

# Eine Kontaktbildung aus dem Nephelinbasanit- steinbruch von Klöch (Südoststeiermark) mit seltenen Mineralien; natürliches Vorkommen der Verbindung $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$

Von Haymo HERITSCH

## Zusammenfassung

An einem Calcit-Dolomitgestein mit Fremd Beimengungen, das mit dem basaltischen Magma aus dem Untergrund mitgefloßt wurde, entwickelt sich bei Temperaturen um  $1000^\circ\text{C}$  eine mineralreiche Kontaktzone mit teilweise seltenen Mineralien: Melilith, Kalsilit, Wollastonit, Perowskit, Mayenit, Brownmillerit, Periklas, Korund und Larnit. Die künstlich aus Portlandzementklinkern bekannte Verbindung  $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ , ein Strukturanalogon zu Sodalith-Hauyn, kommt als natürliches Mineral vor.

## Summary

A mineral-rich contact zone with some rare minerals developed at temperatures around  $1000^\circ\text{C}$  on a calcite-dolomite rock with foreign admixtures that had flowed with magma from the underground. These rare minerals include melilite, kalsilite, wollastonite, perovskite, mayenite, brownmillerite, periclase, corundum and larnite. The synthetic compound  $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ , familiar from Portland cement clinker, a structural analogue of sodalite-hauyne, occurs here as a natural mineral.

## Das Material

Wie schon in einem kurzen Vorbericht (HERITSCH, 1989) ausgeführt, erhielt ich vor mehr als 20 Jahren das im folgenden untersuchte Handstück von dem damals sehr bekannten Grazer Mineraliensammler W. Philippek wegen einer sehr schön ausgebildeten Kruste von Thaumazit. Als besonders interessant erwies sich aber eine kompliziert gebaute Zone von Kontaktmineralien, deren Bearbeitung ich damals zurückstellen mußte, da mir eine für das Problem unerläßliche Elektronenstrahlmikroanalyse nicht zur Verfügung stand.

Einen Eindruck von diesem Handstück vermittelt die Abb. 1 a. Die Gesamtlänge des Stückes ist 6,5 cm. Die einzelnen Teilbereiche sind in der Abb. 1 b erläutert. Die Proben zu den Untersuchungen wurden in dünnen Platten von der linken Seite abgeschnitten. Die Schnittebene liegt senkrecht zur Bildebene. Das Handstück war daher ursprünglich etwa 2 bis 3 cm länger.

## Die Untersuchungsmethoden

Optische Methoden konnten wegen der kleinen Korngrößen in weiten Bereichen nur beschränkt eingesetzt werden. Wegen der kleinen Korngrößen und wegen der Kleinheit der Bereiche treten bei Röntgenpulvermethoden immer mehrere Phasen in den Aufnahmen auf, was eine Interpretation, auch wegen der seltenen Mineralien, langwierig gestaltete. Ausschlaggebend waren deshalb Elektronenstrahlmikroanalysen, die wegen der Kleinheit der Körner nur im Spotbereich ausgeführt werden konnten. Doch war auch hierbei der Einfluß der Umgebung manchmal nicht ganz auszuschließen. Wegen der zu bestimmenden Elemente wurden Elektronenstrahlmikroanalysen hauptsächlich mit Anregungsspannung 10 kV durchgeführt. Als Standards kamen ein sehr reiner Muskowit, Klinozoisit, ein Magnesio-Hastingsit (WALITZI und WALTER, 1981), andere Hornblenden und schließlich der in der Probe vorkommende Larnit zur Anwendung. Bei den hier veröffentlichten elektronenmikroskopischen Bildern handelt es sich um RE-Aufnahmen. Die Diffraktometeraufnahmen sind mit  $\lambda$  CoK $\alpha$ 1 = 1,78896 Å durchgeführt.

Außer in ganz einfachen Fällen können im allgemeinen die hier auftretenden Mineralien nur dann als gesichert betrachtet werden, wenn die Elektronenmikroanalysen mit den Röntgendaten und den optischen Eigenschaften in Übereinstimmung gebracht werden können.

### Der Dünnschliff durch Nephelinit und die Kontaktzone

Dieser Schnitt liegt am linken Rand des Handstückes in Abb. 1 a und 1 b senkrecht zur Bildebene. Die Abb. 2 a zeigt den Schliff im gewöhnlichen, die Abb. 2 b im gekreuzt polarisierten Licht, und die Abb. 2 c grenzt die einzelnen Bereiche gegeneinander ab. Die Ausmaße des Schliffes sind 34 x 22 mm.

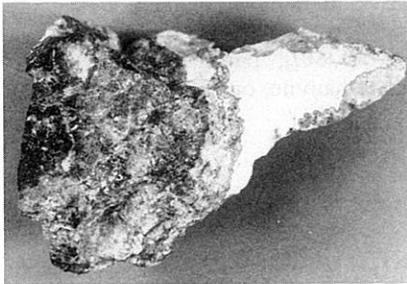


Abb. 1 a

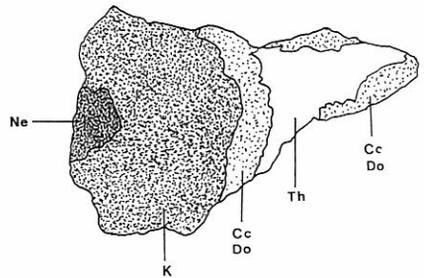


Abb. 1 b

**Abb. 1 a:** Handstück mit Kontaktbildungen zwischen Nephelinit und einem Calcit-Dolomit-Gestein. Länge des Handstückes etwa 6,5 cm.

**Abb. 1 b:** Erläuterung der einzelnen Bereiche des Handstückes der Abb. 1 a; Nephelinit (Ne), Kontaktbildung mit zahlreichen Kontaktmineralien (K), Calcit-Dolomit-Gestein (Cc), Thaumazitkruste (Th).



Abb. 2 a



Abb. 2 b

**Abb. 2 a:**

Dünnschliff durch Nephelinit und Kontaktbildungen; der Schnitt liegt senkrecht zur Bildebene am linken Rand des Handstückes in Abb. 1; gewöhnliches Licht, Ausmaß des Dünnschliffes 34 x 22 mm.

**Abb. 2 b:**

Derselbe Dünnschliff wie in Abb. 2 a, jedoch in gekreuzt polarisiertem Licht.

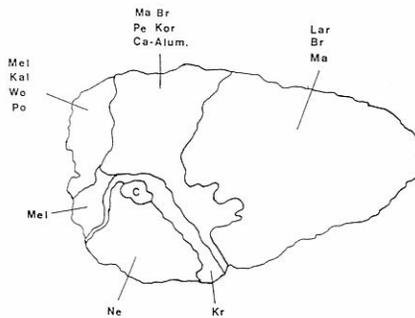


Abb. 2 c

**Abb. 2 c:**

Abgrenzung der Bereiche einzelner Paragenesen als Erläuterung zu den Abb. 2 a und 2 b. Nephelinit (Ne), Kr (Kontakttrand), Karbonatkörner (C), Melilith (Mel), Kalsilit (Kal), Wollastonit (Wo), Perowskit (Po), Mayenit (Ma), Brownmillerit (Br),  $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$  (Ca-Alum.), Periklas (Pe), Korund (Ko), Larnit (Lar).

## Der Bereich des Nephelinites (Ne)

Dieser Bereich entspricht einem Schnitt durch den Nephelinit, den dunkelsten, ebenfalls mit Ne bezeichneten Anteil der Abb. 1 a. Das hier auftretende Gestein hat Einsprenglinge von verzwilligtem Klinopyroxen und korodiertem Olivin; die Grundmasse besteht aus Klinopyroxen, Nephelin und Ti-reichem Magnetit neben viel Glas. Der Magnetit hat etwa die Zusammensetzung  $(\text{Fe}_{1,2}^{\ddot{}}\text{Fe}_{1,0}^{\ddot{}}\text{Ti}_{0,3}\text{Al}_{0,2}\text{Mg}_{0,3})_3\text{O}_4$ . Ein solches Gestein ist als Nephelinit zu bezeichnen. Das Hauptgestein des Klöcher Vulkangebietes ist allerdings ein Nephelinbasanit, das heißt also Plagioklas führend. Doch sind auch nephelinitische Typen als Varianten seit langem durchaus bekannt (SCHOKLITSCH, 1932), zur Nomenklatur vgl. auch LEBAS (1989).

## Der schmale Kontaktrand (Kr)

Die in den Abb. 2 a, b, c mit Kr bezeichnete, teilweise schwarz gefärbte schmale Zone ist sehr feinkörnig und liegt unmittelbar am Nephelinit. Hier gelang es nicht, alle Phasen eindeutig zu bestimmen, da nur Elektronenstrahlmikroanalysen und spärliche optische Daten zur Verfügung standen. Mit Sicherheit tritt ein Glied der Melilith-Reihe auf, besonders in Abb. 2 b als grauer Bereich zu erkennen, optisch einachsigt, negativ. Weiterhin kommt ein Ti-freier, Fe-reicher Spinell mit der Formel  $(\text{Fe}_{1,4}^{\ddot{}}\text{Fe}_{0,7}^{\ddot{}}\text{Al}_{0,6}\text{Mg}_{0,3})_3\text{O}_4$  vor. Es handelt sich sowohl wegen der Lage in der Reaktionszone wie auch wegen des Fehlens von Titan um eine Kontaktbildung. Außerdem konnten noch Apatit und Glas nachgewiesen werden.

## Karbonatkörner (C)

Es handelt sich um eine Ansammlung von Calcit und/oder Dolomit, die im gedeckten Schliff nicht unterschieden werden können. An einer Stelle findet man größere Melilith-Kristalle.

## Bereich mit vorwiegend Melilith (Mel)

Dieser Bereich wird im wesentlichen von einem nur wenig eisenhaltigen Melilith schwankender Zusammensetzung, etwa  $\text{Ca}_{2,0}(\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,1}^{\ddot{}})_{1,0}(\text{Al}_{0,6}\text{Si}_{1,4})_{2,0}\text{O}_{7,0}$ , erfüllt. Solche Zusammensetzungen haben im Mikroskop eine kaum erkennbare leicht gelbliche Farbe und sind optisch einachsigt negativ, vgl. etwa BAMBAUER et al. (1982). Zwischen den Melilith-Körnern erscheint  $\text{SiO}_2$ -reiches Glas.

## Bereich mit Melilith (Mel), Kalsilit (Kal) und Wollastonit (Wo)

Hier erreicht der Melilith Korngrößen bis 1 x 2 mm, er ist eisenreicher, außerdem kommt noch in geringer Menge Natrium hinzu, so daß die Formel zu schreiben ist  $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})_1[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7]$ , jedoch bleibt der einachsigt negative optische Charakter erhalten, vgl. BAMBAUER et al. (1982).

Von derselben Korngröße sind auch die leistenförmigen Kristalle von reichlich verzwilligtem Kalsilit, Abb. 3 a und 3 b; die Abb. 3 c bringt die Elektronenstrahlmikroanalyse (10 kV), die eine sehr gute quantitative Auswertung durch den Muskowit-Standard ermöglicht. Der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt ist sowohl aus der Differenz auf 100 % sowie aus anderen Standards abzuleiten. Das ergibt dann die in der Tabelle 5 ausgewiesene gewichtsprozentische Zusammensetzung und die Formel  $\text{K}_{0,9}\text{Na}_{0,1}[\text{SiAlO}_4]$ . Daneben erscheint noch in geringer Menge, nachgewiesen durch Elektronenstrahlmikroanalyse, Wollastonit, der im Mikroskop wohl sichtbar ist, aber wegen seiner Kleinheit keine ausführliche optische Untersuchung zulässt. Perowskit kommt verhältnismäßig häufig in Körnern bis zu 0,3 mm Durchmesser vor. Daneben gibt es noch  $\text{SiO}_2$ -reiches Glas, oft als tropfenförmige Einschlüsse in Melilith. An einer Stelle nur konnte ein Korn eines Sr- und Ca-hältigen Barytes nachgewiesen werden.

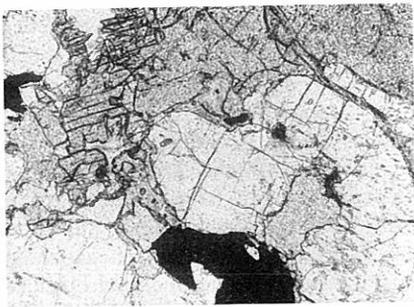


Abb. 3 a

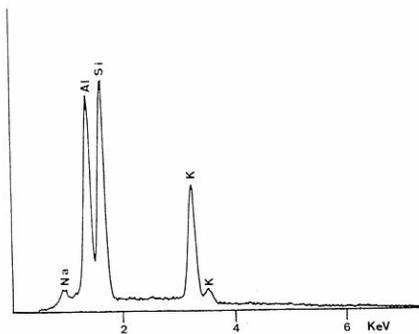
Abb. 3 b

**Abb. 3 a:**

Dünnschliff durch den Bereich mit Melilith (Mel), Kalsilit (Kal), Perowskit (Po) und Wollastonit (Wo) der Abb. 2 a-c; gewöhnliches Licht, hell und glatt – Kalsilit, grau und gekörnt – Melilith, schwarz – Perowskit. Länge des unteren Bildrandes 1,5 mm.

**Abb. 3 b:**

Wie Abb. 3 a, jedoch gekreuzt polarisiertes Licht, Kalsilit zeigt starke Verzwilligung; Perowskit mit unregelmäßiger Doppelbrechung.



**Abb. 3 c:**

Elektronenstrahlmikroanalyse von Kalsilit.

Von diesem Bereich war es möglich, ein genügend großes Volumen für Diffraktometeraufnahmen zu entnehmen, deren Resultat in der Tabelle 1 ausgewiesen ist. Dabei waren die Hauptphasen Melilith, Kalsilit und Perowskit nachzuweisen. Da Melilith mit zwei kräftig hervortretenden Phasen gemeinsam auftritt, war eine sehr exakte Gitterkonstantenbestimmung nicht möglich, so daß auf eine Fehlerrechnung verzichtet werden mußte. Wohl sind an mit Quarz geeichten Aufnahmen folgende Gitterkonstanten bestimmt:  $a = 7,74 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,05 \text{ \AA}$ ,  $V = 302,6 \text{ \AA}^3$ . Mit diesen Werten sind auch die d-Werte für Melilith in der Tabelle 1 berechnet. Zur Auswertung dieser Daten in den entsprechenden Diagrammen muß berücksichtigt werden, daß noch Eisen und Natrium in die chemische Zusammensetzung eintreten. Trotzdem ergibt das Diagramm über die Variation der Gitterkonstanten (zum Beispiel DEER et al., 1986: 289) etwa 65 % Gehlenit und das Diagramm über das Zellvolumen (zum Beispiel DEER et al., 1986: 290) etwa 60 % Gehlenit, sofern man hier das Mittel der nach Autoren stark streuenden Werte nimmt. Das steht in Einklang mit den Ergebnissen der Elektronenstrahlmikroanalysen, Tabelle 5. Der Brechungsquotient  $n_0 = 1,658$  paßt ebenfalls auf etwa 60 % Gehlenit (BAMBAUER et al., 1982).

Besondere Schwierigkeiten bereitete die Interpretation der durch Elektronenstrahlmikroanalysen nachgewiesenen Verbindung  $\text{KAlSiO}_4$ . Sie ist optisch zweiaxsig mit einem sehr großen Achsenwinkel, mit sehr schwacher Doppelbrechung bei einem durchschnittlichen Brechungsquotienten von  $n \approx 1,535$ . Aus der optisch feststellbaren reichlichen und komplizierten Verzwilligung und aus den Diffraktometeraufnahmen folgt ebenfalls, daß es sich nicht um eine hexagonale Phase dieser Verbindung handeln kann, vgl. dazu etwa den Überblick bei DEER et al. (1963). Nach langem Suchen in der entsprechenden Literatur konnte mit der  $\text{KAlSiO}_4$ -Phase 02 bei SMITH und TUTTLE (1957) die noch beste Übereinstimmung gefunden werden. Es handelt sich also hier um die  $\text{KAlSiO}_4$ -02-Phase oder um Kristalle, die dieser Phase nahestehen. Verzwilligungen, auch mit perthitischen Entmischungen an Kalsilit, werden zum Beispiel von TROJER (1956) beschrieben.

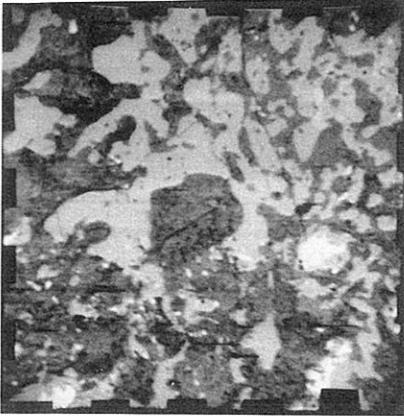
Der Perowskit zeigt in Abb. 3 b die bekannten Aufhellungen im gekreuzt polarisierten Licht.

### **Bereich mit Mayenit (Ma), Brownmillerit (Br), Periklas (Pe), Korund (Ko), $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ (Ca-Alum.) und Gehlenit**

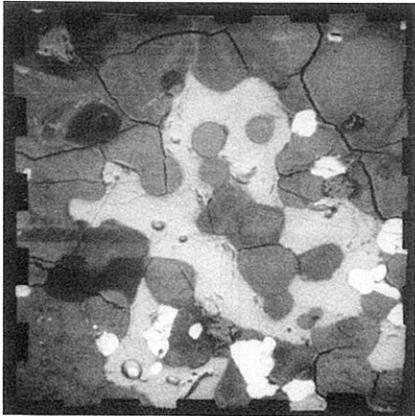
Dieser Bereich ist ungemein feinkörnig. Die elektronenmikroskopischen Bilder und die Elektronenstrahlmikroanalysen zeigen, daß die einzelnen Kristallphasen in ein  $\text{SiO}_2$ -reiches Glas eingebettet sind.

Ganz am linken Rand findet man Stellen, an denen in das erwähnte Glas reiner Gehlenit eingebettet ist, Abb. 4. Hier erreichen die Gehlenitkörner Größen bis zu 0,05 mm, so daß ihre Doppelbrechung bemerkbar ist. Daneben erscheint selten ein eisenreicher Magnesium-Aluminium-Spinell, ohne Titan.

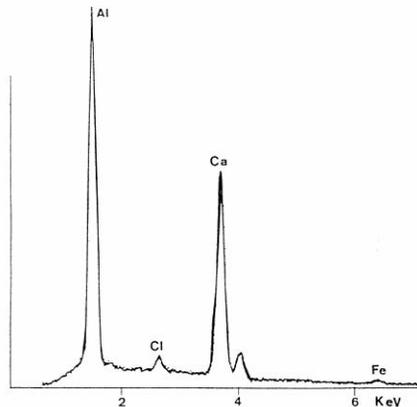
Der größte Teil dieses Bereiches aber wird an den folgenden beiden elektronenmikroskopischen Abbildungen dargestellt. Abb. 5a: in einer von Sprüngen durchzogenen Matrix von Glas liegen Brownmillerit und Mayenit. Daneben erscheint noch Korund. Korund ist schon an Einschlüssen im Basanit von Klöch in Verbindung mit Sanidin als feinstblättrige Bildung beschrieben worden (HERITSCH, 1964).



**Abb. 4:**  
Elektronenmikroskopisches Bild von Gehlenit (hellgrau) in  $\text{SiO}_2$ -reichem Glas (dunkleres Grau) und seltenere Körner eines eisenreichen Magnesium-Aluminium-Spinelles (weiß). Länge des Bildrandes 0,2 mm.



**Abb. 5 a**



**Abb. 5 b**

**Abb. 5 a:**  
Das elektronenmikroskopische Bild zeigt in ein  $\text{SiO}_2$ -reiches Glas eingebettet Brownmillerit (weiß), chlorhaltigen Mayenit (mittleres Grau) und Korund (dunkelste Körner). Länge des Bildrandes 0,1 mm.

**Abb. 5 b:**  
Elektronenstrahlmikroanalyse eines chlorhaltigen Mayenites aus Abb. 5 a.

**Tabelle 1**

Röntgendiffraktometeraufnahme des Bereiches mit Melilith (Mel), Kalsilit (Kal), Perowskit (Po) (und Wollastonit, Wo), vgl. Abb. 2 a-c.

Spalte 1: beobachtete d-Werte;

Spalte 2: Melilith, mit den Gitterkonstanten  $a = 7,74 \text{ \AA}$  und  $c = 5,05 \text{ \AA}$  berechnete d-Werte, Intensitäten nach MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE 1986;

Spalte 3: Kalsilit O2 nach SMITH und TUTTLE 1957;

Spalte 4: Perowskit nach MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE 1986.

1		2			3			4		
		Melilith			Kalsilit			Perowskit		
$d_{\text{obs}} \text{ \AA}$	Int	$d \text{ \AA}$	Int	hkl	$d \text{ \AA}$	Int	hkl	$d \text{ \AA}$	Int	hkl
5,47	2	5,471	4	110	5,307	20	111			
5,03	23	5,055	3	001						
4,51	2				4,512	8	120			
4,45	3				4,447	6	200			
4,28	13				4,276	20	002			
4,22	5	4,232	2	101				3,825	14	101
3,71	24	3,713	15	111						
3,54	2									
3,46	3	3,460	2	210						
3,39	5				3,392	45	211			
3,102	20				3,101	100	122			
3,084	10				3,082	50	202			
3,073	40	3,072	21	201						
3,025	8				3,037	15	131			
2,855	100	2,855	100	211			310			
2,738	5	2,736	5	220	2,852	8	003			
2,715	5							2,719	40	200
2,700	11				2,705	6	311	2,701	100	121
2,623	10						032			
2,582	11				2,617	55	040			
2,521	21	2,528	4	002	2,579	50	320			
2,474	4									
2,451	13	2,447	17	310						
2,400	23	2,406	23	221	2,407	4	141			
2,302	9	2,403	102				123			
2,291	14	2,300	11	301						
		2,294	7	112						
					2,256	6	240			
					2,232	4	042			
2,207	4	2,202	2	311	2,206	10	322			
							033			
					2,181	4	241			
							223			
2,146	17				2,141	8	133			
					2,137		004			
2,041	26	2,0kl	9	212						
1,975	7	1,975	2	321						
1,937	9	1,934	8	400						
1,911	12							1,911	50	040

**Tabelle 1**  
(Fortsetzung)

1		2			3			4		
		Melilith			Kalsilit			Perowskit		
d <sub>obs</sub> Å	Int	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
1,877	6	1,877	4	410						
1,855	8	1,856	2	222						
1,827	7	1,824	8	330						
1,759	36	1,759	42	411 312						
1,733	4	1,730	6	420						
1,719	2	1,716	3	331						
1,684	4	1,685	1	003						
		1,637	2	421						
		1,636	2	322						
1,609	3	1,610	3	113						
1,571	4							1,567		
1,557	5							1,563	30	321
1,515	18	1,515	9	213				1,557	25	042
1,480	3	1,480	4	332 431						
1,454	3	1,453	2	511						
1,435	9	1,435	3	223						
1,433	14	1,428	2	422						
1,411	6	1,411	1	303						

Abb. 6 a: Im gleich ausgebildeten Glas finden sich auch hier wieder Brownmillerit und Mayenit und außerdem ein Periklaskorn. Wie in Abb. 5 a haben die Kristalle keine Kristallgestalt bei Korngrößen um 0,01 bis 0,03 mm. Die Paragenese Brownmillerit und Mayenit in heißen Kalkkontakten ist erstmals von HENTSCHEL (1964) beschrieben worden. In allen zahlreichen Elektronenstrahlmikroanalysen des hier vorliegenden Mayenites erscheint immer ein deutlicher peak von Chlor, Abb. 5 b. Nach BARTL (1969) bzw. BARTL und SCHELLER (1970) ist die Strukturformel des Mayenites für den Zellinhalt zu schreiben  $\text{Ca}_{24}[\text{Al}_{16}\text{O}_{40}\cdot\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]\text{O}_2$ . Dadurch ist angedeutet, daß im Aluminium-Sauerstoff-Gerüst nicht alle Sauerstoffe mit zwei Tetraedern verbunden sind. Außerdem ist das Gerüst in Verbindung mit Calcium nicht elektrostatisch abgesättigt, sondern vierwertig positiv aufgeladen. Diese vier Wertigkeiten werden durch Sauerstoff, der in den großen Lücken der Struktur statistisch verteilt ist, kompensiert. Tritt in die großen Lücken statt Sauerstoff Chlor ein, so lautet die Strukturformel  $\text{Ca}_{24}[\text{Al}_{16}\text{O}_{40}\cdot\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]\text{Cl}_4$ . Bei nur teilweisem Ersatz folgt die Formel  $\text{Ca}_{24}[\text{Al}_{16}\text{O}_{40}\cdot\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]\text{O}_{2-x}\text{Cl}_x$ , vgl. Tabelle 5. Im vorliegenden Mayenit ist wohl nur ein teilweiser Ersatz durch Chlor realisiert. Mit den zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden konnte diese Frage nicht eindeutig geklärt werden (HENTSCHEL, 1987).

Brownmillerit ist in seiner chemischen Zusammensetzung hier variabel und entspricht nicht einfach der Formel  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ , da zum Unterschied vom Brownmillerit des Bellerberges (HENTSCHEL, 1964) beträchtliche Mengen von Titan in die Formel eintreten und außerdem aus Valenzgründen angenommen werden muß, daß zwei- und dreiwertiges Eisen auftritt, somit gilt  $\text{Ca}_4(\text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti})_4\text{O}_{10}$ , vgl. Tabelle 5. Die Variation innerhalb einer solchen Zusammensetzung ist auch an einem Brownmilleritkorn in Abb. 6 a zu sehen.

Der Periklas enthält auch etwas Eisen, so wie das bei Periklas eben vorkommt.

Eine Elektronenstrahlmikroanalyse des  $\text{SiO}_2$ -reichen Glases bringt die Abb. 6 b.

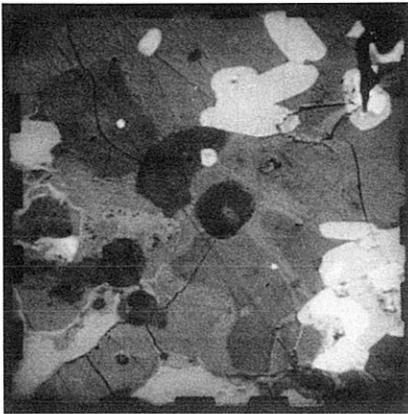


Abb. 6 a

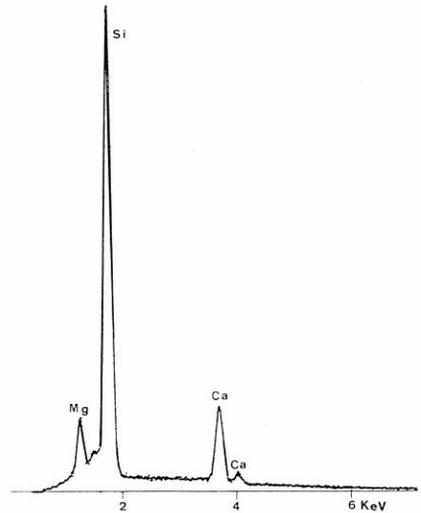


Abb. 6 b

**Abb. 6 a:**

Das elektronenmikroskopische Bild zeigt in ein  $\text{SiO}_2$ -reiches, von Sprüngen durchzogenes Glas eingebettet Brownmillerit (hellweiß, durch leichte Helligkeitsänderung chemische Variation andeutend), Mayenit (etwas hellere Stellen als Glas, zum Beispiel am unteren Rand) und Periklas (dunkelste, rundliche Körner). Länge des Bildrandes 0,1 mm.

**Abb. 6 b:**

Elektronenstrahlmikroanalyse des  $\text{SiO}_2$ -reichen Glases am rechten Bildrand als Matrix für Brownmillerit, Mayenit, Korund und Periklas.

Ein weiterer großer Teil dieses Bereiches hat eine Ausbildung, wie sie in der Abb. 7 a gezeigt wird. Man erkennt hier wieder das  $\text{SiO}_2$ -reiche Glas und in ihm eingebettet Brownmillerit in wenigen hellen Körnern, verbreitet aber eine hellgraue Phase, ebenfalls ohne Kristallgestalt. Eine Elektronenstrahlmikroanalyse in Abb. 7 b zeigt die Hauptbestandteile Aluminium und Calcium, allerdings in einem anderen Verhältnis als bei Mayenit. Außerdem enthält die Verbindung nicht Chlor

sondern Schwefel, vgl. Tabelle 5. Über diesen chemischen Nachweis noch hinausgehend kann gezeigt werden, daß im Mayenit die großen Lücken um den Sauerstoff ( $O_3$  nach BARTL und SCHELLER, 1970) zu klein sind, um eine  $SO_4$ -Gruppe statt des statistisch verteilten Sauerstoffs, Chlor oder der (OH)-Gruppe einzubauen. Entsprechend der Symmetrie ist die  $SO_4$ -Gruppe so in Mayenit anzuordnen, daß die  $\bar{4}$ -Achse des Tetraeders parallel zu einer kristallographischen Hauptachse verläuft. Man hat dann noch die Möglichkeit, um die  $\bar{4}$ -Achse zu drehen und so die Distanzen zu den nächsten Sauerstoffen zu berechnen. In allen so möglichen Lagen ergeben sich immer viel zu kurze Distanzen. Auch im besten Fall sind die unvermeidlich kürzesten Abstände Sauerstoff des  $SO_4$ -Tetraeders zum nächsten Sauerstoff der Lückenumhüllung  $2,20 \text{ \AA}$  mit den Gitterkonstanten von BARTL und SCHELLER (1970). Dieser noch beste Wert liegt weit unter den Grenzen, die nach ZEMANN (1983) für Sauerstoff-Sauerstoff-Distanzen zweier verschiedener Koordinationspolyeder gelten, nämlich meist über  $3,0 \text{ \AA}$  und gelegentlich bis  $2,67 \text{ \AA}$  absinkend. Die vorliegende schwefelhaltige Calcium-Aluminium-Verbindung kann daher nicht dem Typ der Mayenitstruktur angehören.

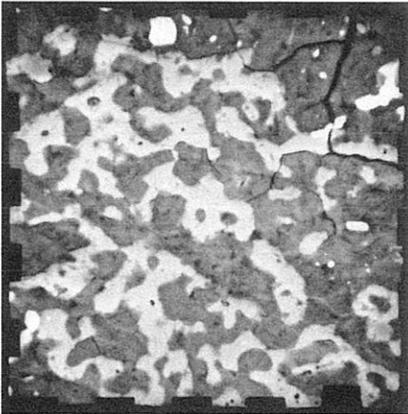


Abb. 7a

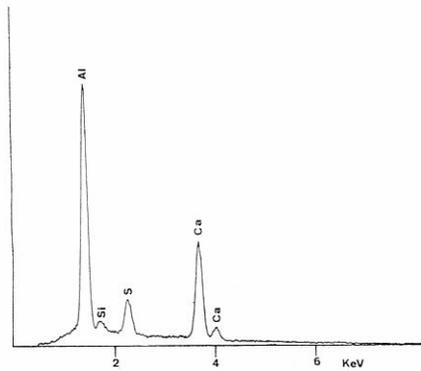


Abb. 7b

**Abb. 7a:**

Das elektronenmikroskopische Bild zeigt im  $SiO_2$ -reichen Glas eingelagert Brownmillerit (wenige hellste Körner) und die Phase  $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$  (hellgrau). Länge des Bildrandes  $0,1 \text{ mm}$ .

**Abb. 7b:**

Elektronenstrahlmikroanalyse der Phase  $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$  aus Abb. 7a.

Nach ausführlicher Suche in der Literatur konnte dann, besonders durch Auswertung von Röntgenpulveraufnahmen, die Verbindung als Calcium-Aluminat-Sulfat  $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$  oder  $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$  identifiziert werden. Diese Verbindung leitet sich vom Tetracalcium-Trialuminat ab (PONOMAREV et al., 1970), das ein Aluminium-Analogon des Sodalithes ist:

Sodalith	$\text{Na}_4$	$[\text{AlSiO}_4]_3$	Cl	$a = 8,878 \text{ \AA}$
Hauyn	$\text{Na}_3\text{Ca}$	$[\text{AlSiO}_4]_3$	$[\text{SO}_4]$	$a = 9,095 \text{ \AA}$
Tetracalcium-Trialuminat	$\text{Ca}_4$	$[\text{AlAlO}_4]_3$	O	$a = 8,86 \text{ \AA}$
Calcium-Aluminat-Sulfat	$\text{Ca}_4$	$[\text{AlAlO}_4]_3$	$[\text{SO}_4]$	$a = 18,39 \text{ \AA}$ $= 2 \times 9,19 \text{ \AA}$

Die Gitterkonstante für Tetracalcium-Trialuminat ist PONOMAREV et al. (1970), für Calcium-Aluminat-Sulfat POWDER DIFFRACTION FILE 1974 bzw. 1983, sonst MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE 1986 entnommen. Wenn die Tetraederzentren im Gerüst nur mehr mit Aluminium besetzt sind, tritt eine Änderung der Raumgruppe auf  $I\bar{4}3m$  ein. Die großen Lücken im  $[\text{AlSiO}_4]$ -Gerüst der Sodalithstruktur können bekanntlich eine große Zahl auch komplexer Anionen aufnehmen. Im künstlichen Tetracalcium-Trialuminat enthalten die Lücken des geometrisch analogen  $[\text{Al}_2\text{O}_4]$ -Gerüstes Sauerstoff, in dem hier vorliegenden natürlichen Mineral tritt in die Lücke ein  $[\text{SO}_4]$ -Tetraeder ein. Selbstverständlich ist hier genügend Platz vorhanden, wie aus den oben angeführten Gitterkonstanten im Vergleich mit Sodalith-Hauyn ersichtlich ist.

An allen zahlreichen überprüften Körnern des hier auftretenden Calcium-Aluminat-Sulfates wurde ein konstanter kleiner Gehalt von  $\text{SiO}_2$  festgestellt, Abb. 7 b, so daß mit Sicherheit dieser Beitrag nicht vom umgebenden  $\text{SiO}_2$ -reichen Glas kommt, sondern in geringem Maße in die Tetraederzentren des  $[\text{Al}_2\text{O}_4]$ -Gerüstes eingebaut ist. Die Phase  $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$  ist aus Klinkern bei überschüssigem  $\text{SO}_3$ -Gehalt bekannt (TROJER, 1965).

Es war zwar in Proben für Diffraktometeraufnahmen möglich, Partien mit Gehlenit auszuschalten, die übrigen Mineralien treten jedoch in den Proben gemeinsam auf. Die Tabelle 2 bringt eine solche Diffraktometeraufnahme. In Spalte 1 sind die beobachteten d-Werte und Intensitäten angeführt; zum Vergleich sind herangezogen: Spalte 2: Brownmillerit, berechnete d-Werte mit  $a = 5,536 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,77 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,412 \text{ \AA}$ , gewonnen aus dem vorliegenden Material aus mit Quarz geeichten Aufnahmen, Indizierung und Intensitäten nach BERTAUT et al. 1959. Da die chemische Zusammensetzung des hier vorkommenden Brownmillerites variiert, sind die Gitterkonstanten nur als Mittelwerte aufzufassen; Spalte 3: Mayenit, berechnete d-Werte mit  $a = 12,05 \text{ \AA}$ , ein Wert, der hier am besten paßt, zum Vergleich, bei HENTSCHEL (1964)  $a = 12,02 \text{ \AA}$ , und für künstlichen Mayenit  $a = 11,982 \text{ \AA}$ , MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE 1986; Spalte 4: Calcium-Aluminat-Sulfat mit  $a = 18,39 \text{ \AA}$  nach POWDER DIFFRACTION FILE 1974; Spalte 5: Periklas, nach MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE 1986.

Die Tabelle 3 bringt den Vergleich der Röntgenpulveraufnahmen von  $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$  als natürliches Mineral (Spalte 1), als Syntheseprodukt (Spalten 2, 3), mit Hauyn (Spalte 4). Daraus folgt, daß auch  $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$  ein Strukturanalogon zu Sodalith-Hauyn ist.

**Tabelle 2**

Röntgendiffraktometeraufnahme des Bereiches mit Brownmillerit (Br), Mayenit (Ma),  $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$  (Ca-Alum.) und Periklas (Pe), vgl. Abb. 2 a-c.

Spalte 1: beobachtete d-Werte;

Spalte 2: Brownmillerit mit den Gitterkonstanten  $a = 5,536 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,77 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,412 \text{ \AA}$  berechnete d-Werte, Indizierung und Intensitäten nach BERTAUT et al. 1959;

Spalte 3: Mayenit, mit  $a = 12,05 \text{ \AA}$  berechnete d-Werte, Indizierung und Intensitäten nach MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE 1986;

Spalte 4:  $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$  nach POWDER DIFFRACTION FILE 1974, 16-337, 16-440 bzw. 1983, 33-256;

Spalte 5: Periklas nach MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE 1986.

1		2			3			4			5		
		Brownmillerit			Mayenit			$4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$			Periklas		
$d_{\text{obs}} \text{ \AA}$	Int	$d \text{ \AA}$	Int	hkl	$d \text{ \AA}$	Int	hkl	$d \text{ \AA}$	Int	hkl	$d \text{ \AA}$	Int	hkl
4,92	17				4,919	95	211	4,92	6	321			
3,75	60	3,87	s	101				3,76	100	422			
		3,74	ss	111									
		3,68	s+	130									
				040									
3,24	13				3,220	25	321	3,25	8	440			
								2,91	8	620			
3,02	46	3,04	s+	131	3,013	45	400						
2,765	29	2,768	st	200									
2,706	42	2,706	st+	002									
2,690	50				2,694	100	420						
2,670	100	2,671	stst	141									
2,653	10							2,65	25	444			
		2,606	s	150									
2,464	20	2,464	ss	201	2,459	50	422	2,46	8	642			
		2,431	s-	211									
		2,337	s	221									
		2,348	s	151									
		2,214	s-	240									
2,203	21				2,200	40	521						
		2,180		132									
		2,182	s+	042									
2,168	10							2,166	20	822			
2,108	100									660			
		2,077	m	161							2,106	100	200
1,961	15				1,955	30	611						
1,935	20	1,935	st	202									
		1,892	s	251									
		1,872	s+	222									
1,847	25	1,846	m	080									
		1,728	s	330									
1,675	6				1,671	30	640						
		1,666		181									
		1,664	s	072									
					1,610	30	642						
		1,620	s+	133				1,624	8	880			
1,579	30	1,579	m	341									
1,557	20	1,556	m	143									
		1,536	s+	280									
		1,525	s+	082									
1,491	30										1,489	52	220

**Tabelle 3**

Vergleich von Röntgenpulveraufnahmen.  $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ ;

Spalte 1: diese Arbeit;

Spalte 2: nach POWDER DIFFRACTION FILE 1974, 16–440;

Spalte 3: nach POWDER DIFFRACTION FILE 1974, 16–335 bzw. 1983, 33–256 unter Auslassung aller Reflexe unter 4 (mit einer Ausnahme);

Spalte 4: Hauyn nach MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE 1986.

$4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$						Hauyn		
1		2		3		4		
$d_{\text{obs}}$ Å	Int	hkl	$d$ Å	Int	$d$ Å	Int	hkl	
4,92	17	321 + Mayenit			6,55	2	220	
					4,92	6	321	
3,75	60	422	3,75	100	3,76	100	422	
3,24	13	440 + Mayenit	3,24	10	3,25	8	440	
			2,91	5	2,91	8	620	
2,653	10	444	2,65	30	2,65	25	444	
2,464	20	642 + Mayenit	2,46	10	2,46	8	642	
			2,30	5	2,297	4	800	
2,168	10	822, 660	2,17	25	2,166	20	822, 660	
					2,135	4	831, 750	
							2,030 1 420	
							1,938 5 332	
							1,850 3 422	
					1,803	4	862, 1020	
							1,782 8 431, 510	
							1,660 3 521	
			1,62	10	1,624	8	880	
							1,607 5 440	

Da Calcium-Aluminat-Sulfat, Mayenit und Periklas kubisch und in ein Glas eingebettet sind, erscheint dieser Bereich, bis auf die wegen ihrer starken Eigenfarbe (rötlich braun) nur undeutliche Doppelbrechung zeigenden Brownmilleritkristalle, optisch isotrop, vgl. Abb. 2 b. Da außerdem die Korngrößen bei etwa 0,01 bis 0,03 mm liegen, ist eine optische Erfassung der drei farblosen, in farbloses Glas eingebetteten Phasen unmöglich, außer der Beobachtung, daß ihre Brechungsquotienten wesentlich höher sind als der des Glases; Glas hat  $n \approx 1,48$ .

In demselben Bereich wurden auch noch einige Körner Apatit und ein Korn Wilkeit gefunden. Dieses Korn ergab in Gewichtsprozenten: CaO 52, SiO<sub>2</sub> 13, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 13, SO<sub>3</sub> 18, Cl 0 %. Da noch mögliche wesentliche Bestandteile nicht bestimmt werden konnten, unterbleibt eine Berechnung einer Formel.

### Bereich mit Larnit (Lar), Brownmillerit (Br) und Mayenit (Ma)

Dieser im Dünnschliff größte Bereich zeigt in Abb. 8 folgende Mineralien: Larnit bildet die Hauptmenge, mittelgrau mit deutlichen Zwillinglamellen und in Korngrößen bis 0,08 mm größter Durchmesser, meist aber viel kleiner bei etwa 0,02 mm. Daher ist die lichtoptische Untersuchung beschränkt auf die Feststellung

einer mittleren Lichtbrechung von 1,71 bis 1,72, optisch zweiachsig mit großem Achsenwinkel, und die Lage der Achsenebene mit einem Winkel von 10 bis 13° gegen die Spur der Zwillingslamellen.

Mayenit, etwas dunkler grau und glatt, erreicht Korngrößen von 0,02 mm Durchmesser, Brownmillerit, in plättchenförmigen Kristallen, erscheint in hellen, fast weißen Körnern. Schließlich sind noch kleine, fast schwarze Körner (um 0,01 mm Durchmesser) als Periklas zu bestimmen. In einigen Proben erscheint noch etwas Glas.

Da mengenmäßig Larnit überwiegt, ist im gekreuzt polarisierten Licht dieser Bereich aufgeheilt, Abb. 2 b.

Zur Interpretation der mit Quarz geeichten Diffraktometeraufnahme, Tabelle 4, wurden für Larnit und Periklas die d-Werte und Intensitäten aus MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE 1986 herangezogen, für Mayenit, Brownmillerit und die Verbindung  $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$  gelten dieselben Vergleichswerte wie in Tabelle 2.

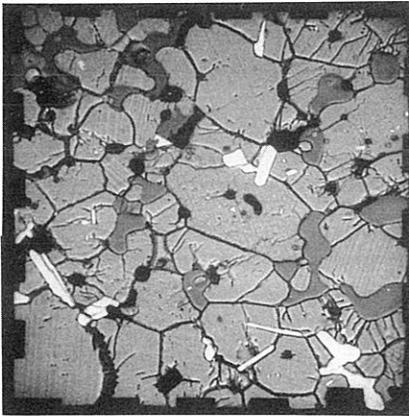


Abb. 8

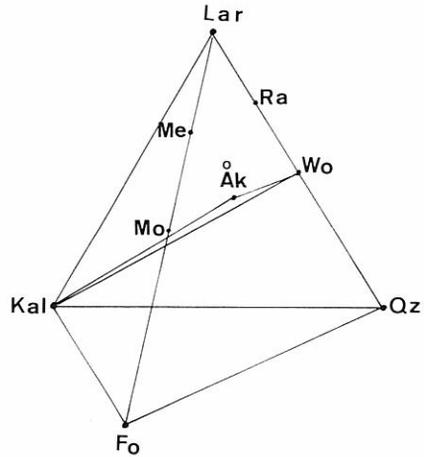


Abb. 9

**Abb. 8:**

Elektronenmikroskopisches Bild des Bereiches mit Larnit (grau mit Zwillingslamellen), Mayenit (etwas dunkleres Grau, glatt), Brownmillerit (plättchenförmig, weiß) und Periklas (dunkelste punktförmige Körner). Länge des Bildrandes 0,2 mm.

**Abb. 9:**

Das System Kalsilit (Kal) – Forsterit (Fo) – Quarz (Qz) – Larnit (Lar) bei 2 Kb und 950° C nach Yoder 1989. Es sind nur jene Phasen eingetragen, die im hier untersuchten Kontakt vorkommen können: Åkermanit (Åk), Wollastonit (Wo), Kalsilit (Kal), ferner Monticellit (Mo), Merwinitt (Me), Rankinit (Ra), Larnit (Lar).

Tabelle 4

Röntgendiffraktometeraufnahme des Bereiches mit Larnit (Lar), Mayenit (Ma), und Brownmillerit (Br);

Spalte 1: beobachtete d-Werte;

Spalte 2: Larnit nach MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE 1986;

Spalten 3, 4 und 5 wie in Tabelle 2.

1		2			3			4			5		
		Larnit			Mayenit			Brownmillerit			4CaO.3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SO <sub>3</sub> (Periklas)		
d <sub>obs</sub> Å	Int	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
7,41	13							7,39	s	020			
4,94	5	4,892	3	$\bar{1}01$	4,919	95	211						
4,64	5	4,641	9	200				3,87	s	101			
3,83	6	3,824	5	210									
3,786	4	3,786	5	111	3,81	16	310				3,76	100	422
3,761	6							3,74	ss	111			
3,676	2							3,68	s+	130 040			
3,380	6	3,378	7	020									
3,241	6	3,241	6	211	3,220	25	321						
3,178	5	3,176	5	120									
3,050	8	3,049	9	211				3,04	s+	131			
3,025	11				3,013	45	400						
2,881	15	2,877	21	021									
2,817	9	2,814	22	310									
2,796	58	2,790	97	301									
2,783	47	2,783	100	121				2,768	st	200			
2,748	55	2,745	83	002									
2,719	18	2,718	30	121									
2,703	25				2,694	100	420	2,706	st+	002			
2,671	9							2,671	stst	141	2,65	25	444
2,658	9							2,606	s	150			
2,613	21	2,610	42	301									
2,577	3				2,569	18	332						
2,546	8	2,545	9	012									
2,468	5				2,459	50	422	2,464	ss	201			
2,452	14	2,448	12	202				2,431	s-	211			
2,436	7	2,433	9	311									
2,406	8	2,410	13	112									
2,373	2	2,403	18	221									
								2,337		221			
								2,348	s	151			
2,319	2	2,323	2	400									
		2,301	4	212									
2,283	20	2,281	22	320									
2,209	7				2,200	40	521	2,214	s-	240			
2,191	20	2,189	51	130				2,180	s+	132			
								2,182		042			
2,169	10	2,165	13	212							2,166	20	822 660
2,131	1	2,129	7	022							(Periklas:		
2,112	19										2,106	100	200)
		2,103	1	122									

**Tabelle 4**  
(Fortsetzung)

1		2			3			4			5		
		Larnit			Mayenit			Brownmillerit			4CaO·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SO <sub>3</sub> (Periklas)		
d <sub>obs</sub> Å	Int	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
2,085	2	2,091	6	$\bar{4}11$									
		2,083	6	031									
2,059	7	2,050	14	122				2,077	m	161			
2,042	5	2,037	9	$\bar{3}12$									
2,023	8	2,027	15	230									
		2,020	15	131									
1,980	24	1,987	20	411									
		1,982	24	$\bar{2}22$									
1,964	3				1,955	30	611						
1,939	5							1,935	st	202			
1,916	2	1,912	6	420									
1,895	4	1,898	9	312									
		1,894	11	222				1,892	s	251			
								1,872	s+	222			
1,840	6	1,844	4	$\bar{4}02$				1,846	m	080			
				421									
1,820	4	1,821	3	330									
		1,805	9	$\bar{3}22$									
1,804	7	1,802	9	501									
1,791	4	1,790	7	510									
		1,766	1	013									
1,743	2				1,739	12	444						
1,729	2	1,727	5	$\bar{1}32$				1,728	s	330			
1,709	5	1,707	10	322									
		1,696	5	132									
1,690	2	1,689	5	040									
1,677	6				1,671	30	640						
								1,666		181			
									s				
								1,664		072			
		1,628	12	520									
1,617	10	1,615	8	041				1,619	s+	133			

### Zusammenfassung

Die Tabelle 5 enthält die chemische Zusammensetzung der wichtigsten Phasen der Kontaktbildung auf Grund von Elektronenstrahlmikroanalysen. Bei Melilith und Brownmillerit gibt es innerhalb der untersuchten Bereiche beträchtliche Schwankungen. Daher sind bei beiden Phasen jeweils zwei typische Zusammensetzungen als chemische Formeln angegeben. Die bei den mir zur Verfügung stehenden Elektronenstrahlmikroanalysen noch erreichbare Genauigkeit machte es notwendig, die chemischen Formeln auf Kationensummen zu berechnen. Die Tabelle 5 enthält außerdem noch einige wenige optische Daten, da diese ja nur an größeren Körnern zu bestimmen sind. Ferner sind noch einige Gitterkonstanten angegeben.

Tabelle 5

Chemische Zusammensetzung der hier beschriebenen Kontaktbildungen aus Elektronenstrahlmikroanalysen, Berechnung der Formeln auf jeweilige Kationensummen. Angabe einiger Gitterkonstanten und optischer Daten.

	Melilith	Kalsilit	Mayenit	4CaO.3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SO <sub>3</sub>	Brownmillerit	Larnit	Glas
SiO <sub>2</sub>	21,9–31,0	38,3			4,8– 9,2	35,5	75–80
TiO <sub>2</sub>					6,9–14,3		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,2–20,5	32,7	46,6	50,1	31,9–34,5		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0– 3,0		2,0		4,4– 8,3		
FeO							
MgO	0,0– 6,2						3– 8
CaO	40,9–41,2		44,5	36,7	43,2–44,7	65,5	15– 2
Na <sub>2</sub> O		2,2					
K <sub>2</sub> O		26,8					
Cl			2– 3				
SO <sub>3</sub>				13,1			
Si	1,0 1,4	1,0				1,0	
Ti					0,3 0,6		
Al	2,0 1,1	1,0	13,7	6,0	1,4 0,7		
Fe <sup>3+</sup>	0,1		0,4		2,0 2,1		
Fe <sup>2+</sup>					0,3 0,6		
Mg	0,4						
Ca	2,0 2,0		11,9	4,0	4,0 4,0	2,0	
Na		0,1					
K		0,9					
Cl			1				
SO <sub>3</sub>				1,0			
n <sub>o</sub> =	1,658	n ≈ 1,535	a = 12,05 Å	a = 18,39 Å	a = 5,536 Å b = 14,77 Å c = 5,412 Å		n = 1,48
a =	7,74 Å						
c =	5,05 Å						
V =	302,6 Å <sup>3</sup>						

Im einzelnen ist folgendes zu bemerken: Bei schwankender chemischer Zusammensetzung reicht die Variation von Gehlenit bis zu Melilith mit einem Gehalt von 60 % Gehlenit, wobei aber auch noch Eisen und Natrium hinzukommen. Der optisch einachsige negative Charakter und die Gitterkonstanten bestätigen diese chemische Zusammensetzung. Auf eine Fehlerrechnung bei den Gitterkonstanten mußte wegen der polykristallinen Proben verzichtet werden.

Kalsilit hat sicher keinen hexagonalen Strukturtyp, er ist optisch zweiachsig mit großem Achsenwinkel, sehr kleiner Doppelbrechung, so daß die Angabe eines mittleren Brechungsquotienten sinnvoll ist. Aus der Diffraktometeraufnahme ist auf einen Strukturtypus Kalsilit 02 nach SMITH und TUTTLE (1957) zu schließen.

Brownmillerit zeigt eine variable Zusammensetzung und enthält zum Unterschied vom Brownmillerit bei HENTSCHEL (1964) eine beträchtliche Menge an Titan. Die in dieser Arbeit gewonnenen Gitterkonstanten von Brownmillerit unterscheiden sich gegenüber den Gitterkonstanten von künstlichem reinem Brownmillerit  $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$  in MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE 1986, was wahrscheinlich auf die andere Zusammensetzung (Titan-Gehalt) zurückzuführen ist. Die kleinen Korngrößen, die hohe Eigenfarbe und die sehr hohe Lichtbrechung verhinderten eine optische Untersuchung.

PONOMAREV et al. (1970) haben gezeigt, daß die Verbindung  $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  als Strukturformel  $\text{Ca}_4[\text{AlAlO}_4]_3\text{O}$  zu schreiben ist und ein Strukturanalogon zu Sodalith-Hauyn darstellt. Die im Kontakt von Klösch vorkommende Verbindung  $\text{Ca}_4[\text{AlAlO}_4]_3[\text{SO}_4]$ , meist als  $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$  geschrieben, ist künstlich aus Klinkern bekannt (TROJER, 1965). Ihre Pulveraufnahme (POWDER DIFFRACTION FILE 1974) stimmt mit dem hier beschriebenen Mineral und mit Hauyn überein, Tabelle 3. Daher ist die Verbindung  $\text{Ca}_4[\text{AlAlO}_4]_3[\text{SO}_4]$  ein Strukturanalogon zu Sodalith-Hauyn.

Der Mayenit enthält Chlor, so daß seine Formel pro Zelleninhalt  $\text{Ca}_{24}[\text{Al}_{16}\text{O}_{40} \cdot \text{Al}_{12}\text{O}_{24}] \text{O}_{2-x} \text{Cl}_{2x}$  zu schreiben ist, mit x wesentlich kleiner als 2.

Das  $\text{SiO}_2$ -reiche Glas hat eine Zusammensetzung, die auch in künstlichen Gläsern bei der Herstellung von feuerfesten Materialien vorkommt (HARDERS und KIENOW, 1960: 284).

Die zur Identifizierung des Larnites  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  verwendete Pulveraufnahme ist MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE 1986 entnommen. Wegen der kleinen Korngrößen konnte an optischen Daten nur bestimmt werden: hohe Lichtbrechung (etwa 1,71 bis 1,72 im Durchschnitt), hohe Doppelbrechung (etwa 0,02 bis 0,03), positiv zweiachsig mit großem Achsenwinkel und Achsenebene 10 bis 13° gegen die Spur der Zwillinglamellen geneigt.

Zur Paragenese ist einmal die Temperatur des Basanitmagmas heranzuziehen, die aus Gläsern und aus Einschlüssen auf über 950° C anzusetzen ist (HERITSCH, 1964); zum Vergleich: Temperatur der basaltischen Gesteine des Steinberges bei Feldbach 1010 bis 1150° C (HERITSCH, 1968), (HERITSCH und HÜLLER, 1973). Dies steht in Übereinstimmung mit allgemein bekannten Temperaturen basaltischer Magmen. Der Druck ist gering anzunehmen.

In letzter Zeit hat YODER (1989) das trockene System Kalsilit-Forsterit-Quarz-Larnit bei 950° C und 2 Kb untersucht. Das in dieser Arbeit beschriebene Karbonatgestein ist mit großer Wahrscheinlichkeit bei viel geringerer Tiefe in das Basanitmagma aufgenommen worden, als es dem Druck von 2 Kb entspricht. Nimmt man an, daß das genannte System auf wesentlich niedrigere Drucke extrapoliert werden kann, so kann es hier zur Erklärung herangezogen werden. In

der Abb. 9 liegt der Bereich Åkermanitanteil des Melilithes-Wollastonit-Kalsilit in einer Ebene, an der Spitze des sich darüber erhebenden Volumens steht der Larnit. Das ergibt eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Naturbeobachtung. Trotz gezielter Suche konnte keine der anderen möglichen Phasen mit Sicherheit bestimmt werden.

Die hier beobachteten nichtsilikatischen Mineralien, wie Mayenit, Brownmillerit usw., können im herangezogenen System nicht vorkommen. Chlor und Schwefel (in Mayenit bzw. in der Verbindung  $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ ) stammen aus dem vulkanischen Exhalationszyklus, vgl. die schwefelhaltigen Mineralien in Klöch (TAUCHER et al., 1989) oder den chlor- und schwefelhaltigen Sodalith-Haun des Hochstraden (SCHOKLITSCH, 1932), (HERITSCH, 1985).

Die Mineralien Kalsilit, Mayenit, Brownmillerit und Larnit sind für Klöch und Steiermark neu. Die Verbindung  $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ , künstlich aus Klinkern bekannt, scheint, soweit die Literatur überblickt werden kann, als Mineral noch nicht beobachtet worden zu sein.

Die hier beschriebene Paragenese ähnelt somit künstlichen Klinkern.

Zur Ausführung dieser Arbeit standen mir die Mittel des Institutes für Mineralogie-Kristallographie und Petrologie der Universität Graz (Vorstand Univ. Prof. Dr. E. M. Walitzi) dankenswerterweise zur Verfügung. Mein besonderer Dank gilt den Herren Dr. P. Golob und P. Bahr am Zentrum für Elektronenmikroskopie in Graz (Leiter Hofrat Dr. W. Geymayer) für die Herstellung der elektronenmikroskopischen Bilder und der Elektronenstrahlmikroanalysen sowie dem Institut für Technische Geologie und angewandte Mineralogie an der Technischen Universität in Graz (Vorstand Univ.-Prof. Dr. G. Riedmüller) für die Ausführung der nötigen Röntgendiffraktometeraufnahmen.

### Literatur:

- BAMBAUER, H. U., TABORSZKY, F. und TROCHIM, H. D., 1982: W. E. TRÖGER, Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. – Schweizerbart, Stuttgart.
- BARTL, H., 1969: Röntgeneinkristalluntersuchungen an  $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ ; neuer Vorschlag zur  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ -Struktur. – Neues Jahrb. für Mineralogie, Monatshefte, 1969, 404–412.
- BARTL, H. und SCHELLER, Th., 1970: Zur Struktur des  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ . – Neues Jahrb. für Mineralogie, Monatshefte, 1970, 547–552.
- BERTAUT, E. F., BLUM, P. und SAGNIERES, A., 1959: Structure de Ferrite Bicalcique et de la Brownmillerite. – Acta Crystallogr., 12, 149–159.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. und ZUSSMANN, J., 1963: Rockforming Minerals, Vol. 4, Framework Silicates. – Longman, London.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. und ZUSSMAN, J., 1986: Rockforming Minerals, Vol. 1B, Disilicates and Ringsilicates. – Longman, Harlow Essex.
- HARDERS, F. und KIENOW, S., 1960: Feuerfestkunde. – Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg.
- HENTSCHEL, G., 1964: Mayenit,  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  und Brownmillerit,  $2\text{CaO}\cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ , zwei neue Minerale in den Kalksteineinschlüssen der Lava des Ettringer Bellerberges. – Neues Jahrb. für Mineralogie, Monatshefte, 1964, 22–29.
- HENTSCHEL, G., 1987: Die Mineralien der Eifelvulkane. – Lapis Monographie, Weise, München.
- HERITSCH, H., 1964: Über Einschlüsse im Basanit von Klöch. – Anz. math.-naturwiss. Klasse, Österr. Akad. der Wiss., 1964, 247–248.

- HERITSCH, H., 1968: Vulkanische Gesteine vom Steinberg bei Feldbach. – Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark, 98, 16–26.
- HERITSCH, H., 1985: Über das Mineral der Sodalith-Gruppe im Nephelinit des Hochstraden, südlich Gleichenberg, Oststeiermark. – Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark, 115, 21–22.
- HERITSCH, H., 1989: Kurzbericht über eine bemerkenswerte Kontaktbildung aus dem Basanitsteinbruch in Klöch, Südoststeiermark. – Anz. math.-naturwiss. Klasse, Österr. Akad. der Wiss., 117–119.
- HERITSCH, H. und HÜLLER, H. J., 1973: Über die Entstehung von Basaltgläsern in basaltischen Gesteinen des Steinberges bei Feldbach (Steiermark, Österreich). – Tschermaks Min. Petr. Mitt., 20, 73–80.
- LEBAS, M. J., 1989: Nephelinitic and Basanitic Rocks. – Journ. of Petrology, 30, 1299–1312.
- MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE, 1986: Data Book. – International Centre for Diffraction Data, Swarthmore.
- PONOMAREV, V. I., CHEIKER, D. M. und BELOV, N. V., 1970: Kristallstruktur des Tetracalcium-aluminates – eines Aluminium-Analogons des Sodalithes. – Kristallographija, 15, 918–921.
- POWDER DIFFRACTION FILE, 1974: Inorganic, 16–335, 16–440; 1983, 33–256, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore.
- SCHOKLITSCH, K., 1932: Beiträge zur Kenntnis der oststeirischen Basalte. – Neues Jahrb. Min., Geol. und Paläont., 63. Beilage Bd., Abt. A, 319–370.
- SMITH, J. V. und TUTTLE, O. F., 1957: The Nephelin-Kalsilit-System. – American Journ. of Science, 255, 282–305.
- TAUCHER, J., POSTL, W., MOSER, B., JAKELY, D. und GOLOB, P., 1989: Klöch, Ein südoststeirisches Basaltvorkommen und seine Minerale. – Selbstverlag, Graz.
- TROJER, F., 1956: Zur Kenntnis des Eisenoxyd- und Alkali-burstings an grobkeramischen Baustoffen. – Radex-Rundschau, 1956, 189–196.
- TROJER, F., 1965: Der gegenwärtige Stand des Phasenaufbaues der Portlandzementklinker, Kolloquiumsvortrag im Min. Petr. Inst., Universität Heidelberg, am 9. Dezember 1965. – Forschungsinstitut des Vereines Österr. Zementfabriken, Wien, 3–31.
- WALITZI, E. M. und WALTER, F., 1981: Verfeinerung der Kristallstruktur eines basaltischen Magnesio-Hastingsites. – Zeitschr. für Kristallogr., 156, 197–208.
- YODER, H. S., 1989: Igneous and Metamorphic Facies of Potassium-rich Rocks: Coexisting Assemblages in Kalsilite-Forsterite-Quarz-Larnite at 950° C and 2 Kb with and without H<sub>2</sub>O. – Annual Report of the Director, Geophys. Lab., Carnegie Institution, 1988–1989, 54–59.
- ZEMANN, J., 1983: Ungewöhnlich kurze interpolyedrische Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände in anorganischen Kristallstrukturen. – Anz. math.-naturwiss. Klasse, Österr. Akad. der Wiss., 1983, 81–82.

Anschrift des Verfassers:

em. o. Univ.-Prof. Dr. Haymo HERITSCH  
 Institut für Mineralogie-Kristallographie  
 und Petrologie der Universität Graz  
 Universitätsplatz 2  
 A-8010 Graz, Österreich

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://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): Heritsch Haymo

Artikel/Article: [Eine Kontaktbildung aus dem Nephelinbasanit steinbruch von Klöch \(Südoststeiermark\) mit seltenen Mineralien; natürliches Vorkommen der Verbindung  \$4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}\_2\text{O}\_3 \cdot \text{S03}\$  15-35](#)