2007

# Achate aus sächsischen Vulkaniten des Erzgebirgischen Beckens



# Robert Möckel, Chemnitz und Jens Götze, Freiberg

# Kurzfassung

Achate aus Rotliegend-Vulkaniten des Erzgebirgischen Beckens (Sachsen) wurden in der vorliegenden Arbeit mineralogisch und geochemisch untersucht, um Informationen zu Genesebedingungen und Charakteristika der SiO<sub>2</sub>-Bildungen zu erhalten. Dazu wurden verschiedene Proben aus den Vorkommen von Chemnitz, Hohenstein-Ernstthal, St. Egidien und Zwickau für ein komplexes Untersuchungsprogramm ausgewählt.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag neben der Bestimmung von Chemismus und Mineralbestand der achatführenden Muttergesteine auf einer mikroskopischen Charakterisierung (Polarisationsmikroskopie, Kathodolumineszenz) der Achat-Mikrostruktur sowie geochemischen Analysen zu Spurenelementgehalt (LA-ICP-MS), Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen und Sauerstoffisotopen.

Die Daten weisen darauf hin, dass sich die Achate im Ergebnis eines vulkanischen Ereignisses (Rochlitzer Ignimbrit) bei der anschließenden Alteration der vulkanischen Gesteine gebildet haben. Abgeschätzte Bildungstemperaturen von bis zu 150°C deuten darauf hin, dass die Mobilisierung und Akkumulation des SiO<sub>2</sub> schon in der Spätphase oder relativ kurz nach den vulkanischen Aktivitäten stattgefunden haben. Neben Elementen aus der Gesteinsmatrix (Al, Ca, Fe, Na, K) wurden während der Alteration auch Elemente wie Uran oder Germanium freigesetzt und zusammen mit dem SiO<sub>2</sub> in den Achaten angereichert.

Die Ergebnisse von Kathodolumineszenz-Mikroskopie und -Spektroskopie zeigen für alle Achate eine mehr oder weniger übereinstimmende Mikrostruktur. Charakteristisch ist das Auftreten von typischen Lumineszenzfarben bzw. -spektren, die auf eine hohe Defektdichte (Sauerstoffleerstellen, Silanolgruppen) schließen lassen. Demnach erfolgte die Bildung der Achate wahrscheinlich durch relativ schnelle Kristallisation eines amorphen SiO<sub>2</sub>-Vorstadiums (z.B. Gel). Dabei gibt es keine Hinweise auf rhythmische oder mehrphasige Prozesse der Stoffzufuhr.

# Abstract

Mineralogical and geochemical investigations of agates from Permian volcanics of the Erzgebirge depression were made to get information concerning the genesis and characteristics of these spectacular forms of silica. The complex investigation included samples from the main agate occurrences of Chemnitz, Hohenstein-Ernstthal, St. Egidien and Zwickau.

Besides the characterization of chemistry and mineral composition of the agate bearing volcanic rocks, the study was focused on a microscopic investigation of the agates (polarizing microscopy, cathodoluminescence), inclusion studies and geochemical analyses of trace elements and oxygen isotopes.

The results of the study show that the agate formation can be related to volcanic activities (Rochlitz ignimbrite) and the following alteration of the volcanic rocks. Formation temperatures of probably >150°C indicate that the mobilization and accumulation of silica started already during a late phase of or soon after the volcanic activities. Besides elements of the rock matrix (Al, Ca, Fe, Na, K), also elements such as U or Ge were released and accumulated in the SiO<sub>2</sub> matrix of the agates.

The results of cathodoluminescence microscopy and spectroscopy revealed a microstructure of the agates which is similar for all occurrences. Characteristic features are especially identical luminescence colours and spectra, respectively, which are caused by a typical high defect density (oxygen vacancies, silanol groups). According to these results, the formation of agates can be explained by a rapid crystallization via an amorphous precursor (silica gel). There is no evidence for rhytmic or multi-pase processes of silica precipitation.

Anschrift der Autoren

Dipl.-Min. Robert Möckel, Prof. Dr. Jens Götze, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie, Brennhausgasse 14, 09596 Freiberg robert.moeckel@mineral.tu-freiberg.de goetze@mineral.tu-freiberg.de

# 1 Einleitung

Achate gehören auf Grund ihrer Farb- und Formenvielfalt zu den faszinierendsten Mineralbildungen der Natur und spielen als Schmuck- und Werksteine bereits seit der Antike eine große Rolle. Als Achat werden gebänderte, farbige Chalzedonbildungen bezeichnet, die fast monomineralisch aus feinkristallinem Quarz bestehen. Der Name "Achat" tauchte schon um 300 v.u.Z. in der Literatur auf (THEOPHRAST) und wurde wahrscheinlich vom Vorkommen am Fluss Achates (jetzt Drillo) in Sizilien abgeleitet (BLANKENBURG 1988). Die Formen- und Farbvielfalt der Achate führte zu vielen Subvarietätsbezeichnungen (z.B. Bandachat, Augenachat, Festungsachat, Trümmerachat, Korallenachat, Moosachat, etc.), die vor allem in Sammlerkreisen verwendet werden (siehe auch ZENZ 2005).

Obwohl schon die alten Ägypter, Armenier, Griechen und Römer Amulette und Schmuck aus Achat trugen, scheint es im mitteleuropäischen Raum erst im Mittelalter zur Achatbearbeitung gekommen zu sein. Teile aus der Wenzelskapelle des Prager Veits-Domes sowie Achatschalen aus dem Grünen Gewölbe in Dresden aus Schlottwitzer Achat weisen darauf hin, dass das Vorkommen im Müglitztal bereits im 14. Jahrhundert bekannt war und damit möglicherweise das älteste deutsche Vorkommen ist (BLANKENBURG 1988). Die Förderung der Suche nach "edlen Steinen" in Sachsen zunächst durch KURFÜRST AUGUST (1553-1586) und später durch AUGUST DEN STARKEN führte zum Auffinden weiterer Achatvorkommen. In KENNTMANNS Mineralienkatalog von 1565 werden z.B. der Wolkensteiner Achat und die Geoden von Mutzschen erwähnt, der Achat von Halsbach soll seit 1695 bekannt sein (BLANKENBURG 1988). Proben aus dem "Steinkabinett" des Goldschmieds und Geheimen Kämmerers HEINRICH TADDEL (um 1780) aus dem Grünen Gewölbe in Dresden demonstrieren die Vielfalt der sächsischen Achatfundpunkte.

Eine der am meisten diskutierten Fragen zur Achat-Problematik ist wohl das "Rätsel" der Achat-Entstehung, welches in der Vergangenheit und Gegenwart zu vielen Spekulationen geführt hat. Neben frühen Beschreibungen wurden vor allem seit Mitte des 19. Jahrhunderts erste wissenschaftliche Untersuchungen zu Chemismus, Eigenschaften und Genese der Achate vorgenommen (siehe Zusammenfassungen in BLANKENBURG 1988 und LANDMESSER 1984). Diese zahlreichen Arbeiten führten dazu, dass es heute eine Vielzahl von unterschiedlichen Theorien zur Bildung der Achate gibt.

Obwohl Achate in praktisch allen Gesteinen vorkommen können, spielen die Vulkanite als Muttergesteine für Achatbildungen eine dominierende Rolle. Sowohl in basischen als auch sauren Vulkaniten gibt es weltweit zahlreiche Fundpunkte von Achaten. In Sachsen sind es vor allem saure bis intermediäre Vulkanite, in denen Achate gefunden wurden. Aus diesem Grund wurden für die vorliegende Arbeit Achatvorkommen aus den sächsischen Vulkaniten des Erzgebirgischen Beckens ausgewählt, die auch zu den bekanntesten deutschen Fundpunkten zählen. Diese Achatvorkommen sollen im Folgenden vorgestellt werden und anhand von Forschungsergebnissen moderner mineralogischer Untersuchungen die Faktoren, die zur Bildung von Achaten führen, diskutiert werden.

# 2 Geologie und Probenahme

# 2.1 Geologische Situation

Die untersuchten Proben stammen aus dem Erzgebirgischen Becken (auch Werdau-Hainichener Trog - PRESCHER 1987), welches sich im Norden an das West- und Mittlere Erzgebirge anschließt (Abb. 1). Das Becken erstreckt sich von Hainichen über Chemnitz und Zwickau bis Werdau und wird im Norden vom Granulitgebirge sowie im Westen vom Bergaer Sattel begrenzt (WALTER 1995). Es erreicht Höhenlagen von 250-400 m ü NN und eine Ausdehnung in SW-NE Richtung von ca. 60 km, sowie eine N-S Erstreckung von etwa 20 km, wobei die Mulde nach NE sukzessiv schmaler wird und schließlich nordöstlich von Hainichen ausläuft. Die Beckenfüllung besteht aus marinen und kontinentalen Ablagerungen, die neben Vulkaniten im wesentlichen den Abtragungsschutt des variszischen Orogens repräsentieren. Dabei folgen die Sedimentationsräume des Unterkarbons, Oberkarbons und des Rotliegenden jeweils unterschiedlichen geodynamischen Regimes und entsprechen auch genetisch unterschiedlichen Beckentypen. Die Turbiditfolgen der Schiefergebirgsdecken und die Striegis-Formation sind nur reliktisch im Nordosten des Erzgebirgischen Beckens vorhanden. In ihr dominiert noch der frühvariszische Detritus mit Schließungsaltern der Muskovite um 279 Millionen Jahre (ARENDT et al. 2001). Die Ober-Visé-Vorkommen der Hainichen-Subgruppe sind heute als Restvorkommen zu betrachten, die sich früh-postorogen im Top des zergleitenden variszischen Deckenstapels bildeten und durch Extensionsprozesse in ihre jetzige Lage zwischen den hochmetamorphen Komplexen von Granulit- und Erzgebirge verfrachtet wurden (SCHNEIDER et al. 2005). Ein Tuff in der Sedimentfolge ergab Sedimentationsalter um 330 Millionen Jahre (GEHMLICH et al. 2000). Die Oberkarbon-Becken von Flöha (Duckmantium) und Zwickau-Oelsnitz (Westphalium D) wurden postorogen angelegt und korrespondieren nach tiefenseismischen Ergebnissen mit dem "Zentralsächsischen Lineament" und etwa senkrecht dazu verlaufenden bruchtektonisch aktiven Querzonen. Später, im Unterrotliegenden, erfuhr das Gebiet nach längerer Erosion eine ganzheitliche

26



Abb. 1 Die Ausdehnung des Rotliegenden im Erzgebirgischen Becken: z Zechstein, ro Oberrotliegendes, ru3 Schieferletten-Stufe, To oberer Porphyrtuff, ru2 Arkosesandstein-Stufe, Tu unterer Porphyrtuff, P Porphyr und Pechstein, M Melaphyr, ru1 Liegendsandstein und –letten, co Oberkarbon von Flöha, cuo Karbon von Chemnitz-Hainichen (nach Pietzsch, 1963).

Absenkung, so dass sowohl variszisches Grundgebirge als auch Karbon unterschiedlichen Alters diskordant überlagert werden. Zwischen einzeln aushaltbaren Sedimentationszyklen finden sich mehrere Porphyrergüsse und Porphyrtufflagen, von denen die des Zeisigwald-Tuffes die jüngsten Ablagerungen darstellen. In diesen Vulkaniten des Perms finden sich heute vielerorts Achate, wobei das Untersuchungsmaterial vor allem den älteren Vulkaniten des sog. Rochlitzer Ignimbrits entstammt. Nach <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U Altersdatierungen an Zirkonen aus der Grundmasse der Achatkugeln von St. Egidien und Chemnitz ergab sich ein Alter der Rhyolithe von 278±5 Millionen Jahren (NASDALA et al. 1998). Neuere SHRIMP-Datierungen ergaben für diese Vulkanitserien ein Alter von 288-298 Millionen Jahren (Rössler, pers. Mitt.).

# 2.2 Herkunft der Achatproben

Für die vorliegende Arbeit wurden Achatproben der Fundpunkte Chemnitz, Hohenstein-Ernstthal, St. Egidien und Zwickau ausgewählt. Diese Vorkommen können nach FISCHER (1991) einem vulkanischen Ereignis zugeordnet werden (Rochlitzer Ignimbrit).

**Chemnitz**: Eine Achat-Fundstelle in Chemnitz befindet sich im Nordosten der Stadt, im Ortsteil Furth. In einem temporären Aufschluss der Planitz-Schichten (Autun) im Jahr 1987 wurden etwa 10 Vol-% Achatkugeln gefunden. Besondere Auffälligkeiten der Chemnitzer Achate zeigen sich in den Ähnlichkeiten, sowohl in Größe und Gewicht der Kugeln, als auch in der Form der Chalzedonfüllungen (Abb. 2). Für weiterführende Beschreibungen sowie Untersuchungen der Achate aus Chemnitz-Furth sei auf BLANKENBURG & LOTTNER (1991) verwiesen. Die für detaillierte Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit ausgewählte Probe (CH1) ist in Abbildung 8A dargestellt.

Ein weiteres Achatvorkommen befindet sich im Nordwesten von Chemnitz im Stadtteil Altendorf. Bei diesem schon sehr lange bekannten Fundpunkt handelt es sich um gangförmige Achatbildungen, die meist mehrere cm starke Füllungen von vorwiegend blau gebändertem Achat (Abb. 3) in der fast vollständig zersetzten Vulkanitmatrix formen. Untersuchungen des den Achat umgebenden Zersatzmaterials mittels Röntgendiffraktometrie ergaben neben Resten von Quarz (10



Abb. 2 Achate aus dem Vorkommen von Chemnitz-Furth; typisch f
ür diesen Fundpunkt sind sehr einheitliche Gr
ößen der Kugeln (Durchmesser der Geoden ca. 5 cm) sowie Gr
öße und Form der Hohlraumf
üllungen.

Gew.-%) und Feldspat (14 Gew.-% Plagioklas, 9 Gew.-% Sanidin) vor allem eine Dominanz der Alterationsprodukte Tonminerale und Zeolithe (62 Gew.-% Smektit, 5 Gew.-% Klinoptilolith). Das Vorkommen ist momentan nicht aufgeschlossen und war letztmalig während Bauarbeiten (Rudolf-Krahl-Straße) temporär Ende 2003 zugängig.

**Hohenstein-Ernstthal**: Der Fundpunkt der Achate von Hohenstein-Ernstthal ("Heiterer Blick") ist an einen rhyolitischen Ignimbritkörper gebunden. Die Form der Achatfüllungen unterscheidet sich nur wenig von denen der in St. Egidien gefundenen (HAAKE 2000), allerdings gibt es z.T. deutliche Unterschiede der Farbgebungen (Abb. 4). Abbildung 8B zeigt das analysierte Probenmaterial (Probe HE1) der vorliegenden Untersuchungen.

St. Egidien: In St. Egidien, nur 7 km von Hohenstein-Ernstthal entfernt, befindet sich das wohl bekannteste sächsische Achatvorkommen. Diese Achate zeichnen sich durch ein breites Farbspektrum aus, wobei durch Pigmentierungen mit



Eisenoxiden vor allem prägnante Rottöne charakteristisch sind (Abb. 5). Die Achate selbst können beachtliche Ausmaße erreichen. Ende der 90er Jahre wurden in der Ortslage Rüsdorf Achate mit Größen von bis zu 0,5 m gefunden.

Die Achatbildungen sind ebenfalls an den, in St. Egidien etwa 10 m mächtigen, rhyolitischen Ignimbrit gebunden, der nördlich der ehemaligen Nickelhütte ausstreicht (Abb. 6). Die aus diesem Vorkommen untersuchte Proben StE1 ist in Abbildung 8C dargestellt.

**Zwickau**: Achate in den Vulkaniten im Raum Zwickau treten entweder als unregelmäßige Schlieren oder gebunden an Achatkugeln im Pechstein auf (Abb. 7). Im Ortsteil Planitz streicht ein Melaphyr aus, der im oberen und unteren Bereich mandelsteinartige Achatfüllungen führt (HAAKE 2000). Obwohl die primären Vorkommen nicht aufgeschlossen sind, können Achate an vielen Stellen im Stadtgebiet von Zwickau angetroffen werden, wo Pechstein als Baumaterial verwendet wurde (z.B. Schloss, Stadtmauer, Wohngebiet Am Biel). Daneben führen Baumaßnahmen hier und da zu temporären Aufschlüssen.

30



In der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Probentypen untersucht. Die Zwickauer Probe Z1 entstammt einer mandelartigen Achatfüllung aus dem Ortsteil Planitz (Abb. 8D). Die Probe weist einen zentralen, sternförmigen Kern sowie einen, im oberen Abschnitt umschließenden Teil auf (sog. Atollachat). Die Probe Z2 dagegen ist ein schlierenförmiger Achat im Pechstein, als Lesestein am Zwickauer Schloss gefunden (Abb. 7D).

Die Vorkommen von Achaten in den Vulkaniten des Erzgebirgischen Beckens zeigen markante Unterschiede in Bezug auf das Auftreten im Gesteinsverband. Die Achatkugeln in Chemnitz, Hohenstein-Ernstthal und St. Egidien sind an fast völlig zersetzte und umgewandelte Vulkanitkörper gebunden. Hier ist der primäre Gesteinsverband faktisch nicht mehr zu erkennen und die Kugeln lagern im losen Zersatzmaterial. Im Gegensatz dazu treten die Achatschlieren und Lithophysen im Zwickauer Raum in primären oder nur schwach alterierten vulkanischen Gesteinen (Pechstein, Melaphyr) auf, wodurch die Verhältnisse im primären Gesteinsverband mehr oder weniger erhalten sind.



Abb. 5Verschiedene Achatproben von St. Egidien, die die Farbvielfalt<br/>des Vorkommens dokumentieren (Balkenlänge 1 cm)



Abb. 6 Blick auf das Fundgebiet der Achate oberhalb der Nickelhütte von St. Egidien.

# 3 Untersuchungsmethoden

Ziel der Untersuchungen war es, durch verschiedene mineralogische und geochemische Untersuchungen Aussagen zum Chemismus, Phasenbestand und Gefüge der Achate und deren Nebengesteine zu erhalten. Mit Hilfe dieses komplexen Datenmaterials sollte versucht werden, neue Informationen zu Bildung und Eigenschaften der Achate zu gewinnen. Zur Vorbereitung der Untersuchungen musste das ausgewählte Probenmaterial zunächst für die einzelnen Analysenmethoden präpariert werden.

Nach einer ersten Dokumentation des Probenmaterials wurden für die verschiedenen mikroskopischen Untersuchungen an Polarisationsmikroskop, Kathodolumineszenz(KL)-Mikroskop und Rasterelektronenmikroskop (REM) polierte Dünnschliffe (ca. 30  $\mu$ m) angefertigt. Lichtmikroskopische Untersuchungen zu Phasenbestand, Gefüge und Einschlusscharakteristika wurden mit einem Axio Imager A1m sowie Axiophot der Firma Zeiss durchgeführt.

Für die elektronenstrahlmikroskopischen Methoden (KL, REM) musste die Oberfläche der Dünnschliffe mit Kohlenstoff bedampft werden, um Aufladungen unter dem Elektronenstrahl zu vermeiden. Als Rasterelektronenmikroskop kam ein JEOL 6400 mit EDX-Analytik für punktförmige Analysen der chemischen Zusammensetzung zum Einsatz.

Die Kathodolumineszenz(KL)-Untersuchungen erfolgten am Heißkathodengerät HC1-LM. Das Wesen dieser Analysenmethode besteht darin, dass unter Elektronenbeschuss in Abhängigkeit von Mineralzusammensetzung, Defekten oder eingebauten Spurenelementen charakteristische Lumineszenzerscheinungen in Festkörpern erzeugt werden, die entweder abgebildet oder spektral analysiert werden können. Die Methode ermöglicht es daher, Wachstumszonierungen, Internstrukturen oder eingebaute Defekte und Spurenelemente sichtbar zu machen, die mit anderen Methoden





Achate aus den Pechsteinen von Zwickau: A/B – Achate in kugelförmigen Bildungen von Zwickau Planitz (Balkenlänge 1 cm); C – Negativabdruck einer Achatkugel in einem Aufschluss von Zwickau Planitz, Am Biel; D – Achatschliere in Pechstein als Lesestein im Zwickauer Schloss Osterstein.

nicht nachweisbar sind. Das eingesetzte System arbeitet mit 14 kV Beschleunigungsspannung bei ca. 0,4 mA Strahlstrom (Stromdichte ca. 10 µA/mm<sup>2</sup>). Die Bilder wurden online mit der Video-Digitalkamera KAPPA 961-1138 CF 20 DXC mit Integrationszeiten zwischen 20 und 80 s aufgenommen. Die Aufnahme von KL-Spektren erfolgte mit dem Spektrometer SpectraPro 2300i der Firma Acton Research Corporation bei Messzeiten von 10 s. Über eine integrierte Lochblende konnten ausgewählte Analysenpunkte von ca.  $30 \,\mu$ m separat gemessen werden.

Einschlussuntersuchungen (Gas-Flüssigkeits- und Mineraleinschlüsse) erforderten die Anfertigung von polierten Dickschliffen (ca. 100 µm). Homogenisierungsmessungen der Gas-Flüssigkeitseinschlüsse erfolgten dabei an einem Heiz-Kühltisch Linkam THMS 600.

Für Untersuchungen des angrenzenden Nebengesteins der Achate wurden Proben herauspräpariert und analysenfein (<20 µm) aufgemahlen. An diesem Material wurden sowohl Analysen zur chemischen Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an der BGR Hannover, als auch zum Phasenbestand mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt.



Abb. 8 Untersuchte Proben aus den verschiedenen Vorkommen innerhalb der Vulkanite des Erzgebirgischen Beckens; die markierten Bereiche zeigen die Positionen der präparierten Probenausschnitte für die Spurenelementanalysen (LA-ICP-MS). Länge der Ausschnitte ca. 2 cm.



Abb. 9 Blockdiagramm zum Aufbau einer LA-ICP-MS-Anlage

Die qualitativen und quantitativen Phasenanalysen der Nebengesteine erfolgten am Röntgendiffraktometer URD 6 der Firma Seifert/Freiberger Präzisionsmechanik mit Co K**a**-Strahlung im Bereich 5–80° (20) mit 0,25 mm Detektorblende, 0,03° Schrittweite und 5s Messzeit. Mit der Software Analyse RayfleX v.2.352 erfolgte die qualitative und mit Autoquan v.2.7.00 die quantitative Auswertung der Diffraktogramme mittels Rietveldverfeinerung nach TAUT et al. (1998).

Erstmals sollte in der vorliegenden Arbeit die Spurenelementverteilung in Profilen quer zu den Achatbänderungen untersucht werden. Dazu wurden dünne Streifen aus geeigneten Bereichen der Achatproben ausgesägt (siehe Abb. 8) und oberflächlich poliert. Als hochmoderne Analysenmethode bietet die LA-ICP-MS (laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry) die Möglichkeit einer ortsaufgelösten Multielementanalyse mit Messpunkten von bis zu 5  $\mu$ m Durchmesser. Dabei wird am vorgewählten Analysenpunkt mittels eines fokussierten Laserstrahles Material verdampft und am Massenspektrometer (ICP-MS-Einheit) hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung analysiert. Abbildung 9 zeigt den Aufbau einer LA-ICP-MS-Anlage im Blockbild mit den relevanten Peripherieanlagen.

Die Messungen wurden am VSEGEI (All Russian Geological Research Institute) in St. Petersburg durchgeführt. Die Technischen Parameter der dortigen Anlage sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1	Technische P	arameter der	eingesetzten	LA-ICP-MS	-Anlage
-----------	--------------	--------------	--------------	-----------	---------

Excimer Laser Compex			
Art	Gaslaser (Ne, He, Ar, F)		
Ausgabeenergie	50–200 mJ		
Pulsdauer/-rate	15 ns/1–20 Hz		
Strahldurchmesser	5–300 μm		
Gasdurchfluss (ablation cell)	ca. 1 l/min (automatisch optimiert)		
Thermo Finnigan Element 2			
Тур	Sektorfeld-Massenspektrometer, doppelfokussierend		
Arbeitsgasfluss	ca. 1 l/min (automatisch optimiert)		
Kühlgasfluss	ca. 15 l/min (automatisch optimiert)		
Leistung	ca. 1000 W		
Nachweisgrenze	bis ppb-Bereich (je nach Element)		

# 4 Ergebnisse und Diskussion

# 4.1 Das Nebengestein der Achate

#### 4.1.1 Vulkanit und Kugelbildung

Die untersuchten Achatvorkommen sind mit Ausnahme der Vulkanite von Zwickau dadurch gekennzeichnet, dass isolierte Kugeln im fast völlig alterierten Nebengestein (jetzt vorliegend als Lockermaterial) auftreten. Damit ist eine Charakterisierung der primären Nebengesteine im direkten Kontakt zu den Achatkugeln meist nicht möglich. Dankenswerterweise wurden uns Proben aus Zwickau und St. Egidien vom Museum für Naturkunde in Chemnitz zur Verfügung gestellt, in denen die Achatkugeln im noch unveränderten Nebengestein verwachsen sind. (Abb 10).

Beim Vergleich der Phasenzusammensetzung der Kugelbildungen mit dem umgebenden Nebengestein (Tabelle 2) ist vor allem auffällig, dass der amorphe Anteil im Nebengestein deutlich höher ist. Diese Unterschiede lassen sich auch eindeutig im Vergleich der beiden Röntgendiffraktogramme (Abb. 11) erkennen. In den Kugeln sind dagegen die Gehalte einiger Mineralphasen höher als in der Gesteinsmatrix. Möglicherweise handelt es sich bei den Kugelbildungen um Kristallisationszentren in der Schmelze, die zu einer Entglasung der Matrix geführt haben. Hinweise darauf gibt es auch in vielen Achaten, deren zentrale Bereiche durch sphärolitische Kerne gekennzeichnet sind (vgl. auch Achatabbildungen). Dies wäre auch eine Erklärung dafür, dass die Achatmandeln stabiler als die umgebende vulkanische Glasmatrix gegenüber Alteration und Verwitterung sind.



Abb. 10 Achatkugeln (Lithophyse) im Pechstein von Zwickau Schedewitz bzw. aus St. Egidien (Proben aus der Sammlung des Museums für Naturkunde Chemnitz).

 
 Tabelle 2
 Ergebnisse des röntgendiffraktometrischen Vergleiches zwischen dem Kugelmaterial und dem Gestein (Angaben in Gew.-%)

	StE4 Kugel	StE4 Gestein	Z3 Kugel	Z3 Gestein
Kfsp I (monoklin)	42 ± 3	47 ± 3	25 ± 3	5 ± 1
Kfsp II (monoklin)	5 ± 3	13 ± 2	9 ± 4	-
Plagioklas	-	-	$30 \pm 4$	21 ± 2
Quarz	36 ± 2	32 ± 1	17 ± 1	≤ 2
Glimmer*	1 ± 1	2 ± 1	≤ 1	7 ± 3
Kaolinit	5 ± 1	4 ± 1	-	-
Hämatit	3 ± 1	2 ± 1	-	-
Pyroxen	-	-	2 ± 1	2 ± 1
Amorph	9 ± 4	≤ 2	$14 \pm 3$	$64 \pm 3$

\*) Genauere Zuordnung und Quantifizierung der Glimmer auf Grund von Textureffekten nicht möglich

Die mikroskopischen Untersuchungen zeigen auch einige Unterschiede in Mikrogefüge und Mineralausbildung. In der Zwickauer Probe ist im unveränderten Nebengestein ein deutliches Fluidalgefüge ausgebildet (Abb. 12A). Neben Kalifeldspat treten unterschiedliche Plagioklase auf, die z.T. extreme Heterogenitäten und Interngefüge erkennen lassen (Abb. 12B). Der Nachweis von Pyroxen bestätigt die von JENTSCH (1981) erfolgte Zuordnung der Subsequenzvulkanite des Erzgebirgischen Beckens zu den pyroxenführenden Vulkaniten. Als Akzessorien treten vor allem Biotit, Apatit und Zirkon (z.T. auch als Einschluss in Plagioklas) auf.

Im Mineralbestand der Kugelbildung ist Pyroxen praktisch nicht mehr nachweisbar. Es lassen sich nur alterierte Pyroxenreste erkennen (Abb. 12C). Auch die Matrix zeigt bereits deutliche Rekristallisationserscheinungen. Allerdings sind die meisten Feldspatphänokristen noch ohne Alterationserscheinungen erhalten. Interessant sind auch sphärolitische Bildungen aus feinkörnigen Gemischen von Karbonat, SiO<sub>2</sub> und Fe-oxiden, die in der Hohlraumfüllung auftreten (Abb. 12D) und in einigen Bereichen Fluorit enthalten. Das SiO<sub>2</sub> tritt in verschiedenen Ausbildungsformen auf, wobei auch Pseudomorphosen nach Karbonaten zu beobachten sind.

Auch im Nebengestein der Probe von St. Egidien ist ein deutliches Fluidalgefüge zu erkennen (Abb. 12E). Auffällig ist hier

36



 Abb. 11
 Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Matrix- und Kugelmaterial der Zwickauer Probe; die deutliche Erhöhung des Untergrundes ist auf einen hohen Anteil amorpher Phasen zurückzuführen.

das Auftreten von zonierten Quarzkristallen, die deutliche Resorptionserscheinungen erkennen lassen (Abb. 12F). Im Gegensatz zur Zwickauer Probe konnten keine Pyroxene nachgewiesen werden und die Plagioklase sind bereits stark alteriert (Umwandlung in Tonminerale). Ein weiterer Unterschied zur Zwickauer Probe ist im Übergangsbereich von Nebengestein zur Kugel zu beobachten. Diese Zone ist durch das verstärkte Auftreten von Fe-oxiden, SiO<sub>2</sub> und Kaolinit markant ausgebildet. Auch im Inneren der Kugel sind Anreicherungen von Fe-Oxiden und SiO<sub>2</sub> nachweisbar. Diese Phänomene waren in den Zwickauer Proben nicht sichtbar und sind wahrscheinlich auf den schon fortgeschrittenen Alterationsprozess in St. Egidien zurückzuführen. Der Hohlraum der Kugel ist in St. Egidien dagegen fast komplett leer. Nur im Randbereich ist ein dünner Überzug aus Silikaten (wahrscheinlich Zeolithe) und SiO<sub>2</sub> ausgebildet (Abb. 12G).

#### 4.1.2 Mineralbestand und Geochemie der Achatkugeln

Wie die Ergebnisse der beiden Proben aus Zwickau und St. Egidien gezeigt haben, sind die den Achat umgebenden Mandeln nicht identisch mit den primären vulkanischen Nebengesteinen. Die Alterationsprozesse haben auch die Achatkugeln mit erfasst und Veränderungen in Gefüge, Mineralbestand und Geochemie hervorgerufen. Das muss bei der Interpretation der Daten zu Mineralogie und Geochemie der Achatmandeln berücksichtigt werden. Wie die Ergebnisse der chemischen und mineralogischen Untersuchungen zeigen, handelt es sich bei den untersuchten achatführenden Gesteinen um saure bis intermediäre Vulkanite (Tabelle 3, 4).

#### Erläuterung zu Abbildung 12, folgende Seite

Mikrofotos von Gefüge und Mineralbestand der Achatkugeln in vulkanischer Matrix von Zwickau und St. Egidien. A – Vulkanische Matrix mit Fließgefüge in der Probe von Zwickau; Mineralphasen sind Plagioklas, Kalifeldspat, Pyroxen und Biotit (Durchlicht); B – KL-Mikrofoto eines Plagioklas-Phänokristen mit heterogener Internstruktur (Probe Matrix Zwickau); C – undeutliches Fließgefüge mit beginnender Rekristallisation in der Kugel von Zwickau; im rechten unteren Bildbereich befindet sich ein zersetzter Pyroxen (Durchlicht); D – Sphärolithische Bildung aus einem Gemisch von Karbonat, Fe-oxiden und SiO<sub>2</sub> in der Mandelfüllung von Zwickau (KL); E – Vulkanische Matrix von St. Egidien mit Fließgefüge und zersetzten Feldspäten (Durchlicht); F - Quarz-Phänokrist mit Zonierung sowie zersetzter Feldspat in der vulkanischen Matrix von St. Egidien (KL); G – Randbereich der Kugelbildung mit Anreicherung von Fe-oxiden, SiO<sub>2</sub> und Kaolinit (KL); H – Randbereich des Hohlraumes mit Bildung von Silikatmineralen (Zeolithe?) und SiO<sub>2</sub> (Durchlicht). 38



Abb. 12

	CH1	HE1	STE2	Z1	Z2
SiO <sub>2</sub> [Gew%]	66,63	71,11	71,88	74,23	73,69
TiO <sub>2</sub>	0,61	0,41	0,45	0,32	0,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,33	13,21	13,60	12,49	11,92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76	1,63	0,93	1,53	1,80
MgO	0,25	0,20	0,21	0,36	0,23
MnO	-	0,01	0,01	0,01	0,01
CaO	0,48	0,14	0,29	1,27	0,97
Na <sub>2</sub> O	1,11	0,85	0,86	2,52	1,65
K <sub>2</sub> O	9,83	7,48	9,64	5,10	6,27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,03	0,12	0,10	0,11
Glühverlust	3,41	4,69	1,78	1,80	2,84
Summe	99,60	99,73	99,76	99,73	99,78
Ba [ <b>ppm]</b>	1031	582	582	804	797
Rb	228	186	235	183	155
Sr	68	33	39	91	80
Th	24	21	22	23	21
U	57	3	5	7	<3
Zr	429	302	336	266	256

 Tabelle 3
 Ergebnisse der RFA-Analysen (in Gewichts-%) zur chemischen Zusammensetzung der untersuchten achatführenden Vulkanite

Obwohl der Vergleich der unterschiedlichen Vorkommen z.T. sehr ähnliche Charakteristika (vor allem St. Egidien/Hohenstein Ernstthal bzw. Zwickau 1/2) zeigt und damit die Zugehörigkeit zu einem gemeinsamen vulkanischen Ereignis (FISCHER 1991) unterstreicht, zeigen detailliertere Untersuchungen, dass die vulkanischen Nebengesteine der Achate doch einige Besonderheiten aufweisen.

Tabelle 4	Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zum Phasenbestand der achatführenden Vulkanite
	(Angaben in Gew%)

	CH1	HE1	STE1	Z1	Z2
Kfsp I (monoklin)	$38 \pm 5$	$34 \pm 4$	37 ± 4	$33 \pm 5$	17 ± 5
Kfsp II (monoklin)	$35 \pm 5$	26 ± 4	35 ± 4	7 ± 4	$22 \pm 5$
Plagioklas	-	-	-	23 ± 3	16 ± 2
Quarz	11 ± 1	27 ± 1	16 ± 1	16 ± 1	31 ± 2
Glimmer*	$3 \pm 2$	1 ± 1	2 ± 1	1 ± 1	2 ± 1
Kaolinit	6 ± 1	7 ± 1	$2 \pm 1$	$3 \pm 1$	-
Hämatit	-	$1 \pm 0$	-	-	-
Amorph	7 ± 3	5 ± 2	9 ± 3	18 ± 5	15 ± 3

\*) Genauere Zuordnung und Quantifizierung der Glimmer auf Grund von Textureffekten nicht möglich

Im Phasenbestand ist auffällig, dass mindestens zwei verschiedene Kalifeldspäte auftreten. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie deuten darauf hin, dass es sich dabei um Sanidin (Kfsp I) bzw. Orthoklas (Kfsp II) handelt. Während in den Proben von Chemnitz, St. Egidien und Hohenstein-Ernstthal keine Plagioklase mit Röntgendiffraktometrie nachweisbar waren (nur vereinzelt mit KL-Mikroskopie), sind deutliche Gehalte in den Zwickauer Proben vorhanden. Es handelt sich dabei im Wesentlichen um Plagioklase mit einer Zusammensetzung im Bereich Bytownit (Z1)-Andesin (Z2). Auffällig in den Zwickauer Proben ist auch das Auftreten von extrem Ba-reichen Kalifeldspäten (z.T. >5 Gew.-% BaO), welche durch mikrochemische Untersuchungen mittels REM-EDX nachgewiesen wurden. Nach DEER et al. (1996) werden Kalifeldspäte mit BaO Gehalten ab 2 Gew.-% bereits als Celsian angesprochen. Das gleichzeitige Auftreten von Plagioklasen intermediärer (Andesin) und basischer Zusammensetzung (Bytownit) deutet auch auf den von FISCHER (1991) postulierten hybriden Charakter der Magmen hin.



Die Gehalte an amorphen Phasen sind ein Hinweis darauf, dass nicht der gesamte Bestand an ursprünglich glasigem Vulkanitmaterial kristallisiert ist. Auch hier zeigen die Zwickauer Proben deutlich höhere Gehalte im Vergleich zu den anderen Vorkommen. Die extreme Beständigkeit der vulkanischen Gläser führte im Zwickauer Raum zur Ausbildung der typischen Pechsteine.

Hinweise auf Zersetzungserscheinungen liefert das Vorhandensein von Kaolinit. Die Kaolinit-Gehalte in der Achatkugel der Probe Z1 sind beispielsweise wesentlich höher als im primären Pechstein der Probe Z2. Das könnte auch eine Begründung dafür sein, dass Pyroxene, wie sie von JENTSCH (1981) in den Vulkaniten des Erzgebirgischen Beckens beschrieben werden, nicht in allen Achatkugeln (Vgl. Tab. 2 und 4) nachgewiesen wurden. Als instabilste Mineralkomponenten sind sie als erstes den Alterationsprozessen unterworfen.

Die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen (Polarisationsmikroskopie, KL-Mikroskopie) erbrachten eine Reihe von Hinweisen zu Charakteristika der Hauptminerale und einiger Akzessorien. Zunächst ist auffällig, dass viele Quarze und Feldspäte als Bruchstücke in der Gesteinsmatrix vorliegen. Dies ist besonders gut sichtbar, wenn die Kristalle Wachstumszonierungen aufweisen (Abb. 13A).



#### Abb. 13

Typische Gefüge und Minerale der untersuchten Achatkugeln A – KL-Mikrofoto eines zonierten Kalifeldspat-Bruchstückes, Probe Hohenstein-Ernstthal; Quarz-Phänokrist mit rotem Reaktionssaum und kaolinisierte Feldspäte in der Kugelmatrix von St. Egidien (KL); C – Plagioklase mit unterschiedlicher Lumineszenz sowie Kalifeldspat-Bruchstück in der Zwickauer Probe (KL); D – Kontaktzone zwischen zwei unterschied-lichen Bereichen der vulkanischen Glasmatrix in der Probe Z1 (KL); E – Rosa lumineszierender Apatit in der Matrix der Achatmandel von Chemnitz-Furth (KL); F - KL-Spektren von Kalifeldspat, Plagioklas und Apatit aus der Matrix der Probe CH1. Das Auftreten von Bruchstücken dieser Phänokristen ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Minerale schon in der Magmenkammer auskristallisierten und während der vulkanischen Aktivitäten zerbrachen und als pyroklastisches Material abgelagert wurden (Ignimbrite). Einige Quarze zeigen rote Reaktionssäume und Resorptionserscheinungen (Abb. 13B), die eine Frühkristallisation in der Magmenkammer unterstreichen. Durch Änderung der physiko-chemischen Bedingungen reagierten die Quarze mit der Schmelze und wurden z.T. wieder aufgelöst.

Neben Quarzphänokristen treten als weitere Hauptminerale in allen Vulkaniten Kalifeldspäte mit blauer Lumineszenz und oft deutlichen Wachstumszonierungen auf. Auch die KL-Spektren zeigen sehr ähnliche Charakteristika für alle Proben. Die Kalifeldspäte zeichnen sich durch zwei charakteristische Emissionsbanden aus (Abb. 13F). Eine rote Bande bei ca. 700 nm resultiert aus dem strukturellen Einbau von Fe<sup>3+</sup> auf Al<sup>3+</sup> Position (KRBETSCHEK et al. 2002). Die blaue Bande bei etwa 450 nm wird von einem Elektronendefekt im Gitter (sog. [Al-O<sup>-</sup>-Al]-Defekt; FINCH & KLEIN 1999) verursacht.

Plagioklase sind vor allem für die Pechsteine von Zwickau charakteristisch. In den Vulkaniten von Chemnitz, Hohenstein-Ernstthal und St. Egidien konnten dagegen nur einzelne gut erhaltene Plagioklase nachgewiesen werden. Meist weisen die Plagioklase ähnlich der Matrix starke Kaolinisierungserscheinungen auf (Abb. 13B).

In den Proben von Zwickau konnten zwei Plagioklas-Typen mit unterschiedlicher Lumineszenz (gelb-grün bzw. blau-grün) nachgewiesen werden (Abb 13C). Die KL-Spektren dieser Plagioklase sind vor allem durch den strukturellen Einbau von  $Mn^{2+}$  (gelbe Bande bei ca. 565 nm) bzw. Fe<sup>3+</sup> (rote Bande bei ca. 700 nm) charakterisiert (Abb 13F). Die rote KL-Bande liefert wichtige strukturelle Informationen, da die Lage des Emissionsmaximums vom Anorthit-Gehalt der Plagioklase beeinflusst wird (KRBETSCHEK et al. 2002). Die Auswertung der KL-Spektren bestätigte das Auftreten von zwei unterschiedlichen Plagioklasen: *Plagioklas*, blaue KL: ca. 40–50 Mol-% Anorthitgehalt = Andesin

Plagioklas, grüne KL: ca. 60–70 Mol-% Anorthitgehalt = Labradorit-Bytownit,

die durch die mikrochemischen Untersuchungen (REM-EDX) bestätigt wurden. Auch die glasige Matrix des Nebengesteins der Zwickauer Achate zeigt verschiedene Komponenten (Abb. 13 D), was die Theorie eines hybriden Magmas unterschiedlicher Bestandteile unterstützt. Möglicherweise wurden bei den vulkanischen Aktivitäten Magmen aus unterschiedlichen Tiefen einer steil stehenden Magmenkammer mobilisiert und gemischt.

Neben den Hauptphasen weisen auch die akzessorischen Komponenten in den achatführenden Nebengesteinen sehr einheitliche Merkmale auf. Apatit ist ein häufiges Mineral des Nebengesteins (Abb. 13E), der vor allem in Vergesellschaftung mit Zirkon und opaken Phasen (Ilmenit, Magnetit) auftritt. Die rosafarbene Lumineszenz wird durch hohe Gehalte der Seltenen Erden Elemente (SEE) hervorgerufen (Abb. 13F). Die für Apatite in sauren Gesteinen eher untypischen hohen SEE-Gehalte sprechen möglicherweise für eine frühe Kristallisation im mehr alkalischen Milieu.

Die Zirkone aller Gesteine zeigen gleiche KL-Charakteristika (gelbe KL mit Zonierung). Da auch Altersdatierungen an den Zirkonen übereinstimmende Werte ergaben (Nasdala et al. 1999), sprechen alle Fakten für einen gemeinsamen Ursprung der Vulkanite aus einer gemischten Magmenkammer (ŠTEMPROK et al. 2003).

#### 4.1.3 Hohlraumbildung der Achatkugeln

Eine wichtige Voraussetzung für die Achatbildung ist die Ausbildung von Hohlräumen in den Achatkugeln, in denen das SiO<sub>2</sub> akkumuliert werden kann. Vor allem der Mechanismus und der Zeitpunkt der Hohlraumbildung sind dabei Inhalt kontroverser Diskussionen.

Die Beobachtungen und analytischen Daten der hier durchgeführten Untersuchungen deuten darauf hin, dass es in einem ersten Stadium zunächst zur Kugelbildung kommt. Durch Entspannungen und/oder Bewegungen im noch plastischen Zustand können diese Kugeln aufreißen und es kommt zur typischen Ausbildung langgestreckter oder sternförmiger Hohlräume. Diese Vorgänge erfolgen in der Regel an Schwächezonen, wie z.B. entlang der sphärolithischen Strukturen in den Achatkugeln.

Die primäre Existenz der Hohlräume vor der eigentlichen Achatbildung lässt sich an einigen ausgewählten Proben des Vorkommens von Chemnitz-Furth nachweisen (Abb. 14). In direkt nebeneinander lagernden Kugeln sind sowohl leere Hohlräume (Abb. 14A) als auch Füllungen mit verschiedensten Alterationsprodukten (Abb. 14B-E) bis hin zum Achat zu finden. Das führt zu der Schlussfolgerung, dass zunächst die Hohlräume gebildet wurden, die anschließend unterschied-lich gefüllt wurden. Der Transport- und Füllungsmechanismus selbst ist im Detail noch nicht geklärt. Hier kommen sowohl freie Wegsamkeiten als auch Diffusionsprozesse in Betracht.



# 4.2 Achate

#### 4.2.1 Die Mikrostruktur der Achate – Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen

#### Chemnitz

Die Achate von Chemnitz zeigen wechselnde Anteile von Chalzedonbändern im Randbereich der Achatmandeln und makrokristallinem Quarz im Zentrum. Im Übergangsbereich zwischen Nebengestein und Achat treten zunächst wirrstrahlige SiO<sub>2</sub>-Sphärolithe auf, die zum Zentrum hin in gerichtete, fasrige Chalzedonbildungen übergehen. Schließlich erfolgt der Wechsel zu makrokristallinen Quarzkristallen (Abb. 15). Diese Abfolgen sind sowohl in den Achatkugeln von Chemnitz-Furth als auch in den gangförmigen Bildungen von Chemnitz-Altendorf zu beobachten.



**Abb. 15** Typische Mineralisationsabfolge des SiO<sub>2</sub> vom Randbereich bis ins makrokristalline Quarz-Zentrum in einem Achat von Chemnitz-Furth (Bildbreite ca. 1 cm).

Weitere Details zur Mikrostruktur lassen sich mit Hilfe der Kathodolumineszenz sichtbar machen. Bemerkenswert ist die im KL-Bild sichtbare Fortsetzung der Bänderung, die im Polarisationsmikroskop nicht so deutlich sichtbar ist (s. Abb. 16A/B). Hier erscheint eine etwa horizontale Grenze zwischen der oberen und unteren Sphärolithausbildung in der Mitte des Bildes. Dies bedeutet, dass sie gleichzeitig kristallisierten. Zudem sichtbar in eben genannten Bildern sind die Internstrukturen der Quarze, die sich im Zentrum der Achatgeode befinden. Diese sog. Sektorzonierungen sind auffällig und typisch für Quarzbildungen in Achaten. Da die Internstruktur der Achatlagen und der makrokristallinen Quarze faktisch die gleichen sind (z.B. durch die KL-Farbe), werden lichtmikroskopische Beobachtungen, wonach die makrokristallinen Quarzzentren durch Kornvergröberung der Chalzedonkristalle entstehen bestätigt. Dies ist auch in den folgenden Achaten ersichtlich und wird daher nicht explizit erwähnt.

Typisch für beide Achatvorkommen von Chemnitz ist auch das Auftreten von Bereichen unterschiedlicher Lumineszenzfarben. Im Randbereich (ca. 700–800  $\mu$ m breit) treten Achatlagen mit violetter Lumineszenz auf, in denen verschiedene Fe-Einschlüsse vorhanden sind (Abb. 16C/D). Die KL-Spektren der violetten Bereiche (Abb. 16E) zeigen Analogien zu Spektren von Moganit-haltigem, mikrokristallinem SiO<sub>2</sub> mit einer Emissionsbande bei ca. 550 nm (Götze et al. 2001a). Die zweite Emissionsbande bei ca. 650 nm ist auf einen Defekt im Quarzgitter an einer abgerissenen Si-O-Bindung zurückzuführen (sog. "non-bridging oxygen hole center" – NBOHC; SIEGEL & MARRONE 1981). Das zeitabhängige Spektrum verdeutlicht, dass die Intensität dieser Bande während des Elektronenbeschusses zunimmt. Es wird angenommen, dass durch den Elektronenbeschuss im Achat vorhandene Silanolgruppen (SiOH) zerstört werden und dabei ein nichtbindender Sauerstoff zurückbleibt. Modellhaft ist die Bildung des NBOHC aus einer Silanolgruppe in Abb. 17 dargestellt.

Das Zentrum des Achates CH1 ist durch gelb lumineszierende Achatlagen mit ebenfalls gelbem Quarzkern (Abb. 16 A/B) charakterisiert. Die gelbe Lumineszenz (Bande bei 580 nm – Abb. 16F) wird nach neueren Erkenntnissen durch Sauerstoff(O)-Lochzentren hervorgerufen (auch E'-Zentrum, Götze et al. 2001a; SALH 2006). Das bevorzugte Auftreten in Achat und z.T. hydrothermalem Quarz wird auf hohe Defektdichten in Folge schneller Kristallisation, möglicherweise über ein nichtkristallines Vorstadium zurückgeführt (Götze et al. 1999).

Aus den KL-Daten lassen sich zwei Schlussfolgerungen ziehen. Die unterschiedlichen Bereiche innerhalb der Achate könnten auf Mehrphasigkeit oder wechselnde Kristallisationsbedingungen hinweisen. Da die Abfolgen sowohl in Chemnitz-



Abb. 16 Bilder der Probe Ch1 – Lichtmikroskop und KL: Übergang von Achat zu Quarz, gekreuzte Polarisatoren (A) bzw. im KL-Bild (B); äußere Achatzone mit Fe-Einschluss, polarisiert (C) bzw. im KL-Bild mit typischer violetter Lumineszenz (D); E – zeitabhängiges KL-Spektrum aus dem violett lumineszierenden Bereich der Probe CH1; F - zeitabhängiges KL-Spektrum des gelb lumineszierenden Quarzes der Probe von Chemnitz-Furth.



Abb. 17 Generierung eines non-bridging oxygen hole centre (NBOHC) aus einer Silanolgruppe (aus SALH 2006)

Furth als auch in Chemnitz-Altendorf analog auftreten, ist von einer vergleichbaren Genese der Achatbildungen auszugehen. Bemerkenswert ist, dass auch vergleichbare Lumineszenzphänomene teilweise in den Achaten von Hohenstein-Ernstthal und St. Egidien auftreten (Abb. 18).

#### Hohenstein-Ernstthal

In den Achaten von Hohenstein-Ernstthal treten neben den wandgebänderten Chalzedonlagen relativ häufig Parallelbänderungen (sog. Uruguay-Achat) auf. In Abb. 19A/B ist eine Uruguay-Strukur am unteren Rand der Achatfüllung von Probe HE1 zu sehen. Diese besteht aus mehreren Lagen von unterschiedlicher Körnigkeit. Im mittleren Teil findet sich sogar eine Lage von makrokristallinem Quarz. Abb. 19B zeigt, dass die Lagen nicht immer parallel verlaufen.



Abb. 18 Typische gelbe Lumineszenz (Emissionsbande bei 580 nm) der Achate aus den Vorkommen von Chemnitz-Furth (A), Chemnitz-Altendorf (B), Hohenstein-Ernstthal (C) und St. Egidien (D); Bildbreite ist jeweils 1,5 mm.



Abb. 19 Unterer Abschnitt (A) und oberer Teil einer Uruguay-Struktur mit Übergang zu makrokristallinem Quarz (B) in der Probe HE1 (gekreuzte Polarisatoren); Übergang von Uruguay-Achat zu Quarz unter gekreuzte Polarisatoren (C) bzw. im KL-Bild (D) sowie unterer Teil der Uruguay-Struktur, polarisiert (E) bzw. im KL-Bild (F) im Achat von Hohenstein-Ernstthal. Auch im KL-Bild ist die parallele Bänderung des Uruguay-Achates dominierendes Phänomen der Probe HE1 (Abb. 19C/D). Auffällig bei den Parallellagen ist, dass sich die Graduierung der Helligkeit gegenläufig in Polarisations- bzw. KL-Mikroskop verhält. Die Bänderungen, welche im Polarisationsmikroskop gröbere Körnigkeit aufweisen sind im KL-Bild die dunkleren. Demnach enthalten die gröberen Kristalle weniger Defekte, was mit dem Modell der verdrillten Chalzedonfasern von WANG & MERINO (1990) Einklang findet.

Im Polarisationsmikroskop erscheint die Uruguay-Schichtung diskordant zu den angrenzenden Achatlagen, im KL-Bild ist jedoch ein nahezu nahtloser Übergang zum umgebenden Achat sichtbar (Abb. 19 E/F). Weiterhin zeigt die Abbildung analog zu Probe CH1 deutliche Internstrukturen des Quarzes.

Die Vergleichsspektren von makrokristallinem Quarz im Zentrum und Achat am äußeren Rand zeigen ähnliche Ergebnisse wie die Chemnitzer Proben. Während das Spektrum des gelb lumineszierenden Quarzes durch die Bande bei 580 nm dominiert wird (E'-Zentren), zeigt der violette Bereich die typische Zunahme der Intensität der KL-Bande bei ca. 650 nm (NBOHC).

#### St. Egidien

Die Achatproben von St. Egidien wiesen z.T. variierende Lumineszenzeigenschaften auf. Während große Achate aus dem Fundbereich Rüsdorf vergleichbare Ergebnisse zu den Achaten von Chemnitz und Hohenstein-Ernstthal erbrachten (vgl. Abb. 18), zeigt Probe StE1 aus dem Bereich oberhalb der Nickelhütte ein etwas anderes Lumineszenzverhalten. In dieser Probe sind ausschließlich KL-Farben im rosafarbenen Bereich vorzufinden. Die allgemeinen Strukturen ähneln jedoch den bisher untersuchten Proben. Hinzu kommen lediglich jüngere Trümer, die den Achat durchschlagen (Abb. 20A/B). Sie bestehen zumeist aus Karbonatmineralen, z.T. auch aus Achat, der jedoch andere Färbungen im KL-Bild aufweist.

Wie schon beschrieben, befinden sich in Probe StE1 mehrere Wechsellagerungen von Achat und makrokristallinem Quarz. Die Quarzlagen (eine äußere, in Achat gebettete sowie eine weitere, das Zentrum ausfüllend) besitzen dabei geringfügige Unterschiede in der Defektstruktur, wie Abb. 20E/F zeigt. Bei dem äußeren Quarz sind mehrere Peaks zu erkennen, die sich gegenseitig überlagern. Neben den dominierenden KL-Banden bei 580 nm und 650 nm treten zusätzliche Emissionen bei 520–550 nm auf, die im Moment noch nicht zuzuordnen sind. Auch bei dem inneren Quarzband zeichnet sich eine unsymmetrische Bande bei 650 nm ab, was ebenfalls auf eine Überlagerung verschiedener Peaks zurückzuführen ist. Die Abbildungen 20C und D zeigen das äußere Quarzband mit den bereits in den anderen Proben beschriebenen Internstrukturen in den Kristalliten. Die etwas veränderten Lumineszenzcharakteristika innerhalb der Proben von St. Egidien können ein Hinweis auf leichte Änderungen in den genetischen Bedingungen der unterschiedlichen Bildungsbereiche sein.

#### Zwickau

Im Vergleich zu den bisher beschriebenen Proben zeigen die Achate von Zwickau keine so deutliche Bänderung und Strukturierung. Daneben ist auffällig, dass die typische Pigmentierung durch Fe-oxide fehlt.

Der Achat Z1 weist dabei vorwiegend eine blau-violette Lumineszenz auf (Abb. 21A/B). Das Spektrum wird dabei dominiert von zwei Emissionsbanden bei 500 nm bzw. 650 nm. Eine breite Bande bei ca. 500 nm tritt typischerweise bei SiO<sub>2</sub>-Bildungen niedriger oder fehlender Kristallinität auf (Götzt et al. 2001a). Daneben konnten auch hier unbekannte Emissionen im Bereich 520-550 nm beobachtet werden (Abb. 21C). Im Randbereich von Chalzedonlagen sind auf Grund der hellen Lumineszenz kleine Kristalle von Fluorit und weiteren Akzessorien (z.B. Baryt) nachweisbar. Das KL-Spektrum belegt, dass der Fluorit angereichert an Seltenen Erden Elementen (SEE) ist (Abb. 21D).

Die Achatschliere aus dem Pechstein von Zwickau (Probe Z2) unterscheidet sich optisch von allen anderen Proben durch etwas gröbere Chalzedonkristallite und kaum achattypische Lagenbildung (Abb. 22A/B). Das unterstreicht die Sonderstellung dieses Achates, der keine Kugelbildung darstellt sondern eine gangähnliche Struktur aufweist.

Dies wird auch in der KL-Mikroskopie deutlich. Abb. 22C/D zeigt Spektren der in Z2 auftretenden Achatlagen. Der Matrixachat bezeichnet den Achat im Zentrum der Probe Z2. Dieser wird ebenfalls durch die Defektstruktur des NBOHC sowie fehlgeordnete Bestandteile eventuell vermischt mit Moganitanteilen charakterisiert (500 – 550 nm). Der Vergleich von farblich drei abgesetzten Zonen zeigt, dass es sich dabei um verschiedene Defektstrukturen handelt, die verschiedene Stadien der Hohlraumfüllung oder Kristallisation (Reifung) kennzeichnen. Im Spektrum des Achates am Rand finden sich erneut zwei kleine Banden bei etwa 520 nm deren Zuordnung bisher noch nicht geklärt ist.

Der Achat wird von mehreren Trümern durchschlagen (Abb. 22A/B), die mit SiO<sub>2</sub> einer anderen Generation und im Zentrum mit Karbonat gefüllt sind. Abb. 22E/F zeigt Spektren aus unterschiedlichen Bereichen des Ganges. Das Spektrum des SiO<sub>2</sub> weist typische Charakteristika von hydrothermalem Quarz mit einer Emmissionsbande im blauen Bereich auf. Das Maximum bei ca. 390 nm ist durch die hier verwendete Messtechnik bei etwa 400 nm abgeschnitten. Die Lumineszenz-





 Abb. 20
 Bilder der Probe StE1; A/B - z.T. karbonatischer Gang durchschlägt Achat, gekreuzte Polarisatoren (A) bzw.

 KL-Bild (B); Übergang von Achat zu makrokristallinem Quarz, mit Internstruktur des Quarzes, polarisiert (C) bzw. KL-Bild (D); E/F – KL-Spektren der äußeren (E) und inneren (F) Quarzlage.



Abb. 21 A/B – Achat Z1 mit typischer Ausbildung und blauvioletter Lumineszenz (B); im Übergangsbereich Achat-Quarz sind auf Grund der hellen Lumineszenz kleine Fluorit-Kristalle erkennbar; C – KL-Spektrum vom Achat aus Probe Z1; D – KL-Spektrum der Fluoriteinschlüsse im Achat Z1.

bande bei 390 nm ist auf ein kompensiertes [AlO<sub>4</sub>]-Zentrum zurückzuführen, welches einen typischen Intensitätsabfall während des Elektronenbeschusses zeigt. Dieser Defekt ist besonders typisch für hydrothermale Quarze und ist hier wohl auf eine sekundäre Überprägung zurückzuführen. In Abb. 22F ist ein KL-Spektrum des karbonatischen Zentrums des Trums dargestellt. Die Bande bei etwa 615 – 620 nm ist auf den Einbau von Mn<sup>2+</sup> in Calcit zurückzuführen.

Trotz der Diversität der einzelnen Achate ähneln sich die vier Proben in den Grundzügen sehr stark. Die auftretenden Hauptbanden bei 650 nm (NBOHC) und 580 nm (E'-Zentrum) sowie auch der Nachweis der noch nicht zuzuordnenden Emissionen bei ca. 520 nm sind charakteristisch für die untersuchten Achate. Dass die Bildung dabei von sehr lokalen Faktoren beeinflusst werden kann beweist das Auftreten der gelben Lumineszenzen der Achate von Chemnitz, Hohenstein-Ernstthal und St. Egidien.

Die Bildung von unterschiedlichen Abfolgen ist nicht selten. Ob es sich dabei um eine Kristallisation in mehreren Zyklen aufgrund wechselnder Stoffzufuhr oder die Entstehung unterschiedlicher Abfolgen aus einer Ursprungslösung handelt, kann jedoch nicht geklärt werden. Sekundäre Bildungen durch hydrothermale Aktivitäten, deren Resultate die älteren Achate in Form von Trümern durchschlagen, lassen sich jedoch eindeutig erkennen.

Insgesamt zeigen die Achate eine hohe Konzentration von Lumineszenzzentren und daraus resultierend einen hohen Anteil von Fehlordnungen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Achatfüllungen, zumindest innerhalb der Abfolgen, sehr schnell kristallisierten. Aus der gleichen Defektstruktur der makrokristallinen Quarze und des diesen umgebenden Achates resultiert, dass das Kristallisationsmedium jeweils das Gleiche war. Dabei sind die charakteristischen Internstrukturen der Quarze in allen Proben ähnlich.

Die polarisationsmikroskopisch sichtbaren Sphärolithstrukturen der Achate sind im KL-Mikroskop dagegen quasi nicht sichtbar. Bänderungen, die in den Sphärolithen vorkommen, sind jedoch deutlich erkennbar und bewegen sich unge-



Abb. 22 Probe Z2 – gekreuzte Polarisatoren (A) bzw. KL-Bild (B) eines jüngeren Ganges in Achatmatrix, mittig mit Karbonat (evtl. Calcit) gefüllt; C – KL-Spektrum der Achat-Matrix; D – zeitaufgelöstes KL-Spektrum des sekundären Quarztrums im Achat Z2; E - Vergleich der KL-Spektren verschiedener Achat-Bereiche in Probe Z2; F – KL-Spektrum des Karbonat-Trums.

stört, auch sphärolithübergreifend, zumeist parallel durch den Achat. Damit muss die Kristallisation in geschlossenen Fronten, unabhängig von einzelnen Sphärolithstrukturen erfolgt sein. Sowohl das Auftreten der Sphärolithe als auch die hohe Defektdichte im SiO<sub>2</sub> der Achate deutet auf eine mögliche Bildung aus einem nichtkristallinen Material (amorphes Vorstadium) hin.

#### 4.2.2 Fe-oxide in den Achaten

Auffällig für die Achate von Chemnitz, Hohenstein-Ernstthal und St. Egidien ist das Auftreten von Fe-Verbindungen in der Chalzedon-Matrix. Nicht zuletzt verdanken die Achate (vor allem in St. Egidien) diesen Fe-oxiden ihre markante rote Färbung. In den Achaten von Zwickau dagegen fehlen diese Fe-Verbindungen. Mikroskopische Untersuchungen sollten den Zusammenhang zwischen der Bildung der Fe-oxide und der Chalzedon-Matrix klären.

Es gibt prinzipiell drei Arten von Fe-Oxiden/-Hydroxiden in den untersuchten Achaten. Zu nennen sind Kristallisationen (möglicherweise Pseudomorphosen), die ausschließlich am Übergang von Gestein zu Achat vorkommen und damit offensichtlich von prä- bis syngenetischer Natur sind. Weiterhin treten Bänderungen von feinkörnigen (<10  $\mu$ m) Einschlüssen auf und es sind auch größere Partikel (bis ca. 200  $\mu$ m) zu finden.

In Abb. 23A sind Fe-oxid/-hydroxid-Pseudomorphosen gezeigt, die sich im Grenzbereich zwischen Achatkern und Nebengestein der Probe CH1 befinden. Mittels Auflichtmikroskopie konnte Hämatit an Hand der charakteristischen roten Innenreflexe identifiziert werden. BLANKENBURG & LOTINER (1991) sprechen ebenfalls von Hämatit in entsprechenden Achaten des Fundpunktes. Die spitz zulaufenden, etwas gebogenen Kristallflächen sprechen dabei für Karbonat (Calcit?) als mögliches Ursprungsmineral der Pseudomorphose.

In Probe HE1 von Hohenstein-Ernstthal konnten im Schliff zwei verschiedene Typen von Eisenmineraleinschlüssen differenziert werden: Zum einen eine bandförmige Agglomeration von sehr kleinen Partikeln (<10  $\mu$ m, Abb. 23B) und zum anderen mehrere größere Einschlüsse (bis 100  $\mu$ m, Abb. 23E).

Das Band orientiert sich offensichtlich an der Ausrichtung der Chalzedonkristalle, wie in Abb. 23B zu erkennen ist. Im unteren, linken Teil des Bildes stehen die Kristalle nahezu senkrecht zur Bildebene, was aus der Strukturierung im polarisierten Licht abgeleitet werden kann. Im oberen, rechten Teil dagegen liegen die Kristalle waagerecht zur Betrachtungsebene. Im Chalzedonteil darunter, der sich farblich absetzt, stehen sie deutlich steiler. Der grundsätzliche Verlauf dieses Bandes auf dem gleichen Niveau der Chalzedonsphärolithe spricht dafür, dass es sich nicht um einen Selbstordnungsprozess vor der Kristallisation handelt. In der Literatur (z.B. KRUG & JACOB 1993; BRYXINA & SHEPLEV 1999) werden derartige Prozesse diskutiert. Die Theorien der Selbstordnung vor der Kristallisation gehen davon aus, dass bestimmte Partikel in einem flüssigen Medium (meist Gallerten) aufgrund der Überlagerung von chemischen Wellen einem Prozess der Ordnung unterliegen. Sie arrangieren sich dabei in konzentrischen, rhythmischen Bänderungen. Die dabei entstehenden Strukturen erinnern stark an Achate, deren Bänderungen in Annäherung ebenfalls konzentrisch sind.

Ebensowenig erscheint die Erklärung durch nachträglichen Eintrag (z.B. Diffusion) plausibel, da so nicht eine solche Anpassung an die Sphärolithrundungen entstehen würde. Eher wahrscheinlich erscheint die Theorie, dass die bereits bestehenden eisenhaltigen Partikel während der Kristallisation von den Chalzedonfasern in einer Front vorhergeschoben wurden. Denkbar wäre, dass die Fe-oxide Resultat einer Art "Selbstreinigungseffekt" der aus einem Gel (Gemisch von SiO<sub>2</sub> und Fe-oxiden) wachsenden SiO<sub>2</sub>-Kristallite sind. Beides würde jedoch nur funktionieren, wenn davon ausgegangen wird, dass die Sphärolithe/Lagen mit gleicher Geschwindigkeit wachsen, denn ansonsten würden Versätze der Bänder auftreten.

Dagegen scheinen die größeren Fe-Einschlüsse weniger mobil zu sein, da sie nicht in derartig geregelten Agglomerationen auftreten. Interessant ist jedoch die Form, die aus mehreren abgerundeten Scheiben zu bestehen scheint (Abb. 23E). Diese passen sich exakt den Formen der Chalzedonsphärolithe an und sind dem entsprechend gebogen. Dies spricht dafür, dass sie ebenfalls nicht in dieser Form vor der Kristallisation der Chalzedone vorhanden waren. Auch ein nachträglicher Eintrag ist ebenso wenig wahrscheinlich. Plausibel erscheint daher eine gleichzeitige Kristallisation der Fe- und SiO<sub>2</sub>-Komponente.

Abb. 23C/D zeigt in Probe StE1, dass feinkörnige Fe-Einschlüsse ausschließlich in den im polarisierten Licht dunkleren Zonen der Sphärolithe vorkommen. Diese bestehen offensichtlich aus feinkristallinem Chalzedon, wohingegen die helleren Bereiche aus gröberen Kristalliten bestehen. Diese Lagen in den Sphärolithen entstehen nach WANG & MERINO (1990) durch, in a-Achse verdrehte und grobkörnigere, unverdrehte Chalzedonfasern. Demnach bilden die verdrillten Kristalle die dunkleren Phasen. Der linke Rand dieser Formation zeichnet sich durch eine scharfe Grenze aus, wohingegen sie rechts ohne erkennbaren Übergang ausläuft. Die größeren Partikel, die ebenfalls in diesen Bändern auftreten, umgibt ein heller Hof, d.h. dort befinden sich weniger Fe-Partikel in den Bänderungen, was auf einen Agglomerationsprozess schließen lässt. Abb. 23F zeigt eine Detailaufnahme eines solchen Partikels. Dabei wird die zonare Struktur sichtbar. Abb. 24 schließlich zeigt eine Übersichtsaufnahme von Fe-oxid Partikeln in einem Achat von St. Egidien im Stereomikroskop.



Abb. 23 A – Fe-oxid Pseudomorphosen im Übergangsbereich Nebengestein-Achat in Probe Ch1; B - Fe-Band in Probe HE1, gekreuzte Polarisatoren; C/D - Bänderung von feinkristallinen Fe-Partikeln in StE1; E - Fe-Einlagerungen in Probe HE1, gekreuzte Polarisatoren; F - Detailaufnahme eines Fe-Partikels; gekreuzte Polarisatoren.

#### 4.2.3 Spurenelemente im Achat

Spurenelemente in Mineralen sind wichtige geochemische Indikatoren für geologische Prozesse, da in vielen Fällen die Herkunft mineralbildender Lösungen und spezifische Kristallisationsbedingungen rekonstruiert werden können. Im Fall der Achate ergeben sich für die Spurenelementanalytik zwei spezielle Probleme. Zum einen gehören der Quarz und andere SiO<sub>2</sub>-Modifikationen zu den Mineralen mit extrem niedrigen Gehalten von chemischen Verunreinigungen (Götze et al. 2005), zum anderen könnten auf Grund der Bänderung im Achat möglicherweise stärkere lokale Änderungen der Spurenelementgehalte zu erwarten sein (z.B. durch rhythmische SiO<sub>2</sub>-Zufuhr). Aus diesem Grund wurde für die Spurenelement-Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit als Analysenmethode die sog. LA-ICP-MS eingesetzt, die punktuelle Analysen sehr niedriger Elementgehalte ermöglicht.

	CH1 <sup>1)</sup>		HE1 <sup>2)</sup> StE1 <sup>3)</sup>		Z1 <sup>4)</sup>	<b>B</b> lankenburg (1988)	
	Achat	Quarz	Achat	Achat	Achat	Achat	Quarz
Li	0,70	0,20	1,21	0,65	0,63	<10	13
Na	90,88	-	56,50	51,72	74,30	280	147
Al	132,16	6,40	35,15	26,60	131,93	1520	240
Ca	478,91	188,30	298,62	126,83	302,62	33	12
Ni	1,46	2,45	-	3,15	2,44	-	-
Ga	0,55	0,22	1,79	0,54	1,17	-	-
Ge	9,34	4,02	7,11	2,68	4,48	6,2	6,8
Rb	0,51	0,06	0,15	0,28	0,39	<10	2
Sr	0,30	0,07	0,16	0,15	0,79	<20	-
Υ	0,03	0,03	0,18	0,10	0,21	-	-
Cs	0,03	0,03	0,04	0,18	0,04	-	-
Ва	0,91	0,17	2,09	1,43	3,3	80	16
La	-	0,01	-	0,02	0,01	-	-
Се	-	-	0,03	0,05	0,02	-	-
Pr	-	-	-	0,01	-	-	-
Nd	0,05	0,03	0,02	0,03	0,05	-	-
Sm	0,02	-	0,01	0,02	0,03	-	-
Eu	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	-	-
Gd	0,04	0,08	0,05	0,04	0,07	-	-
Tb	-	0,01	0,02	-	-	-	-
Dy	0,02	0,02	0,05	0,02	0,03	-	-
Ho	-	-	0,01	0,02	0,01	-	-
Er	0,01	0,04	0,02	0,02	0,04	-	-
Tm	-	-	0,01	0,01	0,02	-	-
Yb	0,02	0,02	0,02	0,03	0,17	-	-
Lu	0,01	0,01	-	0,01	0,03	-	-
Th	-	1,74	-	0,09	-	-	-
U	0,78	-	12,60	3,20	0,02	-	-
Ti	0,46	-	3,50	0,19	0,73	42	5
Mn	0,21	0,03	0,69	0,13	1,19	13	2
Fe	22,64	1,42	72,16	76,50	86,93	1200	55
Со	-	0,034	0,03	0,04	0,12	-	-
Cu	0,25	0,17	0,04	0,07	2,23	3,6	3

Tabelle 5 Durchschnittswerte der Spurenelementkonzentrationen, im Vergleich mit BLANKENBURG (1988), alle Werte in [ppm]

<sup>1)</sup> Achat: Messpunkte CH1-6–10; Quarz: CH1-1–5 <sup>2)</sup> Achat: Messpunkte HE1-1–6

<sup>3)</sup> Achat: Messpunkte StE1-1–19 <sup>4)</sup> Achat: Messpunkte Z1 3 5 7 14

#### 54 Möckel, R. & Götze, J. Achate aus sächsischen Vulkaniten des Erzgebirgischen Beckens

Die Übersicht über die durchschnittlichen Spurenelementgehalte in Quarz und Achat der einzelnen Proben (Tab. 5) bestätigt die generell niedrigen Gehalte für die meisten Elemente. Höhere Konzentrationen sind nur für die Elemente Al, Fe, Ca, Na (K) nachzuweisen. Geht man davon aus, dass das SiO<sub>2</sub> in den Achaten bei der Alteration der Vulkanite freigesetzt wurde, sind diese Elemente bei den Alterationsprozessen mit mobilisiert worden. Dafür sprechen auch erhöhte Gehalte von Ge und vor allem U, die ebenfalls mobilisiert und zusammen mit dem Si transportiert wurden (z.B. als mobile Fluorkomplexe; SCHRÖN et al. 1988). Die Urangehalte in den Achaten liegen z.T. über den Werten der Nebengesteine. Anreicherungen an U wurden in Achatproben aus weltweit verschiedenen Vorkommen beobachtet (Götze et al. 2001c).

Aussagen zu geochemischen Prozessen können häufig auch aus Verteilungsmustern der Seltenerdelemente (SEE) abgeleitet werden. Da in den untersuchten Proben die SEE-Gehalte sehr niedrig sind und meist im Bereich der Nachweisgrenze der Analytik lagen, soll hier nur beispielhaft das Chondrit-normierte Verteilunsmuster der Probe aus Chemnitz dargestellt werden (Abb. 25).

Die erhöhten Gehalte der leichten Seltenerdelemente (Abfall von La-Eu) lassen eine krustenähnliche Signatur erkennen und damit die Quelle der mineralbildenden Fluide aus krustalem Material ableiten. Die deutliche negative Eu-Anomalie



Abb. 24 Bizarre Formen der Fe-Partikel in einem weiteren Achat aus St. Egidien im Stereomikroskop.



Abb. 25 Nach ANDERS & GREVESSE (1989) C1-normierte Verteilungsmuster der Probe aus Chemnitz.

könnte dabei aus dem umgebenden Gestein übernommen sein. Die Anreicherung der schweren SEE könnte ihre Ursache möglicherweise im Transport der SEE haben. Eine bevorzugte Komplexierung und damit Anreicherung von schweren SEE durch Fluor- oder Karbonat-Komplexe könnte ein Hinweis auf maßgeblich beteiligte Fluide liefern. Für weitergehende Aussagen sind allerdings mehr Analysen notwendig.

Schaut man auf die räumliche Verteilung der Spurenelemente, ist zunächst auffällig, dass für fast alle Elemente die Gehalte in den makrokristallinen Quarzen niedriger sind als im Achat selbst. Dabei ähneln sich einige Elemente in Auftreten und Verhalten (z.B. Li, Na, Rb, Sr, Cs, Fe), andere wiederum zeigen deutliche Unterschiede (Al, Ga, Ge, Y, U, Ti, Co, Cu). Betrachtet man beispielsweise die untersuchten Achate aus Hohenstein-Ernstthal und St. Egidien, deren Fundpunkte sehr eng beieinander liegen, so zeichnen sich in den Elementen Na (40 - 100 ppm), Al (bis 100 ppm), Sr (0,1 - 0,5 ppm), Fe (bis 300 ppm), Co und Cu (beide <0,1 ppm) Übereinstimmungen ab. Besonders deutliche Unterschiede finden sich dagegen in den Konzentrationen von Ni, Ga, Ge, Ti und U.

Einige ausgewählte Elementprofile für die untersuchten Proben sind in den folgenden Abbildungen zusammengestellt (Abb. 26-29).

Die Chemnitzer Probe zeigt mit der Verteilung von Al, Fe, Li, Na und Ge typische Elemente, die im Quarzgitter eingebaut werden können (Abb. 26). Die Profile verdeutlichen, dass keine sprunghaften Änderungen auftreten, dass aber mit Ausnahme von Ge alle anderen Elemente einen Konzentrationsabfall zum Achatzentrum hin aufweisen. Eine mögliche Erklärung wäre, dass sich "Verunreinigungen" zunächst mit dem Chalzedon abscheiden und in der weiteren Kristallisation abnehmen. Ge verhält sich dagegen geochemisch wie Si und kann deshalb weiter im Quarzgitter eingebaut werden. Möckel, R. & Götze, J. Achate aus sächsischen Vulkaniten des Erzgebirgischen Beckens



Messpunkt 5 im makrokristallinen Quarz.

Abb. 26 Spurenelementverteilung ausgesuchter Elemente in der Achatprobe Ch1, bis einschließlich



Abb. 27 Verteilung ausgewählter Elemente über die Probe HE1.

Im Achat HE1 aus Hohenstein-Ernstthal sind Zusammenhänge zwischen Spurenelementgehalten und Färbung sichtbar. So sind in stärker gefärbten Partien des Achates die Elementkonzentrationen von besonders Mn (bis 1,3 ppm), Ba (bis 3 ppm), Sr (bis 0,2 ppm), Al (bis 80 ppm), Fe (bis 120 ppm) und Na (bis 80 ppm), sowie Rb, Y und U zum Teil um ein Vielfaches höher als in Zonen weniger ausgeprägter Färbung (Abb. 27). Besonders Fe, Mn (als Farbpigmente) und Al (Rauchquarzzentrum; Schnadt & Schneider, 1970) könnten als Farbursachen eine Rolle spielen. Bemerkenswert sind außerdem die hohen Uran-Konzentrationen von mehr als 10 ppm, die sogar über den Werten des direkt angrenzenden Nebengesteines (3 ppm) liegen. Die Konzentrationen schwanken dabei kaum über das gesamte Profil.

Auffällig im Achat von St. Egidien ist der Zusammenhang der Fe-Gehalte mit der Farbpigmentierung. Dagegen liegen einige Spurenelemente in nahezu gleich bleibenden Konzentrationen vor (Ba, Sr, Rb, Cs, Na) und werden durch das Auftreten von Eisenoxid-Einschlüssen kaum gestört (Abb. 28). Ge und Al zeigen in den Zonen gehäufter Einschlüsse etwas höhere Konzentrationen, was auf einen genetischen Zusammenhang hinweist. Die Urankonzentrationen sind, ähnlich dem Achat aus Hohenstein-Ernstthal, relativ hoch, etwa 5 – 10 ppm, ebenfalls größtenteils höher als im direkt angrenzenden Nebengestein (5 ppm).

Die Spurenelementdarstellung der Probe Z1 (Zwickau) zeigt Probleme, die bei der "Verunreinigung" der SiO<sub>2</sub>-Matrix auftreten (Abb. 29). Auftretende Mineraleinschlüsse sind deutlich durch extrem hohe Spurenelement-Konzentrationen zu erkennen. Nach den mikroskopischen Untersuchungen sind es vor allem Mikroeinschlüsse von Fluorit und Baryt. Daher sind lediglich die Messpunkte 1–18 sowie 21 und 22 relevant. Die Verteilungsmuster zeigen eine relativ homogene Verteilung, abgesehen von der Randpartie des Achates, wo offensichtlich einige Elemente angereichert sind (z.B. Ga, Sr, Ba, Cs, Al, U, Al, Fe, Li, Na).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die Spurenelementgehalte in der SiO<sub>2</sub>-Matrix im Wesentlichen aus den Mobilisationsprozessen der umgebenden Vulkanite ableiten lassen. Die Konzentrationen weisen keine direkte Abhängigkeit zu den Bänderungen auf. Für die meisten Elemente ist nur ein leichter Trend der Abreicherung vom Rand zum Achatzentrum zu verzeichnen, wobei der makrokristalline Quarz für fast alle Elemente niedrigere Gehalte im Vergleich zur Chalzedon-Matrix aufweist. Dies könnte darauf hinweisen, dass keine rhythmische SiO<sub>2</sub>-Zufuhr erfolgte und nur ein "Selbstreinigungseffekt" während der Auskristallisation der SiO<sub>2</sub>-Matrix auftritt. Stark erhöhte Spurenelementgehalte und sprunghafte Konzentrationsänderungen lassen sich in der Regel auf Mikroeinschlüsse, d.h. "Verunreinigungen" durch Feoxide oder andere Minerale (Fluorit/Baryt) zurückführen.





Abb. 28 Spurenelementverteilung einiger Elemente über die Probe StE1.



# 4.2.4 Zur Bildungstemperatur der Achate

#### Einschlussuntersuchungen

Einschlussuntersuchungen dienen dazu, nähere Informationen zu Kristallisationsbedingungen, wie Temperatur und Charakter des Kristallisationsmediums zu erlangen. Im Falle der Achate sollten besonders der Salzgehalt der Einschlüsse und damit der Ursprungslösung bestimmt werden sowie mögliche Aussagen zur Kristallisationstemperatur getroffen werden. Ein wesentliches Problem von Einschlussuntersuchungen an Achaten besteht darin, dass die Kristallite der Chalzedonmatrix zu klein sind und in den makrokristallinen Quarz-Inkrustaten meist nicht genügend messbare Einschlüsse zu finden sind. Messbare Einschlüsse müssen primär sein, um die primären Kristallisationsbedingungen zu rekonstruieren und eine zur Beobachtung hinreichende Größe besitzen. Zwar sind in den makrokristallinen Quarzen sehr viele Fluideinschlüsse auffindbar, jedoch sind diese zumeist sekundärer Natur. Die geringe Größe vieler primären Einschlüsse (<20  $\mu$ m) macht eine genaue Untersuchung nahezu unmöglich. Nur wenige Einschlüsse in den Proben von St. Egidien und Chemnitz lagen in messbaren Größen von >30  $\mu$ m vor (Abb. 30) und lieferten auswertbare Daten.

#### Kryometrie

Um die Salzzusammensetzung der Einschlusslösung zu bestimmen, muss man die spezifische eutektische Temperatur des jeweiligen Salz-Systemes finden. Dazu wird die Temperatur stark abgesenkt, bis keine flüssige Phase mehr im Einschluss vorhanden ist. Danach wird der Einschluss wieder erwärmt, bis eine deutliche Veränderung ersichtlich wird. Im Falle der meisten Salzarten (z.B. NaCl) äußert sich dies durch das Verschwinden von sogenannten Salzhydraten (z.B. NaCl-2H<sub>2</sub>O). Die Temperatur bei der dies auftritt ist spezifisch für die Salzart (im NaCl-H<sub>2</sub>O-System liegt diese Temperatur beispiels-weise bei 21,2°C). Im Falle der hier dokumentierten Einschlüsse trat jedoch kein Salzhydrat auf.

Bei etwa -10,5°C verschwanden jedoch kleine Anflüge (besonders CH1), die sich während des Abkühlens an der Phasengrenze von fester zu gasförmiger Phase gebildet hatten. Der Vergleich mit verschiedenen Salz-Systemen ergab eine mögliche Komponente des NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O-Systems (HALL et al. 1988). Ein Salzhydrat entstünde nur, wenn NaCl im System integriert wäre. Auch die ermittelte eutektische Temperatur von -10,5°C spricht gegen das Vorhandensein von NaCl, denn mit steigendem Gehalt von NaCl sinkt die eutektische Temperatur. Diese wird im binären System von KCl-H<sub>2</sub>O mit etwa -10,7°C (HALL et al. 1988) angegeben.

Zur Bestimmung des Salzgehaltes eines Einschlusses muss die Gefrierpunktabsenkung (freezing point depression - FPD) für jeden Einschluss bestimmt werden. Diese bezeichnet die Erniedrigung des Gefrierpunktes mit zunehmendem Salzgehalt. Die Gefrierpunktabsenkung wird ermittelt, indem der Einschluss abgekühlt wird bis keine flüssige Phase vorhanden ist. Bei der erneuten Aufheizung wird das Auftauen der Eisphase beobachtet. Die Differenz der Temperatur, bei der die letzte Eisphase verschwindet und dem Gefrierpunkt von reinem Wasser (0°C) wird als Gefrierpunktabsenkung bezeichnet. Mit diesem Wert wird der Salzgehalt (Salinität) der untersuchten Einschlusse bestimmt. Mittels der Berechnung nach HALL et al. (1988) ergeben sich Salinitäten für die hier dargestellten Einschlusslösung von 0,65 – 2,4 Gew.% KCI (Tabelle 6).

#### Homogenisierungstemperaturen

Die Homogenisierungstemperatur wird bestimmt, indem die Einschlussprobe stark erhitzt wird. Ist die Homogenisierungstemperatur erreicht, so wird aus zwei bestehenden Phasen im Einschluss (fest-flüssig, flüssig-gasförmig) eine Phase (Homogenisierung). Diese Temperatur erlaubt Rückschlüsse auf die ursprüngliche Bildungstemperatur. Im Falle der untersuchten Einschlüsse in makrokristallinen Quarzen homogenisierten alle bestehenden Gas-Flüssigkeits-Einschlüsse in eine flüssige Phase.

Probe/Einschluss	Т <sub>н</sub> [°С]	FPD [°C]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Gew.% KCl
CH1-3	237	0,33	0,819	0,72
CH1-5	372,1	0,3	0,504	0,65
CH1-6	176	0,3	0,9	0,65
CH2-1	238,9	0,35	0,814	0,76
CH2-2	294,6	0,3	0,708	0,65
StE3-4	338,6	0,575	0,61	1,25
StE3-5a	327,5	0,55	0,638	1,2
StE3-5b	375	0,55	0,505	1,2
StE3-8a	204	1,1	0,877	2,4
StE3-8b	189,8	1,1	0,896	2,4
StE3-8c	187	1,1	0,9	2,4
StE3-8d	320,4	1,1	0,672	2,4
StE3-8e	275	1,1	0,767	2,4

 Tabelle 6
 Messwerte der Einschlussuntersuchungen, Dichten nach BROWN & LAMB (1989) berechnet

Tabelle 6 gibt die ermittelten Homogenisierungstemperaturen T<sub>H</sub> sowie die Gefrierpunkt erniedrigung (FPD) der Einschlüsse aus Chemnitzer (CH1, CH2) und St. Egidiener (StE3) Achaten wieder. Aus den Daten der Homogenisierungstemperaturen und mit dem Wissen der Salzzusammensetzung kann nun die Zweiphasenkurve für dieses System berechnet werden. Dazu wurde das Programm Flincor V. 1.2.3 verwendet, welches auf Daten von BROWN & LAMB (1989) basiert. Abb. 31 zeigt diese Zweiphasenkurve. Dabei liegen die Daten aller untersuchten Einschlüsse auf einer Kurve, obwohl die Proben aus verschiedenen Achatquarzen stammen und zum Teil unterschiedliche Salzgehalte aufweisen.

Da die Einschlüsse unterschiedliche Füllungsgrade (Verhältnis Gas- zu Flüssigphase) zeigen, muss davon ausgegangen werden, dass die fluide Phase während der Bildung nicht unter konstanten Bedingungen im Quarz eingeschlossen wurde, sondern dass es sich um eine heterogene Einschließung handelt. Auch die starke Streuung der Homogenisierungstemperaturen ist ein Indiz für eine heterogene Einschließung. In diesem Fall kann aus den Homogenisierungstemperaturen keine



**Abb. 30** Gas-Flüssigkeitseinschlüsse in Achatquarzen Bildbreite links ca. 60 μm, rechts ca. 150 μm.



**Abb. 31** Zweiphasenkurve der Einschlüsse in den hier untersuchten Achaten.

genaue Einschlusstemperatur abgeleitet werden. Es kann nur geschlussfolgert werden, dass die niedrigste gemessene Temperatur auf der Zweiphasenkurve die Mindesttemperatur der Einschließung darstellt. Diese Mindesttemperaturen liegen im Bereich von 176°C (Chemnitz) und 186°C (St. Egidien).

#### Sauerstoffisotopie

Zur Abschätzung der Bildungstemperatur der Achate kann neben Einschlussmessungen auch die Methode der Sauerstoffisotopie eingesetzt werden (Götze et al. 2001b). Da die Fraktionierung der Sauerstoffisotope <sup>18</sup>O und <sup>16</sup>O bei der Kristallisation von Quarz eine Temperaturabhängigkeit zeigt, können aus gemessenen Isotopenverhältnissen (sog.  $\delta^{18}$ O-Werte) unter Berücksichtigung von bestimmten Vorraussetzungen die Bildungstemperaturen berechnet werden. Die  $\delta^{18}$ O-Werte der hier untersuchten Achate liegen bei 18 – 22 ‰ für die makrokristallinen Quarze bzw. 23 – 28 ‰ für die Achatlagen selbst. Das steht weitgehend in Übereinstimmung zu bisher veröffentlichten Daten (z.B. BLANKENBURG et al. 1982; STRAUCH et al. 1994; Götze et al. 2001c). Damit ergeben sich aus Berechnungen nach MATSUHISA et al. (1979) Entstehungstemperaturen im Bereich von 14 – 150 °C für die Achate bzw. 35 – 218 °C für die Quarzinkrustate. Diese Werte bestätigen die aus den Einschlussmessungen abgeleiteten Temperaturbereiche für die Achatentstehung.

# 5 Zusammenfassung der Ergebnisse und Genesediskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden Proben von fünf Achatfundpunkten aus dem sächsischen Subsequenzvulkanismus des Rotliegenden im Erzgebirgischen Becken untersucht. Diese Achatvorkommen können einem Vulkanitkomplex (Rochlitzer Ignimbrit) zugeordnet werden und eignen sich daher hervorragend für Geneseuntersuchungen. Durch komplexe mineralogische und geochemische Untersuchungen der sächsischen Achate sollten neue Daten im Hinblick eines Genesemodells geschaffen werden.

Bei den achatführenden Gesteinen handelt es sich um kaliumbetonte, saure Vulkanite mit SiO<sub>2</sub>-Gehalten >65-Gew.-%. Bei den Feldspatphasen dominieren in den Gesteinen von Chemnitz, Hohenstein-Ernstthal und St. Egidien Kalifeldspäte (Sanidin, Orthoklas), während in den Proben von Zwickau auch relevante Mengen von Plagioklasen nachgewiesen wurden. Das gemeinsame Auftreten unterschiedlicher Plagioklase (Andesin, Bytownit), sowie verschiedener Matrixtypen liefern Hinweise hinsichtlich einer Herkunft aus einem hybriden Magma (ŠTEMPROK 2003). Das fast vollständige Fehlen der Plagioklase in den Nebengesteinen von Chemnitz, Hohenstein-Ernstthal und St. Egidien könnte auf deren starke Kaolinisierung zurückzuführen sein und sich damit durch einen höheren Alterationsgrad erklären lassen.

Der Zusammenhang zwischen Alteration der Vulkanite und Achatbildung wird auch bei der Interpretation der Spurenelementdaten deutlich. So sind vor allem Elemente aus der Gesteinsmatrix (Al, Fe, Ca, Na, K) im SiO<sub>2</sub> der Achate angereichert. Kalium wurde auch in primären Einschlüssen makrokristalliner Quarze der Proben aus Chemnitz und St. Egidien festgestellt. Diese Gas-Fluid-Einschlüsse besitzen 0,65 – 2,4 Gew.-% KCl-Anteil und weisen Homogenisierungstemperaturen zwischen 176 und 375°C auf. Demnach könnten hydrolytische Lösungen SiO<sub>2</sub> aus dem Gestein lösen und in bereits vorhandene Hohlräume transportieren. Dass diese Hohlräume bereits bestanden bevor Chalzedon kristallisierte, zeigen die mikroskopischen Untersuchungen und Feldbefunde. Diese Theorie wird auch durch verschiedene andere Autoren bestätigt (z.B. HAAKE & HOLZHEY 1989; RYKART 1995). Unklar ist, wie im Detail Mobilisierung und Transport realisiert werden. RYKART (1995) geht von monomerer Kieselsäure aus (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), die klein genug wäre, um durch die Poren des Gesteins zu diffundieren. Jedoch ist auch der Transport größerer Moleküle über Zufuhrkanäle wie Spalten und Risse denkbar. Sauerstoffisotopendaten weisen dabei auf die Beteiligung von Oberflächenwässern hin, was durch teilweise niedrige Homogenisierungstemperaturen der Einschlüsse bestätigt wird. Wahrscheinlich ist eine Mischung von aufgeheizten Oberflächenwässern mit magmatischen Fluiden. Die Mobilisierung und Anreicherung von Elementen wie U oder Ge in den Achaten sowie das Auftreten von Fluorit- und Karbonat-Einschlüssen lässt auch einen Transport in komplexierter Form möglich erscheinen (Fluor- oder Karbonatkomplexe).

Die Achate selbst weisen komplexe Strukturen auf. Mittels KL-Mikroskopie und -Spektroskopie konnten in einigen Achaten Bereiche unterschiedlicher Mikrostruktur und Defektdichte ausgehalten werden. Im Vergleich der Vorkommen zeigen die Proben aus Chemnitz, Hohenstein-Ernstthal und z.T. St. Egidien charakteristische Lumineszenzen im gelben Bereich (580 nm), was auf ein O<sup>-</sup>-Defizitzentrum zurückzuführen ist. Dies lässt auf eine schnelle Kristallisation aus einem nichtkristallinen Ausgangsstoff schließen. Diesen Schluss lässt auch die starke Internzonierung der in den Achaten vorhandenen makrokristallinen Quarze zu. Typisch für die Achate ist weiterhin eine Lumineszenzbande bei 650 nm (NBOHC), die auf aufgebrochene Si-O-Bindungen zurückzuführen ist. Der Anstieg dieser Emissionsbande während des Elektronenbeschusses weist auf das Vorhandensein von Silanolgruppen hin (Si-OH), die aus dem Kristallisationsmedium der Achate stammen.

Die Auskristallisation der Achate geschieht in einheitlichen Fronten. Unterschiedliche Chalzedonlagen und -strukturen

entstehen durch Reaktions-Diffusions-Prozesse (WANG & MERINO 1990; GRZYBOWSKI et al. 2005) und damit durch Änderungen im Stofftransport zur Kristallisationsfront. Dabei werden kleinere eisenhaltige Partikel – eventuell durch Verdrängungsprozesse – angeordnet, größere bleiben in der Matrix "stecken" und bilden während der Erstarrung konzentrische, dem Chalzedon angepasste Formen. Durch noch nicht näher geklärte Prozesse kristallisiert im Zentrum makrokristalliner Quarz mit im Allgemeinen niedrigen Spurenelementgehalten. Dieser Sachverhalt spricht eventuell dafür, dass Quarz erst dann entstehen kann, wenn die Spurenelement-"Verunreinigung" aufgebraucht ist. Offensichtlich können die Quarzkristalle direkt anschließend an das Chalzedonwachstum durch Kristallvergröberung entstehen.

Das vorgelegte Modell ist im Wesentlichen auf Grundlage der vorliegenden Untersuchungsergebnisse entwickelt worden. Zur weiteren Verfeinerung oder ggf. Korrektur bedarf es weiterer Untersuchungen. So könnten experimentelle Daten oder auch zusätzliche Analytik zur Bestimmung der Chemie der Einschlüsse, der zeitlichen Einordnung der Achatbildung in Bezug auf die vulkanischen Prozesse oder der Mikro- und Defektstruktur der Achate weitere Erkenntnisse bringen.

### Danksagung

Die vorgelegte Arbeit wäre undenkbar ohne die Hilfe und Unterstützung einer ganzen Reihe von Kollegen und Freunden. Erst die Zusammenarbeit bei der Probenahme und Analytik, die Bereitstellung von wichtigen Proben und die vielen fachlichen Diskussionen mit Kollegen ermöglichten die erfolgreiche Durchführung der Forschungsarbeiten. Namentlich sei an dieser Stelle für ihre freundliche Unterstützung gedankt: Prof. WOLFGANG SCHMIDT (Chemnitz), Herrn TRINKS (St. Egidien), Dr. RONNY RÖSSLER und WOLFRAM MODALECK vom Museum für Naturkunde Chemnitz, den Kollegen des VSEGEI St. Petersburg (LA-ICP-MS Analysen), Dr. TORSTEN VENNEMANN (Lausanne), Dr. ULF KEMPE (Freiberg), Dipl.-Geologe STEFAN UHLIG (Freiberg), Dr. REINHARD KLEEBERG (Freiberg), Dr. FRANK FISCHER (Dresden), JENS WOLFAHRT (Kleinschirma) und den Kollegen von der BGR Hannover (RFA Analytik).

# Literatur

ARENDT, H.; BÜTTNER, A.; TISCHLER, M. & WEMMER, K. (2001): K/Ar dating on detrial micas and epsilonNd characteristics for provenance studies in the Saxothuringian Zone of the Variscides (Thuringia ans Saxony, Germany). – Z. dtsch. geol. Ges., **152**, 2-4: 351-363; Stuttgart.

BLANKENBURG, H.-J. (1988): Achat: Eigenschaften, Genese, Verwendung. Leipzig (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).

BLANKENBURG, H.-J. & LOTTNER, S. (1991): Achate aus einem temporärem Ignimbritauf-schluß bei Chemnitz. – Aufschluss, 42: 275–282.

BLANKENBURG, H.-J.; PILOT, J. & WERNER, C.D. (1982): Erste Ergebnisse der Sauerstoffisotopenuntersuchungen an Vulkanitachaten und ihre genetische Interpretation. – Chemie Erde, **41**: 213–217.

BROWN, P.E. & LAMB, W.M. (1989): P-V-T properties of fluids in the system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl: New graphical presentations and implications for fluid inclusion studies. – Geochimica et Cosmochimica Acta, **53**: 1209–1221.

BRYXINA, N.A. & SHEPLEV, V.S. (1999): Autooscillation in Agate Chrystallization. – Mathematical Geology, 31, 3: 297–309.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A. & ZUSSMANN, J. (1996): An introduction to the rock-forming minerals. 2. Aufl.; Essex (Longman). FINCH, A.A. & KLEIN, J. (1999): The causes and petrological significance of cathodo-luminescence emissions from alkali feldspars. – Contrib. Mineral. Petrol., **135**: 234–243.

FISCHER, F. (1991): Das Rotliegende des ostthüringisch-westsächsischen Raumes (Vorerzgebirgs-Senke, nordwestsächsischer Vulkanitkomplex, Geraer Becken). Dissertation TU Bergakademie Freiberg.

GEHMLICH, M.; LINNEMANN, U.; TICHOMIROWA, M.; GAITZSCH, B.; KRONER, U. & BOMBACH, K. (2000): Geochronologie oberdevonischer bis unterkarbonischer Magmatite der Thüringischen und Bayrischen Faziesreihe sowie variszischer Deckenkomplexe und der Frühmolasse von Borna-Hainichen (Saxothuringisches Terrane). – Z. dt. geol. Ges., **151**, 4: 337-363; Stuttgart.

Götze, J.; PLötze, M.; FUCHS, H. & HABERMANN, D. (1999): Defect structure and luminescence behaviour of agate – results of electron paramagnetic resonance (EPR) and cathodoluminescence (CL) studies. – Mineralogical Magazine, **63**, 2: 149–163.

GÖTZE, J.; PLÖTZE, M. & HABERMANN, D. (2001a): Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz – a review. – Mineralogy and Petrology, **71**: 225–250.

Götze, J.; PLötze, M.; TICHOMIROWA, M.; FUCHS, H. & PILOT, J. (2001b): Aluminium in quartz as an indicator of the tempera-

ture of formation of agate. – Mineralogical Magazine, 65, 3: 407–413.

GÖTZE, J.; TICHOMIROWA, M.; FUCHS, H.; PILOT, J. & SHARP, Z.D. (2001c): Geochemistry of agates: a trace element and stable isotope study. – Chemical Geology, **175**: 523–541.

GÖTZE, J.; PLÖTZE, M.; GRAUPNER, T.; HALLBAUER, D.K. & BRAY, C. (2004) Trace element incorporation into quartz: a combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis and gas chromatography. – Geochimica et Cosmochimica Acta, **68**: 3741-3759.

GRZYBOWSKI, B.A.; BISHOP, K.J.M.; CAMPBELL, C.J.; FIALKOWSKI, M. & SMOUKOV, S.K. (2005): Micro- and nanotechnology via reaction-diffusion. – Soft Matter, 1: 114–128.

HAAKE, R. (2000): Achate sammeln in Deutschland – Teil 1. Bode Verlag, Haltern.

HAAKE, R. & HOLZHEY, G. (1989): Achate in kugelförmigen Rhyolithen des Rotliegenden im sächsisch-thüringischen Raum. – Chem. Erde, **49**: 173–183.

HALL, D.L.; STERNER, S.M. & BODNAR, R.J. (1988): Freezing point depression of NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O solutions. – Economic Geology, **83**: 197–202.

HARRIS, C. (1988): Oxygen isotope Geochemistry of a Quartz-Agate Geode from northwestern Namibia. – Communs geol. Surv. S.W. Africa Namibia, **4**: 43–44.

JENTSCH, F. (1981): Zur Minerogenie glasiger Subsequenzvulkanite im sächsischen Raum. – Freiberger Forschungshefte, C 361; Leipzig (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).

KRBETSCHEK, M.R.; GÖTZE, J.; IRMER, G.; RIESER, U. & TRAUTMANN, T. (2002): The red luminescence emission of feldspar and its wavelength dependence on K, Na, Ca – composition. – Mineralogy and Petrology, **76**: 167–177.

KRUG, H.-J. & JACOB, K.-H. (1993): Genese und Fragmentierung rhytmischer Bänderungen durch Selbstorganisation. – Z. dt. geol. Ges., **144**: 452–460.

KUHN, H.-R. (2005): Laser Ablation ICP-MS: Fundamental investigations on aerosols generated by laser ablation at ambient pressure. Doktorarbeit, ETH Zürich, Diss. ETH No. 16198.

LANDMESSER, M. (1984): Das Problem der Achatgenese. – Mitt. Pollichia, 72: 5-137; Bad Dürkheim.

MATSUHISA, Y.; GOLDSMITH J.R. & CLAYTON R.N. (1979): Oxygen isotopic fractionation in the system quarz-albite-anorthite-water. – Geochimica et Cosmochimica Acta, **43**: 1131-1140.

NASDALA, L.; GÖTZE, J.; PIDGEON, R.T.; KEMPE, U. & SEIFERT, T. (1998) Constraining a SHRIMP U-Pb age: micro-scale characterization of zircons from Saxonian Rotliegend rhyolites. – Contributions to Mineralogy and Petrology, **132**: 300-306.

PIETZSCH, K. (1956): Abriss der Geologie von Sachsen. 2. Auf.; Berlin (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften).

PIETZSCH, K. (1963): Geologie von Sachsen. 2. Aufl.; Berlin (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften).

PRESCHER, H. (1987): Zeugnisse der Erdgeschichte Sachsens. Leipzig (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).

RYKART, R. (1995): Zur Entstehung der sternförmigen Achate in sauren Vulkaniten. – Aufschluss, 46: 33–36.

SALH, R. (2006): Luminescent Defects in the Molecular Network of SiO,. Dissertation, Universität Rostock.

SCHNADT, R. & SCHNEIDER, J. (1970): The Electronic Structure of the Trapped-Hole Center in Smoky Quartz. – Phys. kondens. Materie, **11**: 19–42.

SCHNEIDER, J.W.; HOTH, K; GAITZSCH, B.G.; BERGER, H.-J.; STEINBORN, H.; WALTER, H. & ZEIDLER, M.K. (2005): Carboniferous stratigraphy and development of the Erzgebirge Basin. East Germany. – Z. dt. Ges. Geowiss., **156/3**: 431-466; Stuttgart. SCHRÖN, W.; OPPERMANN, H.; RÖSLER, H.-J. & BRAND, P. (1988): Fest-Gas-Reaktionen als Ursache geo- und kosmochemischer Mobilisierungs- und Anreicherungsprozesse. – Chemie der Erde, **48**: 35–54.

SIEGEL, G.H. & MARRONE, M.J. (1981): Photoluminescence in as-drawn and irradiated silica optical fibers: An assessment of the role of nonbridging oxygen defect centres. – Journal of Noncrystaline Solids, **45**: 235–247.

Šтемряок, М.; Holub, F.V. & Novák, J.K. (2003): Multiple magmatic pulses of the Eastern Volcano-Plutonic Complex, Krušnéhory/Erzgebirge batholith, and their phosphorus contents. – Bulletin of Geosciences, **78**, 3: 277–296.

STRAUCH, G.; NITZSCHE, H.-M. & HOLZHEY, G. (1994): Isotopenuntersuchungen an Rhyolithen und Achatbildungen. – N. Jb. Mineral., Abh., **165**: 103–104.

TAUT, T.; KLEEBERG, R. & BERGMANN, J. (1998): Seifert Software: The new Seifert Rietveld program BGMN and its application to quantitative phase analysis. – Materials Structure, **5**(1): 57–66.

WALTER, R. (1995): Geologie von Mitteleuropa. 6. Aufl.; Stuttgart (Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).

WANG, Y. & MERINO, E. (1990): Self-organizational origin of agates: Banding, fiber twisting, composition, and dynamic crystallization model. – Geochimica et Cosmochimica Acta, **54**: 1627–1638.

ZENZ, J. (2005) Achate 656 S.; Haltern (Bode Verlag GmbH).

# **ZOBODAT - www.zobodat.at**

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Veröffentlichungen des Museums für Naturkunde Chemnitz

Jahr/Year: 2007

Band/Volume: 30

Autor(en)/Author(s): Möckel Robert, Götze Jens

Artikel/Article: <u>Achate aus sächsischen Vulkaniten des Erzgebirgischen Beckens</u> <u>25-60</u>