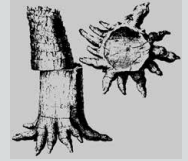


Die räumliche Verteilung der Quarz-Polymorphe in *Medullosa stellata* im Vergleich mit Moganit und Chalzedon



**Dagmar Dietrich, Hans Werner, Thomas Lampke
& Ronny Rößler, Chemnitz**

Kurzfassung

Die Untersuchung der Mikrostruktur versteinerner Hölzer aus dem Perm von Chemnitz mittels Rückstreuungselektronenbeugung im Rasterelektronenmikroskop ergibt einen Eindruck von der räumlichen Verteilung der im Versteinierungsprozess ausgebildeten Quarz-Polymorphe und Gefügevarietäten, die in enger Beziehung zum ursprünglichen Pflanzengewebe stehen. Im Detail wurden die Tracheiden in den Plattenringen des Farnsamers *Medullosa stellata* im Quer- und Längsschliff untersucht. Die Verallgemeinerung, dass die Tracheidenwände durch mikrokristallinen Quarz (Chalzedon) ersetzt wurden, während die Lumina der Tracheiden häufig durch Füllungen mit extrem feiner Körnung und geringer kristalliner Ordnung erhalten blieben und eher Opal und Moganit zuzuordnen sind, konnte durch vergleichende Untersuchungen an den Mineralien Moganit und Chalzedon von der Typlokalität Mogán, Gran Canaria, ergänzt und bestätigt werden.

Abstract

Microstructure studies on petrified wood samples from the Permian of Chemnitz applying backscatter electron diffraction show the spatial distribution of silica polymorphs formed during the petrification process with a close correlation to the extant plant tissue. Detailed investigations were done on axial and cross sections of the vascular segments of the seed fern *Medullosa stellata*. It became apparent that the cell walls of the tracheids were preserved by microcrystalline quartz (chalcedony) and the cell lumina were preserved by extremely fine crystallised silica of low crystalline order with relationship to opal or moganite. A comparative analysis on mineral samples of moganite and chalcedony from the type locality Mogán, Gran Canaria, was added for verification.

Einleitung

Die Fossilagerstätte des Versteinerten Waldes von Chemnitz gehört zu den wichtigsten Fundorten permischer Pflanzen auf der Welt. Wie anlässlich der ersten wissenschaftlichen Grabung in Chemnitz-Hilbersdorf (2008-11) nachgewiesen werden konnte (RÖSSLER et al. 2012), besteht ein Großteil der hygrophilen Vegetation aus diversen Medullosen – einer Gruppe baumförmiger Farnsamer verschiedener Wuchsform. Der eng mit dem vulkanischen Geschehen vor ca. 291 Millionen Jahren entstandene Versteinerte Wald birgt eine Reihe von taphonomischen Besonderheiten, wie beispielsweise das gemeinsame Vorkommen von SiO_2 -Phasen und Fluorit in den dreidimensional anatomisch erhaltenen Pflanzenachsen. Dabei weist die räumliche Verteilung der während der Fossilisation in Chemnitzer Kieselhölzern gebildeten Phasen eine enge Beziehung zum ursprünglichen Pflanzengewebe auf (DIETRICH et al. 2011). Mittels Rückstreuungselektronenbeugung im Rasterelektronenmikroskop konnte gezeigt werden, dass als gemeinsames Merkmal sowohl bei *Dadoxylon* sp. und *Psaronius* sp. als auch bei *Medullosa stellata* Tracheidenwände und Festigungsgewebe, die ursprünglich reich an Zellulose und Lignin waren, durch mikrokristallinen Quarz (Chalzedon) ersetzt wurden. Dagegen enthalten die ursprünglichen Lu-

Anschrift der Autoren

Dr. Dagmar Dietrich, Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Lampke, Technische Universität Chemnitz, Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik, Professur Oberflächentechnik / Funktionswerkstoffe, 09107 Chemnitz

Hans Werner, Kutosowstr. 92, 09130 Chemnitz

PD Dr. Ronny Rößler, Museum für Naturkunde, Moritzstraße 20, 09111 Chemnitz

mina der Tracheiden sehr häufig eine Quarzfällung geringer kristalliner Ordnung, wenn sie nicht durch eine Fluoritfällung erhalten blieben. In den Tracheiden der Plattenringe von *Medullosa stellata* scheint die Morphologie des mikrokristallinen Quarzes den ursprünglichen Aufbau der sekundären Zellwände widerzuspiegeln. Besonders auffällig sind die geschichteten mikrokristallinen nadeligen Quarzkristallite, deren Entstehung durch Stängelwachstum im Templat aus gerichteten Zellulosefibrillen der ursprünglichen Zellwand vorstellbar ist.

Während der Phasenbestand in den silifizierten Proben an sich bereits durch umfängliche Röntgenbeugungsuntersuchungen (MATYSOVÁ et al. 2010) sowie durch Raman-spektrometrische Messungen (WITKE et al. 2004) nachgewiesen wurde, galt es nunmehr, mit Anwendung der Rückstreuerelektronenbeugung im Rasterelektronenmikroskop (EBSD) die räumliche Verteilung der Polymorphe bzw. Gefügevarietäten Tiefquarz, Chalzedon und Moganit darzustellen. Das gelang mit den genannten Ergebnissen, die geeignet sind, die Diskussion um den Ablauf der Prozesse bei der Versteinierung von Hölzern anzuregen. Allerdings erschien es zur Absicherung der Interpretation der Ergebnisse unumgänglich, die Möglichkeiten und Grenzen der gewählten Methode auszuloten. Zwei Problemstellungen konzentrierten sich zum einen auf die Frage, ob der mikrokristalline Quarz in den Zellwänden als Chalzedon bzw. Achat zu bewerten ist, und zum anderen, inwieweit die kryptokristallinen Füllungen der Zelllumina eher einem glasartigen Zustand wie dem Opal entsprechen, oder einem mikrokristallinen Quarz-Polymorph (Chalzedon, Quarzin, Moganit) zuzuordnen sind. So war noch völlig unklar, ob sich Moganit überhaupt mittels EBSD nachweisen und lokalisieren lässt. Wenn auch theoretisch jede kristalline Phase mittels EBSD nachweisbar ist, so hängt in der Praxis der Untersuchungserfolg zum einen davon ab, ob die Phase unter dem Elektronenstrahl ausreichend stabil ist und zum anderen, ob die räumliche Auflösung ausreicht. Die räumliche Auflösung wird prinzipiell durch das Interaktionsvolumen des Elektronenstrahls in der Probe am einzelnen Messpunkt bestimmt. Das Interaktionsvolumen wurde für Eisen abgeschätzt (ZAEFFERER, mündl. Mitteilung 2012) und beträgt für Quarz aufgrund der niedrigeren Ordnungszahl der Elemente wenigstens $(0,1 \times 0,03 \times 0,01) \mu\text{m}^3$, wobei sich die elliptische Form des Interaktionsvolumens durch die 70° -Probenkipfung ergibt, die zur Aufnahme der Beugungsmuster besonders geeignet ist. Die sinnvoller Weise kleinste zu verwendende Schrittweite zur Abrasterung der Probenfläche würde also ca. $0,05 \mu\text{m}$ betragen. Die für die hier beschriebenen Messungen verwendete Schrittweite betrug minimal $0,5 \mu\text{m}$, also das zehnfache, und ist sowohl aus Gründen der zur Verfügung stehenden Messzeit als auch der Probenstabilität nur bedingt zu verringern. Die praktische Überprüfung bestand nun darin, EBSD auf Mineralproben anzuwenden, bei denen es sich hauptsächlich um Moganit bzw. Chalzedon handelt.

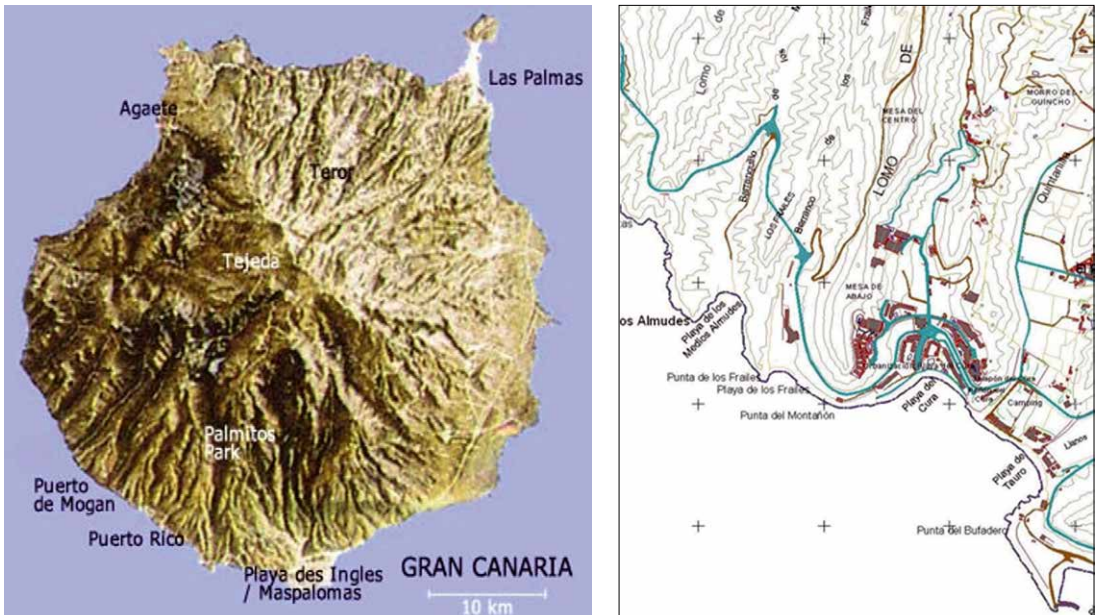


Abb. 1 Übersicht über Gran Canaria und Karte der Typlokalität (www.astrosoft.de und senderos.grancanaria.com).

**Abb. 2**

Barranco el Medio Almud

(Bilder H. u. G. Werner)

a) beginnend in Meereshöhe

b) im Inneren an einer Fundstelle

c) eine Druse mit Moganit.



Materialien und Methoden

Die verwendeten Mineralproben Moganit und Chalcedon wurden seit März 1995 auf Gran Canaria (Canarische Inseln, Spanien) an der von FLÖRKE & GIESE (1984) beschriebenen Typlokalität gesammelt. Diese befindet sich im unteren Teil des Barrancillo de los Medios Almudes (auch Barranco el Medio Almud genannt), der sich in Seehöhe mit den Koordinaten 27°48'5,88'' nördlicher Breite und 15°44'23,88'' westlicher Länge und beginnend bis zur Carretera General GC 812 (oder GC 500) in ca. 29 m Höhe über dem Meeresspiegel erstreckt, also in ca. 3 km Luftlinie SSE entfernt von Puerto de Mogan, das wiederum 7,5 km südlich vom Namen gebenden Ort (Pueblo) Mogan liegt (Abb. 1).

Die Schlucht (Barranco) schneidet hier die ca. 14 Millionen Jahre alten Ignimbrite der Mogan-Formation an (VAN DEN BOGAARD & SCHMINCKE 1998). In den Hohlräumen und Klüften in einer nur ca. 25 cm starken Schicht haben sich knollenförmige und plattige Moganit-Stücke gebildet. Durch Erosion und Bauarbeiten an der genannten Strasse wie auch Erschließungsarbeiten für Hotelbauten sind Belegstücke im Ignimbrit-Schutt oder seltener bergfrisch aus Drusen im Ignimbrit zu gewinnen (Abb. 2).

Die Probe von *Medullosa stellata* stammt aus dem Museum für Naturkunde Chemnitz. Teile eines ursprünglichen Schliffs (K4818) in Richtung quer zur Stammlängsachse wurden in leitfähiges Material eingebettet, so dass ein Quer- und ein Längsschliff entstanden. Die gleiche Behandlung erforderten die Proben von Chalcedon und Moganit. Durch sorgfältige Präparation nach einem abschließenden vielstündigen Vibrationspolieren wurden ausreichend saubere, ebene und verformungsfreie Oberflächen erzielt, wie sie für EBSD-Untersuchungen erforderlich sind.

Zur Untersuchung mittels Rückstreuerelektronen-Abbildung und -Beugung wurde ein Rasterelektronenmikroskop Neon 40 EsB (Zeiss) mit energiedispersivem Röntgenspektrometer (EDAX) und EBSD-Kamera (EDAX TSL) genutzt. Röntgenbeugungsuntersuchungen erfolgten mit Cu Ka-Strahlung im Röntgendiffraktometer (D5000, Siemens-Bruker AXS) mit Flächendetektor und energiedispersivem Punktdetektor.

Ergebnisse

An der Moganit-Probe (Abb. 3a) war es auch mit Punktmessungen nicht möglich, Beugungsmuster von den Rückstreuungselektronen im Rasterelektronenmikroskop zu erhalten. Dass die Probe kristallin ist, bestätigt die Röntgenbeugungsuntersuchung (Abb. 3c). Das Beugungsdiagramm lässt sich vollständig mit den Daten der Röntgenpulverdiffraktometrie-Datei (powder diffraction file) PDF 01-079-2403 indizieren. Die Probe wurde nicht gemörsert und weist trotzdem nahezu keine Textur auf. Die Auswertung der Größe kohärenter Bereiche ergab einen Mittelwert von $0,02 \mu\text{m}$. Schon WAHL et al. (2002) stellten fest, dass das Strukturprinzip des Moganit nicht über größere Volumina durchzuhalten ist und maximal $0,1 \mu\text{m}$ große ungestörte Kristallite im Transmissionselektronenmikroskop zu beobachten sind. In der Orientierungscontrastabbildung im Rasterelektronenmikroskop zeigt die Probe typischerweise Bündel von plättchenförmigen Aggregaten (Abb. 3b), besonders gut sichtbar in einem Bereich der Probe, der durch die Vibrationspolitur eine geringe Oberflächenmorphologie entwickelt hat.

Das erst 1999 von der IMA als eigenständig anerkannte Mineral Moganit kristallisiert monoklin-prismatisch in der Raumgruppe $I12/A1$ (15) mit den Gitterparametern $a = 0,876 \text{ nm}$, $b = 0,488 \text{ nm}$, $c = 1,071 \text{ nm}$ und $\beta = 90,1^\circ$ sowie 12 Formeleinheiten SiO_2 pro Elementarzelle (Miehe & Graetsch 1992). Die Struktur von Moganit ist verwandt mit derjenigen von Tiefquarz (α -Quarz), der trigonal-trapezohedral in der Raumgruppe $P3221$ (154) mit den Gitterparametern $a=0,49134 \text{ nm}$, $c=5,4052 \text{ nm}$ und 3 Formeleinheiten SiO_2 pro Elementarzelle kristallisiert. Moganit kann aus der Quarzstruktur als periodische Verzwilligung nach dem Brasilianer Gesetz auf Elementarzellebene abgeleitet werden und baut sich demnach aus einer periodisch alternierenden Folge von Rechts- und Linksquarz auf, jeweils nur eine Elementarzelle breit und entlang der (101)-Fläche miteinander verwachsen. Das Mineral ist metastabil; bei ca. 570 K wandelt sich der monokline α -Moganit in den orthorhombischen β -Moganit um (HEANEY & POST 2001) und in geologischen Zeiträumen in Tiefquarz, weshalb ein Zusammenhang zwischen dem Moganitgehalt und dem Alter von Achaten festgestellt werden konnte (MOXON & RIOS 2004). Die Ursache dafür, dass offensichtlich ein großer Anteil der Siliziumdioxide auf der Erdoberfläche (Chal-

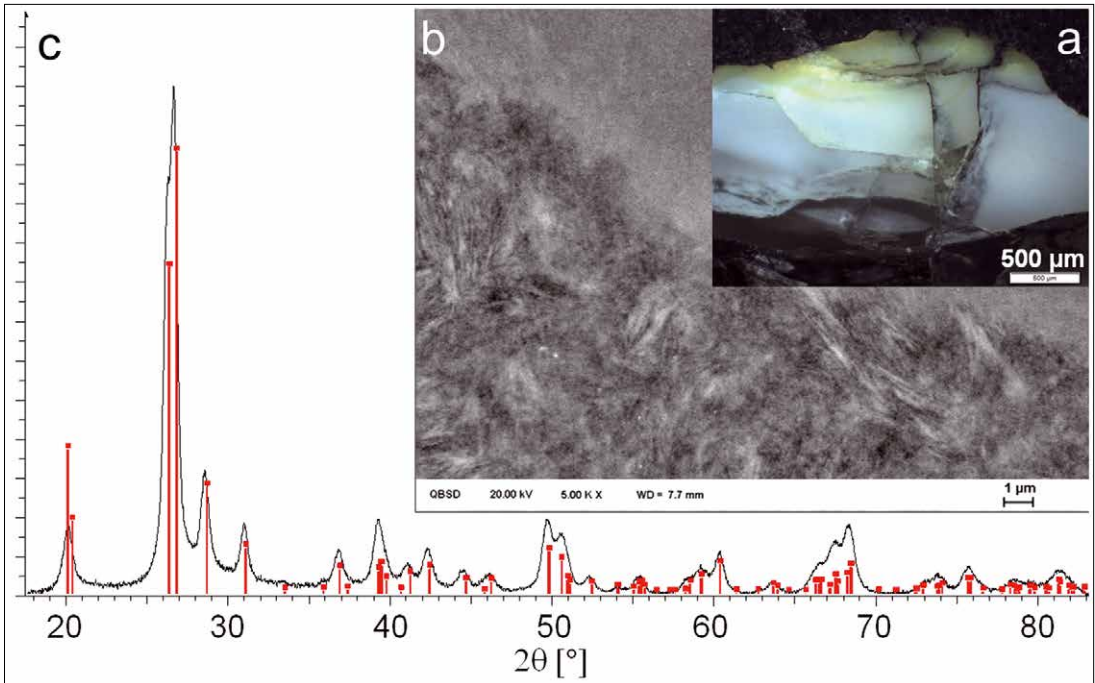


Abb. 3 Moganit von Gran Canaria,
 a) Lichtmikroskopische Aufnahme,
 b) Orientierungscontrastabbildung im Rasterelektronenmikroskop,
 c) Röntgenbeugungsdiagramm.

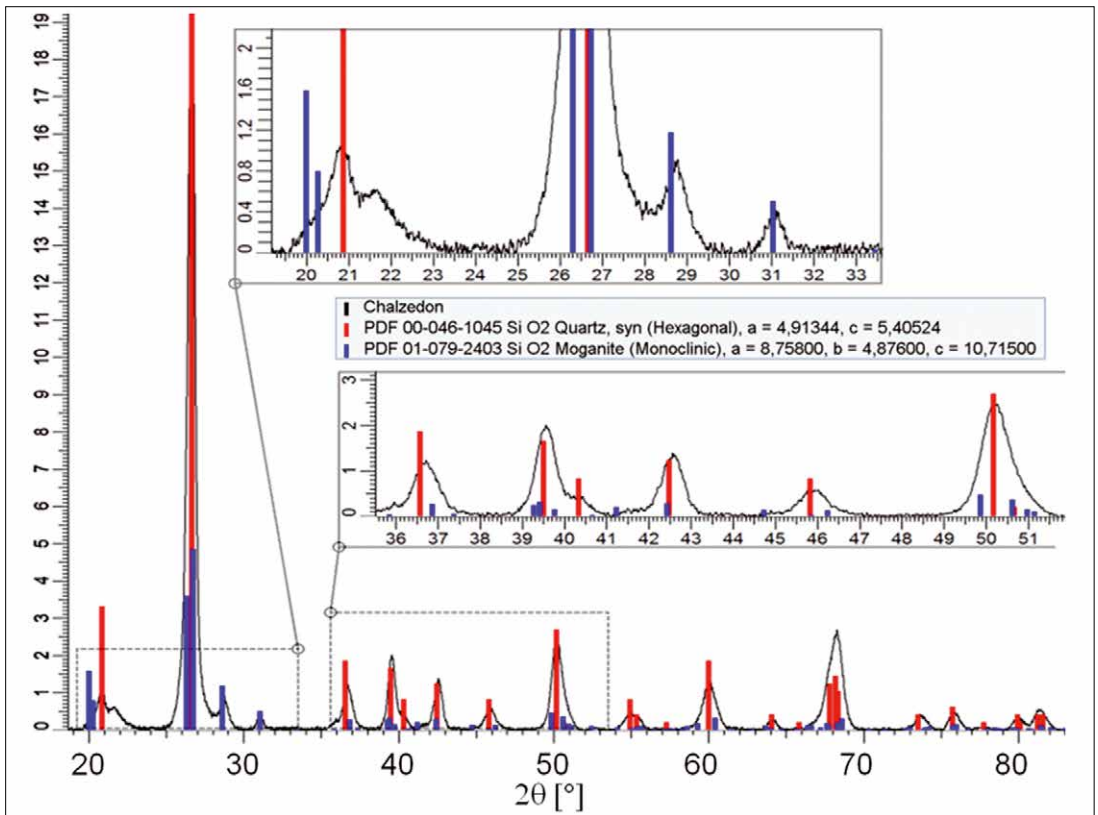


Abb. 4 Chalzedon von Gran Canaria, Röntgenbeugungsdiagramm.

zedon, Quarzin, Chert, Flint, Achat) aus einer Mischung von fein verwachsenem Tiefquarz und Moganit besteht und die Diagenese durch die simultane Auflösung von Moganit und Ausscheidung von Tiefquarz erfolgt, ist in den kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften von Moganit zu finden (GILSON et al. 1997). Ganz wesentlich ist dabei die um eine Größenordnung höhere Wasserlöslichkeit von Moganit, weshalb unter ariden Bedingungen die Diagenese langsamer erfolgt.

Neben der metastabilen Struktur von Moganit ist dessen Wassergehalt (ca. 3 Gew% nach ZHANG & MOXON 2012) eine Ursache, warum unter dem Elektronenstrahl kein EBSD-Beugungsmuster zu erhalten war. Dagegen war zu beobachten, dass sich der auf die Probenoberfläche aufgebrauchte dünne Kohlenstofffilm unter dem Strahl infolge der Freisetzung von Wasser aufwölbt. Schwierigkeiten bei der Untersuchung von Moganit unter dem Elektronenstrahl sind auch aus TEM-Untersuchungen bekannt (WAHL et al. 2002).

Das Beugungsdiagramm der Chalzedon-Probe aus Mogán (Abb. 4) wurde wie die Moganitprobe zunächst mit dem Flächendetektor gemessen, der eventuell vorhandene Texturen gut erkennen lässt. Sie ist mit den Daten der Röntgenpulverdiffraktometrie-Datei PDF 00-046-1045 für Tiefquarz und der Röntgenpulverdiffraktometrie-Datei PDF 01-079-2403 für Moganit mit Ausnahme der ersten Peaks gut zu indizieren, lediglich die Peaklagen um 20° sind zu etwas höheren Werten verschoben. Da die Probe nicht gemörsert wurde, zeigt sich eine geringfügige Textur. Für eine genaue Bestimmung des Moganitanteils wurde die Messung mit dem Punktdetektor wiederholt, der eine höhere Winkelauflösung und damit auch eine bessere Peaktrennung ermöglichte. Auch die Peaklagen um 20° stimmen bei dieser Messung mit den Röntgenpulverdiffraktometrie-Dateien überein. Die aus diesem Diffraktogramm ermittelten Werte für die Gitterparameter der Phasen Moganit und Tiefquarz in der Chalzedon-Probe wurden mit den Werten der Röntgenpulverdiffraktometrie-Dateien in Tabelle 1 verglichen.

Tabelle 1 Vergleich der gemessenen Gitterparameter der Phasen im Chalzedon von Mogán mit den Röntgenpulverdiffraktometrie-Dateien

Mineral	a [nm]	b [nm]	c [nm]	B [°]
PDF 01-079-2403	0,875800	0,487600	1,071500	90.08
Moganit gemessen	0,86883	0,48703	1,07618	90.21
PDF 00-046-1045	0,491344		0,540524	
Tiefquarz gemessen	0,49186		0,54071	

Der ermittelte Moganitanteil ist mit $60 \pm 5\%$ hoch, aber durch die Herkunft der Probe verständlich. Unsicherheiten bei der quantitativen Phasenbestimmung sind in der geringen Größe der kohärenten Gebiete begründet, die für Chalzedon einen Wert von $0,04 \mu\text{m}$ und für Moganit wiederum einen Wert von $0,02 \mu\text{m}$ haben. Chalzedon als faserige, mikrokristalline Gefügevarietät des Minerals Tiefquarz besteht typischerweise aus verdrillten Fasern, die senkrecht zur kristallografischen c-Achse entlang der Prismenflächen (110) oder (110) gewachsen sind und variable Dicken unter $1 \mu\text{m}$ aufweisen. Infolgedessen lässt sich Chalzedon durch eine dichte Abfolge von Brasilianer-Zwillingen beschrieben und nimmt eine Zwischenposition zwischen einkristallinem Tiefquarz und Moganit ein. Wie schon oben erwähnt, kann aus diesem Grund feinkristalliner Chalzedon bis etwa zur Hälfte aus Moganit bestehen, wobei dessen Menge mit dem Alter des Minerals abnimmt (MOXON & RÍOS 2004). Die Ignimbrite Gran Canarias haben ein Alter von lediglich ca. 14 Mio. Jahren, was sowohl den hohen Moganitgehalt im Chalzedon erklärt als auch die geringe Größe der kohärenten Gebiete.

Im Lichtmikroskop und im Rasterelektronenmikroskop zeigt der Chalzedon aus Mogán eine Bänderung mit wechselnden Folgen von großen und kleinen Kristalliten (Abb. 5a, d). Von der Probe werden auswertbare Rückstreuелеktronen-Beugungsmuster erhalten, die erwartungsgemäß mit Tiefquarz zu indizieren sind (Abb. 5b). Die aus diesen Mustern berechnete Qualitätskarte (Abb. 5c) lässt innerhalb der größeren Kristallite zahlreiche Kleinwinkelkorngrenzen erkennen. Zwischen den einzelnen Kristalllagen gibt es schmale und breite Säume, in denen bei größerer Schrittweite ($2 \mu\text{m}$) keine Beugungsmuster erkannt wurden und deshalb sehr dunkel dargestellt sind. Außerdem fällt auf, dass vor und hinter dem Saum benachbarte Kristallite die gleiche Orientierung haben und erst durch die Säume die charakteristische Bänderung erkennbar wird.

Im rasterelektronenmikroskopischen Bild erscheinen diese Bänder als Abfolge von feinen dunklen Linien. Auch im Bereich der dunklen Ecke rechts unten in Abb. 5c sind im entsprechenden REM-Bild (Abb. 5d) solche Linien in großer Anzahl in einem breiten spitz abgewinkelten Band zu erkennen. Bei höherer Vergrößerung wird deutlich, dass die feinen Linien aus einer Vielzahl von submikroskopischen Poren bestehen, zwischen denen schmale scheinbar feinkristalline Bänder mit stängelförmig gewachsenen Kristalliten erkennbar sind (Abb. 6a-c). Eine EBSD-Untersuchung an dieser Stelle mit geringer Schrittweite ($0,5 \mu\text{m}$) macht jedoch deutlich, dass es sich nicht um aneinander gereichte Kristallite verschiedener Orientierung handelt, sondern im Gegenteil um Bänder mit gleicher Orientierung. Die einheitliche Orientierung besteht sowohl innerhalb eines Bandes als auch in benachbarten Bändern und darüber hinaus in den größeren kristallinen Bereichen vor und hinter der feinen Bänderung (Abb. 9a). Die schmalen Bänder sind also zusammen mit den Kristallbereichen davor und dahinter eher als einkristallin mit einer sehr hohen Dichte von Störungen und Kleinwinkelkorngrenzen in gebänderter Anordnung anzusehen. Der Orientierungscontrast innerhalb der schmalen Bänder ist dann insbesondere durch Zwillingsgrenzen mit geringem Abstand zu erklären, was mit dem oben beschriebenen Strukturmodell von Chalzedon gut vereinbar ist.

Die Entstehung eines vielgestaltigen Bändergefüges in Chalzedon und Achat ist schwer zu verstehen, wenn nur die Wirkung der Schwerkraft und eine sequentielle Stoffzufuhr als Ursache angenommen werden. Eine mögliche Erklärung für die Strukturdifferenzierungen ist in internen Selbstorganisationsvorgängen zu finden, wie sie auch bei der Bildung von Liesegangschen Ringen zu beobachten sind. Der Fotochemiker Raphael Liesegang (1869–1947) untersuchte das Phänomen periodischer Fällungserscheinungen in Gelen. In der Folge beschäftigte sich Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald (1853–1932) mit der Thematik, führte den Begriff „Liesegangsche Ringe“ für periodisch auftretende Strukturen bei chemischen Reaktionen ein und nannte seine Erklärung des Phänomens Diffusionswellentheorie (OSTWALD 1925). Diese wird häufig in der Sedimentgeologie angewendet und dort in der englischen Literatur als „supersaturation nucleation depletion cycle“ bezeichnet. Die Theorie beschreibt die lokalisierte Bildung von Kristallkeimen durch Übersättigung und die anschließende Verarmung durch Kristallwachstum, wobei die Ringe oder Bänder beim Durchlaufen mehrerer Zyklen entstehen.

Neuere Untersuchungen (KÁRPÁTI-SMIDRÓCZKI et al. 1995) wurden durch die Entwicklung der Computertechnik initiiert, die nun einen Vergleich zwischen der im Labor erzeugten Liesegang-Bänderung und den Simulationsmodellen ermög-

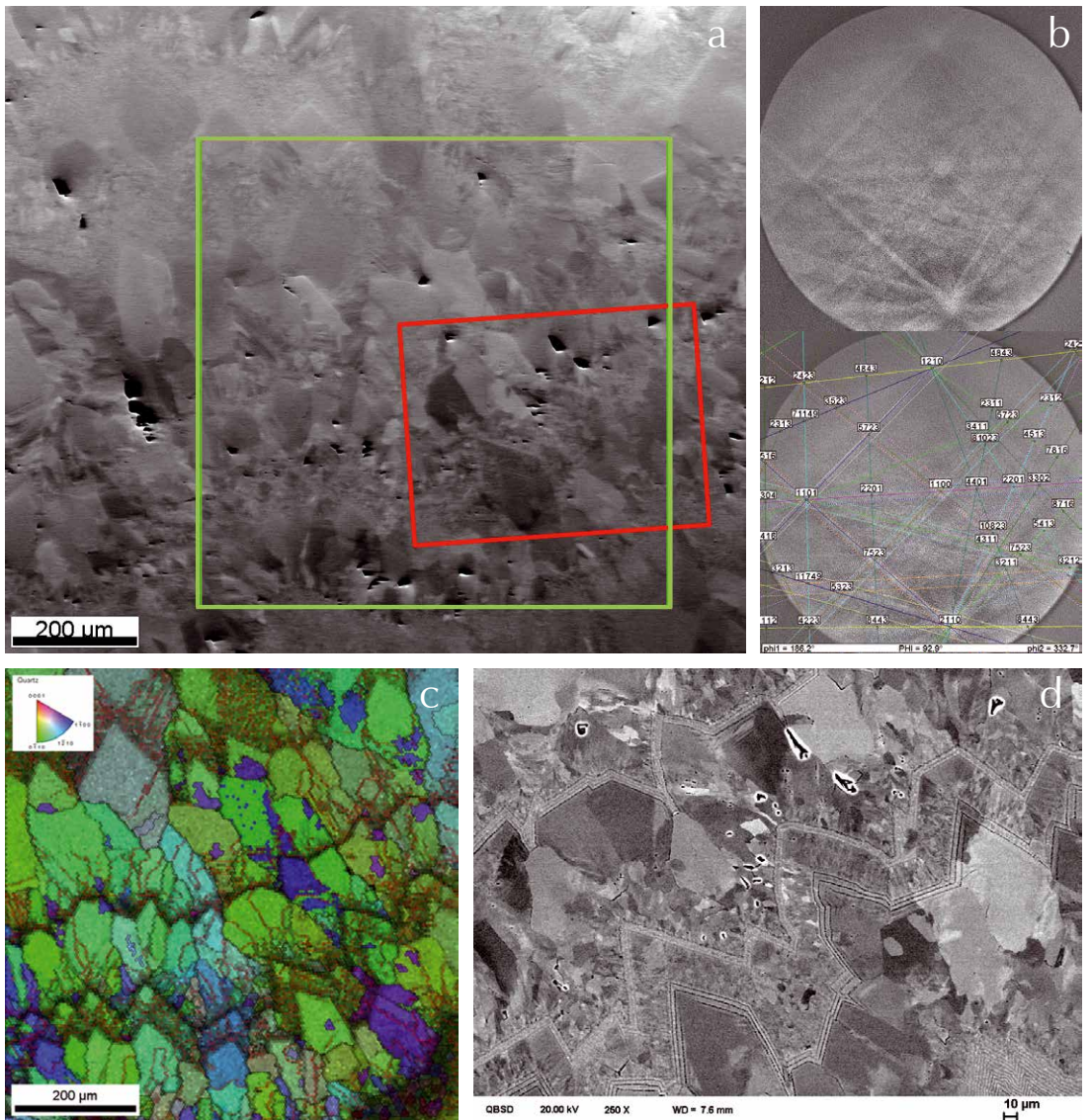
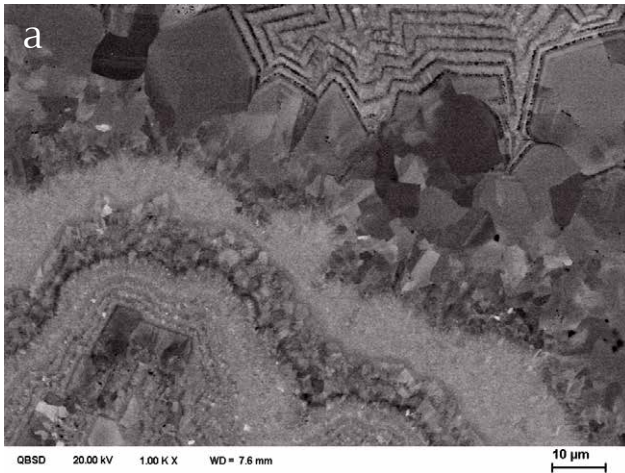


Abb. 5

Chalcidite von Gran Canaria,

- a) Rückstreelektronenbild mit Markierung für die EBSD-Analyse (grün) und für die hochauflösende Rückstreuabbildung im Orientierungskontrast,
- b) Beispiel für Beugungsmuster mit Indizierung (Tiefquarz),
- c) kombinierte Beugungsbildqualitäts-Orientierungs-Karte (grüne Markierung),
- d) Orientierungskontrastabbildung (rote Markierung).

**Abb. 6**

Chalzedon von Gran Canaria

- a) Bereich mit konzentrischer Bänderung
- b) Bereich mit dichter geradliniger Bänderung
- c) Detail der Poren zwischen den geradlinigen Bändern mit scheinbar stängelförmigem Kristallwachstum.

lichte (BÜKI et al. 1995). Auch wenn die bei der Computersimulation zumeist angewendeten Modelle der Übersättigung, der Sol-Koagulation und der Phasentrennung jeweils nur Teilaspekte erklären (HANTZ 2006), geben sie das komplexe Wechselspiel von Diffusion, chemischer Reaktion und Fällungsvorgang zufriedenstellend wieder. So ließ sich z. B. auch zeigen, dass Störungen der Liesegang-Ringe aus Instabilitäten im Reaktions-Diffusions-System resultieren, also keine mechanische Ursache haben müssen (JACOB 1994). Minerale wie Chalzedon, die sich durch lange Zeit andauernde Transport-, Reaktions- und Fällungsprozesse bilden, zeigen eine Vielfalt von Musterungen, die den simulierten Bildern in hohem Maße gleichen (KRUG 1999). Ein direkt auf Siliziumdioxid-Polymorphe angewendetes Simulationsmodell stellten OZKAN & ORTOLEVA (2000) vor, das neben der Keimbildung auch das Kristallwachstum in den Bändern durch Ostwald-Reifung über viele Größenordnungen der Längenskala beschreibt.

Die modellierten Muster lassen sich im hier betrachteten weiß gebänderten Chalzedon wiederfinden, an dem beispielsweise ein Übergang von konzentrischen gekrümmten Kristallbändern zu geradlinigen rhythmischen Strukturen zu beobachten ist (Abb. 6a, b). Die Grenzen zwischen den schmalen geradlinigen Bändern werden durch eine Vielzahl feiner Poren markiert (Abb. 6c). Ihre Ursache ist in der Umwandlung von Moganit zu Chalzedon bzw. Quarz zu suchen, die mit einer Dichte- und somit auch einer Volumenverringering verbunden ist. So entstandene Poren werden als Kirkendall-Löcher bezeichnet (KIRKENDALL et al. 1939) und finden sich oft nahe der Phasengrenze in jener Phase, die ihr Volumen verringert. Diese Poren trennen schmale Bänder, die im Orientierungskontrast der Rückstreuungselektronenabbildung wirken, als würden sie aus stängelförmig gewachsenen Kristalliten bestehen und schienen damit eine hohe Ähnlichkeit mit der Zellwandkonservierung in *Medullosa stellata* aufzuweisen. Jedoch stellte sich (wie oben beschrieben und in Abb. 9 weiter unten verdeutlicht) bei genauerer Untersuchung he-

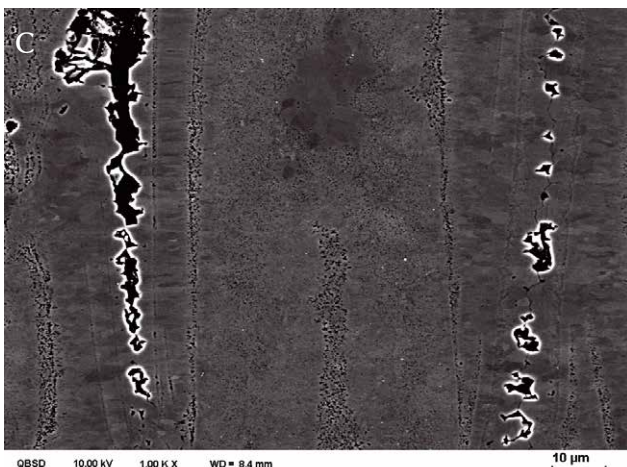
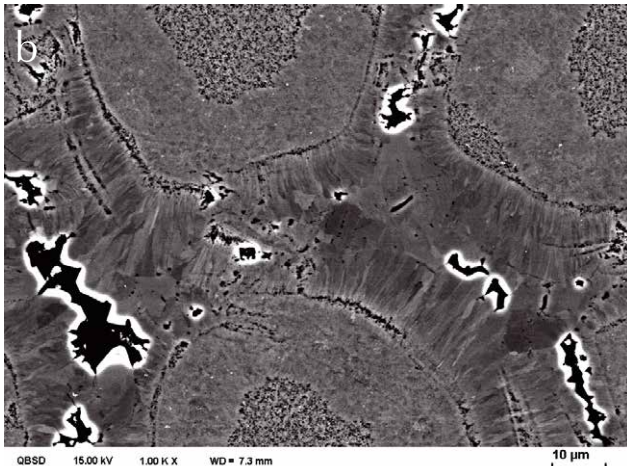
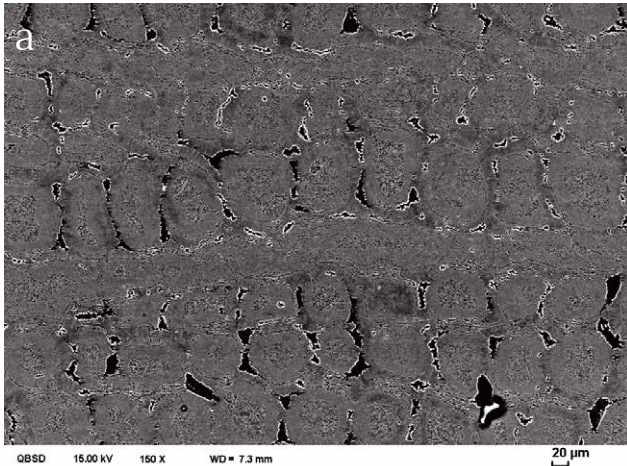


Abb. 7
Medullosa stellata

- a) Ausschnitt eines Plattenrings im Querschnitt
- b) Tracheiden im Querschnitt mit stängelförmigen Kristalliten in der sekundären Zellwand
- c) Tracheiden im Längsschnitt mit stängelförmigen Kristalliten in der sekundären Zellwand.

raus, dass dieser Orientierungscontrast im Chalzedon durch dessen typische Zwillingsgrenzen mit geringem Abstand zu erklären ist.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von *Medullosa stellata* zeigen einen Ausschnitt aus dem Plattenring (Abb. 7a) im Querschnitt und Details der Zellwanderhaltung der Tracheiden im Querschnitt (Abb. 7b) und im Längsschnitt (Abb. 7c). Der Orientierungscontrast in der Rückstreuerelektronenabbildung zeigt im Bereich der ehemaligen sekundären Zellwände unabhängig von der Richtung des Schnittes stängelförmige Kristallite. Ergänzende Informationen aus EBSD-Untersuchungen belegen Unterschiede im Kristallwachstum im Vergleich zum Chalzedon, die auf einen anderen Keimbildungsprozess hinweisen. Die Erhaltung der Zelllumina erscheint auch im Längsschnitt isotrop feinkörnig mit eingestreuten Bereichen von Mikroquarz.

Mittels EBSD wurden zunächst entsprechende Ausschnitte aus dem Sekundärxylem im Querschnitt sowie im Längsschnitt mit der Schrittweite 0,5 µm untersucht. Dabei bestätigte sich, dass im Bereich der sekundären Zellwände mikrokristalliner Tiefquarz feinkörnig und stängelförmig ausgebildet ist (Abb. 8a-d). Die Füllung der Zelllumina ist zumeist „EBSD-amorph“, also bestenfalls nanokristallin und isotrop feinkörnig. Darin eingelagert sind größere isometrische Mikroquarzkristalle, wie sie auch im Bereich der ursprünglichen Mittellamelle bzw. der Zellecken zu beobachten sind (Abb. 8b, Abb. 8e oberer und unterer Bildrand). Auch die stängelförmigen Kristallite in der Zellwand sind durch Großwinkelkorngrenzen voneinander getrennt. Aus den kombinierten Beugungsbild-Qualitäts- und Orientierungs-Karten (Abb. 8b und e) erhält man einen Eindruck von der Kristallorientierung. Ein deutlicheres Bild vermitteln die inversen Polfiguren (Abb. 8c und f), die jeweils für einen Ausschnitt der Zellwanderhaltung berechnet wurden. Sie zeigen für den Längsschnitt eine Vorzugsorientierung der Richtungen $\langle 1120 \rangle$ und $\langle 1010 \rangle$.

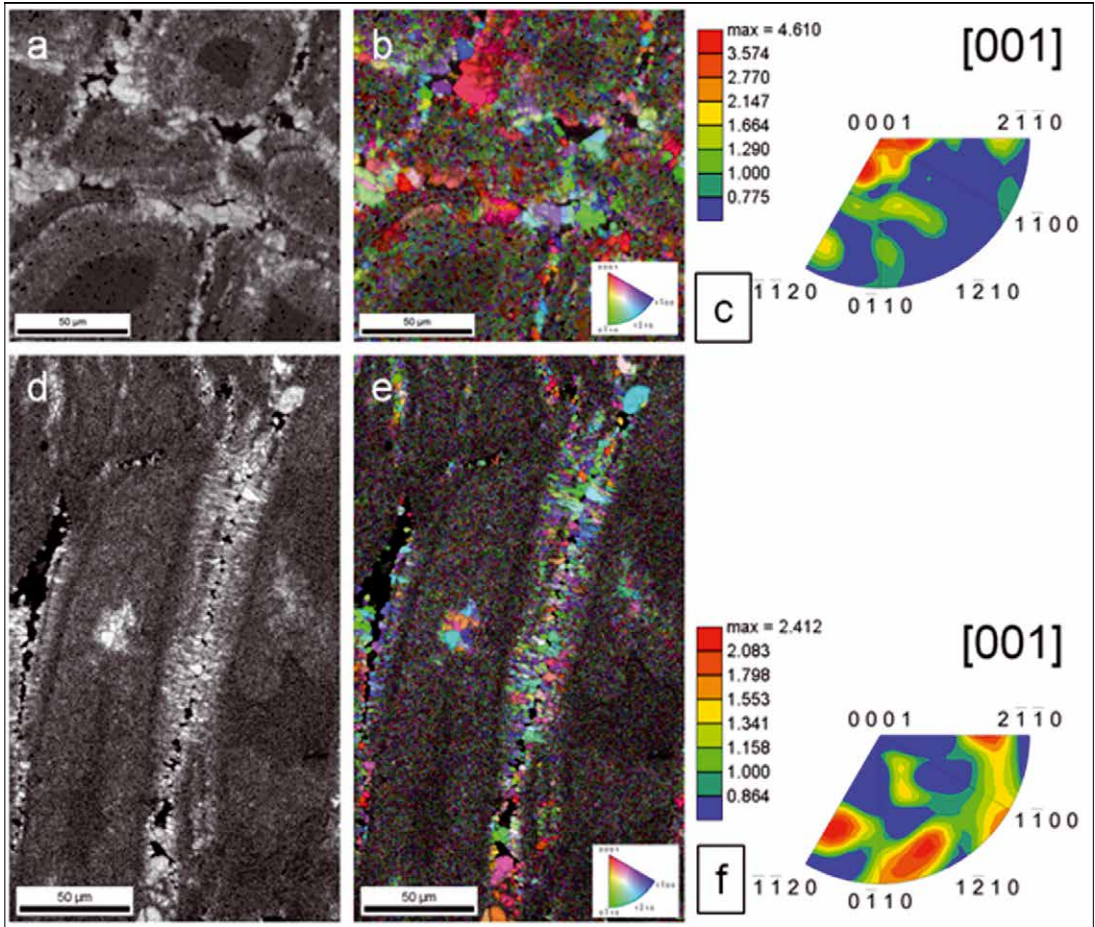


Abb. 8 Detail aus einem Plattenring von *Medullosa stellata* im Quer und Längsschnitt
 a) Beugungsbild-Qualitäts-Karte (Querschnitt)
 b) kombinierte Qualitäts- und Orientierungskarte (Querschnitt)
 c) inverse Polfigur der Kristallite im Bereich der Zellwände der unteren Tracheiden
 d) Beugungsbild-Qualitäts-Karte (Längsschnitt)
 e) kombinierte Qualitäts- und Orientierungskarte (Längsschnitt)
 f) inverse Polfigur der Kristallite im Bereich der Zellwände in Bildmitte.

Die feine Bänderung im Chalzedon und die Verkieselung der sekundären Zellwände von *Medullosa stellata* wurden zur Verdeutlichung in Abb. 9 gegenübergestellt. Die Orientierungskarte und die in den inversen Polfiguren (in senkrechter und waagerechter Orientierung zur Probenoberfläche) dargestellten Mikrotexturen zeigen für Chalzedon über weite Bereiche eine einheitliche Orientierung (Abb. 9a) und deshalb auch praktisch keine Großwinkel-Korngrenzen. Dagegen zeigt die Silifizierung der sekundären Zellwände von *Medullosa stellata* (Abb. 9b) eine wesentlich breitere Orientierungsverteilung. Während die faserige Struktur in den feinen geradlinigen rhythmischen Strukturen des Chalzedons (vgl. auch Abb. 6c) durch eine Anhäufung von Zwillingsgrenzen verursacht wird, handelt es sich bei der Zellwanderhaltung von *Medullosa stellata* um stängelig gewachsene Kristallite, die durch Großwinkel-Korngrenzen voneinander getrennt sind (Abb. 9b). Dieses von vielen Keimen ausgehende Stängelwachstum der Kristallite ist durch sequentielle Stoffzufuhr in die ursprünglich aus gerichteten Zellulosefibrillen bestehende Zellwand zu erklären, die als quasikristallines Templat wirkte.

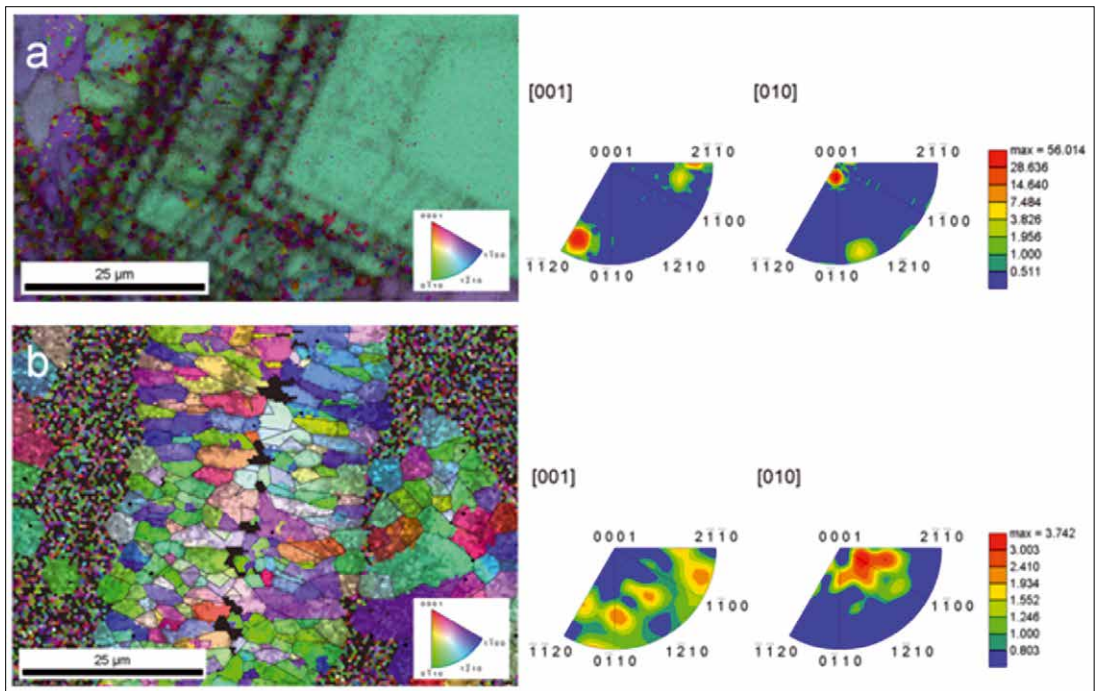


Abb. 9 Vergleich zwischen Chalzedon und der Zellwanderhaltung in *Medullosa stellata*, kombinierte Qualitäts- und Orientierungskarte von Chalzedon und inverse Polfiguren in senkrechter und waagerechter Orientierung
 a) Chalzedon
 b) Ausschnitt von aneinandergrenzenden Zellwänden im Längsschnitt zweier Tracheiden von *Medullosa stellata*.

Ausgehend von den hier dargestellten Ergebnissen der EBSD-Untersuchungen an Moganit, Chalzedon sowie den bereits veröffentlichten (DIETRICH et al. 2011) und hier ergänzten Ergebnissen an einer Probe von *Medullosa stellata* erscheint es plausibel, folgende Phasen bzw. Gefügevarietäten der Sekundärxylem-Erhaltung in *Medullosa stellata* anzunehmen: die Zelllumina enthalten nanokristallinen Quarz mit Einsprengeln von Mikroquarz. Vor allem im Zentrum ist eine bestenfalls partiell kristalline SiO_2 -Varietät enthalten, von der keine Beugungsmuster mittels Rückstreuungselektronen erhalten werden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit darf hier auch Moganit vermutet werden, der allerdings in wesentlich geringerer Menge vorhanden ist, als in jüngeren Chalzedon-Bildungen. Die Zellwände wurden durch Chalzedon ersetzt, dessen Ähnlichkeit zur untersuchten Mineralprobe Chalzedon jedoch begrenzt ist. Während in der Mineralprobe eine über weite Strecken einheitliche Keimbildungs- und Kristallwachstumsfront zu Kristallen einheitlicher Orientierung mit Defekten, Zwillings- und Kleinwinkelkornengrenzen hoher Dichte führt, erfolgte im Kieselholz die Keimbildung an den geordneten Zellulosefibrillen der Tracheidenzellwände, weshalb stängelförmige durch Großwinkelkornengrenzen getrennte Kristallite entstanden. Diese haben eine Vorzugsorientierung mit einer deutlich breiteren Winkelverteilung.

Danksagung

Die Autoren danken Frau Christel Gläser für die sorgfältige Probenpräparation und Frau Gudrun Fritsche, Herrn Dirk Weißbach und Herrn Thomas Mehner für die in dieser Arbeit verwendeten Röntgenbeugungsergebnisse, die sie mit dem gleichen Engagement erzielten wie viele Untersuchungen im Zuge des Grabungsprojektes 2008-2011 „Auf Schatzsuche in Chemnitz“.

Literatur

- BÜKI, A., KÁRPÁTI-SMIDRÓCZKI, E. & ZRINYI, M. (1995): *Computer simulation of regular Liesegang structures*. - J. Chem. Phys. **103** (23): 10387-10393.
- DIETRICH, D.; LAMPKE, T. & RÖSSLER, R. (2011): *Mikrostrukturuntersuchungen mit Rückstreuielektronen an Chemnitzer Holzversteinerungen*. - Veröff. Mus. Naturkunde Chemnitz, **34**: 85-94.
- FLÖRKE, O.W., FLÖRKE, U. & GIESE, U. (1984): *Moganite, a new microcrystalline silica-mineral*. - N. Jb. Mineral. Abh., **149**: 325-336.
- http://www.astrosoft.de/kanarische_inseln/gran_canaria.jpg, Abruf 3.8.2012
- <http://senderos.grancanaria.com> (Hoya #81), Abruf 08.09.2009
- GISLASON, S.R., HEANEY, P.J., OELKERS, E.H. & SCHOTT, J. (1997): Kinetic and thermodynamic properties of moganite, a novel silica polymorph. - *Geochim Cosmochim Acta*, **61** (6): 1193-1204.
- HANTZ, P. (2006): *Pattern Formation in a New Class of Precipitation Reactions*. Thèse Nr. 3747, Université de Genève.
- KÁRPÁTI-SMIDRÓCZKI, E., BÜKI, A. & ZRINYI, M. (1995): *Pattern forming precipitation in gels due to coupling of chemical reactions with diffusion*. - *Colloid. Polym. Sci.*, **273**: 857-865.
- Kirkendall, E.O., Thomassen, L. & Upthegrove, C. (1939): Rates of Diffusion of Copper and Zinc in Alpha Brass. - *Trans. AIME*, **133**: 186-203.
- MATYSOVÁ, P.; RÖSSLER, R.; GÖTZE, J.; LEICHMANN, J.; FORBES, G.; TAYLOR, E.L.; SAKALA, J. & GRYGAR, T. (2010): Alluvial and volcanic pathways to silicified plant stems (Upper Carboniferous–Triassic) and their taphonomic and palaeoenvironmental meaning. - *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **292**: 127-143.
- MIEHE, G. & GRAETSCH, H. (1992): Crystal structure of moganite: a new structure type of silica. - *Eur. J. Mineral.*, **4**: 693-706.
- HEANEY, P.J. & POST, J.E. (2001): Evidence for an I2/a to Imab phase transition in the silica, polymorph moganite at ~570 K. - *American Mineralogist*, **86**: 1358-1366.
- JACOB, H.H., DIETRICH, S. & KRUG, H.-J. (1994): Self-Organization of Mineral Fabrics In: KRUHL, J.H. (Ed.) *Fractals and Dynamic Systems in Geoscience*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 259-268.
- KRUG, H.-J. & BRANDTSTÄDTER, H. (1999): Morphological Characteristics of Liesegang Rings and Their Simulations. - *J. Phys. Chem. A*, **103**: 7811-7820.
- MOXON, T. & RIÓS, T. (2012): Moganite and water content as a function of age in agate: an XRD and Thermogravimetry study. - *Eur. J. Mineral.*, **16**: 269-278.
- OSTWALD, W. (1925): Zur Theorie der Liesegang'schen Ringe. - *Kolloid-Zeitschrift*, **36**: 380-390.
- OZKAN, G. & ORTOLEVA, P. (2000): A mesoscopic model of nucleation and Ostwald ripening/stepping: Application to the silica polymorph system. - *J. Chem. Phys.*, **112**: 10510-10525.
- Rößler, R., Zierold, T., Feng, Z., Kretschmar, R., Merbitz, M., Annacker, V., Schneider, J.W. (2012): A snapshot of an Early Permian ecosystem preserved by explosive volcanism: new results from the petrified forest of Chemnitz, Germany. *Palaios*, **27** (im Druck).
- VAN DEN BOGAARD, P. & SCHMINCKE, H.-U. (1998): Chronostratigraphy of Gran Canaria. In: WEAVER, P.P.E., SCHMINCKE, H.-U., FIRTH, J.V. & DUFFIELD, W. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **157**: 127-140.
- WAHL, C.; MIEHE, G. & FUESS, H. (2002): TEM characterisation and interpretation of fabric and structural degree of order in microcrystalline SiO₂ – phases. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **143**: 360-365.
- WITKE, K.; GÖTZE, J.; RÖSSLER, R.; DIETRICH, D. & MARX, G. (2004): Raman and cathodoluminescence spectroscopic investigations on Permian fossil wood from Chemnitz—a contribution to the study of the permineralisation process. - *Spectrochimica Acta Part A*, **60**: 2903-2912.
- ZHANG, M. & MOXON, T. (2012): In situ infrared spectroscopic studies of OH, H₂O and CO₂ in moganite at high temperatures. - *Eur. J. Mineral.*, **24**: 123-131.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Veröffentlichungen des Museums für Naturkunde Chemnitz](#)

Jahr/Year: 2012

Band/Volume: [35](#)

Autor(en)/Author(s): Dietrich Dagmar, Werner Hans, Lampke Thomas, Rößler Ronny

Artikel/Article: [Die räumliche Verteilung der Quarz-Polymorphe in Medullosa stellata im Vergleich mit Moganit und Chaledon 75-86](#)