch sehr häufig als Reaktionsprodukte beim Zerfall von „Mn-Olivin“, also Tephroit, auf. Im Gegensatz zu Tephroit gibt es für Reaktionen, die Sonolith involvieren, noch keine experimentellen Untersuchungen. WINTER & al. (1983) untersuchten die Phasenbeziehungen zwischen „Mn-Humiten“, Tephroit, Pyroxmangit und Rhodochrosit basierend auf natürlichen Paragenese und entwickelten ein qualitatives T-$X(CO_2)$-Phasendiagramm. Sonolith kann entlang von den zwei Pfaden 1, 2 in Abb. 11, durch folgende Reaktion aus Tephroit gebildet werden:

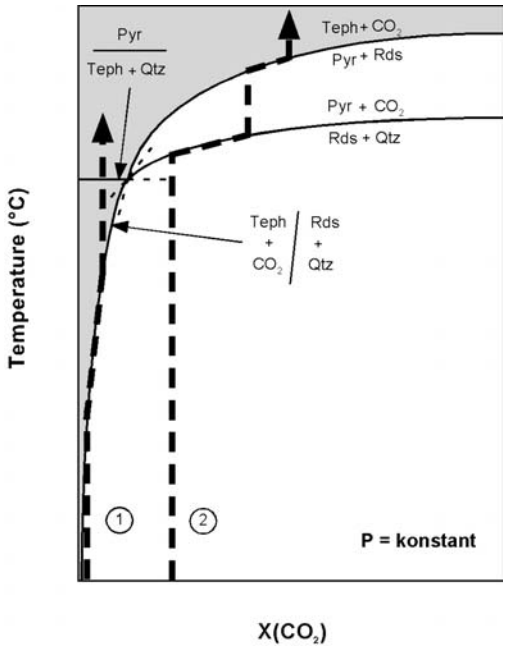

Abb. 10: Schematisches T-X(CO_2)-Diagramm basierend auf den experimentellen Untersuchungen bei 2 kbar zwischen den Phasen Tephroit (Teph), Pyroxmangit (Pyr), Rhodochrosit (Rds) und Quarz (Qtz) im System MnO – SiO_2 – CO_2 – H_2O von PETERS & al. (1973). Der graue Bereich kennzeichnet das Stabilitätsfeld der Paragenese Tephroit + Rhodochrosit wie im Text angeführt. Die Zahlen 1 und 2 im Diagramm bezeichnen die prograden Pfade, die im Text besprochen werden.

(5) $MnCO_3 + 4Mn_2SiO_4 + H_2O = Mn_9Si_4O_{16}(OH)_2 + CO_2$
(5) Rhodochrosit + Tephroit + H_2O = Sonolith + CO_2

Diese Reaktion limitiert das Stabilitätsfeld von Sonolith in einem T-X(CO_2)-Diagramm zu niedrigen X(CO_2)-Werten im Fluid (Abb. 11). Pfad 1 beschreibt das Überschreiten von Reaktion (5) mit fallender Temperatur, während bei Pfad 2 die Reaktion mit sinkendem X(CO_2) überschritten wird. Da die Paragenese Sonolith + Pyroxmangit nie gefunden wurde, ist auch anzunehmen, dass die Reaktion

(6) $Mn_9Si_4O_{16}(OH)_2 + MnSiO_3 = 5Mn_2SiO_4 + H_2O$
(6) Sonolith + Pyroxmangit = Tephroit + H_2O

nicht überschritten wurde. Dies limitiert das Auftreten von Sonolith aus Tephroit zu höheren Temperaturen und niedrigem X(CO_2), relativ zu Pyroxmangit-führenden Paragenesen (Abb. 11).

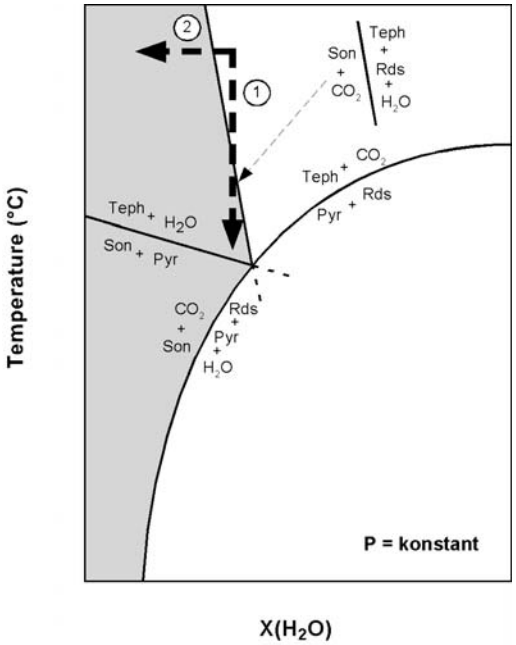

Abb. 11: Schematisches T-X(CO_2)-Diagramm mit den Phasenbeziehungen zwischen den Phasen Sonolith (Son), Tephroit (Teph), Pyroxmangit (Pyr) und Rhodochrosit (Rds), basierend auf den Untersuchungen von WINTER & al. (1983).

Auf Grund der Untersuchungen von WINTER & al. (1983) lässt sich feststellen, dass die Mineralien der „Mn-Humit"-Gruppe generell sehr H_2O-reiche Bedingungen für ihre Bildung brauchen, wobei X(CO_2) im koexistierenden Fluid mit folgender Reihenfolge innerhalb der „Mn-Humite" abnimmt: Sonolith > Manganhumit > Allegahnyit. Auf Grund fehlender thermodynamischer Daten lassen sich mit den Mineralien der „Mn-Humit"-Gruppe aber noch keine quantitativen Berechnungen durchführen.

4.3. Der Zusammenbruch von Sonolith

In den untersuchten Proben tritt sehr häufig ein Schichtsilikat der Pyrosmalith-Gruppe, nämlich Friedelit, $Mn_8Si_6O_{15}(OH,Cl)_{10}$, auf. Die Gefüge weisen darauf hin, dass sich Friedelit aus Tephroit und Sonolith bildet. Abb. 9 zeigt den Zerfall von Sonolith zu Friedelit, Mn-hältigem Serpentin (?) und Pennantit. Die Bildung von Friedelit aus Sonolith lässt sich als folgende Modellreaktion schreiben:

(7) $3Mn_9Si_4O_{16}(OH)_2 + 11CO_2 + 5H_2O + 2HCl = 2Mn_8Si_6O_{15}(OH,Cl)_{10} + 11MnCO_3$
(7) Sonolith + CO_2 + H_2O +HCl = Friedelit + Rhodochrosit

Die Bildung von Friedelit aus Tephroit lässt sich als folgende Modellreaktion schreiben:

(8) $6Mn_2SiO_4 + 4CO_2 + 4H_2O + HCl = Mn_8Si_6O_{15}(OH,Cl)_{10} + 4MnCO_3$
(8) Tephroit + CO_2 + H_2O +HCl = Friedelit + Rhodochrosit

Nach den Untersuchungen von ABRECHT (1989) bildet sich Friedelit nach Reaktion (7) entweder bei sinkenden Temperaturen bzw. durch eine Erhöhung des $X(CO_2)$ im koexistierenden Fluid. Petrographische Beobachtungen weisen darauf hin, dass es sich bei der Friedelitbildung in den Gesteinen dieser Untersuchung wahrscheinlich um ein retrogrades Phänomen handelt.

Literatur

CORNELIUS H. P. (1952): Geologie des Mürztalgebietes. – Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt **Sb 4**, 94 S.

ABRECHT J. (1989): Manganiferous phyllosilicate assemblages: occurrences, compositions and phase relations in metamorphosed Mn deposits. – Contributions to Mineralogy and Petrology **103**, 228–241.

FRANCIS C. A. (1985): New data on the forsterite-tephroite series. – American Mineralogist **70**, 568–575.

HADITSCH J. G. (1968): Die Manganerzlagerstätten der Veitsch. – Archiv für Lagerstättenforschung **7**, 112–169.

HOLLAND T. J. B. & REDFERN S. A. T. (1997): Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. – Mineralogical Magazine **61**, 65–77.

KATO T., ITO Y. & HASHIMOTO N. (1989): The crystal structures of sonolite and jerrygibbsite. – Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte **1989**, 410–430.

LECHNER K. & PLÖCHINGER N. (1956): Die Manganerzlagerstätten Österreichs. – XX Congr. Geol. Int., Mexica, Symp. sobre yacimientos des manganeso **V**, 299–313.

PETERS R., SCHWANDER H. & TROMMSDORF F. (1973): Assemblages among tephroite, pyroxmangite, rhodochrosite, quartz: experimental data and occurrences in the Rhetic Alps. – Contributions to Mineralogy and Petrology **42**, 325–332.

POSTL W. (1978): Mineralogische Notizen aus der Steiermark. – Mitteilungsblatt, Abteilung für Mineralogie am Landesmuseum Joanneum **46**, 5–22.

POSTL W., BERNHARD F. & HOFER F. (1998): Ein Neufund von Helvin aus dem Manganerzvorkommen Kaskogel, Veitsch, Steiermark. – Mitteilungen der Abteilung für Mineralogie am Landesmuseum Joanneum **62/63**, 59–64.

POSTL W., BOJAR H.-P. & BERNHARD F. (2000): Sussexit vom Manganvorkommen am Friedelkogel, Veitsch, Steiermark. In: NIEDERMAYR G., BERNHARD F., BLASS G., BOJAR H.-P., BRANDSTÄTTER F., GRAF H.-W., LEIKAUF B., MOSER B. & POSTL W. (2000): Neue Mineralfunde aus Österreich XLIX. – Carinthia II **190/110**, 181–224.

VACEK M. (1886): Über die geologischen Verhältnisse des Flußgebietes der unteren Mürz. – Verhandlungen der k. k. Geologischen Reichsanstalt **17**, 455–464.

WINTER G. A., ESSENE E. J. & PEACOR D. R. (1983): Mn-humites from Bald Knob, North Carolina: mineralogy and phase equilibria. – American Mineralogist **68**, 951–959.

Anschrift der Verfasser:

Dr. Carl A. FRANCIS
Harvard Mineralogical Museum
24 Oxford Street, Cambridge, Massachusetts 02138, USA
francis@eps.harvard.edu

Dr. Walter POSTL
Landesmuseum Joanneum, Referat für Mineralogie
Raubergasse 10, A-8010 Graz
walter.postl@stmk.gv.at

Mag. Dr. Peter TROPPER
Institut für Mineralogie und Petrographie
Leopold-Franzens-Universität Innsbruck
Innrain 52, A-6020 Innsbruck
peter.tropper@uibk.ac.at

Mag. Dr. Franz BERNHARD
Fasangasse 11, A-8073 Feldkirchen
bernhard11at@yahoo.de

Ao. Univ.-Prof. Dr. Franz WALTER und Ass.-Prof. Dr. Karl ETTINGER
Institut für Mineralogie und Petrologie
Karl-Franzens-Universität Graz
Universitätsplatz 2, A-8010 Graz
franz.walter@kfunigraz.ac.at, karl.ettinger@kfunigraz.ac.at

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Joannea Mineralogie

Jahr/Year: 2004

Band/Volume: 2

Autor(en)/Author(s): Francis Carl A., Postl Walter, Tropper Peter, Bernhard Franz, Walter Franz, Ettinger Karl

Artikel/Article: Über Sonolith und Tephroit von den Veitscher Manganerzvorkommen, Steiermark, Österreich 87-102