Mitt. Abt. Miner. Landesmuseum Joanneum	Heft 58	Graz 1990

Der Lithiumpyroxen Spodumen $LiAlSi_2O_6$: Mineralogie und Kristallchemie der Vorkommen in der Steiermark

Von Marc WENGER und Thomas ARMBRUSTER

Zusammenfassung

Spodumenfunde aus den Pegmatiten des Ostalpinen Kristallins der Steiermark und des benachbarten Kärnten werden kurz petrographisch und kristallchemisch charakterisiert. Auffallend sind sekundäre postkinematische Verdrängungen von Feldspat durch Spodumen und Quarz in allen Vorkommen. Allgemein weisen die ostalpinen Spodumene hohe Na-Substitutionen bis 10 % auf der Li-Position mit entsprechend kleinen monoklinen Winkeln β und großen Zellvolumen auf.

Summary

Pegmatitic spodumenes of the eastern Alpine crystalline basement were investigated. Petrographic and crystal chemical variations are described. The formation of spodumene and quartz replacing feldspar is striking in all deposits. High Na-substitution up to 10 % can be observed on the Li-position leading to a decrease of the monoclinic β angle and to an increase of the cell volume.

Einleitung

Granitische Pegmatite werden im Ostalpinen Kristallin der Steiermark häufig angetroffen. Jedoch wenige zeichnen sich durch erhöhte Lithiumkonzentrationen aus, wobei als Hauptlithiummineral der Pyroxen Spodumen $LiAlSi_2O_6$ auftritt. Erst in den letzten fünfzehn Jahren häuften sich die Funde solcher Ganggesteine. Eine Zusammenstellung dieser Fundorte geben MOSER et al. (1987), welche von ČERNÝ et al. (1989) aktualisiert und mit einer Karte der Vorkommen ergänzt wird. Das Auftreten der Pegmatite erstreckt sich, einen Gürtel bildend, vom Angerkristallin im Norden über das St. Radegunder Kristallin, Gleinalpe, Packalpe bis zur Weinebene in der Koralpe im Süden. Auffallend sind dabei die Ähnlichkeiten in der Petrographie, den Bildungsaltern und der tektonischen Lage der doch weit auseinanderliegenden Einzelvorkommen:

- Der Mineralbestand ist mit Albit, Kalifeldspat (Mikroklin, lokal perthitisch), Quarz, Muskowit ± Turmalin, Granat, Beryll, Apatit und selteneren Phasen, wie Nb-Ta-Mineralen oder sekundären Li-Phosphaten, durchwegs recht monoton. Als wichtigste Lithiumphase ist Spodumen vorhanden. In der Weinebene tritt zusätzlich der Li-Amphibol Holmquistit im Kontakt zum amphibolitischen Nebengestein auf (WALTER et al., 1989).

- Die Pegmatite liegen konkordant zur Hauptschieferung in Paragneisen oder Glimmerschiefern, korreliert mit dem Auftreten von Amphiboliten und Kalksilikatgesteinen. Die Kontakte zum Nebengestein sind meist scharf ausgebildet, und bis auf eine aplitische Randzone fehlt eine eigentliche Zonierung (GÖD, 1989).
- Rb/Sr-Altersbestimmungen (SCHARBERT, pers. Mitt. in GÖD, 1989) zeigen eine Platznahme der Pegmatite im Spätstadium der variszischen Orogenese. Eine spätere (alpine ?) Metamorphose überprägte die Ganggesteine mit lokal starker Tektonisierung.
- Die von KOLLER et al. (1983), ESTERLUS (1983), GÖD (1989) und anderen dargelegten gefügekundlichen, geochemischen und petrogenetischen Resultate belegen eine Bildung der Pegmatite als Produkt eines hochdifferenzierten granitischen Magmas. HERITSCH (1984) hat die Bildungsbedingungen am Vorkommen Gupper, Koralpe bei Deutschlandsberg, zu 2 bis 3 Kb bei 400° bis 500° C hergeleitet.
- Nach RUDENKO et al. (1975) lassen sich die untersuchten Vorkommen als Selten-Metall-Pegmatite in der Spodumensubformation als Li-, Be-, Ta-, Nb-, (Sn)-Typ klassifizieren. Offen ist die Frage nach einer granitischen Mutterintrusion. Beispielsweise ist eine Verbindung des Pegmatitschwarmes in der Weinebene zum Orthogneis von Wolfsberg als unwahrscheinlich zu werten (GÖD, 1989). Eher zu vermuten ist eine tektonisch verursachte Trennung der Pegmatitgänge von unbekannten, tiefer gelegenen Intrusionen.

Allen Vorkommen gemeinsam ist das Auftreten von Spodumen als wichtigstes Lithiummineral. Im Sommer 1988 wurde in den Fundstellen Weinebene (Kärnten), St. Radegund (Steiermark) und Steinbruch Gupper, Wildbachgraben (Steiermark), unter freundlicher Mithilfe der Herren Drs. W. Postl, F. Walter und B. Moser Probenmaterial gesammelt. Ergänzt werden konnte dies durch eine Probe vom Klementkogel (Steiermark), welche vom Landesmuseum Joanneum in Graz zur Verfügung gestellt worden ist.

Petrographie

Die Spodumen führenden Pegmatite sind im allgemeinen schlecht und meist in der Form von Blockfeldern aufgeschlossen. Die Beurteilung, ob es sich um anstehende Aufschlüsse handelt, ist meist schwierig zu fällen, ebenso wie die Kontaktverhältnisse zum Nebengestein schwer zu klären sind. Je nach tektonischer Überprägung des Ganges tritt der Spodumen in Feldspataugen ähnlichen, mehreren Zentimeter großen laminierten Kristallfragmenten oder als kleine Kristallbruchstücke in einer rekristallisierten Matrix auf. Maßgebend dabei ist Plastizität des Nebengesteins. So sind beispielsweise die in Amphibolite eingebetteten Pegmatite der Weinebene kaum tektonisiert, während die in Glimmerschiefern gelegenen stark durchgearbeitet worden sind (GÖD, 1989).

Die Eigenfarbe der Li-Pyroxene ist zur Hauptsache eine Funktion der Einschlüsse und variiert mit dem Grad der Alteration. Der Spodumen vom Klementkogel ist als einziger glasklar und zeigt eine leichte Tendenz zur Kunzitfärbung (MOSER et al., 1987). Mit eintretender Alteration bildet sich um die Kristalle ein Saum von Cymatolit, einem feinkörnigen Gemisch aus Albit und Schichtsilikaten (BRUSH und DANA, 1880), welches sich mit der Hand charakteri-

stisch als weißes Puder anfühlt. Die so teilweise umgewandelten Minerale erscheinen weiß bis grau und bei fortschreitender Alteration grünlich grau. Die dunkelgrünen Exemplare von St. Radegund sind beinahe total umgewandelt, so daß in einem Röntgenpulverdiagramm nur noch die Spodumenreflexe $\bar{2}21$ und 301 schwach erkannt werden konnten.

Lichtoptische Untersuchungen an Dünnschliffen zeigen, daß die Li-Pyroxene stark von Einschlüssen durchsetzt sind. Quarz, bis zu 50 Vol%, bildet den Hauptbestandteil der Einschlüsse (Abb. 1), daneben ist Hellglimmer zur {110} Spaltbarkeit eingeregelt. Die erwähnte Alteration setzt bevorzugt an diesen Spaltflächen an, was die Umwandlung rasch beschleunigt.

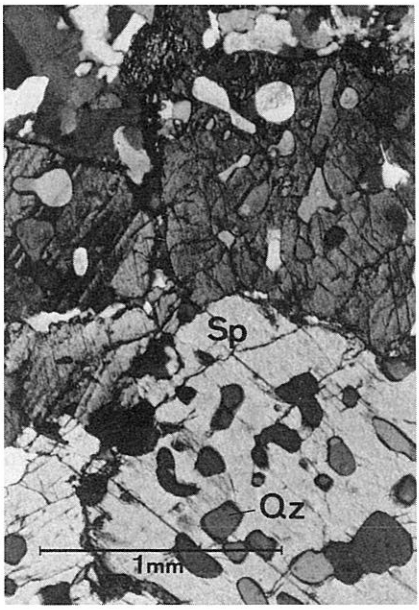

Abb. 1

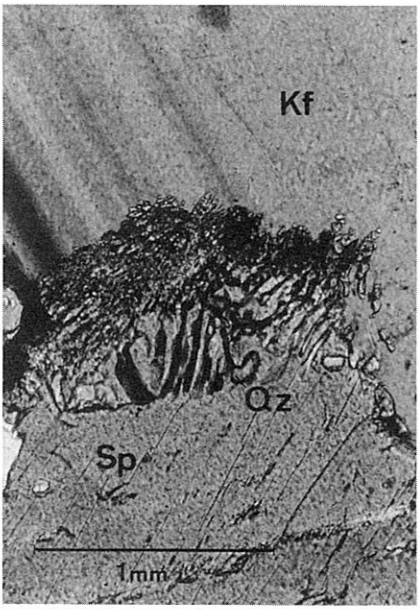

Abb. 2

Abb. 1:
Verwachsungen von Spodumen und Quarz, wobei letzterer bis zu 50 Vol% einnehmen kann. Lichtmikroskopisches Dünnschliffbild, Probe Wein-S 1 unter gekreuzten Nicols. Sp = Spodumen, Qu = Quarz.

Abb. 2:
Lichtmikroskopisches Dünnschliffbild des „myrmekitischen" Überwachsens von Kalifeldspat durch Spodumen und Quarz nach der Reaktion $KAlSi_3O_8 + Li^+ \rightarrow LiAlSi_2O_6 + SiO_2 + K^+$.
Probe Wein-S 1 aus dem Sondierstollen Weinebene, Kärnten. Aufnahme unter gekreuzten Nicols.

An frischen Handstücken aller untersuchten Pegmatite ist die Paragenese Kalifeldspat, Albit bis Orthoklas, Quarz und Spodumen festzustellen. HERITSCH (1984) benützte diese zur Herleitung der Bildungsbedingungen des Vorkommens im Steinbruch Gupper, Wildbachgraben. Er stellte ebenfalls Reaktionssäume von Spodumen und Quarz fest, welche Feldspat nach den Reaktionen

$$KAlSi_3O_8 + Li^+ \rightarrow LiAlSi_2O_6 + SiO_2 + K^+,$$
$$NaAlSi_3O_8 + Li^+ \rightarrow LiAlSi_2O_6 + SiO_2 + Na^+$$

verdrängen. Diese Überwachsungen sind in allen erwähnten Vorkommen nachweisbar (Abb. 2). Lokal können sie bis zu mehrere Prozente des Spodumenvolumens ausmachen. Auffallend sind die feinen Quarz-Spodumen-Verwachsungen in der Reaktionszone, welche gegen den Kristallkern größer werden dadurch, daß sie auch in tektonisierten Spodumenen, im Gegensatz zum primärmagmatischen Mutterkristall, unter dem Mikroskop keine undulöse Auslöschung zeigen. Damit dürften diese Spodumenneubildungen postkinematisch zur letzten Deformationsphase anzusetzen sein. Eine erhöhte Fluidzirkulation über Intergranulare ist dabei anzunehmen, jedoch ist die Frage nach der Herkunft des zusätzlich notwendigen Lithiums unklar. Solche „myrmekitischen" Verwachsungen können beispielsweise auch in den Pegmatiten von Lalin, Galizien, Spanien beobachtet werden (WENGER und ARMBRUSTER, in Vorb.) und dürften damit recht verbreitet sein.

Kristallchemie

Isolierte Spodumenkristalle der verschiedenen Fundpunkte sind auf einer ARL-SEMQ-Elektronenmikrosonde analysiert worden. Li_2O wurde dabei als Differenzoxyd zu 100 % gesetzt. Stark umgewandelte Proben zeigen dadurch zu hohe Li_2O-Gehalte (St. Radegund 9,32 %). Die Kationennorm ließ sich anschließend auf der Basis von zwei Si-Atomen pro Formeleinheit errechnen (Tab. 1). Zu bemerken ist, daß die große Anzahl von feinsten Einschlüssen naßchemische Analysen als kaum relevant erscheinen läßt. Es wurde deshalb auf Li_2O-Analysen verzichtet. U-Tisch-Messungen nach der Fedoroff-Methode und Spindeltischuntersuchungen wurden zur Bestimmung des optischen Achsenwinkels eingesetzt (Tab. 2). Die Zellkonstantenbestimmung erfolgte mittels Guinieraufnahmen (FeKα_1-Strahlung). Die Daten wurden mittels eines Si-Standards korrigiert und die Zellkonstanten anschließend mit dem Programm INDLSQ (APPLEMAN und EVANS, 1973) verfeinert. Beide Methoden bestätigen die Tendenz von Spodumen, beinahe reine Endglieder der Formel $LiAlSi_2O_6$ zu bilden. So sind nur kleine Substitutionen von Na^+ auf der Li^+-Position und von Fe^{3+} für Al^{3+} festzustellen (Tab. 2), wobei die prozentualen Besetzungen jeweils den entsprechenden Kationennormen entnommen worden sind. Die Zellkonstanten und die $2V_x$-Winkel sind durch diese chemischen Variationen beeinflußt. So zeigen Spodumene mit hohem Na-Ersatz auf der M2-Position (St. Radegund und Gupper) die kleinsten monoklinen Winkel β und die größten Zellvolumina. Die untersuchten österreichischen Spodumene beinhalten relativ hohe Na-Substitutionen (bis 10,6 % für eine Probe aus St. Radegund) im Vergleich zum gemessenen amerikanischen Material.

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung und Kationnorm der Spodumene (charakteristische Einzelmessungen mit der Elektronenmikrosonde)

	1.	2.	3.	4.*	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
K_2O	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
SiO_2	65.49	65.23	64.21	64.30	65.07	64.16	64.98	64.02	64.39	64.12	63.78
TiO_2	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.07	0.04	0.04	0.54
Fe_2O_3	0.38	0.45	1.19	0.50	0.38	0.29	0.76	0.11	0.86	0.07	0.64
Na_2O	0.32	1.09	0.25	0.22	0.11	0.27	0.26	0.34	0.22	0.26	0.34
MgO	0.00	0.00	0.00	0.72	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.09	0.07	0.25	0.16	0.07	0.17	0.00	0.15	0.18	0.13	0.12
Al_2O_3	26.66	27.07	24.77	26.50	27.02	27.41	26.65	27.11	26.92	27.23	26.36
Li_2O***	7.02	6.05	9.32	7.60	7.21	7.62	7.30	8.20	7.39	8.15	8.18
Total	100.00	100.00	100.00	100.05	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Kationnorm Basis 2 Si:

	1.	2.	3.	4.****	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
Si	2.000	2.000	2.000	2.008	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Ti	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002	0.001	0.001	0.013
Fe^{3+}	0.009	0.010	0.028	0.013	0.009	0.007	0.018	0.003	0.020	0.002	0.015
Na	0.019	0.065	0.015	0.013	0.007	0.016	0.016	0.021	0.013	0.016	0.021
Mg	0.000	0.000	0.000	0.033	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.002	0.002	0.007	0.004	0.002	0.004	0.000	0.004	0.005	0.003	0.003
Al	0.959	0.978	0.909	0.975	0.979	1.007	0.967	0.998	0.985	1.001	0.974
Li	0.862	0.746	1.167	0.954	0.891	0.955	0.904	1.030	0.923	1.022	1.032
O	5.897	5.892	6.004	–	5.939	6.015	5.938	6.034	5.983	6.028	6.040

Tabelle 2

Na^+, Fe^{3+} Gehalte (aus Elektronenmikrosondenanalysen), Zellkonstanten und $2V_x$-Winkel der untersuchten Spodumene

	Na [%] (Li-Pos.)	Fe^{3+} [%] (Al-Pos.)	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å³]	$2V_x$ [°]
1.	1.7– 2.3	0.7–1.2	9.458 (1)	8.400 (1)	5.2221(5)	110.12 (1)	389.56	61
2.	4.4– 6.5	1.0–1.4	9.4559(9)	8.4128(8)	5.2227(4)	109.93 (1)	390.59	74
3.	1.4–10.6	2.4–2.9	9.473 (2)	8.407 (1)	5.2198(7)	110.06 (2)	390.47	74
4.	1.3*	1.3*	9.457 (3)*	8.391 (1)*	5.213 (2)*	110.15 (3)*	388.4*	68**
5.	0.3– 1.0	0.5–1.3	9.468 (2)	8.393 (1)	5.2204(7)	110.15 (1)	389.45	56
6.	1.3– 1.7	0.6–0.8	9.472 (1)	8.394 (1)	5.2201(6)	110.10 (1)	389.81	n.b.
7.	1.0– 1.6	1.5–2.4	9.464 (1)	8.3942(8)	5.2195(4)	110.17 (1)	389.23	63
8.	0.8– 2.1	0.3–0.4	9.4707(9)	8.3935(8)	5.2208(5)	110.182(8)	389.53	n.b.
9.	1.3– 1.8	1.9–2.6	9.464 (1)	8.3947(8)	5.2194(4)	110.174(8)	389.21	n.b.
10.	1.0– 2.3	0.2–0.3	9.468 (1)	8.3919(9)	5.2204(5)	110.164(8)	389.37	n.b.
11.	0.9– 2.1	0.4–1.5	9.466 (1)	8.392 (1)	5.2176(5)	110.20 (1)	388.95	n.b.

Legende zu Tabellen 1 und 2

1. Weinebene, Kärnten, Österreich
2. Wildbachgraben, Steiermark, Österreich
3. St. Radegund bei Graz, Steiermark, Österreich
4. Klementkogel, Steiermark, Österreich
5. O Casteliño Pegmatit, Lalin, Spanien
6. Aclare-House, Irland
7. LITHCO-Mine, North Carolina, USA
8. Harding Pegmatit, New Mexico, USA
9. Helen Beryl Pegmatit, South Dakota, USA
10. Tin Mountain, South Dakota, USA
11. Etta-Mine, South Dakota, USA

* Daten aus Moser et al. (1987)
** Ergänzende eigene Messungen
*** Li_2O als Differenzoxyd zu 100 % gesetzt
**** Kationnorm mit Basis 4 Kationen aus Moser et al. (1987)

Aus Abb. 3 ist erkenntlich, daß es sich jedoch auch hier noch um sehr reine Phasen handelt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der begrenzten Mischreihe zwischen Spodumen $LiAlSi_2O_6$ (V = 389,45 Å^3, β = 110,15°) und Jadeit $NaAlSi_2O_6$ (V = 401,8 Å^3, β = 107,56°). Die Na-Gehalte der ostalpinen Spodumene lassen sich ebenfalls an der Variation des optischen Winkels erkennen: Die Na-reichen Vorkommen St. Radegund und Gupper weisen 2 V_x-Winkel von 74° auf, während der Spodumen aus Lalin, Spanien, nur einen Winkel von 56° besitzt. Die generell tiefen Mn-Konzentrationen (MnO < 0,3 %) dürften für das Fehlen von ausgeprägten Kunzitfärbungen verantwortlich sein.

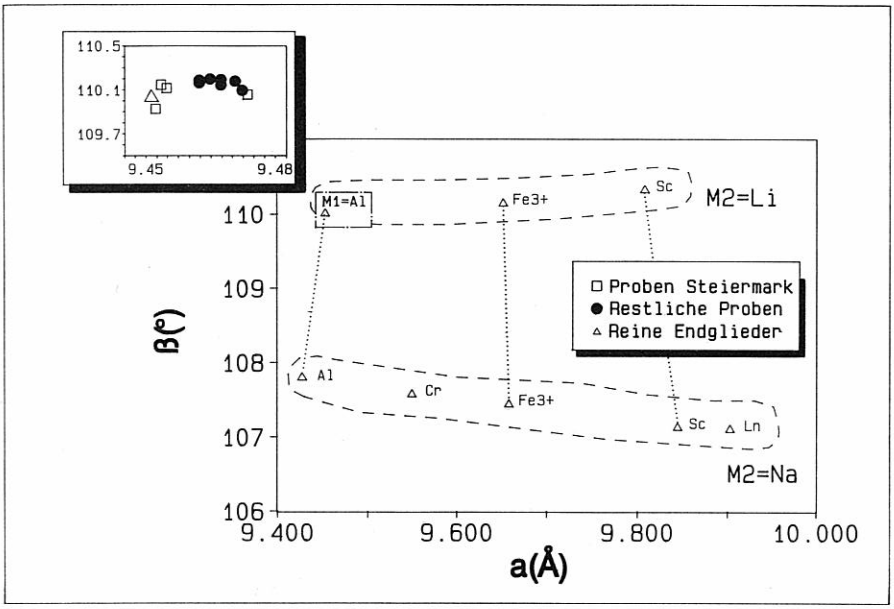

Abb. 3:
Variation der Zellkonstanten von Klinopyroxenen in Abhängigkeit der beiden Kationpositionen M-1 und M-2. Die Größe des monoklinen Winkels β ist sensitiv auf Substitutionen in der M-2-Position, während ein Ersatz auf der M-1-Position sich im Betrag der Zellkonstanten a äußert (PREWITT, 1980).

Literatur:

APPLEMAN, D. E. und EVANS, H. T., 1973: Job 9214: Indexing and least-squares refinement of powder diffraction data. – U.S. Geological Survey, computer contribution, 20, U.S. National technical information service. Document PB2–16188.

BRUSH, G. J. und DANA, E. S., 1880: On the mineral locality at Branchville, Connecticut. Fourth paper. Spodumene and the results of alteration. – Amer. J. Sci., 118, 257–285.

ČERNÝ, P., CHAPMAN, R., GÖD, R., NIEDERMAYR, G. und WISE, M. K., 1989: Exolution intergrowths of titanian ferrocolumbite and niobian rutile from the Weinebene spodumene pegmatites, Carinthia, Austria. – Miner. and Petr., 40, 197–206.

ESTERLUS, M., 1983: Kurzer Überblick über die Pegmatite im Angerkristallin der Oststeiermark. – Arch. f. Lagerst. forsch. Geol. B.-A., 3, 31–34.

HERITSCH, H., 1984: Die Bildungsbedingungen des Spodumenpegmatites vom Steinbruch Gupper, Koralpe, bei Deutschlandsberg, Weststeiermark. – Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark, 114, 47–56.

KOLLER, F., GÖTZINGER, M. A., NEUMAYER, R. und NIEDERMAYR, G., 1983: Beiträge zur Mineralogie und Geochemie der Pegmatite des St. Radegunder Kristallins und der Gleinalpe.– Arch. f. Lagerst. forsch. Geol. B.-A., 3, 47–65.

MOSER, B., POSTL, W. und WALTER, F., 1987: Spodumen vom Klementkogel, Hebalpe (Steiermark). – Mitt. Österr. Miner. Ges., 132, 163–165.

PREWITT, C. T., 1980: Pyroxenes. – Reviews in Mineralogy, Vol. 7, Mineral. Soc. Amer. Washington.

RUDENKO, S. A., ROMANOV, N. A., MORAKHOVSKYI, V. N., TARASOV, E. B., GALKIN, G. A. und DOROKHIN, V. K., 1975: Conditions of formation and controls of distribution of muscovite objects of the north Baikal muscovite province, and some general problems of pegmatite consolidation. – In: Muscovite pegmatites of the USSR, Nanka Leningrad, 174–182.

WALTER, F., WALITZI, E. M. und MEREITER, K., 1989: Verfeinerung der Kristallstruktur von Holmquistit vom Brandrücken/Weinebene, Koralpe, Österreich. – Zeit. Krist., 188, 95–101.

Anschrift der Verfasser:
Marc WENGER und Prof. Dr. Thomas ARMBRUSTER
Laboratorium für mineralogische und chemische Kristallographie
Universität Bern
Freiestraße 3
CH-3012 Bern, Schweiz

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: 1990

Band/Volume: 58

Autor(en)/Author(s): Wenger Marc, Armbruster Thomas

Artikel/Article: Der Lithiumpyroxen Spodumen LiAlSi2O6: Mineralogie und Kristallchemie der Vorkommen in der Steiermark 3-10