Hornstein aus dem Becken von Rein bei Graz — Steiermark

Von Adolf Alker

Zusammenfassung

Es werden zwei Typen von Hornstein, lagig und knollig, aus dem Becken von Rein beschrieben. Die Genese des Dolomit, der mit den Hornsteinen vorkommt, wird diskutiert.

Summary

Two types of hornstone, laminated and nodular, from the basis of Rein near Graz (Styria) are described. The genesis of dolomite which occurs together with these hornstones is discussed.

Bei einer Brunnengrabung im Bereich von Hart wurden Bentonit und Hornstein angefahren. Besonders der Hornstein erregte durch seine wechselnde Farbe Aufmerksamkeit. Kurz darauf wurde bei Kartierungsarbeiten von F. Ebner (1979) Hornstein in anderer Ausbildung im Becken von Rein gefunden.

Die ersten orientierenden Untersuchungen bestätigten den makroskopischen Eindruck, daß es sich um Hornsteine handelt, deren SiO_2 verschiedenen Modifikationen angehört.

Die Handstücke Rein/Hart zeigen unregelmäßige Knollenformen mit einem konzentrischen Aufbau von mehreren Lagen, die sich in der Farbe von fast schwarz über braun und hellbraun bis weiß unterscheiden.

Von den einzelnen Lagen wurden Röntgendiffraktometeraufnahmen gemacht und folgendes Ergebnis festgestellt. Das Zentrum der Knollen besteht aus dunkel gefärbtem Quarz; es folgen Lagen mit Quarz und Tridymit. Gegen den Rand der Knollen mengt sich unter Quarz und Tridymit Dolomit, bis dieser vorherrscht und schließlich allein vorhanden ist. Letztlich ist noch eine Übergangszone von Dolomit zum umgebenden Kalk vorhanden (Abb. 1). Die dunkle Färbung ist auf Bitumen rückführbar, wie mittels Infrarotanalysen festgestellt wurde.

Der Hornstein Rein/Müllgrube ist lagig entwickelt. Es gibt keine Zonen wie beim Feuerstein Rein/Hart, wohl aber „Lösungsgruben" und das darauffolgende Wachstum einer weiteren Hornsteinlage (Abb. 2, 3). In unmittelbarer Umgebung fand sich weicher, leicht zerreibbarer Dolomit. Durch Untersuchungen mit dem Röntgendiffraktometer wurde festgestellt, daß diese Hornsteinlagen nur aus Quarz bestehen.

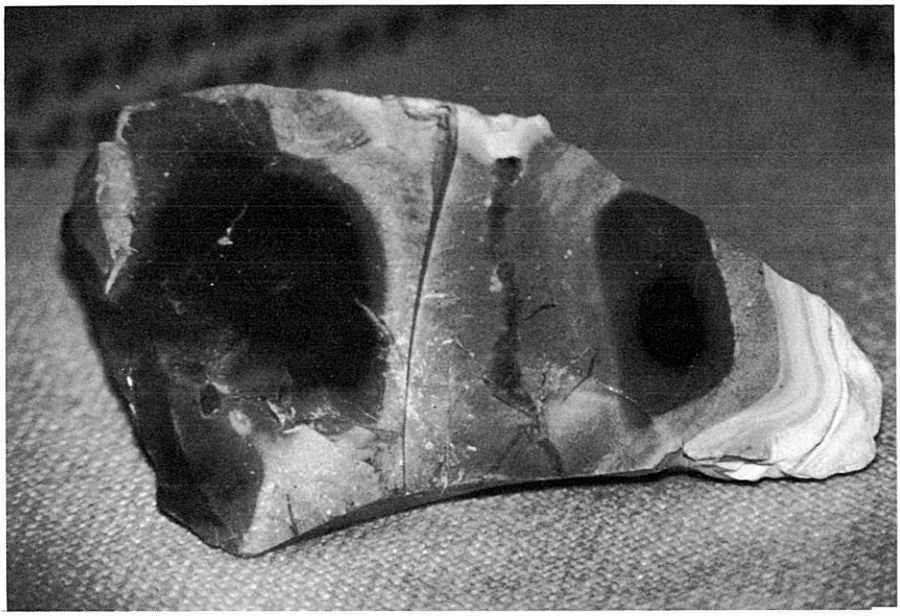

Abb. 1:
Bruchstück eines Hornsteinknollens von Rein/Hart, an dem zwei dunkle Zentren sichtbar sind. An der rechten Seite schließen die hellen Zonen an.

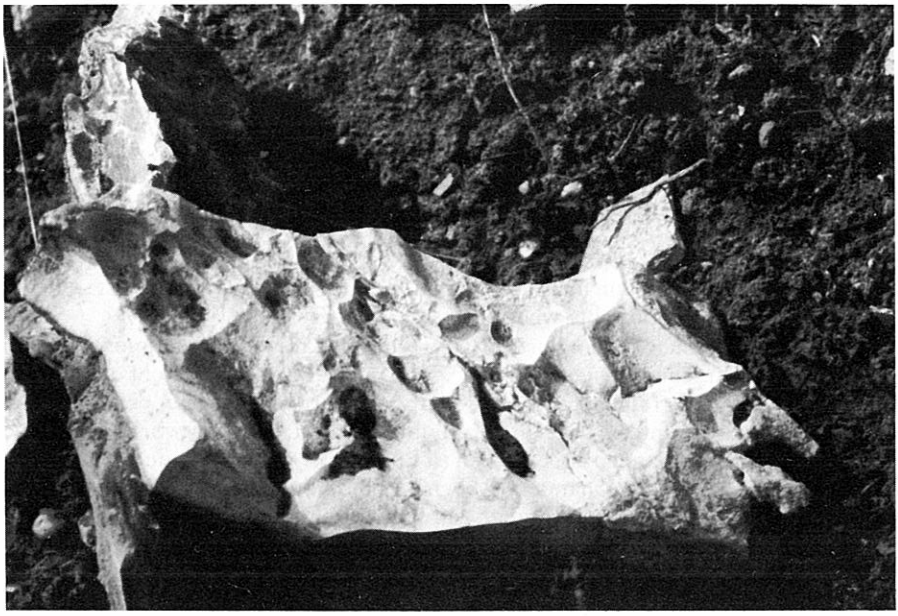

Abb. 2:
Bruchstück einer Hornsteinlage von Rein/Müllgrube, an dem die napfförmige Bildung von Lösungskolken zu sehen ist.

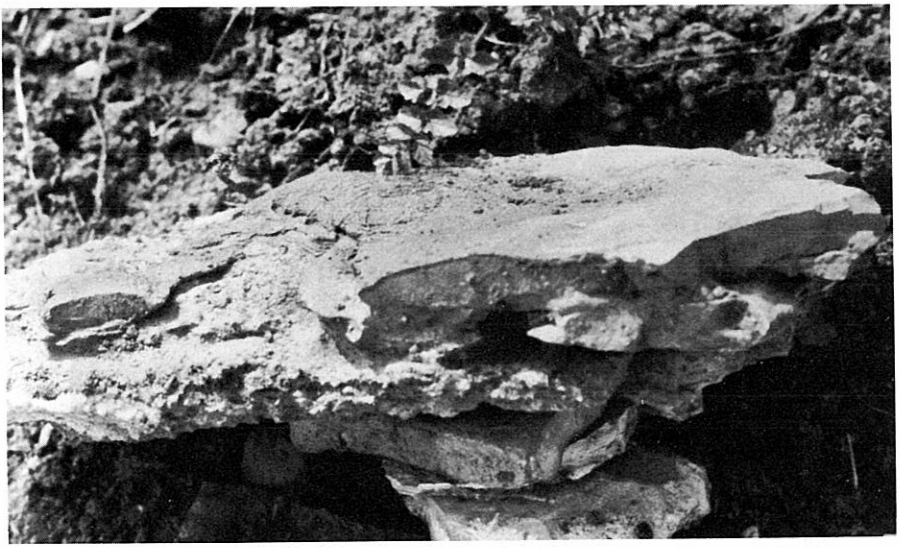

Abb. 3:
Hornstein Rein/Müllgrube. Die Abfolge mehrerer Lagen ist zu erkennen.

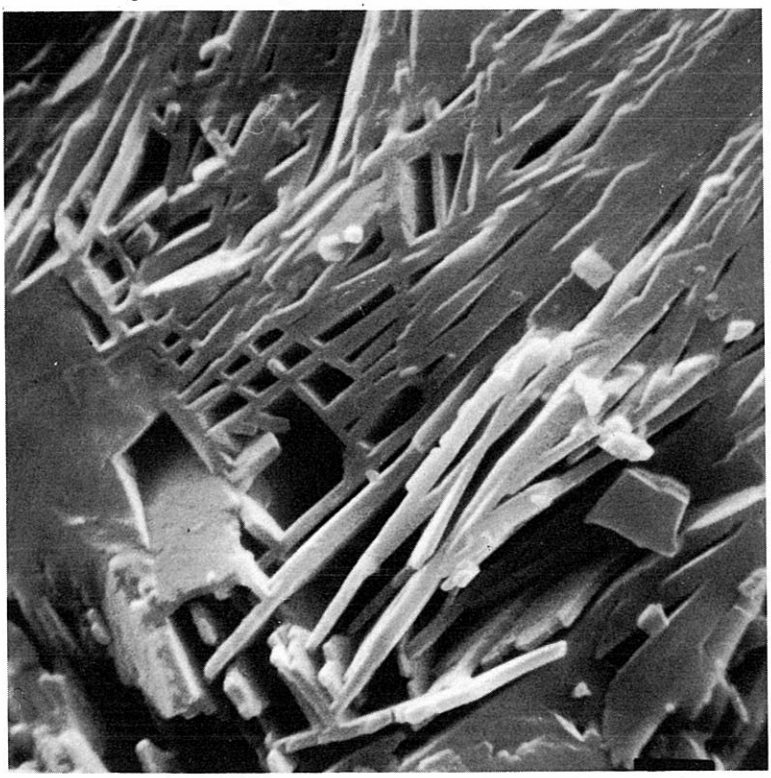

Abb. 4:
Hornstein Rein/Hart. Sperriges, hohlraumreiches Gewirr von plattigem Tridymit. REM-Aufnahme, Vergrößerung 10.000×.

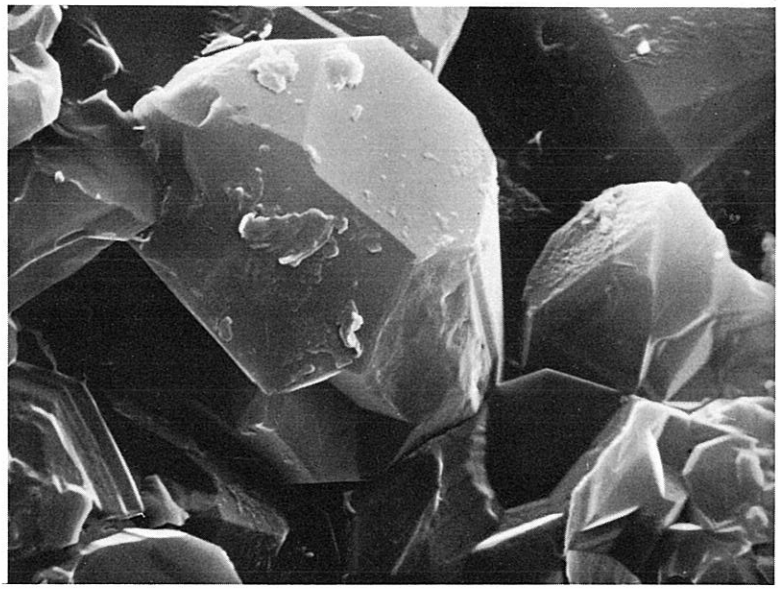

Abb. 5:
Hornstein Rein/Müllgrube. Quarzkristalle mit Rhomboeder und Prisma. REM-Aufnahme, Vergrößerung 6000×.

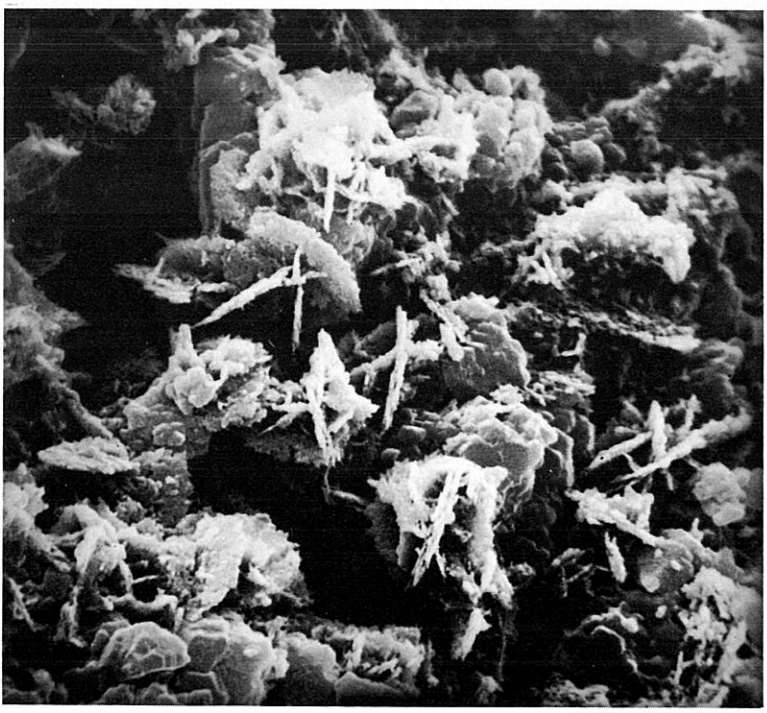

Abb. 6:
Dolomit. Die einzelnen Kristalle sind sperrig angeordnet. Zahlreiche Hohlräume sind zu erkennen. REM-Aufnahme, Vergrößerung 6000×.

Untersuchungen mittels Differentialthermoanalyse mißlangen in beiden Fällen. O. W. FLÖRKE (1961) stellte bei seinen Untersuchungen an feinkristallinem Quarz fest, daß Korngrößen unter 0,05 mm nur sehr schwache DTA-Effekte bzw. überhaupt keine geben. Diese kleinen Korngrößen sind bezeichnend für Hornsteine und konnten durch Messung am Dünnschliff bestätigt werden.

An den REM-Aufnahmen (Abb. 4) läßt sich erkennen, daß im Fall des Hornsteins Rein/Hart ein sperriges, hohlraumreiches Gewirr von plattigen Kristallen vorliegt, die als Tridymit identifiziert wurden, während im Hornstein Rein/Müllgrube Quarzkristalle mit Rhomboeder und Prisma (Abb. 5) zu erkennen sind. An der Abbildung 8 ist zu sehen, daß im Hornstein auch Fossilreste vorhanden sind, deren Form bei der Platznahme der Kieselsäure übernommen wurde.

Bei Betrachtung der REM-Aufnahme des Dolomit (Abb. 6) sind die zahlreichen Hohlräume, der lockere Aufbau und die Kleinheit der Kristalle zu sehen. Daraus resultiert ja auch schon die oben erwähnte gute Zerreibbarkeit. Im Dolomit können zahlreiche Fossilreste erkannt werden. Kalkspat füllt zum Teil die Poren des Dolomit und die Hohlräume der Fossilreste (Abb. 7) aus.

Da das Vorkommen von Hornstein im Raum Rein/Hart in unmittelbarer Verbindung mit dem Bentonit-Kohle-Horizont steht, wird bei einer Deutung der Genese auch davon ausgegangen werden müssen. Dieser Horizont ist der Horizont I von F. EBNER (1979). Außer diesem Horizont I konnte F. EBNER (1979) noch einen höheren Bentonithorizont II auskartieren. Diese beiden Horizonte unterscheiden sich im Verhältnis der Gewichtskonzentration der Elemente. Für den Bentonithorizont I gilt das Verhältnis $C_{Si}:C_{Al}:C_{Mg} = 1:0.4:0.1$ (siehe auch HÖLLER, H. — KOLMER, H. — WIRSCHING, U., 1976), wogegen für den höheren, nicht an Kohle gebundenen Bentonithorizont das Verhältnis $C_{Si}:C_{Al}:C_{M} = 1:0.5:0.05$ zutrifft. Ähnliche Verhältniszahlen lassen sich aus den Analysenwerten des Bentonit von Stiwoll errechnen (HÖLLER, H. — KOLMER, H. — U., WIRSCHING, 1976).

Es ist sicher, daß bei der Umwandlung des vulkanischen Tuff in Bentonit (Montmorillonit) eine SiO_2-Modifikation entstand, die die Flächen der Bentonitkluftkörper als Opal überzogen hat (Abb. 9, 10).

Sind diese Überzüge etwas dicker, so zeigen sie eine milchig-weiße Opaleszenz.

An Röntgendiffraktometeraufnahmen ist ein extremer breiter Peak um $2(\cdot) = 21°$ charakteristisch (O. W. FLÖRKE, 1955).

Es kommt in der Folge auf den pH-Wert an, ob es zu Lösung, Transport und Ausscheidung von weiteren SiO_2-Modifikationen kommt. Wie schon erwähnt, liegt im Fall Rein/Hart Tridymit bzw. beim Hornstein von Rein/Müllgrube Quarz vor. D. CAROLL — H. C. STARKEY (1959) konnten feststellen, daß bei einem pH-Wert von 5—6 ein Maximum an SiO_2 aus Montmorillonit löslich ist.

Die kristallinen SiO_2-Aggregate, die sich vom Bentonit herleiten, sind instabiler Tridymit, der sich in Quarz umwandelt. Daher sind in den Diffraktometeraufnahmen beide SiO_2-Modifikationen zu erkennen. Es drängt sich natürlich die Frage auf, ob Hornsteinbildung nun direkt mit der Umwandlung der vulkanischen Tuffe zusammenhängt, also der Opal in Klüften und der Hornstein aus ein und demselben Lösungsumsatz stammen. Die zweite Möglichkeit wäre, daß der Opal der Bentonitklüfte wieder gelöst worden ist und neuerdings in unmittelbarer Umgebung abgesetzt wurde. Aus dem Kristallisationszustand ist aber zu schließen, daß der zweite Fall eingetreten ist, es also zur Lösung des Opal kam. Der Kalkspat wird von SiO_2-Lösungen verdrängt. Dieser Ersatz ist an erhaltenen Fossilresten zu erkennen (Abb. 8).

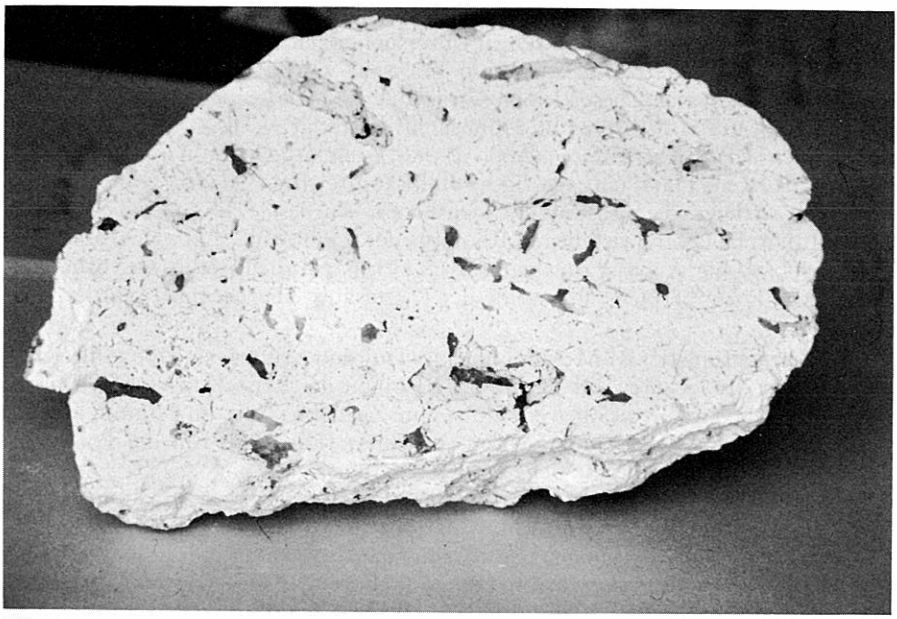

Abb. 7:
Im Dolomit sind Fossilreste zu erkennen. Die Hohlräume von Fossilien sind mit spätigem Kalkspat ausgefüllt.

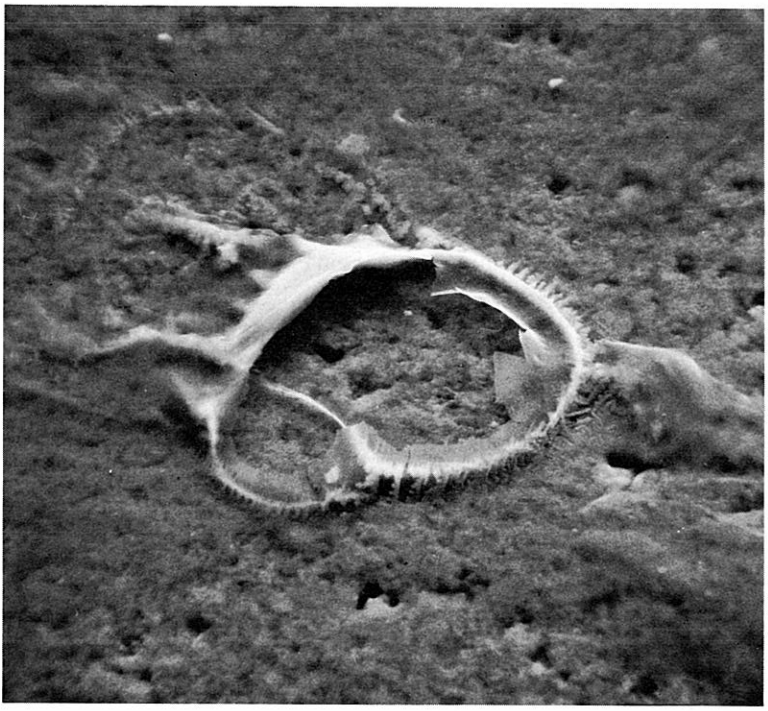

Abb. 8:
Fossilreste im Hornstein Rein/Hart. REM-Aufnahme, Vergrößerung 500×.

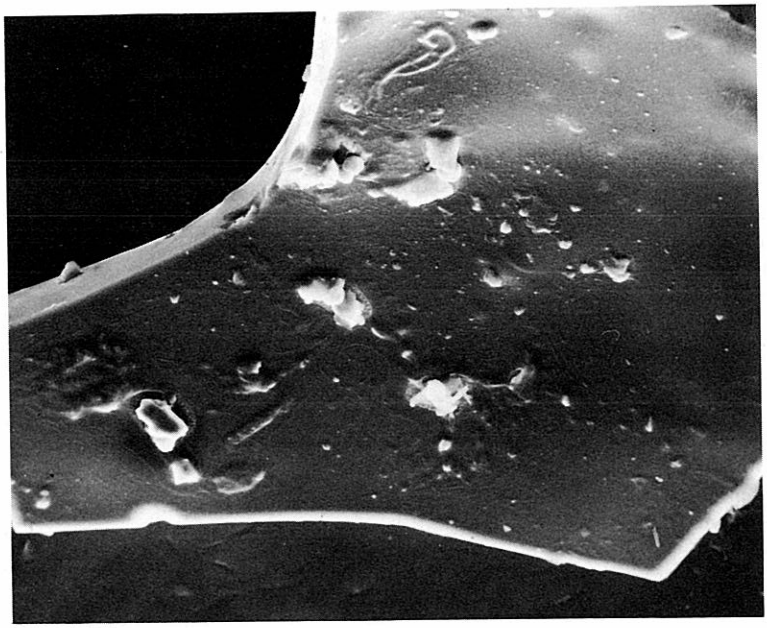

Abb. 9:
Oberfläche des Opals aus dem Bentonit von Rein/Hart. REM-Aufnahme, Vergrößerung 200×.

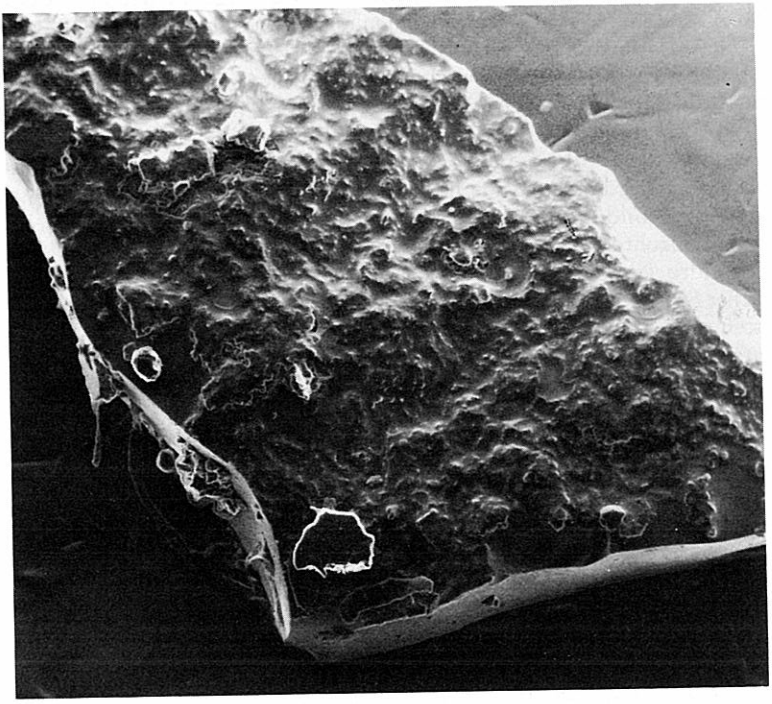

Abb. 10:
Unterseite des Opals aus dem Bentonit von Rein/Hart, die sich der unebenen Fläche des Bentonits anpaßte. REM-Aufnahme, Vergrößerung 200×.

Anders verhält es sich bei den Hornsteinlagen Rein/Müllgrube, die keinen direkten Zusammenhang mit dem Bentonit haben. Die SiO_2-Lösungen konsolidieren sich direkt als Quarz. Auch hier sind ehemals karbonatische Fossilreste im Hornstein zu finden. Es muß hier angenommen werden, daß bei niedriger Wasserstoffionenkonzentration, die geringer als in dem umgebenden Sediment war, es zur Bildung von Quarz-Hornsteinbänken gekommen ist.

Beide Arten von Hornstein zeigen die bekannten weißen Rinden. Während im Fall Hart ein Übergang zu Dolomit festzustellen ist, ist dies im Fall Müllgrube nicht der Fall. Hier ist kein Materialunterschied erkennbar, so daß an einem H_2O-Verlust zu denken ist (E. GEHRICKE 1935). Zwischen der Bildung der einzelnen Lagen sind also Zeiträume anzunehmen, in denen ein Stillstand in der Bildung, vielleicht sogar eine Lösungsphase eintrat.

Es ist nun abzuklären, warum es im unmittelbaren Bereich der Hornsteine zur Dolomitbildung kam.

Im System Quarz-Karbonat-Porenlösung gibt es reversible Gleichgewichte, die von CO_2-Partialdruck bzw. pH-Wert abhängen, so daß es zur Ausfällung von SiO_2, aber auch zur Lösung von Calcit kommt. Es handelt sich sicher um eine geringe Bandbreite, um dieses Wechselspiel von Lösen und Ausfällen in Gang zu setzen. Einige pH-Werte der Literatur sind in diesem Zusammenhang interessant. In den Everglades liegt das Maximum bei pH 8.6. Der pH-Wert von Mooren liegt durchschnittlich bei 4.8—6.5 (W. ENGELHARDT 1973).

Der Neusiedlersee weist einen Wert von 8.8 (E. SCHROLL — P. WIEDEN 1961) auf.

Vorerst soll festgehalten werden, daß das Mg-Angebot der Flußwässer sehr groß ist. W. ENGELHARDT (1973) gibt einen mittleren Gehalt von $4{,}1 \cdot 10^{-3}$ g/l an und ein Ca-Mg-Verhältnis von 1:0.27. E. SCHROLL — P. WIEDEN (1961) stellten ein Ca-Mg-Verhältnis für den Neusiedlersee mit 1:0.5 fest. In Lösungen, die gleichzeitig an Calcit und Dolomit gesättigt sind, ist die Konzentration an Ca^{++} ungefähr doppelt so hoch als die von Mg^{++}. Ist also in Lösungen das Verhältnis von Ca^{++} zu Mg^{++} größer als 2, sollte Calcit, sonst Dolomit auffallen (J. KÜHNEL 1939). Wie das Beispiel Neusiedlersee zeigt, liegt dort das Ca-Mg-Verhältnis an der Grenze einer möglichen Bildungsbedingung und die beiden Autoren konnten Dolomit im Schlamm beobachten. Eine Erhöhung des pH-Wertes und eine Verringerung des CO_2-Partialdruckes wird zur Ausscheidung von Karbonaten führen. Fäulnis organischer Stoffe, Bildung von Ammoniumkarbonat wird das Ionengleichgewicht zugunsten einer Bildung von $MgCO_3$ verschieben und ermöglicht den Austausch mit $CaCO_3$ (H. FÜCHTBAUER — H. GOLDSCHMIDT 1965). Wie schon vorher erwähnt, wurden mittels IR-Analyse CH_2-Gruppen erkannt (H. W. v. d. MAREL — H. BEUTELSPACHER 1976).

Nach der Lage des stärksten Röntgenreflexes (211) ist auf die Zusammensetzung des Dolomit zu schließen. Bei allen Dolomitproben aus dem Becken von Rein wurde ein d-Wert von 2,89 ermittelt, der einem Dolomit $Ca_{51}\ Mg_{49}$ (W. ENGELHARDT 1973) entspricht. Der Ordnungsgrad läßt sich aus dem Intensitätsverhältnis der Röntgenreflexe (221) bei $2\Theta \sim 35{,}3°$ (CuKα) und ($10\bar{1}$) bei $2\Theta \sim 37{,}3°$ (CuKα) ermitteln (H. FÜCHTBAUER — G. MÜLLER, 1970). Für die Dolomitvorkommen des Beckens von Rein ist ein Intensitätsverhältnis von 0.7 festgestellt worden und entspricht damit also einem ziemlich guten Ordnungszustand.

Es ist nun noch zu erörtern, ob die Dolomitbildung der frühen oder späten Diagenese zuzurechnen ist. Die diesbezüglichen Kennzeichen wurden ausführlich von H. FÜCHTBAUER — H. GOLDSCHMIDT (1965) beschrieben und diskutiert. Nach den bisher beschriebenen Fakten ist sowohl die Hornsteinbildung als auch die

Dolomitentstehung im Becken von Rein einer frühen Phase der Diagenese zuzurechnen.

Folgender Vorgang ist denkbar:

1. Nach Ablagerung der vulkanischen Asche beginnt die Umwandlung in Bentonit, wobei SiO_2 (Opal) frei wird.
2. Lösung und Ausfällung von SiO_2 (Tridymit-Quarz)
3. Verdrängung des Calcit durch Quarz bzw. Dolomit.

Für einen frühdiagenetischen Vorgang sprechen die kleinen Korngrößen und die starke Porosität der Gesteine.

Meinen Dank möchte ich den Herren HANS RIEDEL und EMMERICH STOIMAIER aus Schirning aussprechen, die die Hornsteinknollen von Rein/Hart überbrachten und Untersuchungsmaterial zur Verfügung stellten. Zu danken habe ich auch Herrn Univ.-Doz. Dr. FRITZ EBNER, dem ich für Untersuchungsmaterial und manche Diskussion danke. Das Zentrum für Elektronenmikroskopie, Leiter W. Hofrat Dr. FRITZ GRASENIK, hat durch zahlreiche Rasteraufnahmen und Mikrosondenanalysen diese Arbeit ermöglicht. Ich möchte besonders den Herren Dr. P. GOLLOB, Ing. H. WALTINGER und P. BAHR für ihr Entgegenkommen danken.

Literatur

CAROLL, D.— H. C. STARKEY, 1959: Leaching of clayminerals in a limestone environment. — Geochimica et Cosmochimica Acta 16, 83—87.

EBNER, F. — W. GRÄF, 1979: Bemerkungen zur Faziesverteilung im Badenien des Reiner Beckens. — Mitt.-Bl. Abt. Miner. Landesmuseum Joanneum 47.

ENGELHARDT, W. v., 1973: Die Bildung von Sedimenten und Sedimentgesteinen. — Verlag Schweizerbart, Stuttgart.

FLÖRKE, O. W., 1961: Untersuchungen an feinkristallinem Quarz. — Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 41, 311—324.

FÜCHTBAUER, H. — H. GOLDSCHMIDT, 1965: Beziehungen zwischen Calciumgehalt und Bildungsbedingungen der Dolomit. — Geol. Rundschau 55, 29—40.

FÜCHTBAUER, H. — G. MÜLLER, 1970: Sedimente und Sedimentgesteine. — Verlag Schweizerbart, Stuttgart.

GEHRIKE, E., 1935: Die Patina von norddeutschem Flint. — Zeitschr. f. Geschiebeforschung 11.

HÖLLER, H. — H. KOLMER — U. WIRSCHING, 1976: Untersuchungen der Umwandlung glasiger Tuffe in Montmorillonit- und Kaolinitminerale. — N. Jb. Min., Mh., 456—466.

KÜHNE, J., 1939: Sedimentäre Kieselgesteine und das Feuersteinproblem. — Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 91, 207—231.

MAREL, H. W. — BEUTELSPACHER, H., 1976: Atlas of Infrared Spectroskopy of Clay Minerals and their Admixtures. — Verlag Elsevier, Amsterdam.

MÜLLER, G., 1964: Methoden der Sedimentuntersuchung. — Verlag Schweizerbart, Stuttgart.

MÜLLER, G., 1968: Recent Developement in Carbonate Sedimentology in Central Europe. — Verlag Springer, Wien usw., 116—127.

SCHROLL, E. — WIEDEN, P., 1961: Eine rezente Bildung von Dolomit im Schlamm des Neusiedler Sees. — Tschermaks min. u. petrogr. Mitt., 3. F., 7, 286—289.

Anschrift des Verfassers:
Dr. ADOLF ALKER, Abteilung für Mineralogie am Landesmuseum Joanneum, Raubergasse 10, A-8010 Graz.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Mitteilungen der Abteilung für Mineralogie am Landesmuseum Joanneum

Jahr/Year: 1979

Band/Volume: 47

Autor(en)/Author(s): Alker Adolf

Artikel/Article: Hornstein aus dem Becken von Rein bei Graz - Steiermark 1-9