Mitt. POLLICHIA	79	159 - 201	17 Abb.	2 Tab.	Bad Dürkheim 1992
					ISSN 0341-9665

Michael LANDMESSER

Zur Geothermometrie und Theorie der Achate

Kurzfassung

LANDMESSER, M. (1992): Zur Geothermometrie und Theorie der Achate. - Mitt. POLLICHIA, 79: 159 - 201, Bad Dürkheim.

Das Problem einer allgemeingültigen Eingrenzung des P-T-Felds möglicher Achatbildungsprozesse wird behandelt.
Es läßt sich zeigen, daß der vulkanisch-spätvulkanische P-T-Bereich (T oberhalb der Dampfdruckkurve des Wassers!) ganz allgemein für die Achatgenese entfällt, weil hier die physikalisch-chemischen Bedingungen für einen effektiven SiO_2-Transport und damit für die SiO_2-Akkumulation im Achat fehlen.

Darüber hinaus ist eine allgemeingültige Eingrenzung der P-T-Bedingungen für Achatbildungsprozesse möglich, wenn es gelingt, Eigenschaften petrogenetisch auszuwerten, die für Achate so wesentlich sind, daß sie bereits in der Definition von „Achat" auftauchen. Hierzu ist die Eigenschaft „kryptokristallin" geeignet: Grundzüge einer Gefüge-Thermometrie der Achate werden vorgestellt, wobei neben experimentellen Befunden das thermische Reifungsverhalten von kontaktmetamorph belasteten Cherts (KELLER et al. 1985, JOESTEN 1983) zur physikalisch-chemischen Orientierung dient. Kryptokristalline Quarz-Aggregate verlieren ihren kryptokristallinen Charakter, wenn sie für längere Zeit den P-T-Bedingungen des magmatischen oder hochmetamorphen Bereichs ausgesetzt werden. Es gibt daher grundsätzlich keine Möglichkeit für eine intramagmatische Entstehung der kryptokristallinen Achatsubstanz (wie sie z. B. in der jüngsten Literatur immer wieder vertreten wurde). Möglichkeiten, Grenzen und Probleme einer Gefügethermometrie beim Quarz werden behandelt. Einige Einzelheiten des elektronenmikroskopisch erkennbaren Feingefüges der Achate werden vorgestellt.

Die für die SiO_2-Akkumulation bei der Achatgenese entscheidend wichtigen $Si(OH)_4$-Diffusionsprozesse sind in ausreichender Stärke praktisch nur im sedimentär-diagenetischen P-T-Bereich möglich. Denn bei Temperaturen oberhalb dieses Bereichs brechen die für diese Diffusion notwendigen, räumlich ausgedehnten $Si(OH)_4$-Konzentrationsgradienten im Porenlösungsnetz des die Hohlräume umschließenden Gesteins durch eine zu schnelle Quarzkristallisation zusammen.

Die Aussagekraft der Homogenisierungsthermometrie an Flüssigkeitseinschlüssen wird für den Fall der Achate überprüft mit dem Ergebnis, daß die bisher publizierten Einschlußuntersuchungen keine wirklich stichhaltigen Hinweise auf eine Hochtemperaturgenese der Achate liefern. Alles deutet derzeit darauf hin, daß Achate ausschließlich im sedimentär-diagenetischen P-T-Bereich entstehen können.

Abstract

LANDMESSER, M. (1992): Zur Geothermometrie und Theorie der Achate.
[On the geothermometry and theory of agates]. – Mitt. POLLICHIA, 79: 159 – 201, Bad Dürkheim.

The problem how to find strictly valid limits of the P-T conditions of agate genesis (i.e. limits valid for all agates) is discussed.

Agates cannot be formed in the volcanic or late-volcanic P-T field (temperature above the vapor pressure curve of water!), because the physico-chemical boundary conditions (silica solubility, density of the aqueous phase) are not appropriate for an effective silica transport into the rock cavities.

It is also possible to draw conclusions on the P-T conditions of agate genesis, which are valid for all agates, by a petrographical and petrological evaluation of agate properties which are already found in the definition of "agate". Cryptocrystallinity is such a property. As can be demonstrated by chalcedony ripening experiments and by investigating the natural ripening of cherts during contact metamorphism, cryptocrystalline quartz aggregates lose their cryptocrystalline character if they are subjected to the magmatic or high-grade metamorphic P-T field for long periods of time. Thus, theories of intramagmatic agate formation (as found e.g. in the recent petrological literature) are disproved. Some details of the scanning electron microscopic structure of agates are described.

The diffusion of $Si(OH)_4$ molecules in pore solutions of the host rock is essential for the transport and accumulation of silica during agate genesis. $Si(OH)_4$ concentration gradients necessary for this diffusion are destroyed at temperatures above the P-T field of sedimentation/diagenesis (Fig. 1) by the rapid crystallization of quartz. Thus agate genesis remains confined to temperatures below 200 °C.

The use of fluid inclusion thermometry in the case of agates is discussed. Fluid inclusion data as found in the literature cannot be taken as real evidence of a high temperature formation of agates.

Résumé

LANDMESSER, M. (1992): Zur Geothermometrie und Theorie der Achate
[Sur la géothermométrie et la théorie des agates]. – Mitt. POLLICHIA, 79: 159 – 201, Bad Dürkheim.

Le problème d'une délimitation universellement valable du champ de P-T des processus de la genèse des agates est discuté. Il est démontré que les agates ne sont pas formées en principe dans le domaine de P-T volcanique et tardi-volcanique (T au-dessus de la courbe de la pression de la vapeur de l'eau!) parce que les conditions physico-chimiques, nécessaires pour un transport effectif de SiO_2 et ainsi pour l'accumulation de SiO_2, ne sont pas existantes dans ce domaine.

A côté de cela, une délimitation universellement valable des conditions P-T des processus de la genèse des agates est possible, si on réussit à analyser pétrogénétiquement les propriétés, qui sont tellement essentielles pour les agates qu'elles apparaissent déjà dans la définition de „agate". Dans ce cas, la propriété „cryptocristalline" est utilisable. Les traits fondamentaux d'une thermométrie de fabrique des agates sont présentés. A ce propos, la maturation thermique des silex, soumis à un métamorphisme de contact (KELLER et al. 1985, JOESTEN 1983), de même que des constatations expérimentales servent à une orientation physico-chimique. Des agrégats de quartz cryptocristallins perdent leur caractère cryptocristallin, lorsqu'ils sont exposés pendant un certain temps aux conditions de P-T du domaine magmatique et du métamorphisme à haute température. Pour cette raison, il n'y a en principe aucune possibilité pour une genèse intramagmatique de la substance cryptocristalline des agates (voici une thèse qui a souvent été soutenue dans la littérature récente). Les possiblités, les limites et les problèmes d'une thermométrie de fabrique de quartz sont discutés. Quelques détails de la fabrique fine des agates, perceptibles à l'aide d'un microscope électronique, sont présentés.

Les processus de diffusion de $Si(OH)_4$, essentiels pour l'accumulation de SiO_2 lors de la genèse des agates sont possibles avec une intensité suffisante seulement dans le domaine de P-T sédimentaire-diagénétique. Car, pour cette diffusion les gradients de concentration de $Si(OH)_4$, spatialement étendus, sont nécessaires dans les solutions des pores des roches-mères. Mais ces gradients croulent par une cristallisation de quartz trop rapide au-dessus de ce domaine.

La validité de la thermométrie d'homogénéisation des inclusions fluides est vérifiée pour les agates avec le résultat que les investigations des inclusions fluides, publiées jusqu'à maintenant, ne donnent pas des indications vraiment plausibles à une genèse des agates à haute température. A présent, tout porte à croire que les agates peuvent exclusivement se former dans le domaine de P-T sédimentaire-diagénétique.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung: Die Achatfrage und das Problem allgemeingültiger Aussagen	161
1.1	Zur Definition der Achate	163
2.	Zur Gefüge-Thermometrie der Achate	164
2.1	Die Chert-Reifung im Bereich der kontaktmetamorphen „Beinn an Dubhaich-Aureole" auf der Insel Skye (Schottland)	167
2.2	Die Chert-Reifung im Bereich der Christmas-Mountain-Kontaktaureole (Texas)	169
2.3	Zum elektronenmikroskopischen Gefüge der Achate	170
2.4	Möglichkeiten, Grenzen und Probleme einer Gefüge-Thermometrie beim Quarz	178
2.4.1	Zum Einfluß der Kornverwachsungen auf die thermische Reifung von Kristall-Aggregaten	180
2.4.2	Mögliche Keim-Passivierungs-Effekte und ihre Bedeutung bei der thermischen Reifung von Quarz-Aggregaten	182
3.	Vulkanisch-spätvulkanische Achatbildung?	185
4.	Die Achatbildung im sedimentär-diagenetischen P-T-Bereich und das Problem einer subvulkanisch beeinflußten Achatgenese	187
5.	Zur Interpretation der Flüssigkeitseinschlüsse in Achaten	192
6.	Literaturverzeichnis	197

1. Einleitung

Die Achatfrage und das Problem allgemeingültiger Aussagen

Die seit etwa 200 Jahren ebenso ideenreich wie kontrovers geführte wissenschaftliche Diskussion um die Entstehung der Achate hat bis heute zu keinem allgemeinen petrologischen Konsens geführt. So findet man etwa in der aktuellen Literatur sowohl die Auffassung, Achate seien Ausscheidungen innerhalb eines noch nicht ganz erstarrten Magmas (MOXON 1991: 259), als auch die Ansicht, Achate würden bei etwa 50 °C aus wäßrigen Lösungen gebildet (FALLICK et al. 1985: 672). Dabei sind dies nur zwei aus einer Vielzahl unterschiedlichster wissenschaftlicher Meinungen herausgegriffene Positionen (eine ausführliche Übersicht über die verschiedenen älteren Achattheorien findet sich bei LANDMESSER 1984). Diese beiden Positionen zeigen aber bereits, daß die Frage der Achatgenese zu den sehr selten gewordenen geowissenschaftlichen Problemen gehört, bei denen es noch heute so etwas wie eine Neptunismus-Plutonismus-Kontroverse gibt. Es ist offenbar gar nicht so einfach, den Achaten einen eindeutigen, allgemein akzeptierten Platz innerhalb unseres heutigen „petrologischen Weltbildes" zuzuordnen. Um diesen „petrologischen Ort" der Achatgenese zu bestimmen, ist es zunächst besonders wichtig, den Druck-Temperatur-Bereich der Achatbildung einzugrenzen: Sind Achate im magmatischen, im vulkanisch-spätvulkanischen oder im sedimentär-diagenetischen P-T-Bereich (Abb. 1) entstanden, oder kommen zur Erklärung der Achatgenese vielleicht auch gewisse „Hydrothermalprozesse" in Betracht, die formal gesehen dem P-T-Feld der Metamorphose zuzuordnen wären (ohne aber natürlich Prozesse der Metamorphose im eigentlichen Sinne zu sein)? Zur Klärung dieser Frage kann man viele physikalisch-chemische und petrologische Überlegungen anstellen (vgl. z. B. LANDMESSER 1986) und versuchen, die verschiedensten Achat-Meßdaten petrogenetisch auszuwerten. Hierbei tritt allerdings in sehr vielen Fällen eine fundamentale methodologische Schwierigkeit auf: Beobachtet oder mißt man irgend-

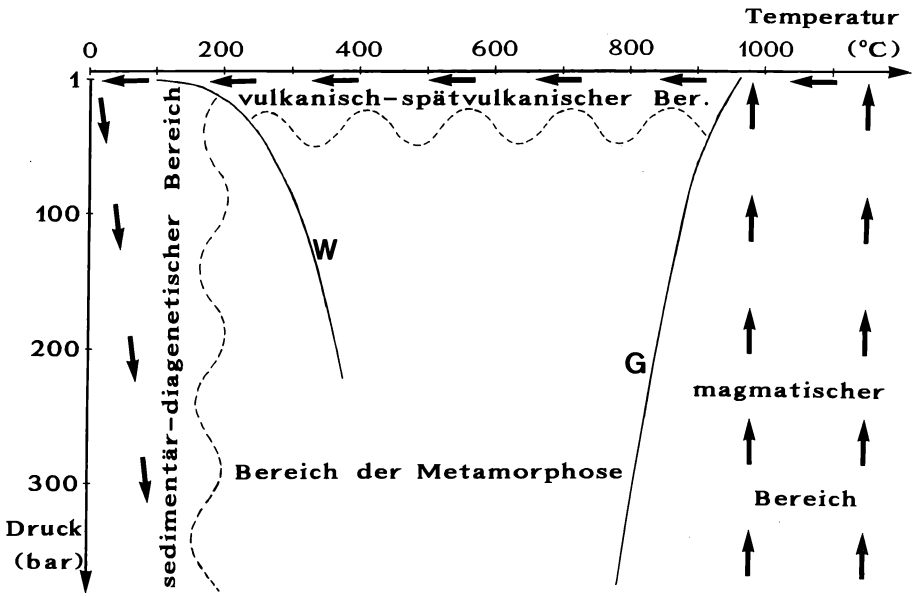


Abb. 1: Übersicht über die Druck-Temperatur-Bereiche verschiedener geologischer Prozesse. G = Solidus von Granit bei H_2O-Überschuß (nach TUTTLE & BOWEN 1958: Fig. 43). W = Dampfdruckkurve des Wassers. Die Pfeile geben die P-T-Bedingungen an, die für eine Achatbildung in vulkanischem Nebengestein diskutiert werden können. Die Materie dieses Nebengesteins hat den magmatischen, vulkanisch-spätvulkanischen und sedimentär-diagenetischen P-T-Bereich nacheinander durchlaufen (Pfeile). Entsprechend können die in Vulkaniten steckenden Achate in der Regel nur irgendwo innerhalb dieser drei P-T-Felder gebildet worden sein; der Bereich der Metamorphose fällt in der Regel von vornherein weg, da er vom Achat-führenden vulkanischen Gestein normalerweise nicht durchlaufen wurde (zur Diskussion theoretisch denkbarer Ausnahmen vgl. Kap. 4). Die Tatsache, daß verschiedenartige Magmen bei unterschiedlichen Temperaturen gefördert werden, ist durch zwei parallele Pfeil-Reihen im magmatischen Bereich angedeutet. Die Pfeile im sedimentär-diagenetischen Bereich folgen einem geothermischen Gradienten von 60 °C/km, wie er von BUNTEBARTH (1983) für das Permokarbon der Saar-Nahe-Senke ermittelt wurde.

eine Eigenschaft (z. B. Sauerstoffisotopenverhältnisse) an einem Achat X und schließt von diesem Ergebnis z. B. auf niedrige Bildungstemperaturen, so ist damit die Möglichkeit noch nicht sauber widerlegt, daß andere Achate Y, etwa solche aus einem anderen Vorkommen, vielleicht bei sehr hohen Temperaturen (vielleicht durch einen völlig anderen Achatbildungsmechanismus) entstanden sein könnten. Diese Schwierigkeit beruht letztlich auf dem alten wissenschaftstheoretischen „Problem der Induktion" (vgl. z. B. STRÖKER 1977: 30 ff., STEGMÜLLER 1975). Kann man die Achatbildungstemperaturen überhaupt in einer für a l l e Achate gültigen Weise stichhaltig eingrenzen? Dieses Problem der Allgemeingültigkeit ist in der gegenwärtigen Achatdiskussion besonders brisant, weil manche Forscher behaupten, es gäbe in der Natur mehrere, grundverschiedene Mechanismen der Achatbildung (z. B.: WEBSTER & ANDERSON 1983: 225; BLANKENBURG 1988: 146; vgl. auch HAAKE & HOLZHEY 1989: 173, 180), wobei einige Achate dann bei sehr hohen Temperaturen entstanden sein sollen, andere Achate dagegen bei sehr niedrigen. Diese These von einer Vielzahl unabhängiger Achatbildungswege hatte schon KRÄMER (1955: 199 f.) und im Ansatz bereits TOMKEIEFF (1942: 11 f.) vertreten. Es ist zwar völlig unbewiesen, daß es zwei oder mehrere grundverschiedene Achatbildungsmechanismen tatsächlich gibt. Sobald aber eine solche

Behauptung auch nur als denkbare Möglichkeit in der wissenschaftlichen Diskussion auftaucht und dort ernsthaft erwogen wird, wird es aus dem genannten Grund sehr schwer, Aussagen über die physikalisch-chemischen Bildungsbedingungen der Achate als allgemein gültig zu beweisen. Gibt es überhaupt **den einen** „petrologischen Ort" der Achatgenese, d. h. einen klar abgrenzbaren P-T-Bereich für Achatbildungsprozesse?

Will man trotz dieser Schwierigkeiten versuchen, Aussagen zur Achatbildungstemperatur als allgemeingültig zu rechtfertigen, so lassen sich hierzu zwei methodisch verschiedene Argumentationswege beschreiten. Man kann sich zum einen auf Eigenschaften stützen, ohne die Achate eben keine Achate mehr wären: Eigenschaften, die bereits in der Definition von „Achat" auftauchen. Wenn sich aus solchen Eigenschaften auf die physikalisch-chemischen Bildungsbedingungen und insbesondere auf die Bildungstemperaturen der Achate schließen ließe, so wäre damit eine wirklich allgemein gültige Eingrenzung der Achatentstehungstemperaturen erreicht. Damit wäre dann ein Weg gefunden, das Problem der Induktion zu umgehen, ohne dabei den Bereich der empirischen Forschung zu verlassen – ein methodischer Ausweg, dessen Logik natürlich nicht auf die Achatfrage beschränkt ist (und der daher in ähnlicher Weise auch bei ganz anderen naturwissenschaftlichen Problemen beschritten werden kann).

Der zweite zu allgemeingültigen Aussagen führende Weg setzt an einer Frage an, die für jede mögliche Achattheorie zentral und damit allgemein relevant ist: Wie kommt es überhaupt, daß sich SiO_2 innerhalb eines größeren Gesteinskörpers zu so kompakten Gebilden wie den Achaten angesammelt hat? Dies ist das große, klassische Problem der SiO_2-Akkumulation bei der Achatbildung (vgl. z. B.: LEONHARD 1823: 16 f.; MOHS 1842: 18 f.; NACKEN 1948; ALTHAUS 1979). Wenn sich zeigen ließe, daß die für diese SiO_2-Akkumulation nötigen SiO_2-Mobilisationsprozesse bei bestimmten P-T-Bedingungen aus chemischen oder physikalisch-chemischen Gründen grundsätzlich nicht möglich sind, so wäre auch hierdurch eine allgemeingültige Eingrenzung der P-T-Bedingungen möglicher Achatbildungsprozesse erreicht (siehe Kap. 3 und 4).

1.1 Zur Definition der Achate

Kommen wir aber zunächst zur erstgenannten Überlegung. Welche der Eigenschaften, die bereits in der Definition von „Achat" stecken, läßt sich petrogenetisch auswerten? Hier ergibt sich sofort ein neues Problem: Wenn die Genese und damit der „petrologische Ort" eines Gesteins im P-T-Diagramm (Abb. 1) so strittig ist wie im Falle der Achate, dann kann man auch nicht sicher sein, bereits eine wirklich angemessene Definition dieses Gesteins gefunden zu haben. Denn eine solche „petrologisch ausgereifte" Gesteinsdefinition schließt in aller Regel zumindest implizite eine Zuordnung des betreffenden Gesteins zum sedimentär-diagenetischen, magmatischen oder metamorphen Bereich (bzw. ähnliche P-T-Angaben) mit ein. Wir können daher zunächst nur mit einer vorläufigen Achat-Definition arbeiten und müssen uns auf Aspekte dieser Definition stützten, von denen nicht zu erwarten ist, daß sie in einer petrologisch ausgereiften Definition fehlen könnten.

„Achate" werden nun üblicherweise definiert als „gebänderte Chalcedon-Aggregate" (vgl. z. B.: BAUER 1896: 569, 578; MATTHES 1983: 60; BLANKENBURG 1988: 27). „Chalcedon" wiederum ist definiert als „kryptokristalliner Tiefquarz" (z. B.: JAYARAMAN 1953: 441; FLÖRKE 1961: 314; BLANKENBURG 1988: 27). Dabei besagt der Begriff „kryptokristallin", daß die einzelnen Kriställchen im Aggregat auf lichtmikroskopischem Wege nicht mehr als solche erkennbar und identifizierbar sind (vgl. z. B.: TYRRELL 1929/1971: 83; WILLIAMS et al. 1982: 53-54; FLÖRKE 1961: 314)[1].

Es ist zwar nicht ganz ohne Willkür entscheidbar, bei welcher Korngröße die Grenze zwischen „kryptokristallin" einerseits und „mikro-" bis „phanerokristallin" andererseits sinnvollerweise zu ziehen ist. Entsprechend fehlen in der Literatur meist konkrete Angaben zur genauen Lage dieser Grenze. Sinnvoll erscheint aber eine Grenzziehung bei einem mittleren Korndurchmesser von etwa 10 μm, und in diesem Sinne wird der Begriff „kryptokristallin" im folgenden gebraucht[2].

Wäre es nun denkbar, auf dieser Eigenschaft „kryptokristallin", die mit Sicherheit auch eine zentrale Rolle in einer petrologisch ausgereiften Achat-Definition spielen wird, eine Geothermometrie für Achate aufzubauen?

2. Zur Gefüge-Thermometrie der Achate

Quarz hat als „Durchläufermineral" bekanntlich einen außerordentlich großen P-T-Stabilitätsbereich. Diese enorme Stabilität von Quarz wird im Falle des Chalcedons durch dessen kryptokristallinen Charakter jedoch relativiert. Als kryptokristallines Aggregat besitzt der Chalcedon eine relativ große innere Grenzfläche und durch die damit verbundene Grenzflächenenergie einen im Vergleich mit großen Quarzkristallen leicht erhöhten Energiegehalt. Würde der Chalcedon diese Grenzflächenenergie abgeben, indem sich seine vielen kleinen Quarzkriställchen in wenige, große Kristalle umwandeln, so würde er einen stabileren Zustand erreichen. Es ist also in Achaten eine physikalisch-chemische Triebkraft vorhanden, durch die eine solche Kornvergröberung im Prinzip von selbst stattfinden kann.

Ähnliche Sammelkristallisationsvorgänge kann man bei ganz verschiedenen chemischen Ausfällungs-Reaktionen im Labor beobachten. Häufig bildet sich hier im Reagenzglas

---

[1] Daß dies beim Chalcedon tatsächlich allgemein zutrifft, kann man etwa an der wissenschaftshistorischen Tatsache erkennen, daß es nicht möglich war, den Chalcedon auf lichtmikroskopischem Wege in zuverlässiger Weise kristallographisch und phasentheoretisch zu charakterisieren. So behaupteten etwa ROSENBUSCH & WÜLFING in ihrem polarisationsmikroskopischen Standardwerk von 1905 (S. 386), Chalcedon sei ein „Gemenge einer krystallinen Modifikation des Siliciumdioxydes, die nicht Quarz ist, mit wechselnden, aber kleinen Mengen von Opal, bzw. Hydrophan". Beide Teile dieser Aussage, d. h. die Opal-These wie auch die Ansicht, Quarz und Chalcedon seien verschiedene Phasen, haben sich später als falsch erwiesen. Aber nicht mikroskopische Studien, sondern erst die röntgenographischen Untersuchungen von WASHBURN & NAVIAS (1922: 4), LEHMANN (1924) und RINNE (1924: 62 f.) konnten mit dem Nachweis, daß Chalcedon eine Aggregationsform der Phase Quarz ist, hier die entscheidende Klärung erbringen. Die in der Literatur gelegentlich auftauchende Charakterisierung des Chalcedons als „krypto- bis mikrokristalline Texturform des Tief-Quarzes" (BRAITSCH 1969: 163; Unterstreichung M. L.) erscheint daher zumindest für den Chalcedon im engeren Sinne, wie er für Achatzonen mit gemeiner Bänderung typisch ist, unnötig unpräzise. Man kann vielmehr bei diesem für die Achat-Definition entscheidenden Chalcedon-Typ von einem generell **krypto**kristallinen Charakter ausgehen.

[2] Die zunächst vielleicht naheliegend erscheinende Möglichkeit, den Grenz-Korndurchmesser für „Kryptokristalle" – dem maximal möglichen lateralen Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops entsprechend (vgl. z. B.: WESTPHAL 1963: 82; MAHL & GÖLZ 1951: 26) – bei etwa 0,2 μm festzusetzen, ist nicht sinnvoll, weil zur lichtmikroskopischen Identifizierung eines Objekts als Kristall wesentlich mehr an mikroskopischer Information erforderlich ist als die bloße Unterscheidbarkeit zweier benachbarter beugender Objektpunkte. Die zur Erkennung eines Kristalls erforderliche lichtmikroskopische „Bildgüte" (WESTPHAL 1963: 68-85) ist erst bei geringerer Vergrößerung hinreichend gut. Eine Grenzziehung für „Kryptokristalle" beim Korndurchmesser von etwa 10 μm, wie sie z. B. bei FÜCHTBAUER (1988: 502; vgl. auch Meyers Enzyklopädisches Lexikon, 9. Aufl., Bd. 14, 1975, S. 406 unter „kryptokristalline Stoffe") angegeben wird, erscheint dagegen vertretbar. Bei Kriställchen mit größerem Durchmesser kann eine hinreichende Objektähnlichkeit des lichtmikroskopischen Bildes erzielt werden.

zuerst ein extrem feinkörniger kristalliner Niederschlag. Läßt man einen solchen Niederschlag für längere Zeit mit der Lösung stehen, so findet innerhalb des feinstkristallinen Präzipitats ganz von selbst eine Kornvergröberung statt (Wi. OSTWALD 1910: 8, 16 f.). Bei diesem Prozeß der **Ostwald-Reifung** handelt es sich um eine selbständig ablaufende Vergröberung locker gelagerter Körner durch „Umlösen" (WAGNER 1961) ohne Beteiligung von Phasentransformationen. Amorph → kristallin-Übergänge, wie sie in chemischen Präzipitaten gelegentlich stattfinden, fallen also nicht mehr unter den Begriff der Ostwald-Reifung.

Die unterschiedliche Stabilität verschieden großer Kriställchen ist direkt mit einer unterschiedlichen Löslichkeit dieser Kriställchen korreliert. Man kann die Stabilitätsverhältnisse kleiner Kristalle deshalb mit Hilfe ihrer Löslichkeiten anschaulich darstellen: Je größer die Kristalle sind, desto stabiler und desto weniger löslich sind sie. Entsprechend lösen sich bei der Ostwald-Reifung die kleinsten Kristalle auf, während die etwas größeren in der gleichen Lösung wachsen. Für Einkristall-Körner, die in allen Richtungen etwa gleiche Abmessungen besitzen, läßt sich näherungsweise ein Teilchen-Radius r definieren und die r-abhängige Stabilität der Kriställchen über den Umweg ihrer Löslichkeit L_r durch eine einfache Formel darstellen. Es gilt bei konstanter Temperatur:

$$L_r = L_\infty \cdot e^{\frac{K}{r}} \quad \text{(Gibbs-Thomson-Beziehung)}$$

mit K = eine Konstante (bei konstanter Temperatur)

$$K = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V}{R \cdot T}$$

r = Teilchen-Radius

L_r = Löslichkeit eines Teilchens mit dem Radius r

L_∞ = Löslichkeit eines extrem großen Kristalls

σ = spezifische freie Grenzflächenenergie der Grenzfläche Kristall ↔ Lösung

V = Molvolumen des Kristalls

R = allgemeine Gaskonstante

T = absolute Temperatur

Diese einfache e-Funktion zeigt, daß Kristalle – theoretisch gesehen – erst bei unendlicher Größe eine optimale Stabilität (= geringste Löslichkeit) erreichen. Am konkreten Verlauf dieser e-Funktion für Quarz bei 25 °C (Abb. 2) erkennt man jedoch, daß zwischen einem 1 μm großen Korn und einem unendlich großen Kristall nur noch ein kleiner Löslichkeits- und damit Stabilitäts-Unterschied existiert. Entsprechende Kurven für andere Substanzen zeigen einen ähnlichen Verlauf, d. h. der Löslichkeitsanstieg ist in aller Regel erst bei Kristallen kleiner als ca. 1 μm wirklich deutlich (vgl. z. B.: VOLMER 1939: 91; SCHEFTAL 1973: 150; MEYER 1977: 231; DOSCH 1987: 66). Daher kann die Ostwald-Reifung im Reagenzglas in experimentell zugänglichen Zeiträumen gewöhnlich nur bis zu einem mittleren Teilchen-Durchmesser von maximal 1-2 μm fortschreiten. Bei filtrierbaren Niederschlägen ist daher im Labor normalerweise keine merkliche Ostwald-Reifung mehr zu beobachten (Wi. OSTWALD 1910: 17)[3]. Für weitergehende Kornvergröberungen im Präzipitat, die auf dem reinen Ostwald-Reifungs-Mechanismus beruhen , ist nur noch eine sehr kleine physikalisch-chemische Triebkraft vorhanden (vgl. auch FREUNDLICH 1922: 208-210). Die

[3] Eine Übersicht über die Porenweiten der damals gebräuchlichen Filtrierpapiere und damit über die Korngrößen, von denen Wi. OSTWALD hier handelt, gibt Wo. OSTWALD (1915: 17f., 36 f.): „Gewöhnliches dickes Filtrierpapier" hatte eine Porenweite von ca. 3,3 μm, aber auch Filtrierpapiere mit Porenweiten von nur etwa 1 bis 1,5 μm wurden hergestellt.

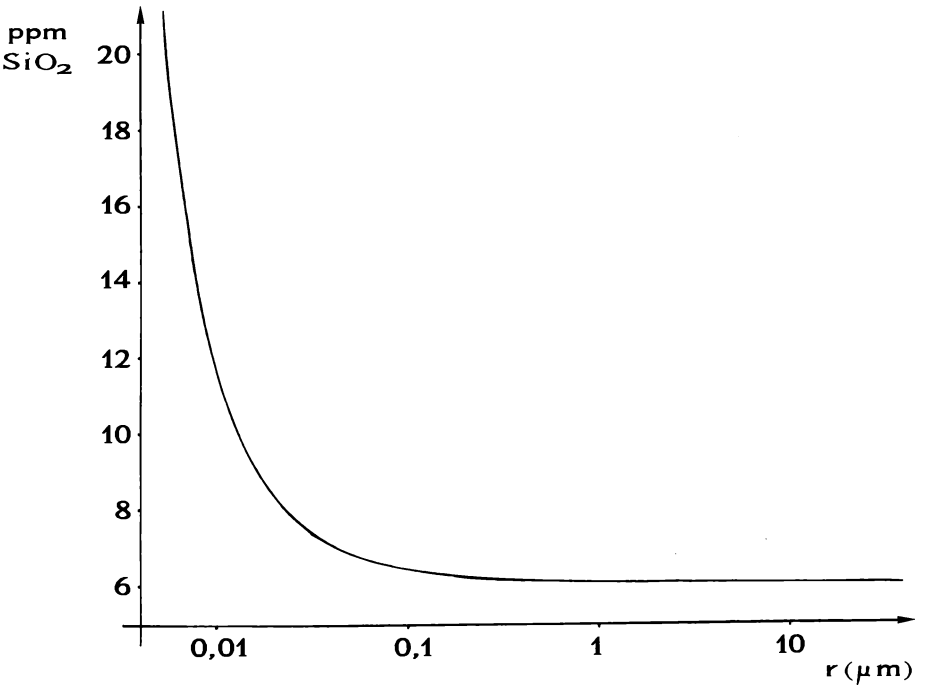


Abb. 2: Löslichkeit von Quarz in Wasser (bei 25 °C), in Abhängigkeit vom Radius r der Quarz-Körner. Die Kurve wurde nach der Gibbs-Thomson-Gleichung berechnet, unter Annahme von $L_\infty = 6$ ppm und einer spezifischen freien Grenzflächenenergie von 360 erg/cm^2. Der genaue Wert für Quarz ist nicht bekannt (PARKS 1984); der relativ willkürlich gewählte Wert 360 erg/cm^2 liegt aber in der richtigen Größenordnung. Ebenso könnte man mit 240 erg/cm^2 oder 480 erg/cm^2 rechnen, woraus sich aber kein wesentlich anderer Kurvenverlauf ergibt. Die Kurve berücksichtigt nur den Einfluß der Gibbs-Thomson-Beziehung auf die Löslichkeit, nicht jedoch zusätzliche Effekte, wie etwa die Löslichkeitserhöhung durch Gitterstörungen.

Vergröberung läuft zwar weiter, der Prozeß verlangsamt sich aber mit steigender Korngröße immer mehr. Um eine deutlich über 1-2 μm hinausgehende Vergröberung zu beobachten, müßte man wesentlich länger warten als es in Laborexperimenten möglich ist. In der Natur dagegen stehen sehr lange, geologische Zeiträume zur Verfügung. Welche Korngröße bei einer solchen natürlichen Reifung schließlich noch erreicht wird, ist im wesentlichen eine Frage der Reifungsdauer und Reifungskinetik. Einer der wichtigsten Faktoren, die diese Kinetik bestimmen, ist die Temperatur. Man kann erwarten, daß (bei ansonsten gleichen Bedingungen) ein in der Natur bei höheren Temperaturen reifendes Kristall-Ensemble gröbere Körner erreicht als ein während der gleichen Zeit bei niedrigen Temperaturen reifendes Vergleichs-Ensemble. Hier liegt nun der Ansatzpunkt für die Möglichkeit einer Gefüge-Geothermometrie ganz allgemein, insbesondere aber für Achate. Man kann aus dem Reifungsstadium eines natürlichen Kristall-Ensembles Rückschlüsse darauf ziehen, welchem Temperaturbereich es (bei bekannter Reifungsdauer) ausgesetzt gewesen sein kann und welchem nicht. Im folgenden werden Begriffe wie „Gefüge-Thermometrie" u. ä. ausschließlich in diesem, auf die Korrelation „Korngröße ↔ thermische Belastung" bezogenen Sinne gebraucht (ungeachtet der Tatsache, daß in bestimmten Gesteinen auch andere Gefügemerkmale Rückschlüsse auf T-Bedingungen während oder nach der Gesteinsbildung zulassen können).

Um ein solches „Geothermometer" zumindest grob eichen zu können, benötigen wir quantitative Aussagen über das natürliche Reifungsverhalten von feinkörnigen Quarzaggregaten. Ein optimales Modellsystem zur Gewinnung solcher Daten wäre ein geologisch weit ausgedehntes Chert- oder Flint-Vorkommen, das an einer Stelle von einer Intrusion stark aufgeheizt wurde. Das Modellsystem darf keinem tektonischen Streß ausgesetzt gewesen sein, da eine tektonische Belastung die Umkristallisation bekanntlich sehr stark beeinflußt (z. B. VOLL 1976). In einem natürlichen System, das all diese Bedingungen erfüllt, kann man das Gefüge von „gereiftem" Chert oder Flint in Abhängigkeit von der ehemaligen Temperatur bestimmen, die ja von der Intrusion aus gesehen nach außen hin immer niedriger gewesen sein muß. Es existieren nun tatsächlich solche Fälle, in denen die Natur gewissermaßen selbst ein zur Beantwortung unserer Frage brauchbares Langzeitexperiment durchgeführt hat.

2.1 Die Chert-Reifung im Bereich der kontaktmetamorphen „Beinn an Dubhaich-Aureole" auf der Insel Skye (Schottland)

Bei diesem geologischen Fall (HOERSCH 1981; KELLER et al. 1985) intrudierte ein Granit im Tertiär in einen kambrischen Chert-führenden Dolomit. Dies führte zu einer rein thermischen Metamorphose ohne tektonischen Streß in der Umgebung der Intrusion. Am Rand der Chert-Knollen bildeten sich Reaktionssäume, die es erlauben, die Temperatur bei der Metamorphose zumindest grob abzuschätzen: Man findet die klassische metamorphe Abfolge Talk → Tremolit → Diopsid → Forsterit. Zugleich fand im Inneren der Chert-Knollen eine Sammelkristallisation des Chalcedons statt. Eine solche Sammelkristallisation ist durch zwei typische Effekte gekennzeichnet:

1.: Es entstehen Wachstumsgefüge, bei denen Quarzkristalle in Konkurrenz zueinander xenomorph verwachsen sind. In zweidimensionalen Schnitten durch solche Aggregate erkennt man typische „Tripelpunkte", an denen sich jeweils drei Kristalle im Winkel von ungefähr 120° treffen (Abb. 3). Dieses Gefüge gilt als besonders stabil (VOLL 1961; KRETZ 1966: 70; SPRY 1976: 39 ff.). Da die verschiedenen Kristallflächen des Quarzes unterschiedliche spezifische Grenzflächenenergien besitzen (vgl. z. B.: PARKS 1984), können die Winkel an den Tripelpunkten auch deutlich von 120° abweichen (vgl. VOLL 1961: 401).
2.: Mit steigender Temperatur steigt die mittlere Korngröße innerhalb des Tripelpunkt-Gefüges an.

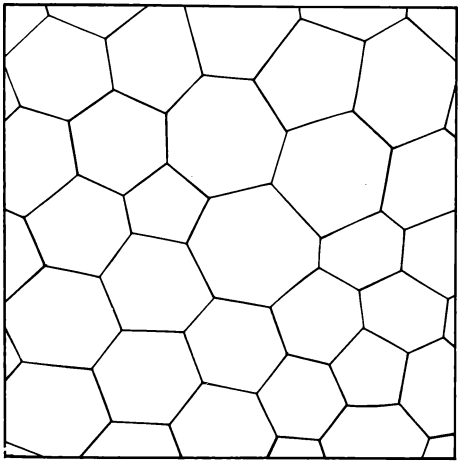


Abb. 3: Schematische Darstellung eines typischen Tripelpunkt-Gefüges im zweidimensionalen Schnitt.

Tabelle 1 gibt die physikalisch-chemischen Bedingungen sowie die dadurch bewirkte Gefügeänderung in den Chert-Knollen an. Die angegebenen Temperaturen sind relativ grobe Abschätzungen unter der Annahme eines lithostatischen Drucks von 500 bar. In dieser Annahme steckt eine gewisse Unsicherheit, da der zur Zeit der Intrusion tatsächlich vorhanden gewesene lithostatische Druck nur relativ grob abgeschätzt werden kann, wobei Werte von weniger als 276 bar bis hin zu 635 bar gleichermaßen vertretbar sind (HOERSCH 1981: 493). Eine zweite Unsicherheit ergibt sich, weil bei diesem geologischen Fall das während der Metamorphose im Gestein vorhanden gewesene Mengenverhältnis CO_2: H_2O nicht genau bekannt ist. Die abgeschätzten Temperaturen sind aber von diesem Verhältnis abhängig.

Tab. 1: Gefügeentwicklung in kontaktmetamorph „gereiften" Chert-Knollen der Insel Skye (Schottland).

Stadium der thermischen Metamorphose	Temperatur-Bereich	Quarz-Gefüge
nicht metamorph	T < 200 °C	hypidiomorpher bis xenomorpher kryptokristalliner Quarz ; poröses Gefüge ; Korn-Durchmesser ≈ 0,2–1,0 µm
Talk-Stadium	T ≈ 350–425 °C	erste Sammelkristallisations-Effekte ; nur geringe Korn-Vergröberung
Tremolit-Stadium	T ≈ 425–440 °C	deutliches Tripelpunkt-Gefüge ; mittlerer Korn-Durchmesser ≈ 1 µm
Diopsid-Stadium	T ≈ 440–520 °C	deutliches Tripelpunkt-Gefüge ; mittlerer Korn-Durchmesser ≈ 5 µm
Forsterit-Stadium	T ≈ 520–600 °C	deutliches Tripelpunkt-Gefüge ; mittlerer Korn-Durchmesser ≈ 8 µm
Intrusions-Kontakt	T ≈ 600 °C	
Literatur-Nachweis	HOERSCH (1981: 504)	KELLER et al. (1985 : Figs. 3, 5, 7, 9, 11 ; S. 1354–1358).

Für unsere Achat-Fragestellung sind diese Unsicherheiten aber dennoch ohne große Bedeutung. Entscheidend und zur Diskussion unseres Problems völlig ausreichend ist die Tatsache, daß bei kryptokristallinen porösen Quarzaggregaten mit einem mittleren Korndurchmesser kleiner als 1 µm bereits bei einer kontaktmetamorphen thermischen Belastung unterhalb 520 °C deutlich erkennbare Sammelkristallisation auftritt, und dies sogar relativ schnell: Kontaktmetamorphe Temperatur-Einflüsse wirken nämlich nur über

eine – geologisch gesehen – kurze Zeit. Bei Intrusionen mit einer Dicke von 1200 m (das ist etwa die Dicke der Beinn an Dubhaich-Intrusion (HOERSCH 1981: 492)) liegt die effektive Kontaktmetamorphose-Dauer in der Größenordnung von 14400 Jahren; gemeint ist hiermit die Zeitspanne, während der die jeweils lokal erreichten, d. h. vom Abstand zur Intrusion abhängigen, Maximal-Temperaturen (bzw. unwesentlich niedrigere Temperaturen) im Gestein herrschen (WINKLER 1967: 81; 1976: 101).

2.2 Die Chert-Reifung im Bereich der Christmas-Mountain-Kontaktaureole (Texas)

Bei diesem von JOESTEN (1974, 1983) beschriebenen geologischen Fall intrudierte eine gabbroide Schmelze in einen Chert-führenden Kalkstein. Aus der Beschreibung der regionalen Geologie und der Ausbildung des Chert-Vorkommens (JOESTEN 1974: 877-883) geht hervor, daß in Kalkstein eingebettete, zuvor nicht metamorph belastete Chert-Knollen im Umkreis der Intrusion einer rein thermisch-lithostatischen Metamorphose (ohne tektonischen Streß) ausgesetzt waren. Hierbei kam es in verschiedenem Abstand zur Intrusion – und damit bei unterschiedlichen Temperaturen – zu einer mehr oder weniger deutlichen Kornvergröberung in den Cherts. Die Quarzkriställchen im ursprünglichen Chalcedon waren dabei mit einem Durchmesser von 7,5 ± 0,5 μm schon relativ groß. In Richtung zur Intrusion hin wächst der Korndurchmesser ständig an, bis zu einem Wert von 1,06 ± 0,09 mm. Der kryptokristalline Charakter geht also verloren! Einzelheiten sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2: Gefügeentwicklung in kontaktmetamorph „gereiften" Chert-Knollen der Christmas Mountains (Texas) (zusammengestellt nach Angaben von JOESTEN (1983: 235, 240)).

Abstand von der Intrusion	Temperatur-Bereiche (bei Annahme von P = 325 bar und 100 % CO_2 in den Gesteins-Poren)	Korn-Durchmesser der Quarze im Chert
> 102 m	T ≤ 600 °C	
101,7 m	↓ Temperatur steigt	7,5 ± 0,5 μm
96,5 m		16 μm
49,4 m		280 ± 50 μm
25,6–23,5 m	T ≤ 940 °C	
9,5 m	↓ Temperatur steigt	560 ± 120 μm
5,6 m		620 ± 110 μm
1,8 m		1060 ± 90 μm
0,0 m	T ≤ 1030 °C	

Bei einem Vergleich der Daten von Tab. 1 und 2 fällt auf, daß die Temperatur-Korngrößen-Entwicklung bei $T < 600\,°C$ (Tab. 1) und die bei $T > 600\,°C$ (Tab. 2) fast nahtlos zusammenpassen. Das Chert-Reifungsverhalten im Falle der Christmas-Mountain-Aureole kann also – mit Vorbehalt (siehe hierzu Kap. 2.4) – gewissermaßen als Fortsetzung des Chert-Reifungsverhaltens im Bereich der Beinn an Dubhaich-Aureole aufgefaßt werden.

Einflußreiche Faktoren beim natürlichen Kornvergröberungsprozeß sind die Dauer der thermischen Belastung sowie die kinetischen Faktoren Temperatur und Porenlösungszusammensetzung. Für eine Ostwald-Reifung im strengen Sinne muß Wasser als Lösungsmittel in den Porenräumen vorhanden sein, weil dieser Reifungstyp ein Lösungs-Ausfällungs-Prozeß ist (siehe oben). JOESTEN (1983: 241) hält es aber für wahrscheinlich, daß die Chert-Poren im Falle der Christmas-Mountain-Aureole während der Reifung mit reinem CO_2 gefüllt waren. Entsprechend vermutet er (JOESTEN 1983: 237), daß die Sammelkristallisation hier keine echte Ostwald-Reifung ist, sondern daß eine Festkörperreaktion vorliegt, d. h. eine Sammelkristallisation durch Diffusion von Atomen über die „trockenen" Quarz-Quarz-Korngrenzen hinweg. Die Dauer der thermisch bedingten Kornvergröberung schätzt JOESTEN (1983: 247) für diesen geologischen Fall auf ungefähr 1000 Jahre. Nimmt man diese Angaben als korrekt an, dann bedeutet das für unsere Achat-Fragestellung: Selbst ein im Vergleich mit Achatsubstanz (siehe unten) relativ „grob"-körniges (Korndurchmesser $7{,}5 \pm 0{,}5\ \mu m$) Quarz-Ensemble vergröbert sich schon in der geologisch kurzen Zeit von 1000 Jahren, wenn es auf Temperaturen oberhalb etwa 700 °C gebracht wird und zwar sogar dann, wenn das kinetisch so wichtige Lösungsmittel Wasser (zur kinetischen Bedeutung des Wassers siehe Fußnote 5) im Gestein knapp ist oder sogar fehlt. Allerdings kann JOESTEN (1983: 240 f.) die ehemalige Abwesenheit von Wasser in den Poren nicht eindeutig beweisen. In jedem Fall kann man aber feststellen: Wenn ein Chert für die geologisch kurze Zeit von etwa 1000 Jahren auch nur in die Nähe eines basaltisch-gabbroiden Magmas gebracht wird, verliert er durch Kornvergröberungsprozesse sein ursprüngliches kryptokristallines Gefüge.

2.3 Zum elektronenmikroskopischen Gefüge der Achate

Will man solche natürlichen Chert-Reifungs-Systeme als Vergleichssysteme auf Achate beziehen, um so das Reifungsstadium der Quarz-Kristall-Ensembles in Achaten geothermometrisch auswerten zu können, so ist zunächst das Feingefüge des Chalcedons der Achate genauer zu untersuchen.

Im Polarisationsmikroskop (+ N) zeigen Achatzonen mit gemeiner Bänderung bekanntlich eine faserige Struktur senkrecht zur Bänderung (Abb. 4). Bei diesen Fasern handelt es sich jedoch nicht um Kristallnädelchen (wie oft fälschlich behauptet wird). Was man im Polarisationsmikroskop wirklich sieht, ist zunächst einmal lediglich ein polarisationsoptischer Effekt. Auf der Grundlage lichtmikroskopischer Untersuchungen kann man daher nur von „Phänofasern" (PENSE 1966: 10; LANDMESSER 1984) sprechen. Welches Feingefüge diese polarisationsoptische Faserigkeit verursacht, kann wegen des kryptokristallinen Charakters von Chalcedon erst auf elektronenmikroskopischem Wege geklärt werden.

Im Rasterelektronenmikroskop zeigt der Chalcedon im engeren Sinne (= Chalcedon mit negativem Charakter der Phänofaserlängsrichtung) häufig folgende typische Gefügemerkmale:

- Stellenweise besteht der Chalcedon aus winzigen, äquidimensionalen Quarz-Körnchen (Abb. 5, 6 und rechte Seite von Abb. 7). Kristallnadeln sind hier nicht zu erkennen. Die

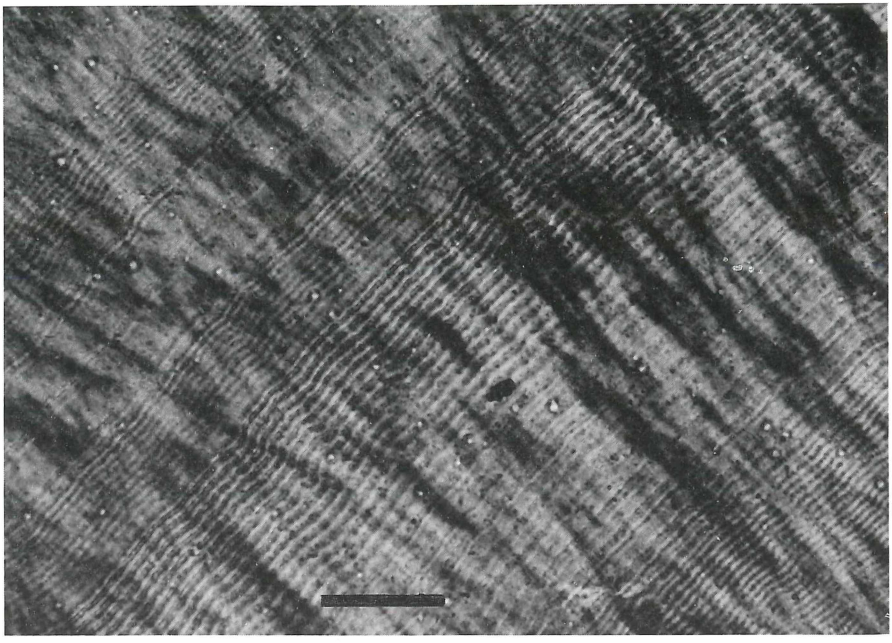


Abb. 4: Achat-Dünnschliff im Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Polarisationsfiltern (+N): Senkrecht zur gemeinen Bänderung sind Phänofasern erkennbar. Länge des Maßstabs: 0,1 mm.

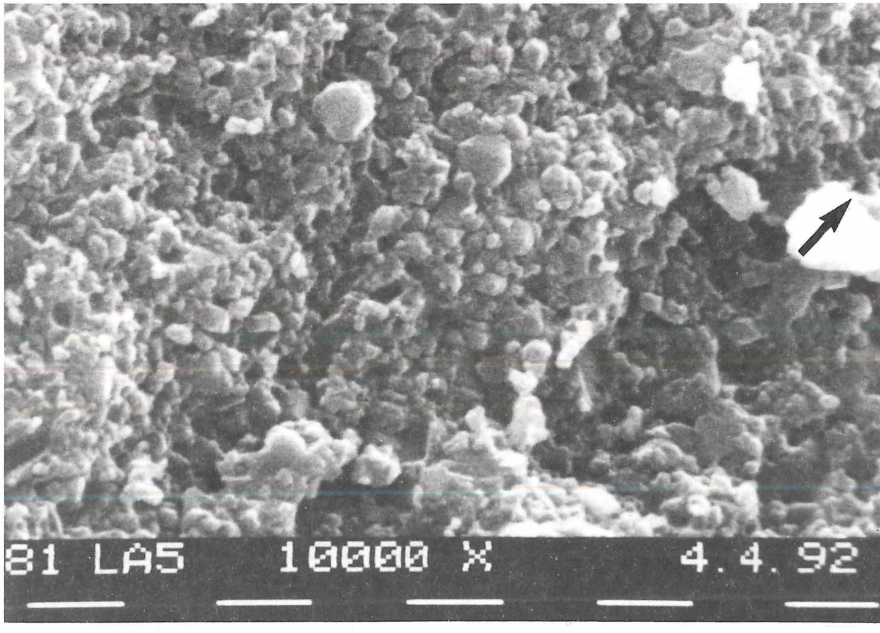
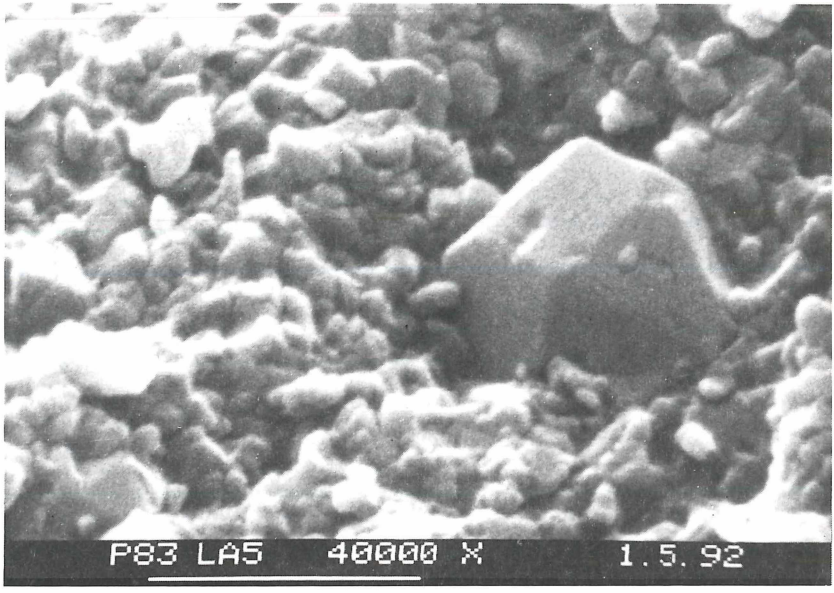


Abb. 5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Achats (Chalcedon im engeren Sinne aus einer Achatzone mit gemeiner Bänderung). Gleiche Probe wie in Abb. 4. Der Pfeil gibt die Richtung der Phänofasern an. Länge der Maßstäbe: 1 μm.



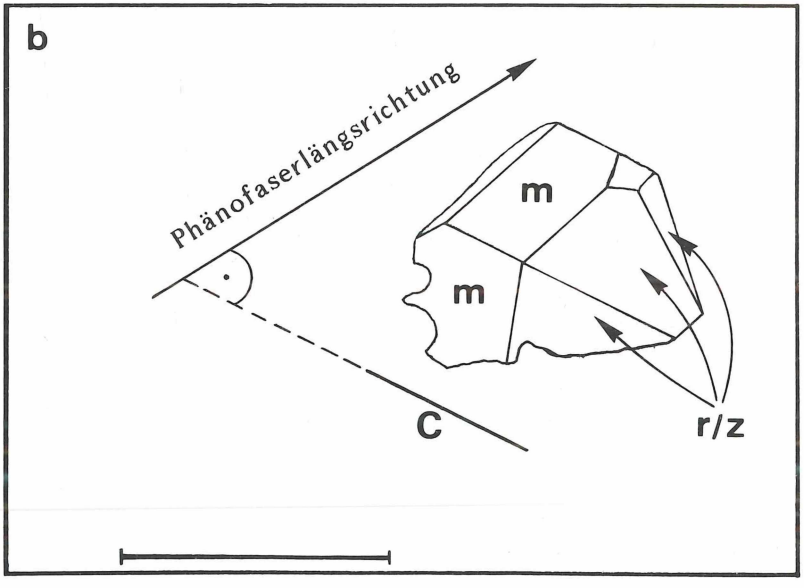


Abb. 6: a.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Achats (Chalcedon im engeren Sinne aus einer Achatzone mit gemeiner Bänderung). Gleiche Probe wie in Abb. 4. Ein relativ gut ausgebildeter Quarzkristall ist zu erkennen; ein energiedispersives Röntgenspektrum, das an einem Punkt auf diesem Kristall gewonnen wurde, ergab ausschließlich Si. Länge des Maßstabs : 1 μm.
b.: Schemazeichnung zu a. Die in a erkennbaren Kristallflächen lassen sich dem Prisma (m) bzw. den beiden Hauptrhomboedern (r/z) von Quarz zuordnen. Daraus ergibt sich die Lage der c-Achse. Sie steht – wie aufgrund der Optik des Chalcedons zu erwarten – etwa senkrecht zur Phänofaserlängsrichtung. Die Quarzkristalle im Chalcedon sind also keineswegs nadelig, wie es die polarisationsmikroskopischen „Phänofasern" suggerieren könnten, sondern gelegentlich sogar ausgesprochen kurzprismatisch. Länge des Maßstabs: 1 μm.

Phänofasern bestehen vielmehr aus vielen Subpartikeln, deren Durchmesser meist unter 1 μm liegt. In normalen Dünnschliffen mit einer Dicke von 20-35 μm tritt das Licht beim Mikroskopieren also durch viele solche Subpartikel hindurch und erst die Gesamtheit der optischen Effekte von im Schliff über- und nebeneinander liegenden Subpartikeln erzeugt das polarisationsoptische Phänomen der Phänofasern. Dieses Phänomen wird also ganz wesentlich durch optische Summeneffekte mitbestimmt. Die Subpartikel zeigen gelegentlich durchaus klare Kristallumrisse (Abb. 6 und rechte Hälfte von Abb. 7). Häufig treten jedoch hypidiomorph bis xenomorph[4] ausgebildete Subpartikel auf.

- Die gemeine Bänderung beruht auf einem Wechsel im elektronenmikroskopischen Feingefüge des Chalcedons. In Abb. 7 ist eine solche Bändergrenze mit zwei Pfeilen markiert: Hier treffen Bereiche mit Subpartikeln von deutlich unterschiedlicher Form und Größe aufeinander. Die Abbildungen 8-10 zeigen die selbe Achatstelle bei schwächerer Vergrößerung.
- Bei diesem Wechsel des elektronenmikroskopischen Feingefüges treten auch Subpartikel auf, die in Richtung der Phänofasern langgestreckt sind (Abb. 11 sowie Abb. 8 links unten). Aber auch hier sind die Subpartikel nicht nadelförmig, sondern an ihren Längsseiten zackig begrenzt, was möglicherweise auf eine weitere innere Unterteilung dieser Subpartikel in kristallographisch unterscheidbare Unterindividuen (Verzwillingung??) hindeutet. Auch diese langgestreckten Subpartikel sind oftmals sehr klein (in Abb. 11 liegt ihre mittlere Dicke bei etwa 1 μm), so daß die im Dünnschliff beobachteten Phänofasern wiederum optische Summeneffekte darstellen; die längliche Form dieser Subpartikel dürfte die polarisationsoptische Erscheinung der Phänofasern in derartigen Fällen also zwar mitverursachen, genügt aber sicherlich nicht zur vollständigen Erklärung dieses Phänomens insgesamt.

Weitere Einzelheiten zur elektronenmikroskopischen Achat-Morphologie sind für das hier zu behandelnde Thermometrie-Problem nicht von Belang und sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden. Wichtig für die gegenwärtige Frage nach einer Achat-Gefügethermometrie ist zunächst nur zweierlei:

1.: Die Subpartikel in Achatzonen mit gemeiner Bänderung sind – dem kryptokristallinen Charakter des Chalcedons entsprechend – extrem klein, oft kleiner als 1 μm.

2.: Ein deutliches Tripelpunkt-Gefüge war bei unseren bisherigen REM-Untersuchungen an Achatzonen mit gemeiner Bänderung nicht zu erkennen.

Es fehlen im Chalcedon der Achatzonen mit gemeiner Bänderung also beide in Kap. 2.1 erwähnten Erkennungsmerkmale für eine Quarz-Reifung bei hohen Temperaturen. Auch die in den Abbildungen 5 und 7-11 erkennbare und für Achate bekanntlich charakteristische Porosität (Färbbarkeit der Achate!) ist ein Hinweis auf den geringen Reifungsgrad des Kristall-Ensembles im Chalcedon der Achate. Denn gereifte Quarz-Aggregate mit Tripelpunktgefüge besitzen eine sehr geringe Porosität, wie Abb. 3 zeigt.

Aufgrund des kryptokristallinen Gefüges der Achate einerseits und des in Kap. 2.1 und 2.2 besprochenen Reifungsverhaltens von feinkörnigen Quarzaggregaten andererseits läßt sich nun schließen:

Achate können sich im magmatischen P-T-Bereich mit Sicherheit nicht gebildet haben, denn dort würde eine ihrer wesentlichen Eigenschaften, nämlich ihr kryptokristallines Gefüge, in geologisch sehr kurzer Zeit zerstört. Diese Gefügeänderung tritt nicht nur bei niedrigthermal gebildeten, nachträglich (z. B. durch Kontaktmetamorphose)

[4] Die wahre Gestalt der Subpartikel ist im REM nur zu erkennen, wenn man die Proben mit einer Au-Schicht **minimaler** Dicke präpariert (sputtering). Schon bei relativ geringen Überschreitungen dieses Minimums erscheinen die Kornformen zugerundet, wodurch sich ein falscher Eindruck von der sublichtmikroskopischen Morphologie des Chalcedons ergibt: Die Morphologie erscheint dann (fälschlich!) als fast ausschließlich von rundlichen Formen bestimmt.

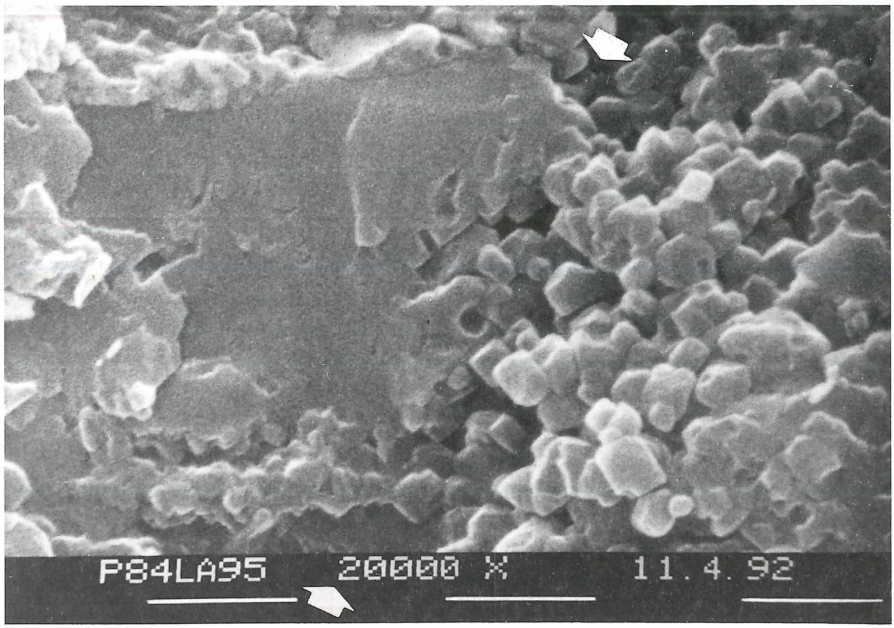


Abb. 7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Achats (Chalcedon im engeren Sinne aus einer Achatzone mit gemeiner Bänderung). Die beiden Pfeile markieren eine Bändergrenze. Länge der Maßstäbe: 1 μm.

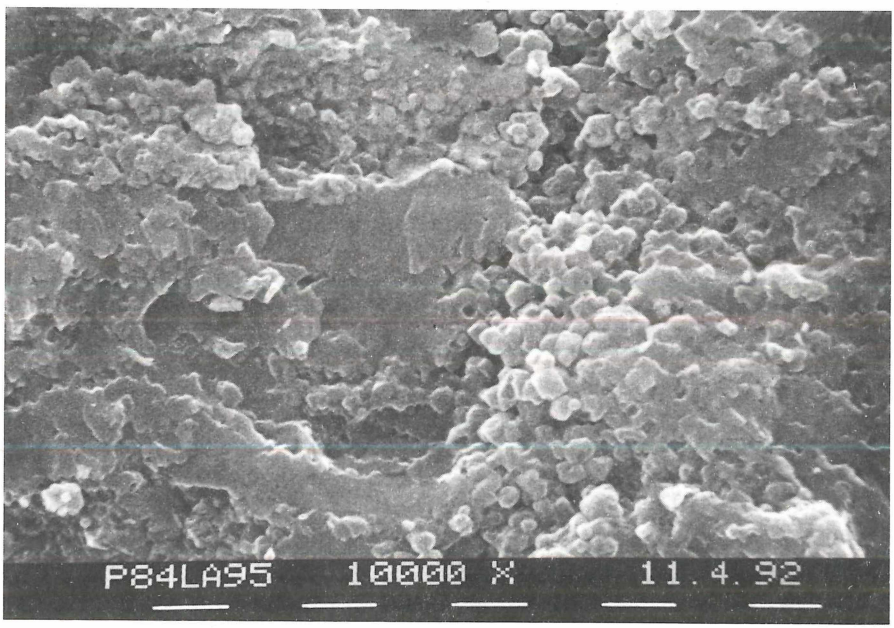


Abb. 8: Motiv wie in Abb. 7, bei schwächerer Vergrößerung. Länge der Maßstäbe: 1 μm.

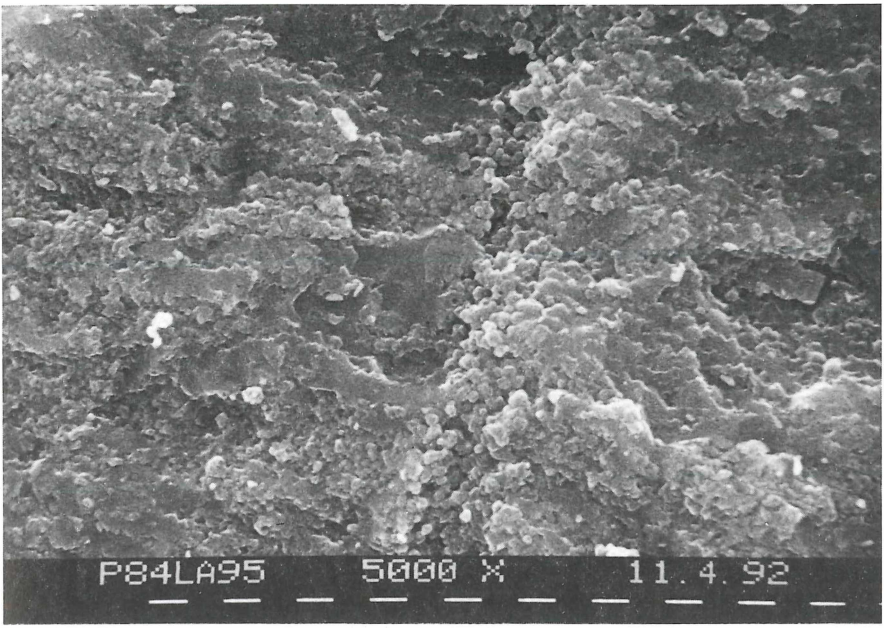


Abb. 9: Motiv wie in Abb. 8, bei schwächerer Vergrößerung. Länge der Maßstäbe: 1 μm.

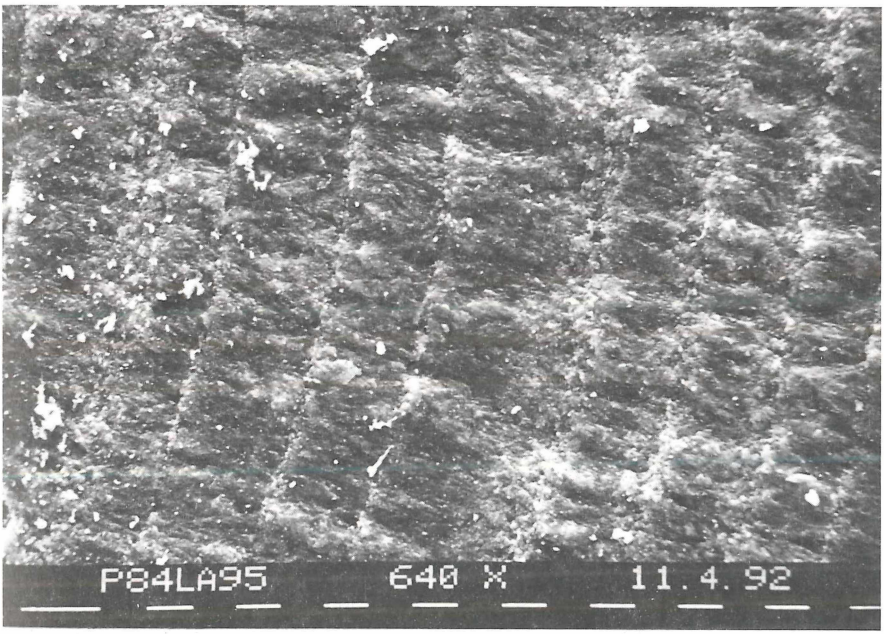


Abb. 10: Motiv wie in Abb. 9, bei schwächerer Vergrößerung. Die gemeine Bänderung ist deutlich erkennbar. Länge der Maßstäbe: 10 μm.

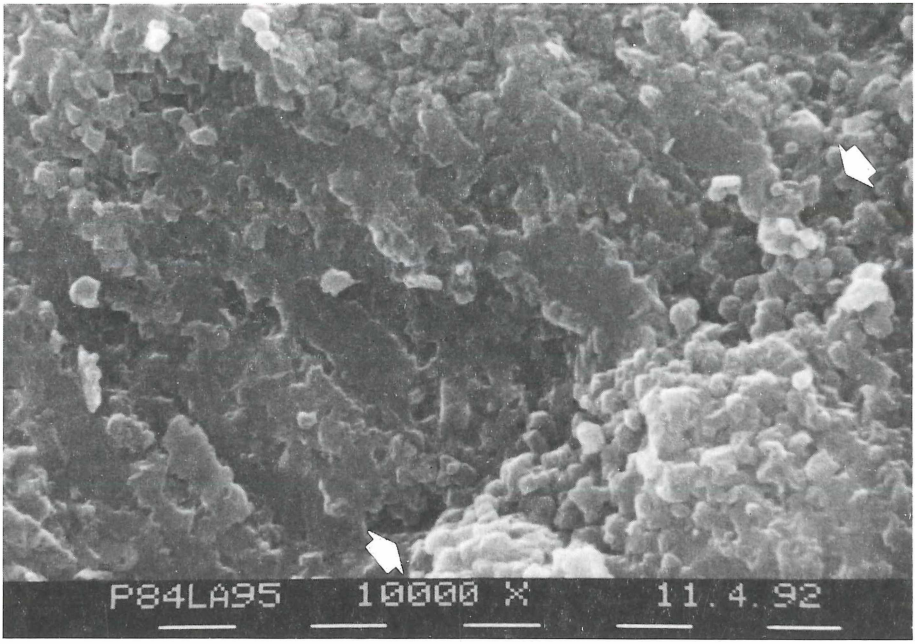


Abb. 11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Achat-Bereichs mit gemeiner Bänderung. Die kleinen weißen Pfeile geben den Verlauf einer Bänder-Grenze an. Senkrecht zur Bänderung sind in Richtung der Phänofasern langgestreckte, zackig begrenzte Subpartikel erkennbar. Länge der Maßstäbe: 1 μm.

getemperten Aggregaten wie den diskutierten Cherts auf, sondern ist ebenso bei hypothetischen, (auf welchem Wege auch immer) intramagmatisch gebildeten, kryptokristallinen Quarz-Aggregaten zu erwarten (vgl. hierzu Kap. 2.4.1).

Durch dieses Argument der Gefüge-Thermometrie werden insbesondere die Hypothesen von BLANKENBURG (und Mitarbeitern) widerlegt. Sie haben die Vorstellung entwickelt, daß Cherts bei einer Subduktion langsam in die Tiefe gelangen und bei der Aufschmelzung des Gesteins als Xenolithe intramagmatisch zu Achaten umgewandelt werden (BLANKENBURG, PILOT & WERNER 1982: 215 f.). Dabei soll das kryptokristalline Gefüge der Cherts „quasi pseudomorph" erhalten bleiben (LANGE et al. 1984: 680 f.), obwohl das Gestein bei der Subduktion und Aufschmelzung außerordentlich lange den metamorphen und magmatischen P-T-Bereich durchläuft: Nach TOKSÖZ (1983: 110) liegt die Geschwindigkeit von Subduktionsprozessen im allgemeinen zwischen 0,5 und 9,5 cm/Jahr.

Zur Beurteilung dieser BLANKENBURG'schen Chert-Achattheorie sind die beiden Chert-Reifungsstudien von Kap. 2.1 und 2.2 natürlich besonders geeignet: Wenn Cherts, wie von BLANKENBURGS Achattheorie gefordert, subduziert werden und dabei schließlich den magmatischen Bereich erreichen, werden sie außerordentlich lange bei H_2O-Anwesenheit getempert, wobei sie zwangsläufig eine starke Kornvergröberung erleiden müssen. Denn bereits bei der wesentlich geringeren thermischen Gesamtbelastung (geologisch kurze Temperungszeit bei der Kontaktmetamorphose (s. o.)!) in den Chert-Modellsystemen von Kap. 2.1 und 2.2 treten sehr deutliche Reifungsprozesse auf.

Da eine sinnvolle Achattheorie insbesondere die Existenz von Achaten in effusiven Magmatiten zu erklären hat, müßten die BLANKENBURG'schen Chert-Xenolithe sogar

über relativ lange Zeit hinweg Temperaturen von mindestens 960 °C ausgesetzt gewesen sein: Denn ein granitisch-rhyolithisches Magma, das die Erdoberfläche erreichen soll, muß bekanntlich eine Temperatur von mindestens 960 °C besitzen (= Solidus-Temperatur granitisch-rhyolithischer Magmen bei P = 1 bar; vgl. TUTTLE & BOWEN 1958: 125 sowie WINKLER 1962: 226 f.). Chert-Xenolithe in basaltisch-andesitischen Magmen wären wegen der höheren Solidus-Temperaturen dieser Magmen sogar noch stärkeren thermischen Belastungen (höheren Mindest-Temperaturen) ausgesetzt.

Wenn also – auf welchem Wege auch immer – Cherts als Xenolithe in ein Magma gelangen, und wenn sie im aufsteigenden Magma schließlich die Erdoberfläche erreichen und nicht in subvulkanischem Niveau steckenbleiben, dann werden diese Xenolithe zwangsläufig für relativ lange Zeit auf mindestens 960 °C aufgeheizt (vgl. Abb. 1). Derartige thermische Belastungen kann ein kryptokristallines Quarz-Aggregat jedoch nicht ohne deutliche Kornvergröberung überstehen, wie die beiden Chert-Fallstudien von Kap. 2.1 und 2.2 zeigen.

Die Reifung von Quarz-Aggregaten bei derart hohen Temperaturen vollzieht sich sogar so schnell, daß sie experimentell beobachtbar wird. So haben PIERCE & CHRISTIE (1987) durch Reifungsexperimente, die bei H_2O-Anwesenheit, aber ohne gerichteten Druck durchgeführt wurden, festgestellt, daß Novakulit mit einer anfänglichen Korngröße von ca. 6 μm nach 34 Tagen bei 800 °C und 10 kbar (bzw. 850 °C und 15 kbar) bis zur vier- bis fünffachen Korngröße reift, wobei dem Druck keine wesentliche kinetische Bedeutung zukommen soll. TULLIS & YUND (1982: 312) schlossen aus ähnlichen Reifungsexperimenten allerdings auf eine starke Druck-Abhängigkeit der Quarz-Reifungskinetik und führten sehr plausible Gründe für die Existenz einer solchen Druck-Abhängigkeit an: Da einerseits in diesem T-Bereich die SiO_2-Löslichkeit deutlich druckabhängig ist, und andererseits die Kinetik eines Lösungs-Ausfällungs-Prozesses wie der Ostwald-Reifung löslichkeitsabhängig sein muß, muß auch der Druck einen Einfluß auf die Reifungskinetik haben.

Bei 1000 °C und 15 kbar (Experimente ohne gerichteten Druck) verdoppelt sich die mittlere Korngröße von Novakulit (bei einer mittleren Anfangskorngröße von ca. 4 μm) bereits in 1,5 Stunden, wenn Wasser vorhanden ist (TULLIS & YUND 1982: 303). Bei längerer Reifungszeit wird dann noch eine deutlich gröbere Körnung erreicht: Spätestens nach 172 Stunden hat das Quarz-Aggregat bei diesen Bedingungen ein Gefüge erreicht, das auch bei einer sehr großzügigen Auslegung der Nomenklatur nicht mehr als „kryptokristallin" bezeichnet werden kann (TULLIS & YUND 1982: 103-105).

Drücke von 10 – 15 kbar werden an Subduktionszonen in Versenkungstiefen, bei denen Schmelzbildung eintritt, ohne weiteres erreicht bzw. sogar überschritten (vgl. z. B. RINGWOOD 1979: Fig. 2.1; MATTHES 1983: Abb. 156). Aus diesem Grunde und wegen der genannten 960 °C-Grenze sind die Hochtemperatur-Hochdruck-Experimente von PIERCE & CHRISTIE (1987) sowie TULLIS & YUND (1982) zur Beurteilung der BLANKENBURG'schen Xenolith-Achat-Theorie unmittelbar relevant: Die von dieser Achattheorie geforderte Gefüge-Konservierung ist physikalisch-chemisch nicht möglich.

Ganz entsprechende experimentelle Beweise lassen sich aber nicht nur an Novakulit, sondern auch am Achat direkt erbringen: Bei Temperaturen von 800 °C, einem Druck von 4 kbar und Wasser-Anwesenheit[5] kann man das kryptokristalline Gefüge der Achate

[5] Interessant ist, daß bei der Sammelkristallisation in kryptokristallinen Quarz-Aggregaten Wasser zwar eine kinetisch entscheidend wichtige Rolle spielt (vgl. z. B.: TULLIS & YUND 1982: 303, 305); es genügen aber bereits geringe Wassermengen, um eine solche Kornvergröberung in Gang zu setzen. So konnten TULLIS & YUND (1982: 305) experimentell bereits bei der „trockenen" thermischen Belastung von Flint (T = 800 °C; P = 15 kbar) deutliche Kornvergröberungen feststellen. Der Eigenwassergehalt des Flints war hier offenbar schon kinetisch entscheidend wirksam. Bei direkten Vergleichsexperimenten mit dem deutlich wasserärmeren Novakulit bei gleichen P-T-Bedingungen zeigten sich diese Kornvergröberungen dagegen nicht.

experimentell ohne gerichteten Druck in wenigen Stunden zerstören (MASUDA & FUJIMURA 1981: 110, 119)! Selbst wenn es also irgendeinen intramagmatischen Effekt geben würde, bei dem zunächst kryptokristalline Quarz-Aggregate wie die Achate entstünden, würden diese ihr kryptokristallines Gefüge sofort wieder verlieren und lägen damit in der ausfließenden Lava bereits nicht mehr als echte Achate vor[6].

Wenn schließlich – wie es bei Subduktionsprozessen zu erwarten ist – kryptokristalline Quarz-Aggregate wie Cherts oder Achate einem gerichteten Druck (Streß) ausgesetzt werden, rekristallisieren sie noch wesentlich schneller[7] als bei einer rein thermisch-lithostatischen Reifung. Auch aus diesem Grunde ist die Idee, Achate aus „quasi-pseudomorph" umgewandelten, subduzierten Cherts abzuleiten, petrologisch nicht haltbar.

Zusammenfassung: Man kann aus dem kryptokristallinen Charakter des Chalcedons im Achat schließen, daß eine intramagmatische Achatgenese generell unmöglich ist. Denn kryptokristalline Quarz-Aggregate, die bei geologischen Prozessen derartig hohen Temperaturen ausgesetzt werden, verlieren ihren kryptokristallinen Charakter schnell. Diese Eingrenzung des P-T-Bereichs möglicher Achatbildungsprozesse erhält ihren allgemeingültigen Charakter u. a. aus der Tatsache, daß die Eigenschaft „kryptokristallin" für Achate so wesentlich ist, daß sie bereits in der Definition von „Achat" auftaucht.

2.4 Möglichkeiten, Grenzen und Probleme einer Gefüge-Thermometrie beim Quarz

Im Zusammenhang mit der Achatfrage ist es also möglich, sehr klare geothermometrische Aussagen aus dem Gefüge von Quarz-Aggregaten abzuleiten: Kryptokristalline Quarz-Aggregate werden unter den P-T-Bedingungen des magmatischen und hochmetamorphen Bereichs extrem schnell zerstört, besonders dann, wenn zumindest geringe Mengen an Wasser vorhanden sind (vgl. Fußnote 5). Als Gesteine mit kryptokristallinen Quarzzonen können Achate daher weder im magmatischen P-T-Bereich gebildet worden sein noch diesen Bereich nach ihrer Genese für eine geologisch relevante Zeit durchlaufen haben. Die Möglichkeit, daß die Quarz-Reifung unter diesen P-T-Bedingungen wegen H_2O-Mangels unterblieben sein könnte, entfällt, weil es zu viele offensichtliche Hinweise auf eine zentrale Rolle des Wassers bei der Achatbildung gibt und bereits geringe H_2O-Mengen die thermische Reifung von kryptokristallinen Quarz-Aggregaten sehr stark beschleunigen (vgl. Fußnote 5).

Eine weitergehende Präzisierung der Gefüge-Geothermometrie, insbesondere der Versuch einer **exakten** Korrelation zwischen Quarzgefüge und Bildungstemperatur im metamorphen und sedimentär-diagenetischen P-T-Bereich, liegt nicht im Themenkreis der hier vorgelegten Achat-Studie. Bei einem solchen Präzisierungsversuch, der speziell im Falle der Chert- bzw. Flint-Reifung sicher von allgemeingeologischem und sedimentpetrologischem Interesse wäre, würde man aber auf einige Schwierigkeiten stoßen.

Zunächst einmal wird eine solche Präzisierung durch die Anzahl der Faktoren erschwert, die die Gefüge-Temperatur-Korrelation beeinflussen. Da das Quarz-Reifungsverhalten und damit auch das in bestimmten geologischen Fällen tatsächlich erreichte

[6] Die Vorstellung von HAAKE & HOLZHEY (1989: 178, 180), daß eine erste Achatbildung bereits während des Aufstiegs der Schmelze im Vulkanschlot stattfinden könne, erscheint unter anderem aus diesem Grunde wenig plausibel.

[7] Entsprechend können Chalcedon-Aggregate aus Achatmandeln als Modellsubstanzen für Streß-Rekristallisationsexperimente im Bereich der experimentellen Tektonik eingesetzt werden; sie haben sich dort als besonders günstige, weil unter Streß schnell rekristallisierende, Versuchsmaterialien bereits bewährt (vgl. z. B.: KERN & KARL 1972, KERN 1977, MASUDA & FUJIMURA 1981).

Reifungsstadium eines Quarz-Aggregats kinetisch bedingt ist, müssen alle Faktoren, die in irgendeiner Weise das Lösungs-Kristallisations-Verhalten von Quarz beeinflussen, sich auch auf eine Quarz-Ostwald-Reifung kinetisch auswirken. Zu nennen wären hier Faktoren der Lösungszusammensetzung (insbesondere der pH-Wert und die Salinität) ebenso wie Oberflächenfaktoren (insbesondere Adsorptions- und Keimvergiftungserscheinungen). Da viele dieser Faktoren und damit die exakte Kinetik des betreffenden natürlichen Systems im nachhinein nicht mehr rekonstruierbar sind (die ehemalige Porenlösung beispielsweise ist ja in der Regel verschwunden), sind präzise Temperatur-Gefüge-Korrelationen wohl nur in Ausnahmefällen möglich.

Hinzu kommt die Schwierigkeit, daß das beobachtbare Reifungsgefüge in natürlichen Proben praktisch immer das Ergebnis einer längeren Temperatur-Geschichte ist, bei der der gleiche Gesteinsbereich nacheinander über verschieden lange Zeiten hinweg unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt war. Entsprechend fragt es sich, ob man im Normalfall überhaupt sinnvoll nach **einem** präzisen Temperatur-Wert (außer vielleicht nach der während der thermischen Geschichte erreichten Maximaltemperatur) fragen kann.

Die auffallende Tatsache, daß die Temperatur-Korngrößen-Korrelationen von Tab. 1 ($T < 600\,°C$) und Tab. 2 ($T > 600\,°C$) fast nahtlos zusammenpassen, darf also nicht im Sinne einer strengen Allgemeingültigkeit dieser Korrelationen überbewertet werden! Durch die unterschiedlichen kinetischen Bedingungen sowie die unterschiedliche Dauer der thermischen Belastung bei verschiedenen geologischen Fällen ist vielmehr mit einer gewissen Variationsbreite in der Temparatur-Gefüge-Korrelation verschiedener Vorkommen zu rechnen.

Man kann deshalb nicht ohne weiteres eine an einen Chert-Vorkommen X gewonnene Gefüge-Temperatur-Korrelation verwenden, um aus dem Gefüge eines aus einem anderen Vorkommen Y stammenden, gereiften Cherts auf die exakte Maximaltemperatur bei dessen Reifung zu schließen. So haben etwa KELLER et al. (1985; vgl. auch KELLER et al. 1983, 1984) versucht, die im Falle der Beinn-an-Dubhaich-Aureole (Schottland) gefundene Gefüge-Temperatur-Korrelation auf die Chert-Reifung in den Ouachita Mountains (Arkansas und Oklahoma) zu übertragen und den letzteren Fall durch den ersteren sozusagen zu eichen („standard reference examples": KELLER et al. 1985: 1354). Bei dem Versuch eines solchen Transfers ist also Skepsis angebracht. Die Parallelisierung dieser beiden Vorkommen ist darüber hinaus auch deshalb problematisch, weil das Ouachita-Chertvorkommen in einem tektonisch stark belasteten Gebiet liegt („within the most complexly deformed portions of the central ‚core' or ‚anticlinorial axis' of the Ouachita Mountains": KELLER et al. 1985: 1359) und tektonischer Streß bekanntlich die Quarz-Rekristallisation stark beeinflussen kann. Die Möglichkeit eines solchen Streß-Einflusses auf die Reifung der Ouachita-Cherts konnte von KELLER et al. (1985: 1361) nicht stichhaltig ausgeräumt werden.

Man kann also das elektronenmikroskopische Gefüge von Quarz-Aggregaten nur als „Geothermometer" verwenden („as a practical geologic thermometer for estimating the maximum temperature to which those silica rocks have been subjected to during and since deposition": KELLER et al. 1984: 87, vgl. auch KELLER et al. 1983), solange es sich hierbei (wie in unserem Fall der Achate) nur um grobe T-Abschätzungen handelt.

Dabei ist zu bedenken, daß stichhaltige gefügethermometrische Argumente stets nur in **einer** „logischen Richtung" möglich sind: Man kann zwar z. B. aus der Existenz kryptokristalliner Korngrößen in einem Quarzaggregat schließen, daß dieses während seiner geologischen Geschichte bestimmten, hohen Temperaturen über geologisch relevante Zeiten hinweg **nicht** ausgesetzt gewesen sein kann. Entsprechend läßt sich aus bestimmten (kleinen) Korngrößen auf bestimmte thermische Maximalbelastungen in folgender Weise schließen: Bei der vorliegenden Probe P kann bei einer thermischen Belastung über X Jahre hinweg nur eine Temperatur von maximal Y °C geherrscht haben,

weil sich sonst stärkere Kornvergröberungen ergeben hätten als sie tatsächlich vorliegen. Das obige gefügethermometrische Argument zur Diskussion der Achatfrage (Kap. 2.3) hat diese logische Struktur. Umgekehrt läßt sich aber daraus, daß in einer Probe grobe Körner mit einem bestimmten Durchmesser vorliegen, **nicht** auf bestimmte, hohe Temperaturen während ihrer geologischen Geschichte schließen; denn solche groben Körner können natürlich nicht nur durch thermische Reifung, sondern auch durch andere Mechanismen und Triebkräfte bei niedrigen Temperaturen entstehen. Daß Achatmandeln mitunter recht grobe Quarzkristalle enthalten, besagt also gefügethermometrisch gar nichts. Sobald dagegen in einem Quarz-Aggregat kryptokristalline Bereiche auftauchen (was bei Achatmandeln per definitionem stets zutrifft), läßt sich daraus schließen, daß diese Bereiche während oder nach ihrer Bildung z. B. dem magmatischen P-T-Bereich über geologisch relevante Zeiten hinweg sicher nicht ausgesetzt gewesen sein können.

2.4.1 Zum Einfluß der Kornverwachsungen auf die thermische Reifung von Kristall-Aggregaten

Die thermische Reifung von Quarz-**Aggregaten** unterscheidet sich durch die fixierten Kornkontakte im Aggregat von der Ostwald-Reifung im Reagenzglas: Während dort aus der Lösung ausgeschiedene, relativ locker gepackte Kriställchen nur indirekt, d. h. durch Lösungs-Ausfällungs-Prozesse miteinander in Wechselwirkung treten, kann es bei miteinander verwachsenen, erhitzten Kristallen zusätzlich zu (nicht-tektonischen) Druck-Effekten an den Kornkontakten kommen. Wird nämlich ein ungeregeltes Aggregat aus Kristallen mit einer deutlichen thermischen Dilatationsanisotropie erwärmt, so entstehen an bestimmten Punkten im Aggregat durch die in unterschiedlichen kristallographischen Richtungen unterschiedlich starke Ausdehnung der einzelnen Körner erhöhte Drücke[8]: Es entwickeln sich lokale Druckunterschiede im Aggregat.

Bei deutlicher Erwärmung kann es so zu Drucklösungs- und Kristallisations-Effekten nach dem Riecke-Prinzip kommen. Dies fördert die Umkristallisation des Kristall-Aggregats im Vergleich zur Ostwald-Reifung der locker gepackten Kristalle im Reagenzglas. Das Riecke-Prinzip ist also nicht nur im allgemein bekannten Fall der Drucklösung in Sedimenten bei starker Auflast relevant, sondern spielt auch eine gewisse physikalische Rolle bei der thermischen Reifung von Aggregaten aus Kristallen mit thermischer Dilatationsanisotropie, z. B. bei Quarz-Aggregaten. Es gibt also in Quarz-Aggregaten eine zweite, von der eigentlichen Ursache der Ostwald-Reifung unabhängige, temperaturabhängige physikalisch-chemische Triebkraft für Umkristallisationsprozesse. Das Reifungsverhalten feinstkörniger Quarz-Aggregate ist also nur in erster Näherung als Ostwald-Reifung beschreibbar.

---

[8] Einen experimentellen Hinweis darauf, daß solche lokalen Druckdifferenzen innerhalb mikro- bis kryptokristalliner Quarz-Aggregate beim Tempern tatsächlich auftreten, haben bereits KEITH & TUTTLE (1952: 217, 244 f.) gefunden: Größere Chert- und Novakulit-Partikel zeigten bei T-Änderungen im Bereich der Hoch-Tief-Inversionstemperatur keinen meßbaren Wärmeeffekt. Dieser mit der Inversion verknüpfte Wärmeeffekt trat in meßbarer Stärke erst auf, nachdem die Proben bis etwa auf die Größe einzelner Kristalle zerkleinert wurden. KEITH & TUTTLE (1952: 217, 244 f.) geben dafür folgende Erklärung: Wegen der Anisotropie der thermischen Dilatation von Quarz entwickeln sich bei T-Schwankungen in Aggregaten wie Chert und Novakulit an verschiedenen Punkten unterschiedliche Drücke. Da nun die Lage der Hoch-Tief-Inversionstemperatur des Quarzes deutlich druckabhängig ist, invertieren verschiedene Kristalle im Aggregat bei unterschiedlichen Temperaturen, wodurch sich der damit verbundene Wärmeeffekt insgesamt bis zur Unmeßbarkeit über einen weiten T-Bereich „verschmiert". Nach starker Zerkleinerung der Proben entfallen diese lokalen Druckeffekte und die Kristalle invertieren nun in einem relativ eng begrenzten T-Bereich.

Der Einfluß, den diese an einzelnen Punkten innerhalb des Aggregats mögliche, thermisch bedingte Drucklösung auf den Prozeß der Kornvergröberung haben kann, läßt sich in seiner Größenordnung durch folgende exemplarische Überlegung anhand von Abb. 12 in etwa abschätzen. Beim Erhitzen von 15 °C auf 480 °C dehnt sich Quarz senkrecht zur c-Achse um ca. 0,8 % und parallel zur c-Achse um ca. 0,5 % aus (LE CHATELIER 1920: 106 ff.). Zwei Quarzkristalle X und Y seien nun so miteinander verwachsen, daß ihre c-Achsen senkrecht aufeinander stehen und der Kristall X von Y teilweise umschlossen wird (Abb. 12). Dann dehnt sich Kristall X bei der genannten Erwärmung in Richtung BE um ca. 0,8 % aus, Kristall Y dagegen nur um ca. 0,5 %. An den Kontaktflächen AB und DE entsteht durch diese lineare Ausdehnungsdifferenz von ca. 0,3 % ein lokaler Überdruck. An diesen Kontaktflächen kann also Drucklösung stattfinden, jedoch nur so lange, bis dieser Differenzbetrag durch die Drucklösung wieder verschwunden ist. Die hierdurch bewirkte Gefüge-Änderung bleibt aber sehr gering: Nehmen wir an, die Strecken $\overline{AD}$ und $\overline{BE}$ seien jeweils 2 μm lang. Dann wird an den Kontaktflächen AB und DE aufgrund der unterschiedlichen thermischen Expansion jeweils nur eine Grenzschicht mit einer maximalen Dicke von ca. 0,3 % · 1 μm = 0,003 μm weggelöst. Deutlich erkennbare Änderungen im Aggregat-Gefüge sind durch diesen Effekt also kaum zu erwarten. Bei Temperaturschwankungen oberhalb der Inversionstemperatur von Quarz (= 573 °C, bzw. bei erhöhtem Druck entsprechend höher) ist wegen des dort geänderten thermischen Expansionsverhaltens (vgl. z. B. LE CHATELIER 1920: Fig. 25) sogar mit keinen thermisch bedingten Drucklösungseffekten mehr zu rechnen. Für die Reifung kryptokristalliner Quarz-Aggregate kann die „thermische Riecke-Triebkraft" also nicht von zentraler Bedeutung sein.

Aus der Tatsache, daß Drucklösungseffekte, die durch bloßes Erhitzen in einem kryptokristallinen Quarz-Aggregat erzeugt werden, einen nur relativ geringen Einfluß auf dessen Gefügeentwicklung ausüben können, folgt zugleich, daß man das anhand der beschriebenen kontaktmetamorphen Chertreifungssysteme ermittelte Reifungsverhalten (Reifung bei T-Anstieg) durchaus übertragen kann auf das Reifungsverhalten eines hypothetisch angenommenen, im magmatischen Bereich (durch welchen Mechanismus auch immer) entstandenen, kryptokristallinen Quarz-Aggregats (Reifung ohne T-Anstieg).

Weit ins jeweilige Kristallinnere reichende, beim Erhitzen des Aggregats von den Kornkontakten ausgehende, starke Spannungen treten bei der natürlichen, thermisch-lithostatischen Reifung von feinstkörnigen Quarz-Aggregaten entweder überhaupt nicht auf, oder aber sie spielen hier zumindest keine sehr bedeutende Rolle. Denn bei der Rekristallisation stark spannungsbelasteter Quarze – wie man sie als Folge von tektonischem Streß kennt –, bilden sich zunächst neue Quarz-K e i m e am Rande der stark gestörten Altkristalle, d. h. das System beginnt seine energetische Regeneration bei zunächst wieder sehr kleinen Korngrößen (VOLL 1961: 396; 1976: 643). Wenn also ähnlich starke Spannungs-Effekte bei der thermisch-lithostatischen Reifung von Quarz-Aggregaten von wesentlicher

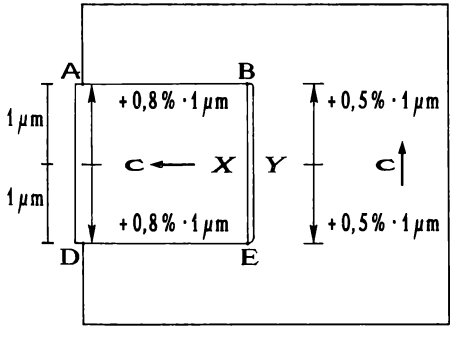


Abb. 12: Schemazeichnung zweier miteinander verwachsener Quarzkristalle mit senkrecht zueinander stehenden c-Achsen, zur Abschätzung der Bedeutung lokaler Drucklösungseffekte bei der thermischen Reifung erhitzter Quarz-Aggregate (siehe Text).

Bedeutung wären, dürfte man keinen kontinuierlichen Anstieg der Korngrößen finden, wie er in den beiden beschriebenen Modellsystemen aber offensichtlich vorliegt (Tab. 1 und 2).

Die obige approximative Darstellung der thermischen Reifung von Cherts und Achaten als Ostwald-Reifung war also gerechtfertigt. Der Vollständigkeit halber sei jedoch darauf hingewiesen, daß bei einer solchen thermischen Reifung auch das Ausheilen von Störungen (wie z. B. Versetzungen, Punktdefekten, Zwillingsbildungen etc.) eine gewisse (untergeordnete) Rolle spielt. So ist z. B. die lokale Löslichkeitserhöhung, die durch die vielen Gitterstörungen im Bereich der jeweiligen Korngrenzen hervorgerufen wird, in der Gibbs-Thomson-Beziehung noch nicht berücksichtigt (MEYER 1977: 204). Die Ausheilung solcher Störungen führt zu einem stabileren Zustand des Systems, woraus sich eine dritte (relativ schwache) Triebkraft neben der Gibbs-Thomson-Triebkraft und der beschriebenen „thermischen Riecke-Triebkraft" ergibt.

2.4.2 Mögliche Keim-Passivierungs-Effekte und ihre Bedeutung bei der thermischen Reifung von Quarz-Aggregaten

Kristalloberflächen können bekanntlich durch Adsorption von Fremdsubstanzen verändert und im Extremfall „vergiftet", d. h. in ihrer Keimwirkung blockiert werden (vgl. z. B. DOSCH 1987: 53, 73). Derartige Adsorptionsvorgänge verringern die spezifischen freien Grenzflächenenergien σ der Kristallgrenzflächen mehr oder weniger stark. Da nun bei solchen Adsorptionsprozessen an den inneren Grenzflächen eines Kristall-Aggregats die Gesamtgröße dieser inneren Grenzflächen nicht wesentlich geändert wird, ist diese σ-Erniedrigung gleichbedeutend mit einer Verringerung der gesamten freien Grenzflächenenergie des Systems. Die physikalisch-chemische Triebkraft, die zur Adsorption führt, ist damit im Prinzip die gleiche wie die der Ostwald-Reifung selbst: Beide Prozesse kommen in Gang, weil sie die freie Grenzflächenenergie des betreffenden Systems verringern. Daraus ergibt sich unmittelbar, daß Kristall-Ensembles mit völlig passivierten ($\sigma = 0$), d. h. durch Adsorptionseffekte sehr stark belasteten Grenzflächen wegen der fehlenden physikalisch-chemischen Triebkraft (zumindest in Laborsystemen) keine Tendenz zur Ostwald-Reifung mehr zeigen – eine seit langem bekannte Tatsache (vgl. bereits MARC 1911: 182)[9]. In weniger drastischen Fällen werden die σ-Werte der Kristallgrenzflächen durch Adsorptionseffekte nur etwas verringert, wodurch sich die Ostwald-Reifungs-Geschwindigkeit verlangsamen muß. Auch Adsorptionsprozesse können also die Reifungskinetik in natürlichen Systemen mehr oder weniger stark beeinflussen.

Könnte es also vorkommen, daß kryptokristalline Quarz-Aggregate eine natürliche Hochtemperatur-Belastung über geologisch relevante Zeiten hinweg durch solche „Immunisierungs"-Effekte (MARC 1911: 183) unverändert überstehen? Gibt es eine Gefüge-Konservierung durch Grenzflächenvergiftung, durch die die Allgemeingültigkeit der oben dargelegten gefügethermometrischen Argumentation (Kap. 2.3) in bezug auf die Reifung kryptokristalliner Quarz-Aggregate wieder in Frage gestellt werden könnte? Es läßt sich eine ganze Reihe von Gründen anführen, die gegen eine solche Möglichkeit sprechen.

Zunächst einmal zeigen die bisherigen Erfahrungen, daß sowohl bei einer natürlichen thermischen Langzeitbelastung (Kap. 2.1 und 2.2) als auch bei der experimentellen Hochtemperatur-Belastung (TULLIS & YUND 1982; PIERCE & CHRISTIE 1987; MASUDA &

[9] BLIZNAKOV & DELINESHEV (1990: 41, 44, 49) haben kürzlich erneut auf die Tatsache hingewiesen, daß bei einer solchen starken σ-Erniedrigung durch Adsorption die Gibbs-Thomson-Triebkraft verschwinden kann, so daß im betreffenden System keine Kornvergröberungsprozesse mehr ablaufen. Da dieser Effekt aber zumindest seit MARC (1911: 182) bekannt ist, handelt es sich hierbei nicht um „a new state of a disperse system" (BLIZNAKOV & DELINESHEV 1990: 49).

FUJIMURA 1981) die natürlichen, d. h. chemisch „unreinen" Quarz-Aggregate, wie sie für unsere Thematik relevant sind (Chert, Novakulit, Achat, Jaspis) tatsächlich reifen, d. h. in ihrem Gefüge nicht konserviert bleiben. TULLIS & YUND (1982: 309) weisen ausdrücklich darauf hin, daß verschiedene Verunreinigungsgehalte in ihren Proben zu fast keinen Änderungen in der Kinetik der experimentellen Hochtemperaturreifung geführt haben und vermuten, daß die Substanzen, die zur Veränderung der Quarzreifungskinetik durch Grenzflächeneffekte geeignet wären, bei hohen Drücken und Temperaturen selbst so gut löslich und damit relativ mobil sind, daß sie die Reifung nicht mehr stark behindern können (TULLIS & YUND 1982: 309, 312 f., 315). Da wir das Reifungsverhalten von Quarz-Kristall-Ensembles nicht durch eine idealisierte Ostwald-Reifung im reinen System SiO_2-H_2O, sondern durch die experimentell bzw. in der Natur tatsächlich beobachtbare Reifung natürlicher und damit stets verunreinigter Quarz-Aggregate verfolgt haben, sind gewisse Verunreinigungseffekte hier bereits summarisch mitberücksichtigt. Diese beobachtete Reifung ist zumindest ein Hinweis darauf, daß Gefügekonservierungseffekte durch Grenzflächenvergiftung bei der Hochtemperatur-Reifung von Quarz-Aggregaten offenbar keine sehr zentrale Rolle spielen. Welche Gründe sind hierfür verantwortlich?

Die petrologisch wichtigste, zur Passivierung von Quarzoberflächen fähige chemische Komponente ist Al. Im Falle von amorphen SiO_2-Bodenkörpern weiß man, daß bereits eine sehr dünne Belegung der Partikeloberflächen mit Al (in Form geeigneter Gruppen) die beobachtbare, effektive SiO_2-Löslichkeit rapide absenkt. Um auf diese Weise eine Al-gesättigte Oberfläche auf amorphen SiO_2-Partikeln zu erzeugen, bedarf es nicht einmal einer vollständigen, sondern lediglich einer 25%igen Al-Belegung der SiO_2-Oberfläche. Hierdurch wird die effektive „Löslichkeit" solcher Partikel etwa um den Faktor 10 gesenkt (ILER 1979: 56 f.). Analoge Effekte ergeben sich bei einer Adsorption von gelöstem Al auf Quarzoberflächen. Hier genügt eine bloß 20%ige Al-Belegung bereits, um eine SiO_2-Auflösung von Quarz bei Zimmertemperatur im Labor praktisch zu unterbinden (BAUMANN 1967: 59). Eine solche Schicht beeinflußt also die effektive Lage des dynamischen Lösungs-Kristallisations-Gleichgewichts an den Quarzgrenzflächen sehr stark. Sie kann daher in einem niedrigthermalen Laborsystem Quarzkeim-passivierend wirken.

Auf eine Quarzreifung bei hohen Temperaturen haben solche Effekte aber dennoch aus folgenden Gründen kaum einen Einfluß.

1.: Adsorptionsschichten auf Kristallflächen können zwar die freie Grenzflächenenergie am Kontakt Kristall↔Lösung stark verringern. Die chemischen Komponenten, die diese Adsorptionsschichten aufbauen (z. B. die Komponente Al_2O_3), befinden sich hierbei aber meist nicht im energetisch günstigsten Zustand. Bei höheren Temperaturen werden in Systemen vom Typ Al_2O_3-...-SiO_2 bekanntlich energetisch günstige, kristalline Al_2O_3-SiO_2- ...-Phasen (z. B. Kaolinit, Pyrophyllit, Illit, Feldspäte, Al_2SiO_5-Phasen u. a.) gebildet und nicht etwa Al-belegte Quarze, die möglichst feinkörnig sind (um so möglichst viel Al auf den Quarzoberflächen energetisch günstig binden zu können). Man muß also annehmen, daß diese kristallinen Phasen gegenüber Al-Adsorptionsschichten auf Quarzen den energetisch günstigeren Zustand darstellen. Entsprechend ist zu erwarten, daß bei niedrigen Temperaturen entstandene Al-Passivierungsschichten auf Quarzkristallen bei höheren Temperaturen wieder abgebaut werden[10]. Der für fast alle Feststoffe geltende

[10] Wenn also in einem dispersen System die spezifischen freien Grenzflächenenergien der zerteilten Phase durch Adsorptionseffekte den Wert $\sigma = 0$ annehmen (vollständig passivierte Grenzflächen) und deshalb das System z u n ä c h s t keine Tendenz zur Kornvergröberung mehr zeigt (s. o.), so bedeutet dies keineswegs, daß das System deshalb schon thermodynamisch stabil und damit unendlich lange unverändert existenzfähig ist, wie BLIZNAKOV & DELINESHEV (1990: 41, 44, 49) behaupten. Zu berücksichtigen ist nämlich auch das chemische Potential der Komponenten in der adsorbierten Schicht: Die adsorbierte Substanz selbst muß sich noch keineswegs im energetisch günstigsten Zustand befinden.

Anstieg der Löslichkeit mit steigender Temperatur, auf den bereits hingewiesen wurde, muß einen solchen Abbau bei höheren Temperaturen kinetisch begünstigen. Al-Passivierungsschichten auf Quarz sind also ihrerseits nur bei niedrigen Temperaturen, d. h. als typische Resultate niedrigthermaler Grenzflächeneffekte existenzfähig, weil unter solchen Bedingungen die Bildung stabiler Al_2O_3-haltiger Phasen kinetisch unterdrückt sein kann. Dagegen stellen sich bekanntlich im P-T-Bereich der Metamorphose Phasengleichgewichte an Korngrenzen von Quarzen und anderen Kristallen relativ schnell ein (WINKLER 1976); ein in Metamorphiten mikroskopisch beobachtbarer unmittelbarer Kornkontakt kann nach WINKLER (1976: 28) geradezu als Kriterium dafür verwendet werden, daß die betreffenden Kristalle zu einer Gleichgewichtsassoziation (Paragenese) gehören. Passivierende Grenzflächeneffekte, die die thermodynamische Wechselwirkung zwischen benachbarten Kristallen unterbinden müßten (wodurch dann aneinandergrenzende Kristalle nicht mehr zu einer Paragenese gehören würden), spielen demzufolge offenbar ganz allgemein keine wesentliche Rolle mehr im metamorphen P-T-Bereich. Die petrologische Bedeutung von Keimvergiftungseffekten durch Adsorption dürfte damit auf niedrige Temperaturen beschränkt sein.

2.: Auch wegen ihrer geringen Dicke (bei einer Al-Passivierung von Quarz liegt nicht einmal eine vollständige einatomige Belegung der Grenzfläche vor!; s. o.) dürften die Passivierungs-Schichten bei erhöhter Temperatur nur kurzzeitig wirksam sein. Denn die Belegung solcher Grenzflächen stellt selbstverständlich keinen statischen, sondern einen dynamischen Zustand dar. Durch atomare Platzwechselvorgänge muß eine solche Al-Belegung dann bei erhöhten Temperaturen fast zwangsläufig „durchlässig" bzw. zerstört werden. So finden im Quarz bereits ab etwa 400 °C experimentell nachweisbare, d. h. geologisch gesehen sehr schnelle Si-Al-Platzwechselvorgänge statt (PANKRATH & FLÖRKE 1989). Es ist demnach zu erwarten, daß zunächst passivierend wirkende, bei niedrigen Temperaturen gebildete Al-Grenzflächenbeläge nach entsprechendem T-Anstieg durch den Mechanismus der Festkörperdiffusion wieder abgebaut werden (Al-Diffusion ins Quarzgitter), wenn sie nicht bereits durch andere Mechanismen zerstört wurden. Auch dies spricht gegen die Möglichkeit einer wesentlichen Störung der natürlichen Hochtemperatur-Reifung kryptokristalliner Quarz-Aggregate durch Grenzflächenvergiftung.

3.: Schließlich würden derart dünne, bei niedrigen Temperaturen gebildete, zunächst passivierend wirkende Grenzflächenbeläge im Aggregat bei starker Erwärmung (z. B. während einer Chert-Subduktion) durch die oben anhand von Abb. 12 erläuterten Drucklösungseffekte ebenfalls durchbrochen.

All diese Mechanismen tragen vermutlich dazu bei, daß bei höheren Temperaturen Reifungsprozesse in Quarz-Aggregaten ablaufen können, ohne durch Grenzflächenvergiftung wesentlich behindert zu werden – Reifungsprozesse, wie man sie ja tatsächlich bei natürlichen Quarz-Aggregaten im Experiment und in der Natur selbst beobachtet (s. o.). Es ist also nicht zu befürchten, daß sich der Fremdelement- und insbesondere Al-Gehalt in Chert, Flint oder Achat (Meßdaten hierzu finden sich z. B. bei BLANKENBURG, WERNER, SCHRÖN & KLEMM 1982 sowie BLANKENBURG & SCHRÖN 1982) bei hohen Temperaturen wesentlich hemmend auf die thermische Kornvergröberung kryptokristalliner Quarz-Aggregate auswirken könnte. Die Allgemeingültigkeit des in Kap. 2.3 dargestellten gefügethermometrischen Arguments (d. i.: eine Achatgenese im magmatischen P-T-Bereich ist wegen der dort geologisch extrem schnellen Reifung kryptokristalliner Quarz-Aggregate generell unmöglich) kann durch Keimvergiftungseffekte also nicht in Frage gestellt werden.

Einen experimentellen Hinweis darauf, daß Al_2O_3 als die zur Quarzkeimvergiftung wohl geeignetste chemische Komponente das Quarzwachstum möglicherweise selbst bei tiefen Temperaturen nicht lange behindern kann, liefern die Experimente von HARDER & FLEHMIG (1967): Sie beobachteten, daß beim Altern von röntgenamorphen Aluminium-

hydroxid-Kieselsäure-Niederschlägen (Gewichtsverhältnis Al_2O_3 : $SiO_2 \approx 2:5$) bei 20 °C und pH 7,5 bereits nach einem Monat Quarz gebildet wurde. Trotz des ungewöhnlich großen Al-Angebots wird die Quarzbildung hier also nicht lange unterdrückt. Entsprechendes gilt für die Quarzbildung aus Eisenhydroxid-Kieselsäure-Niederschlägen (HARDER & FLEHMIG 1967). Im Falle der in Chert, Flint und Achat ebenfalls häufigen Fe_2O_3-Verunreinigung ist die Frage nach der petrologischen Relevanz von Quarzpassivierungseffekten aber ohnehin leicht zu beantworten: BAUMANN (1967) konnte keinen dem Al entsprechenden Fe-Einfluß auf die Quarzkornoberflächen feststellen. Auch TULLIS & YUND (1982: 309, 312 f., 315) fanden bei ihren Hochtemperatur-Experimenten keinen wesentlichen Fe-Einfluß auf die Reifungskinetik feinkristalliner Quarz-Aggregate, nicht einmal im Falle von Jaspis-Proben mit einem Eisenoxidgehalt von 5-10 Vol.-%.

Ergebnis: Das sehr klare gefügethermometrische Resultat von Kap. 2.3 kann durch das Problem der Keimvergiftung nicht wieder in Frage gestellt werden.

3. Vulkanisch-spätvulkanische Achatbildung?

Theorien, in denen die Achatbildung als vulkanisch-spätvulkanische Erscheinung aufgefaßt wird, müssen ein gemeinsames Hauptproblem lösen: Wie ist in diesem P-T-Bereich[11] eine Ansammlung von SiO_2 in den Vulkanit-Hohlräumen möglich? Hierfür kommt nur eine SiO_2-Akkumulation mit Hilfe irgendwelcher wäßriger Lösungen in Betracht, die als SiO_2-Transportmedium dienen. Für das Achatproblem entscheidend ist dann die Frage: Wie gut ist SiO_2 in wäßrigen Fluiden[12] des vulkanisch-spätvulkanischen P-T-Bereichs löslich, und welche Fluid-Mengen befinden sich in den vulkanischen Blasen? Denn die für die Achatbildung entscheidend wichtigen SiO_2-Mobilisations- und SiO_2-Akkumulations-Prozesse sind im vulkanisch-spätvulkanischen Bereich nur möglich, wenn einerseits genügend wäßriges Fluid als SiO_2-Transportmedium vorhanden ist und andererseits in diesem Fluid auch größere SiO_2-Mengen löslich sind. Bei den niedrigen Drücken, die im vulkanisch-spätvulkanischen Bereich in den Gesteinshohlräumen herrschen, ist SiO_2 in wäßrigen Fluiden nun aber außerordentlich schlecht löslich. Die SiO_2-Löslichkeit beträgt hier wenige bis wenige Hundertstel ppm (zu Einzelheiten vgl. LANDMESSER 1988: 107 f.). Darüber hinaus ist aber auch nur sehr wenig Lösungsmittel (wäßriges Fluid) vorhanden: Die in einer vulkanischen Fluid-Blase von 1 Liter Volumen vorhandene Wassermenge beträgt bei dem an der Lavaoberfläche relevanten Druck von ca. 1 atm nur knapp 170 mg (zu Einzelheiten vgl. LANDMESSER 1988: 108 ff.). Es ist also

- erstens SiO_2 im vulkanisch-spätvulkanischen P-T-Bereich fast nicht wasserlöslich und
- zweitens nur sehr wenig Lösungsmittel (Wasser) vorhanden; das wäßrige Fluid ist außerordentlich „dünn".

---

[11] Der Begriff „vulkanisch-spätvulkanischer P-T-Bereich" wird hier generell so verwendet, daß er ausschließlich P-T-Werte oberhalb der Dampfdruckkurve des Wassers impliziert (vgl. Abb. 1). Geologische Prozesse, die mit vulkanischen Ereignissen zwar in Zusammenhang stehen, sich aber bei Temperaturen unterhalb der H_2O-Dampfdruckkurve und unterhalb 200 °C abspielen, sind physikalisch-chemisch nicht mehr sinnvoll von anders verursachten Vorgängen in diesem Teil des sedimentär-diagenetischen P-T-Bereichs zu trennen. Es wird daher vorgeschlagen, in solchen Fällen besser von „vulkanisch verursachten Prozessen im sedimentär-diagenetischen P-T-Bereich" zu sprechen.

[12] Der Gebrauch des Begriffs „Fluid" (anstelle von „Gas") ist im vulkanisch-spätvulkanischen P-T-Bereich streng genommen generell, d. h. auch bei $T < 374$ °C, angebracht. Denn in P-T-Bereichen außerhalb der Dampfdruckkurve des Wassers spielt weder die kritische Temperatur die Rolle eines physikalisch signifikanten Grenzwerts, noch ist hier eine Charakterisierung des Wassers als „flüssig" oder „gasförmig" physikalisch streng genommen sinnvoll.

Bei der Achatbildung kann daher ein SiO_2-Transport durch vulkanisch-spätvulkanische wäßrige Fluide keine wesentliche Rolle spielen. Damit fällt der vulkanisch-spätvulkanische P-T-Bereich für die Achatgenese g a n z a l l g e m e i n weg. Die Allgemeingültigkeit dieser Aussage beruht darauf, daß sie aus allgemeingültigen physikalisch-chemischen Gesetzen (Gasgesetze) und allgemein relevanten chemischen Fakten (SiO_2-Löslichkeiten) abgeleitet wurde. Jede denkbare Hypothese einer Achatbildung im vulkanisch-spätvulkanischen P-T-Bereich ist diesen Gesetzmäßigkeiten und Fakten unterworfen und muß an ihnen scheitern.

So vertritt etwa MOXON (1991: 258 f.) bezüglich der Achatgenese die Vorstellung, „that a highly siliceous gel enters the vesicle as a final ooze before the near solidification of the glassy groundmass", i.e. „before the magma has completely solidified". MOXON hat offenbar die Tatsache nicht berücksichtigt, daß eine vulkanische Fluid-Blase nur sehr wenig Wasser pro Volumeneinheit enthalten kann, wenn sie bei Temperaturen oberhalb des Laven-Solidus nicht durch den H_2O-Innendruck zerstört werden soll. Diese Tatsache folgt unmittelbar aus den Gasgesetzen. Bei einer so H_2O-reichen Blasenfüllung wie dem von MOXON konzipierten SiO_2-reichen S c h l a m m („ooze") würde der in der Blase entstehende starke Überdruck die Blase unweigerlich sehr schnell aufblähen und explosionsähnlich zum Zerbersten bringen. Solche H_2O-reichen Blasenfüllungen können daher bei vulkanischen Prozessen gar nicht erst entstehen. Unter diesem rein physikalischen Aspekt des H_2O-Drucks wäre also eine H_2O-SiO_2-Blasenfüllung in Laven nur denkbar, wenn ihr H_2O-Gehalt den Wert von ca. 170 mg pro Liter Blasenvolumen nicht deutlich übersteigt (an der Basis von Lavaströmen ist wegen des Auflastdrucks der Schmelze ein unwesentlich höherer Wassergehalt pro Volumeneinheit in den Blasen möglich). Wollte man unter Beachtung dieser Tatsache des sehr geringen Wassergehalts in vulkanischen Blasen versuchen, eine Kieselgel-Hypothese der vulkanischen Achatbildung zu konzipieren, so müßte man schon eine Art SiO_2-Xerogel-Theorie der Achate entwerfen. Ein solcher Achaterklärungsversuch wurde bisher noch nicht unternommen. Er wäre auch aussichtslos, denn bei den geringen, im vulkanisch-spätvulkanischen Bereich zur Verfügung stehenden Lösungsmittel-, d. h. Wasser-Mengen und der geringen SiO_2-Löslichkeit in diesem P-T-Bereich ist ein Transport größerer SiO_2-Mengen zu den Blasen hin nicht möglich. In einer vulkanischen Blase kann sich daher wegen mangelnder Transportmöglichkeiten nicht einmal eine SiO_2-Xerogel-Füllung bilden, geschweige denn durch weitere SiO_2-Mobilisation und SiO_2-Akkumulation zu kompaktem Chalcedon weiterentwickeln.

Ganz ähnliche SiO_2-Transportprobleme tauchen bei den Achatgenese-Vorstellungen von HARRIS (1989) auf, der versucht, die Entstehung der phanerokristallinen Quarze in Achatmandeln durch einen SiO_2-Absatz aus der Wasserdampf-Phase bei ca. 120 °C zu erklären, wobei der Druck in der Nähe der Dampfdruckkurve, also bei etwa 2 bar, liegen soll. Die Dichte des Wasserdampfs bei 120 °C und 2 bar beträgt 1,12 mg/cm³ (SIEBER 1972: 126). Nach HEITMANN (1965: 45) liegt die Löslichkeit von amorphem SiO_2 in Wasserdampf bei diesen Bedingungen in etwa bei 0,03 ppm. Eine mit Wasserdampf gefüllte Blase von 1 Liter Volumen (= 1,12 g Wasserdampf) enthält demnach bei SiO_2-Sättigung nur $3{,}36 \cdot 10^{-5}$ mg SiO_2. Um einen Quarzkristall ($\varrho = 2{,}65 g/cm^3$) von 1 cm^3 Volumen unter diesen Bedingungen wachsen zu lassen, müßte die Blase mehr als 78millionenmal neu mit SiO_2-gesättigtem Wasserdampf gefüllt werden. Diese Zahl erhöht sich noch, wenn man berücksichtigt, daß eine in bezug auf amorphes SiO_2 gesättigte Dampffüllung nicht ihren gesamten SiO_2-Gehalt beim Quarz-Wachstum abgeben würde. Die petrologische Absurdität der Achattheorie von HARRIS ist damit offensichtlich.

Die physikalisch-chemischen Voraussetzungen für einen effektiven SiO_2-Transport zu den Gesteinshohlräumen hin sind im vulkanisch-spätvulkanischen P-T-Bereich also ganz allgemein nicht gegeben. Damit ist auch die These widerlegt, daß es (neben anderen

Achatbildungsmechanismen) **auch** einen vulkanisch-spätvulkanischen Achatbildungsweg gäbe. Es hat keinen Sinn, weiter nach einer vulkanisch-spätvulkanischen Erklärung für Achate zu suchen. Achate in vulkanischem Nebengestein können sich erst gebildet haben, nachdem die Lava den vulkanisch-spätvulkanischen P-T-Bereich durch Abkühlung verlassen hatte. Achate sind damit sekundäre Hohlraumfüllungen, ihre Genese ist von der des Nebengesteins zeitlich und petrologisch zu trennen. Entsprechend findet man in rezenten Vulkaniten tatsächlich nur ungefüllte Blasen (LORENZ 1972: 369).

4. Die Achatbildung im sedimentär-diagenetischen P-T-Bereich und das Problem einer subvulkanisch beeinflußten Achatgenese

Es lassen sich viele Beispiele finden, bei denen man die Tieftemperatur-Genese einzelner Achate sozusagen „direkt sehen" kann. So gibt es winzige Achate, zum Teil vom Uruguay-Typ, die sich als Hohlraumfüllungen im Buntsandsteincarneol gebildet haben (OBENAUER 1974, 1979; LANDMESSER 1984: 95-98; ZYPRIAN 1992). Diese Carneolhorizonte stellen Paläo-Landoberflächen dar (ORTLAM 1966, 1970). Sie haben den sedimentär-diagenetischen P-T-Bereich während ihrer geologischen Geschichte nie verlassen. Auch Achate in unmittelbarer Assoziation mit verkieseltem Holz (Abb. 13) sind eindeutige Beispiele einer Achatbildung bei niedrigen Temperaturen. Es gibt sogar Achate, die sich als Hohlraumfüllungen (Steinkerne) in Brachiopoden gebildet haben, wie Abb. 14-16 zeigt. Daß es also tatsächlich einzelne Achate gibt, die eindeutig nur bei niedrigen Temperaturen entstanden sein können, steht ganz außer Zweifel. **Daß** es einen Achatbildungsweg bei niedrigen Temperaturen gibt, muß also nicht weiter bewiesen werden. Es kommt nur

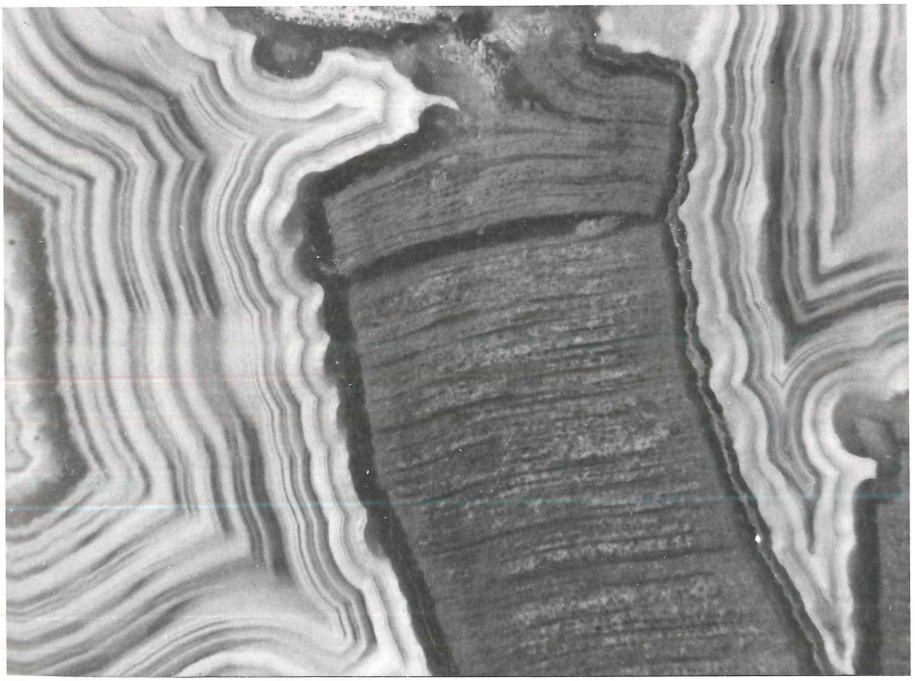


Abb. 13: Achat in unmittelbarer Assoziation mit verkieseltem Holz.

darauf an, den physikalisch-chemischen Mechanismus dieser Achatbildung zu entschlüsseln sowie die Frage zu klären, ob neben dieser nachweislich möglichen Achatgenese bei tiefen Temperaturen auch eine Achatbildung bei höheren Temperaturen vorkommen kann.

Für die Bildung der Achate, die als Hohlraumfüllungen in vulkanischem Nebengestein vorkommen, fallen (wie in Kap. 2 und 3 gezeigt) der magmatische und vulkanisch-spätvulkanische P-T-Bereich als mögliche Achatbildungsbereiche generell weg. Da sich der Bildungsraum der Achate im Falle der Achatentstehung in Vulkaniten während seiner geologischen Geschichte in der Regel außer in diesen beiden P-T-Bereichen nur im sedimentär-diagenetischen P-T-Feld bewegt hat, muß sich die Achatgenese in vulkanischem Nebengestein zumindest in der Regel im sedimentär-diagenetischen P-T-Bereich abgespielt haben. Es bleibt dann lediglich noch die Frage zu klären, ob in geologischen **Einzel**fällen gewisse „Hydrothermalprozesse", die rein formal gesehen dem P-T-Bereich der Metamorphose zuzuordnen wären, für eine Achatbildung noch in Frage kommen könnten. Denkbar wären hier etwa Prozesse in der Nähe von subvulkanischen Intrusivkörpern innerhalb eines mit Vulkaniten und Sedimenten verfüllten Beckens, ein geologisches Szenario, das z. B. im Saar-Nahe-Becken realisiert ist. In einem solchen geologischen Rahmen können die P-T-Bedingungen der Porenlösungen und damit auch die P-T-Bedingungen in den größeren Gesteinshohlräumen vom P-T-Pfad des geothermischen Gradienten in Richtung „metamorpher" Bedingungen abweichen (vgl. Abb. 1). Es ist mir zwar kein konkretes Achatvorkommen bekannt, das dieser Situation entspräche. Dennoch läßt sich rein theoretisch fragen: Gibt es in Einzelfällen die Möglichkeit einer solchen stark subvulkanisch beeinflußten Achatgenese außerhalb des sedimentär-diagenetischen P-T-Bereichs?

Um diese Frage zu beantworten, müssen wir zunächst den Normalfall, d. h. die Achatbildung im sedimentär-diagenetischen P-T-Bereich, nochmals genauer untersuchen: Wie ist hier der SiO_2-Akkumulationsprozeß zu verstehen?

Lange hat man geglaubt, daß bei der Achatgenese SiO_2-abscheidende Lösungen immer und immer wieder in einen Gesteinshohlraum einfließen, dort ihr SiO_2 an den Wänden absetzen und den Hohlraum dann wieder verlassen. Solche rhythmischen Lösungsbewegungen können aber schon deshalb nicht als für die Achatgenese entscheidend angesehen werden, weil es in vielen Fällen gar keine offenen Zufuhrwege zu den Achatmandeln gibt, in denen Lösungen frei fließen könnten (z. B. LANDMESSER 1988: 110; vgl. hierzu bereits LIESEGANG 1913: 78). Es muß daher ein Achatbildungsmechanismus existieren, bei dem der entscheidende SiO_2-Transport durch Diffusionsprozesse innerhalb fein verteilter Porenlösungen im Gestein stattfindet. Im sedimentär-diagenetischen Bereich benetzen solche Porenlösungen die winzigen Rißchen, Mineralkorngrenzen und andere winzige Hohlräume im Nebengestein der Achate. In solch einem Netzwerk von Porenlösungen kann echt gelöstes SiO_2 (d. h. hauptsächlich $Si(OH)_4$-Moleküle) zu den größeren Gesteinshohlräumen (z. B. Blasenräumen) hin diffundieren, die ebenfalls vollständig mit wäßriger Lösung gefüllt sind und also gewissermaßen extreme Ausbuchtungen im Netzwerk der lösungserfüllten Porenräume darstellen. Kolloidal gelöstes SiO_2 kann dagegen praktisch nicht diffundieren und spielt deshalb beim SiO_2-Transport zu den Hohlräumen hin keine erwähnenswerte Rolle.

Damit ein Diffusionsstrom der monomer gelösten Kieselsäure zu den lösungserfüllten Gesteinshohlräumen hin möglich wird und für längere Zeit aufrechterhalten bleibt, muß ein $Si(OH)_4$-Konzentrationsgradient zwischen dem lösungserfüllten Hohlraum und den mit ihm kapillar verbundenen lösungserfüllten Porenräumen im umgebenden Gestein existieren und durch irgendeinen Effekt lange aufrechterhalten werden. Ein solcher Gradient wird dadurch möglich, daß Kieselsäure, die bei niedrigen Temperaturen durch irgendeinen petrologischen Prozeß (z. B. durch die Zersetzung von Gesteinsglas oder von Mafiten) im Gestein freigesetzt und in den Porenlösungen gelöst wird, aus kinetischen

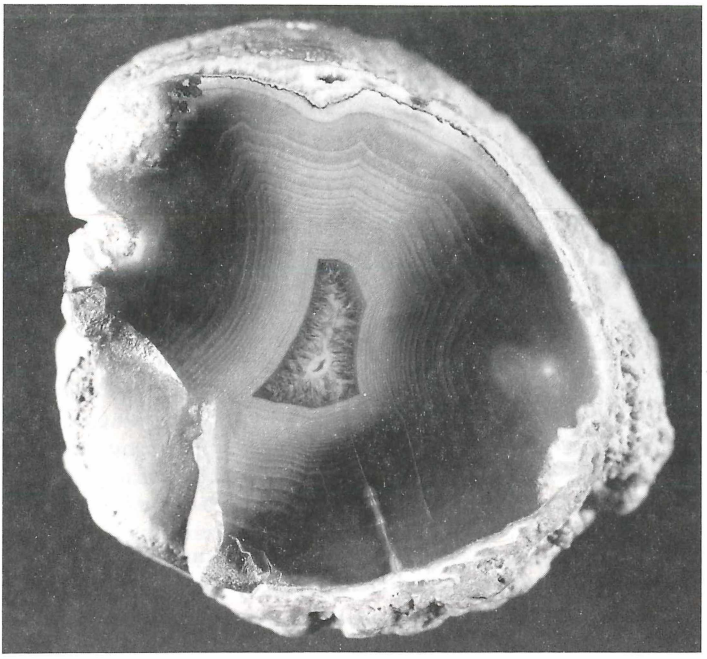


Abb. 14: Achat als Hohlraumfüllung (Steinkern) eines Brachiopoden. Fundort: Braderup/Sylt. Langer Durchmesser: 21 mm. Sammlung Ulrich von Hacht, hinterlegt im Archiv für Geschiebekunde, Universität Hamburg (vgl. auch HACHT 1984: Tafel 2).

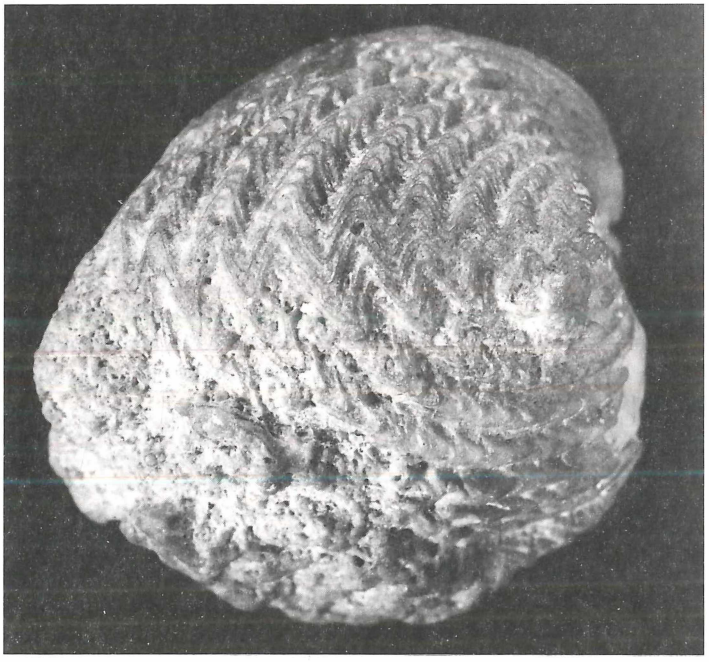


Abb. 15: Rückseite des Stücks von Abb. 14.

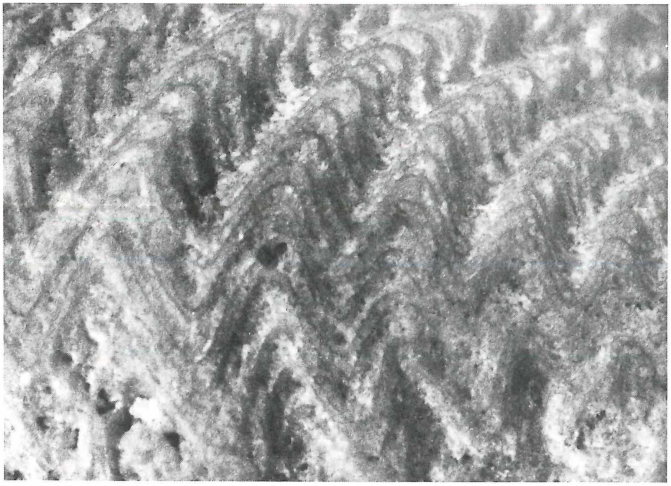


Abb. 16: Ausschnitt aus Abb. 15.

Gründen nur sehr langsam in den stabilsten Zustand, d. h. in die Phase Quarz übergeht. Metastabile Formen und verschiedene „Reifungsstadien" des SiO_2 können bei niedrigen Temperaturen also lange erhalten bleiben, sie gehen jeweils nur sehr langsam in stabilere Formen über. In der Nähe unterschiedlich „reifer" SiO_2-Abscheidungen (z. B. Kieselgel, Opal-CT oder Quarz, die jeweils durch verschiedene Zerteilungsgrade nochmals unterschiedlich „gereift" sein können) entwickeln sich dann unterschiedliche $Si(OH)_4$-Konzentrationen in den Porenlösungen, solange die Tendenz zur Einstellung lokaler, metastabiler Lösungs-Ausfällungs-Gleichgewichte nicht gestört wird. Hierbei entwickeln sich in den Porenlösungen $Si(OH)_4$-Konzentrationen, die in der Nähe reiferer SiO_2-Partikel stets geringer sind als in der Nähe weniger reifer SiO_2-Partikel. Dadurch entstehen im Netzwerk der Gesteinsporenlösungen $Si(OH)_4$-Konzentrationsgradienten, die einen Kieselsäuretransport durch Diffusion ermöglichen, wobei $Si(OH)_4$ aus der Umgebung weniger reifer zu reiferen SiO_2-Partikeln hin diffundiert. Einzelheiten dieses SiO_2-Akkumulationsmechanismus wurden bereits an anderer Stelle behandelt (LANDMESSER 1988) und sollen hier nicht wiederholt werden.

Für die hier interessierende Frage, ob in Einzelfällen eine „hydrothermale" Achatgenese bei Temperaturen oberhalb des sedimentär-diagenetischen P-T-Bereichs möglich ist, ist nun folgendes entscheidend:

Eine SiO_2-Akkumulation auf dem Diffusionsweg ist nur möglich, wenn die genannten $Si(OH)_4$-Konzentrationsgradienten im Gestein über längere Zeit hinweg erhalten bleiben. Sobald dagegen physikalisch-chemische Bedingungen auftreten, bei denen Quarz geologisch gesehen s c h n e l l keimt und kristallisiert, ist eine SiO_2-Akkumulation durch Diffusion nicht mehr möglich. Denn unter solchen Bedingungen stellt sich an sehr vielen Punkten im lösungserfüllten Porennetz ein Quarz-Lösungs-Kristallisations-Gleichgewicht ein. Damit fällt die $Si(OH)_4$-Konzentration an sehr vielen Stellen innerhalb dieses Porenlösungsnetzes auf den niedrigsten Wert ab, der bei Anwesenheit einer festen SiO_2-Phase im Falle eines lokalen Gleichgewichts überhaupt möglich ist: auf das Niveau der $Si(OH)_4$-Sättigungskonzentration in bezug auf Quarz. Die für eine SiO_2-Akkumulation durch Diffusion zwingend erforderlichen, räumlich ausgedehnten $Si(OH)_4$-Konzentrationsgradienten brechen dann also zwangsläufig zusammen.

Es läßt sich deshalb eine P-T-Grenze definieren, von der ab Achatbildungsprozesse auf dem Diffusionsweg ganz allgemein nicht mehr möglich sind. Eine solche absolute

T-Obergrenze läßt sich durch Quarzkristallisations-Experimente in wäßrigen Lösungen bei möglichst niedrigen pH-Werten, möglichst niedriger Salinität, möglichst niedrigem Druck und einer anfänglich hohen $Si(OH)_4$-Übersättigung in bezug auf amorphes SiO_2 finden. Das sind jeweils Bedingungen, durch die die Quarzbildung stark verlangsamt wird (zum pH-Einfluß: HEYDEMANN 1964, HÖLLER 1968, FYFE & MCKAY 1962; zur Salinität: LIER et al. 1960, FOURNIER 1981: 115; zum Druck: MITSYUK 1974; zur $Si(OH)_4$-Übersättigung: z. B. HARDER & FLEHMIG 1970: 295, 302 f.). Die gesuchte T-Obergrenze ist überschritten, wenn sich selbst unter solchen, für die Quarzkristallisation eigentlich sehr ungünstigen Bedingungen Quarzkeime noch schnell bilden und die $Si(OH)_4$-Konzentration dadurch praktisch überall im Porenlösungsnetz auf das Löslichkeitsniveau von Quarz abfällt. Neben den genannten Größen wirken sich auch einige andere Faktoren (von untergeordneter Bedeutung) auf die Kinetik der Quarzkristallisation aus. Zu nennen wäre hier z. B. das unterschiedliche Na^+/K^+-Verhältnis bei gleicher Gesamtkationenkonzentration (Na^+ beschleunigt die Quarzkristallisation im Vergleich zu K^+: HÖLLER 1968).

Diesen Überlegungen entsprechend läßt sich aus Experimenten zur Kinetik der Quarzkristallisation schließen, daß bei pH 7 die T-Obergrenze bereits bei ca. 180 °C überschritten ist (zu Einzelheiten vgl. LANDMESSER 1988: 114 ff.). Das scheint auch die in der Natur in der Regel entscheidende T-Obergrenze zu sein. Man erkennt dies an der Tatsache, daß sich in Geothermalwässern ab 180 °C sehr schnell SiO_2-Lösungs-Kristallisations-Gleichgewichte in bezug auf Quarz einstellen (ARNÓRSSON 1975: 763, 769; ARNÓRSSON, GUNNLAUGSSON & SVAVARSSON 1983: 572). FOURNIER (1985: 46) schreibt hierzu: „In long-lived, presently active systems the solubility of quartz has been found to control dissolved silica in all geothermal reservoir waters at temperatures greater than about 180 °C, most reservoir waters above about 140 °C, and many above 90 °C." Bei hohen pH-Werten liegt diese T-Grenze relativ niedrig, bei sauren Porenlösungen dagegen relativ hoch[13].

FOURNIER (1981: 115) stellt summarisch fest: „In the temperature range 200 °C to 250 °C water reaches equilibrium with quartz in a few hours to a few days, depending on the solution temperature, pH, salinity, and degree of initial silica supersaturation or undersaturation." Das bedeutet in unserem Zusammenhang, daß Achatbildungsprozesse auf dem Diffusionsweg bei Temperaturen oberhalb des sedimentär-diagenetischen P-T-Bereichs nicht mehr möglich sind.

Diese Grenzziehung gilt nicht nur für den speziellen, bei LANDMESSER (1988) vorgestellten SiO_2-Mobilisations- und -Akkumulationsmechanismus durch Diffusion, sondern für jedes überhaupt denkbare Achatbildungsmodell, das mit einer SiO_2-Akkumulation durch $Si(OH)_4$-Diffusion arbeitet. Denn bei Temperaturen oberhalb dieser Grenze verschwinden durch den Zusammenbruch der räumlich ausgedehnten $Si(OH)_4$-Konzen-

[13] Die genannte T-Obergrenze könnte bestenfalls noch bei sehr niedrigen pH-Werten überschritten werden. Derzeit existieren leider nur sehr wenige experimentelle Daten, die zur Beurteilung der Quarzkristallisationskinetik bei niedrigen pH-Werten geeignet wären. Immerhin konnte aber MITSYUK (1979: Tab. 1) Quarz bei 200 °C in 0,1 N HCl-Lösung bei 11 kbar innerhalb von 396 Stunden aus Kieselgel synthetisieren. Zugleich wird aus seinen Untersuchungen deutlich, daß die Quarzbildung bei diesen Bedingungen mit abnehmendem Druck mehr Zeit benötigt. Die gesuchte absolute T-Obergrenze für petrologisch relevante $Si(OH)_4$-Diffusionsprozesse innerhalb von Porenlösungen mit sehr niedrigen pH-Werten (in der Natur seltener Fall!) kann zwar damit nicht exakt definiert werden; sie dürfte aber selbst in diesem Extremfall kaum sehr weit oberhalb der Grenze zwischen sedimentär-diagenetischem und metamorphem P-T-Bereich (Abb. 1) liegen. Da mir kein konkreter Anhaltspunkt bekannt ist, der darauf hindeutet, daß derart saure Milieus für Achatentstehungsprozesse in der Natur überhaupt in Betracht kommen, soll dieser Extremfall hier nicht weiter diskutiert werden.

trationsgradienten die Triebkräfte für eine $Si(OH)_4$-Diffusion im Porensystem des Gesteins – unabhängig davon, wie diese Gradienten zunächst zustande gekommen sind.

Die Allgemeingültigkeit dieser Eingrenzung möglicher Achatbildungsprozesse auf den sedimentär-diagenetischen P-T-Bereich könnte nur durchbrochen werden, wenn man für höhere Temperaturen einen zweiten, von der diffusionsgetriebenen Achatgenese unabhängigen Achatbildungsmechanismus fände, bei dem das SiO_2 dann durch Lösungsbewegungen anstatt durch Diffusion mobilisiert und akkumuliert wird.

Der Versuch, solche Achatbildungshypothesen zu entwerfen, bei denen sich Lösungen unzählige Male zum Hohlraum hin und wieder von ihm weg bewegen, wodurch das SiO_2 mobilisiert und schließlich im Hohlraum akkumuliert werden soll, stößt aber (unabhängig von der Temperatur solcher Lösungen) auf ganz erhebliche Schwierigkeiten, die an anderer Stelle bereits dargestellt worden sind (LANDMESSER 1984; 1988). In Anbetracht dieser Schwierigkeiten erscheint die Chance, künftig einen Achatbildungsmechanismus zu finden, der mit Lösungsbewegungen anstatt mit Diffusionsprozessen arbeitet, sehr gering. Nichts deutet derzeit darauf hin, daß es einen solchen zweiten Achatbildungsmechanismus geben könnte.

Es wäre daher relativ müßig, diese Möglichkeit im Rahmen der gegenwärtigen P-T-Diskussion im einzelnen weiter zu erörtern, solange in der petrologischen Diskussion keine Achatbildungshypothese auftaucht, durch die diese Schwierigkeiten erstens gelöst werden, und deren Achatbildungsmechanismus dann zweitens auch bei P-T-Bedingungen oberhalb des sedimentär-diagenetischen Bereichs noch funktioniert.

Gegenwärtig deutet also alles darauf hin, daß Achate tatsächlich ganz allgemein nur im sedimentär-diagenetischen P-T-Bereich entstehen können.

5. Zur Interpretation der Flüssigkeitseinschlüsse in Achaten

Eine solche These muß natürlich einer empirischen Gegenprobe standhalten, d. h. es dürfen keine Achat-„Daten" (im weitesten Sinne) auftauchen, die eindeutig für eine Hochtemperaturgenese der betreffenden Achate sprechen. In einer Reihe von Arbeiten haben nun BLANKENBURG und Mitarbeiter die Ansicht geäußert, die von ihnen gemessenen Homogenisierungstemperaturen von Flüssigkeitseinschlüssen in phanerokristallinen Quarzen aus Achatmandeln bzw. Achatkugeln seien solche eindeutigen Beweise für eine Hochtemperaturgenese der Achate („In keinem Fall lassen sich mit den an primären Einschlüssen ermittelten Homogenisierungstemperaturen um 390 °C Vorstellungen der Vulkanit-Achat-Genese im sedimentären und niedrigthermalen Bereich aufrecht erhalten": BLANKENBURG et al. 1990: 82). Es ist also zu prüfen, inwieweit diese Daten tatsächlich als stichhaltige Hinweise auf eine solche Hochtemperaturgenese anzusehen sind. Zu diesem Zweck sei zunächst der Grundgedanke, der der Verwendung von Homogenisierungstemperaturen von Flüssigkeitseinschlüssen zur Abschätzung der Mindesttemperaturen von Mineralbildungsprozessen zugrunde liegt, kurz skizziert.

Bei der geothermometrischen Interpretation solcher Einschlußdaten wird zunächst **vorausgesetzt,** daß ein bestimmter Kristall bei hohen Temperaturen und Drücken (z. B. bei Punkt A [P_1, T_1] in Abb. 17) in einer fluiden wäßrigen Phase gebildet wurde und bei dieser Kristallisation kleine Mengen der fluiden Phase eingeschlossen hat. Kühlt das System nun ab und bleiben die Einschlußwände hierbei unverletzt (d. h.: eingeschlossene Fluidmenge und Einschlußvolumen bleiben konstant), so durchläuft die homogene, einphasige Einschlußfüllung den P-T-Pfad einer Isopykne, d. h. einer Kurve gleicher Dichte (z. B. Isopykne A→B in Abb. 17). Auf welchem **Druck**-Temperatur-Weg sich das Nebengestein selbst abkühlt, ist dabei relativ gleichgültig: P-T-Änderungen am den

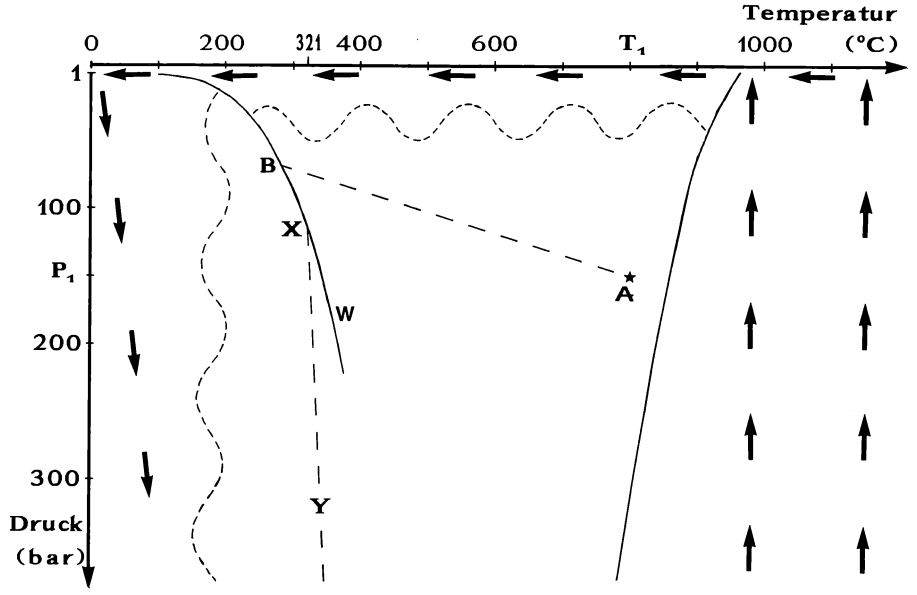


Abb. 17: P-T-Diagramm wie in Abb. 1, zur Erläuterung der Einschlußdiskussion (siehe Text). Die Linie A-B ist die Isopykne im System H_2O für ϱ = 0,03 g/cm³; X-Y-... ist die Isopykne für ϱ = 0,67g/cm³ (nach H_2O-Daten von KENNEDY 1950). W = Dampfdruckkurve des Wassers.

Einschluß umgebenden Kristall bewirken nur unwesentliche Änderungen des Einschlußvolumens; die Druckentwicklung im Einschluß ist daher nur vom Temperaturverlauf abhängig. Während also bei der langsamen Abkühlung des natürlichen Systems die Temperaturen von Einschluß und Kristall stets praktisch gleich sind, herrscht an beiden Orten nur in Ausnahmefällen auch der gleiche Druck. Bei seiner Abkühlung entlang des P-T-Pfads der Isopykne erreicht der Einschluß schließlich die Dampfdruckkurve des Wassers bzw. der betreffenden wäßrigen Lösung. Dabei zerfällt die einphasige Einschlußfüllung in zwei wäßrige Phasen und folgt bei weiterer Abkühlung dem P-T-Pfad der Dampfdruckkurve.

Heizt man einen solchen Kristall mit primären Einschlüssen im Labor wieder auf, so durchläuft er den gleichen P-T-Pfad in umgekehrter Richtung. Am gleichen P-T-Punkt, an dem sich die Einschlußfüllung bei der Abkühlung in zwei Phasen zerlegt hatte (= Schnittpunkt zwischen der Dampfdruckkurve und der betreffenden Isopykne), homogenisiert diese Füllung wieder beim Aufheizen. Setzt man also voraus(!), daß ein solcher Einschluß in einer natürlichen Mineralprobe als einphasiger Einschluß bei hoher Temperatur während der Entstehung des Wirtskristalls gebildet wurde, und bestimmt man dann nachträglich die Homogenisierungstemperatur des Einschlusses durch kontrollierte Erhitzung unter dem Mikroskop, so erhält man mit dieser Homogenisierungstemperatur die Mindesttemperatur zur Zeit der Einschlußbildung und damit der Kristallbildung.

Aus dieser Skizze des Grundgedankens der Flüssigkeitseinschluß-Geothermometrie geht unmittelbar hervor, daß Homogenisierungstemperaturen nicht schlichtweg „Daten" sind, die unmittelbar, d.h. ohne Zuhilfenahme von hypothetischen Annahmen, eine Hochtemperaturgenese des betreffenden Kristalls beweisen können. Solche Einschlußuntersuchungen liefern keineswegs automatisch schlechterdings „vorhandene Ergebnisse" (im Sinne von BLANKENBURG & LOTTNER 1991: 282), Ergebnisse also, die im Falle

hoher Homogenisierungstemperaturen für die betreffenden Kristalle bzw. Achate nur noch den Entwurf von Hochtemperaturgenese-Modellen als sinnvoll erscheinen lassen. Homogenisierungstemperaturen können vielmehr **nur dann** als Mindesttemperaturen der Kristallisation interpretiert werden, wenn die genannten petrologischen Voraussetzungen dieser Thermometrie bei den untersuchten Proben auch tatsächlich gegeben sind. Im folgenden sollen einige der Gründe dargestellt werden, die gegen die Anwendbarkeit dieser Einschlußthermometrie bei Achaten sprechen.

1.: Die von THOMAS & BLANKENBURG (1981: 626) veröffentlichten Homogenisierungstemperaturen liegen (mit einer Ausnahme: 170 °C) alle (meist sogar deutlich) oberhalb von 270 °C. Viele dieser Einschlüsse homogenisieren in die flüssige Phase. Die zugehörige Isopykne verläuft also mit steigender Temperatur von der Dampfdruckkurve aus zu deutlich höheren Drücken (z. B.: X → Y → ... in Abb. 17). Diese Homogenisierungstemperaturen führen also auf Isopyknen, die zunächst nur im metamorphen P-T-Bereich verlaufen, bis sie schließlich den magmatischen P-T-Bereich erreichen. Da die untersuchten Achate alle aus Vulkaniten stammen, fällt der metamorphe P-T-Bereich für die Quarz-Kristallisation in den Achat-Mandeln bzw. -Kugeln aber im Normalfall[14] von vornherein weg (vgl. Abbildungsunterschrift zu Abb. 1). Der Versuch, Homogenisierungstemperaturen solcher Quarze zur Geothermometrie von Achaten heranzuziehen, ist also petrologisch von vornherein nur sinnvoll, wenn man eine intramagmatische Achatbildung von Anfang an voraussetzt! Denn nur unter dieser (petrologisch sehr gewagten) Voraussetzung ist es überhaupt denkbar, die betreffenden Flüssigkeitseinschlüsse als primäre Einschlüsse im Sinne des oben skizzierten Grundgedankens der Einschlußthermometrie zu interpretieren, als Einschlüsse also, die bei der Quarz-Kristallisation aus einer fluiden wäßrigen Phase bei relativ hohen Drücken und Temperaturen entstanden sind und sich bei der darauffolgenden Abkühlung heterogenisiert haben. Das BLANKENBURG'sche, auf der Interpretation von Homogenisierungstemperaturen beruhende Argument zugunsten einer Hochtemperaturgenese der Achate ist also zirkulär: Nur wenn man eine intramagmatische Achatgenese bereits voraussetzt, kann man derartige Flüssigkeitseinschlüsse in Achat-Mandeln/-Kugeln aus vulkanischem Nebengestein als primäre, aus einer fluiden wäßrigen Phase entstandene Einschlüsse interpretieren. Nur unter dieser Voraussetzung kann man also die beschriebene Homogenisierungs-Thermometrie auf Achate in Vulkaniten überhaupt anwenden, und nur dann wiederum lassen sich aus solchen Homogenisierungstemperaturen hohe Achatbildungstemperaturen ableiten. Kurz: Man kann mittels der Untersuchung von Homogenisierungstemperaturen an Flüssigkeitseinschlüssen nur auf eine Hochtemperaturgenese der Achate schließen, wenn man die Hochtemperaturgenese der Achate längst vorausgesetzt hat. Macht man diese Voraussetzung dagegen nicht, so wird die Anwendung der Homogenisierungs-Thermometrie petrologisch sinnlos. Man hat dann nur zu erklären, auf welchem anderen Weg derartige Zwei- oder Mehrphaseneinschlüsse in den Quarzen von Achat-Mandeln/-Kugeln entstehen können.

2.: Von einigen der Achate, an denen THOMAS & BLANKENBURG (1981) ihre Einschlußuntersuchungen durchgeführt haben, existieren auch Sauerstoffisotopen-Daten: Ihre Probe Si 204 („Achat aus Melaphyr von Oberstein") beispielsweise zeigt für die Chalcedon-Substanz den Wert $\delta^{18}O = 31{,}3$ ‰ und für Milchquarz aus der gleichen Mandel $\delta^{18}O = 28{,}0$ ‰ (BLANKENBURG, PILOT & WERNER 1982: 214), also sehr hohe

[14] Rein theoretisch wäre hier der bereits genannte, hypothetisch denkbare Ausnahmefall eines unter großer Auflast und damit erhöhtem Druck stehenden Hohlraums in einem diagenetisch versenkten Vulkanit zu bedenken, der durch eine benachbarte Intrusion auf $T > 200$ °C erhitzt wird. In einem solchen Fall wären „metamorphe" P-T-Bedingungen diskutierbar. Mir ist aber kein konkretes Achatvorkommen bekannt, das einer solchen geologischen Situation entspräche.

Werte. Quarze aus der gleichen Mandel enthalten Einschlüsse, die bei etwa 377 °C homogenisieren und von THOMAS & BLANKENBURG (1981: 626 f.) als primäre Einschlüsse im Sinne des oben skizzierten Grundgedankens der Einschluß-Thermometrie interpretiert (!) werden. Diese hypothetische Mindesttemperatur für die Quarzkristallisation steht in deutlichem Widerspruch zu den genannten δ^{18}O-Werten, die nur durch eine Quarzkristallisation im sedimentär-diagenetischen P-T-Bereich erklärbar sind – ganz gleich, welchen δ^{18}O-Wert aus der Palette möglicher natürlicher Wässer man auch immer für die koexistierende wäßrige Phase zur Zeit der Quarzkristallisation annehmen will (LANDMESSER 1986: 280 ff.). Die anderen BLANKENBURG'schen Proben (Si 213, Si 307), an denen sowohl δ^{18}O-Werte als auch Homogenisierungstemperaturen gemessen wurden, zeigen eine vergleichbar starke Diskrepanz. Zumindest eine dieser beiden petrologischen Informationsquellen muß also fehlerhafte Ergebnisse geliefert haben.

Nehmen wir – im Sinne einer Hypothese am Anfang eines Widerspruchsbeweises – einmal an, die untersuchten Einschlüsse seien tatsächlich primär und bei hohen Drücken und Temperaturen gebildet worden, wie es die BLANKENBURG'sche Interpretation deutet. Dann müssen die Einschluß-führenden phanerokristallinen Quarze – dem Grundgedanken der Einschlußthermometrie entsprechend – in einem wäßrigen Fluid kristallisiert sein, d. h. in größtmöglicher Wechselwirkung mit diesem Hochtemperatur-Fluid gestanden haben. Bei einer solchen Kristallisation aus einer wäßrigen SiO_2-Lösung ist es dann aber ganz unvermeidlich, daß ein intensiver O-Isotopenaustausch zwischen wäßrigem Fluid und aus diesem Fluid wachsendem Quarzkristall stattfindet. In solch einer Situation müssen sich niedrige δ^{18}O-Werte einstellen, die zumindest nahe beim Isotopengleichgewicht liegen. Quarze mit hohen δ^{18}O-Werten, wie sie tatsächlich vorliegen, können so keinesfalls gebildet werden. Der gesuchte Fehler muß also auf der Seite der Einschluß-Interpretation liegen.

Der Erklärungsversuch von BLANKENBURG, PILOT & WERNER (1982: 215) sieht dagegen die Fehlinformation in gewisser Weise auf der Seite der Isotopendaten: Bei der intramagmatischen Aufarbeitung von Cherts mit ihren hohen δ^{18}O-Werten sollen „größere Mengen H_2O-haltiger Fluida, die den ^{18}O-Austausch begünstigen, gefehlt haben oder doch nur kurzzeitig wirksam gewesen sein". Damit sollen die alten, d. h. bei der Chert-Bildung im sedimentär-diagenetischen Bereich entstandenen $^{18}O/^{16}O$-Verhältnisse während der Chert-Umkristallisation weitgehend konserviert worden sein. Diese Aussage steht in fundamentalem, unauflösbarem Widerspruch zu der These, die phanerokristallinen Quarze seien aus einem wäßrigen Fluid unter Einschlußbildung gewachsen, eine Voraussetzung, ohne die man keine Einschlußthermometrie im obigen Sinne betreiben kann. Der BLANKENBURG'sche Erklärungsversuch ist damit nicht nur falsch (denn auch bei nur kurzzeitiger Fluid-Chert-Wechselwirkung würde es schon zu einem deutlichen O-Isotopenaustausch kommen; vgl. hierzu LANDMESSER 1986: 281 ff.), sondern wegen der gleichzeitigen Forderung einer Fluid-An- und -Abwesenheit bereits in sich inkonsistent.

Es bleibt damit nur eine Erklärungsmöglichkeit übrig: Die „Fehlinformation" kann nur auf der Seite der Einschlußuntersuchungen liegen. Ganz offensichtlich können sich im Laufe der Achatbildung im sedimentär-diagenetischen P-T-Bereich phanerokristalline Quarze mit Einschlüssen bilden, welche primären Hochtemperatur-Fluid-Einschlüssen (im Sinne des Grundgedankens der Einschlußthermometrie) zwar sehr ähnlich sehen, tatsächlich jedoch bei $T < 200$ °C durch einen ganz anderen Mechanismus entstanden sind. Entsprechend sind aus Homogenisierungstemperaturen von Flüssigkeitseinschlüssen abgeleitete Mindesttemperaturen der Kristallisation nicht schlechthin „vorhandene Ergebnisse" (BLANKENBURG & LOTTNER 1991: 282) sondern sehr stark hypothesenbehaftete Resultate, die petrologisch nur dann relevant sind, wenn die i h n e n b e r e i t s z u g r u n d e g e l e g t e n Hypothesen (d. i. insbesondere die Annahme der Einschluß-

bildung nach dem der Einschlußthermometrie zugrunde gelegten Mechanismus; s. o.) im konkreten Fall zutreffend sind.

Man muß also ROEDDER (1983: 266) zustimmen, wenn er die von THOMAS & BLANKENBURG (1981) bestimmten Homogenisierungstemperaturen – aus anderen Erwägungen heraus – für geothermometrisch nicht verwertbar hält. Entsprechendes gilt auch bezüglich der neueren, ergänzenden Einschlußuntersuchungen von BLANKENBURG et al. (1990) und BLANKENBURG & LOTTNER (1991).

In Anbetracht der Tatsache, daß es bei Quarzen aus Vulkanit-Blasenräumen solche fundamentalen Täuschungsmöglichkeiten bei der Einschlußinterpretation gibt, müssen wohl auch die Beobachtungen von SCHMITT-RIEGRAF (1992) kritisch neu bewertet werden, zumal ihre Ergebnisse in der vorliegenden Form petrologisch keinen Sinn ergeben: Wenn Flüssigkeitseinschlüsse aus Amethysten oder Rauchquarzen bei ca. 338 °C bzw. 321 °C in die flüssige Phase homogenisieren (SCHMITT-RIEGRAF 1992), und wenn sie im Sinne des Grundgedankens der Homogenisierungs-Thermometrie (s. o.) als primär interpretiert werden, dann müßten diese Quarze bei Temperaturen oberhalb von 338 °C bzw. 321 °C sowie bei Drücken oberhalb ca. 140 bar bzw. 115 bar gebildet worden sein. Die in Abb. 17 dargestellte Isopykne X → Y → ... entspricht dem P-T-Pfad, der bei einem NaCl-Äquivalent von 0,0 % für einen bei 321 °C in die flüssige Phase homogenisierenden Einschluß (vgl. die entsprechenden Angaben von SCHMITT-RIEGRAF 1992) relevant wäre. Die durch diese Isopykne angegebenen P-T-Bedingungen liegen nun aber in einem **Druck**-Temperatur-Bereich, der von den Blasenräumen der permischen Vulkanite des Saar-Nahe-Gebietes weder während der Blasenbildung, noch während der Zeit des Ausfließens und der Erstarrung der Laven, noch schließlich im Verlauf der sedimentären Überdeckung der abgekühlten Laven im Saar-Nahe-Becken jemals durchlaufen wurde (vgl. Abb. 1 sowie LANDMESSER 1986: 284 ff.). Das gleiche gilt natürlich auch für Isopyknen, die einer Homogenisierung in die flüssige Phase bei etwas niedrigeren Temperaturen (siehe die Werte bei SCHMITT-RIEGRAF 1992) zuzuordnen wären. Es macht also petrologisch kaum einen Sinn, Einschlüsse, deren Homogenisierungstemperaturen auf solche von vorneherein auszuschließenden Kristallisationsbedingungen führen, als primäre Einschlüsse im Sinne des Grundgedankens der Homogenisierungs-Thermometrie zu interpretieren. Im Falle der Amethyste wäre hierbei sogar der (von SCHMITT-RIEGRAF nicht angezielte) Ausweg einer intramagmatischen Kristallisation unmöglich, da Amethyst-Farbzentren bekanntlich bei $T > 500$ °C irreversibel zerstört werden (LEHMANN & BAMBAUER 1973: 285).

Die bisher veröffentlichten Einschlußuntersuchungen an phanerokristallinen Quarzen aus Achatmandeln liefern damit keine wirklich stichhaltigen Hinweise auf die Möglichkeit einer Achatgenese bei Temperaturen oberhalb des sedimentär-diagenetischen P-T-Bereichs.

Danksagung

Für eine kritische Durchsicht des Manuskripts danke ich sehr herzlich Herrn Prof. Dr. J. Pense, Herrn Dr. K. R. G. Stapf und Frau Dipl.-Min. Susanne Greiff. Darüber hinaus möchte ich auch Herrn Prof. Dr. W. Dosch für anregende Diskussionen und interessante Hinweise herzlich danken. Herrn A. Becker danke ich für die Herstellung zahlreicher guter Dünnschliffe und Herrn U. von Hacht für die leihweise Überlassung des in Abb. 14-16 wiedergegebenen Achats. Diese Arbeit steht im Zusammenhang mit einer künftigen Dissertation.

6. Literaturverzeichnis

ALTHAUS, E. (1979): Achat, Aufbau und Entstehung. – Lapis, 4 (12): 26-29.

ARNÓRSSON, S. (1975): Application of the silica geothermometer in low temperature hydrothermal areas in Iceland. – Amer. J. Sci., **275**: 763-784.

ARNÓRSSON, S., GUNNLAUGSSON, E. & SVAVARSSON, H. (1983): The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. – Geochim. Cosmochim. Acta, **47**: 567-577.

BAUER, M. (1896): Edelsteinkunde. – Leipzig: C. H. Tauchnitz.

BAUMANN, H. (1967): Einfluß von Aluminium und Eisen auf Reaktionen der Kieselsäure und der Quarzoberfläche. – Fortschr. Staublungenforsch., **2**: 51-60; Dinslaken: Niederrheinische Druckerei GmbH.

BLANKENBURG, H.-J. (1988): Achat: Eigenschaften, Genese, Verwendung. – 203 S., Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

BLANKENBURG, H.-J. & LOTTNER, S. (1991): Achate aus einem temporären Ignimbritaufschluß aus Chemnitz. – Aufschluß, **42**: 275-282.

BLANKENBURG, H.-J. & SCHRÖN, W. (1982): Zum Spurenelementchemismus der Vulkanitachate. – Chem. Erde, **41**: 121-135.

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

BLANKENBURG, H.-J., WERNER, C. D., SCHRÖN, W. & KLEMM, W. (1982): Flint und Chert – Gemeinsamkeiten und Unterschiede. – Z. geol. Wiss., **10**: 1287-1298.

BLANKENBURG, H.-J., THOMAS, R., KLEMM, W. & LEEDER, O. (1990): Interpretation der Ergebnisse von Einschlußuntersuchungen an den Quarzinkrustaten aus Vulkanitachaten. – Z. geol. Wiss., **18**: 81-85.

BLIZNAKOV, G. M. & DELINESHEV, S. P. (1990): On the thermodynamic stability of disperse systems. – Cryst. Res. Technol., **25**: 41-50.

BRAITSCH, O. (1969): Chalcedon. – In: TRÖGER, W. E.: Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale; Teil 2: Textband. – 2. Aufl., 822 S., Stuttgart: Schweizerbart, S. 162-164.

BUNTEBARTH, G. (1983): Zur Paläogeothermie im Permokarbon der Saar-Nahe-Senke. – Z. Dt. Geol. Ges., **134**: 211-223.

DOSCH, W. (1987): Formalgenese. – In: VAHLENSIECK, W. (Hrsg.): Das Harnsteinleiden; Ursachen, Diagnose, Therapie. – Berlin, Heidelberg, New York, etc.: Springer, S. 47-89.

FALLICK, A. E., JOCELYN, J., DONNELLY, T., GUY, M. & BEHAN, C. (1985): Origin of agates in volcanic rocks from Scotland. – Nature, **313**: 672-674.

FLÖRKE, O. W. (1961): Untersuchungen an feinstkristallinem Quarz. – Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., **41**: 311-324.

FOURNIER, R. O. (1981): Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering. – In: RYBACH, L. & MUFFLER, L. J. P. (Ed.): Geothermal systems: Principles and case histories. – New York: John Wiley & Sons, pp. 109-143.

FOURNIER, R. O. (1985): The behavior of silica in hydrothermal solutions. – Soc. Econ. Geologists: Reviews in Economic Geology, **2**: 45-61.

FREUNDLICH, H. (1922): Kapillarchemie. – 2. Auflage, 1181 S., Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.

FÜCHTBAUER, H. (1988): Sediment-Petrologie, Teil II: Sedimente und Sedimentgesteine. – 4. Aufl., 1141 S., Stuttgart: Schweizerbart.

FYFE, W. S. & MCKAY, D. S. (1962): Hydroxyl ion catalysis of the crystallization of amorphous silica at 330 °C and some observations on the hydrolysis of albite solutions. – Amer. Mineralogist, **47**: 83-89.

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

HACHT, U. VON (1984): Geschiebe-Achate von Sylt. – Der Geschiebesammler, **18**: 37-46, Hamburg.

HARDER, H. & FLEHMIG, W. (1967): Bildung von Quarz aus verdünnten Lösungen bei niedrigen Temperaturen. – Naturwissenschaften, **54**: 140.

HARDER, H. & FLEHMIG, W. (1970): Quarzsynthese bei tiefen Temperaturen. – Geochim. Cosmochim. Acta., **34**: 295-305.

HARRIS, C. (1989): Oxygen-isotope zonation of agates from Karoo volcanics of the Skeleton Coast, Namibia. – Amer. Mineralogist, **74**: 476-481.

HEITMANN, H.-G. (1965): Die Löslichkeit von Kieselsäure in Wasser und Wasserdampf. – Glastechn. Ber., **38**: 41-54.

HEYDEMANN, A. (1964): Untersuchungen über die Bildungsbedingungen von Quarz im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 250 °C. – Beitr. Mineral. Petrogr., **10**: 242-259.

HOERSCH, A. L. (1981): Progressive metamorphism of the chert-bearing Durness limestone in the Beinn an Dubhaich aureole, Isle of Skye, Scotland: A reexamination. – Amer. Mineralogist, **66**: 491-506.

HÖLLER, H. (1968): Experimentelle Bildung von SiO_2-Mineralien aus natürlichen Silikaten und silikatischen Gesteinen bei 180 °C. – Contrib. Mineral. Petrol., **17**: 187-203.

ILER, R. K. (1979): The chemistry of silica. – 866 pp., New York etc.: John Wiley & Sons.

JAYARAMAN, A. (1953): The structure and optical behaviour of chalcedony. – Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **38**: 441-449.

JOESTEN, R. (1974): Local equilibrium and metasomatic growth of zoned calc-silicate nodules from a contact aureole, Christmas Mountains, Big Bend Region, Texas. – Amer. J. Sci., **274**: 876-901.

JOESTEN, R. (1983): Grain growth and grain-boundary diffusion in quartz from the Christmas Mountains (Texas) contact aureole. – Amer. J. Sci., **283-A**: 233-254.

KEITH, M. L. & TUTTLE, O. F. (1952): Significance of variation in the high-low inversion of quartz. – Amer. J. Sci., **Bowen Volume** (Part I). 203-280.

KELLER, W. D., STONE, C. G. & HOERSCH, A. L. (1983): Textures of chert and novaculite: an exploration guide. – Amer. Assoc. Petroleum Geologists Bull., **67** (Part II): 1466.

KELLER, W. D., STONE, C. G. & HOERSCH, A. L. (1984): The geologic significance of textures of Paleozoic chert and novaculite in the Ouachita Mountains of Arkansas and Oklahoma. – Arkansas Geol. Commission Miscellaneous Publ., **18-B**: 87-95.

KELLER, W. D., STONE, C. G. & HOERSCH, A. L. (1985): Textures of Paleozoic chert and novaculite in the Ouachita Mountains of Arkansas and Oklahoma and their geological significance. – Geol. Soc. Amer. Bull., **96**: 1353-1363.

KENNEDY, G. C. (1950): Pressure-volume-temperature relations in water at elevated temperatures and pressures. – Amer. J. Sci., **248**: 540-564.

KERN, H. (1977): Preferred orientation of experimentally deformed limestone marble, quartzite and rock salt at different temperatures and states of stress. – Tectonophysics, **39**: 103-120.

KERN, H. & KARL, F. (1972): Experimentelle synkristalline Verformungen an Achaten. – N. Jb. Mineral. Abh., **116**: 113-131.

KLEBER, W. (1977): Einführung in die Kristallographie. – 13. Aufl., 392 S., Berlin: VEB Verlag Technik.

KRÄMER, H. (1955): Die Theorien der Achatbildung. – Aufschluß, **6**: 197-200.

KRETZ, R. (1966): Interpretation of the shape of mineral grains in metamorphic rocks. – J. Petrol., **7**: 68-94.

LANDMESSER, M. (1984): Das Problem der Achatgenese. - Mitt. POLLICHIA, **72**: 5-137.

LANDMESSER, M. (1986): Zur Eingrenzung der P-T-Bedingungen der Achatgenese. - Chem. Erde, **45**: 273-293.

LANDMESSER, M. (1988): Transport- und Akkumulationsmechanismen des SiO_2 in petrologischen Systemen: Achate. - Z. Dt. Gemmol. Ges., **36**: 101-119.

LANDMESSER, M. (1990): Achate als sedimentpetrologische Modellsysteme. - Ber. Dt. Mineral. Ges. (= Beih. z. Europ. J. Mineral.), Jg. 1990; No. 1: 153.

LANGE, P., BLANKENBURG, H.-J. & SCHRÖN, W. (1984): Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an Vulkanitachaten. - Z. Geol. Wiss., **12**: 669-683.

LE CHATELIER, H. (1920): Kieselsäure und Silicate. - 458 S., Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.

LEHMANN, G., & BAMBAUER, H. U. (1973): Quarzkristalle und ihre Farben. - Angew. Chem., **85**: 281-289.

LEHMANN, W. M. (1924): Eine neue einfache Versuchsanordnung für Debye-Scherrer-Röntgenaufnahmen. - Z. Kristallogr., **59**: 455-456.

LEONHARD, K. C. VON (1823): Charakteristik der Felsarten; erste Abtheilung: Ungleichartige Gesteine. - Heidelberg: Verlag Joseph Engelmann.

LIER, J. A. VAN, BRUYN, P. L. DE & OVERBEEK, J. T. G. (1960): The solubility of quartz. - J. Phys. Chem., **64**: 1675-1682.

LIESEGANG, R. E. (1913): Geologische Diffusionen. - 180 S., Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff.

LORENZ, V. (1972): Sekundäre Rotfärbung im Rotliegenden der Saar-Nahe-Senke/SW-Deutschland. - N. Jb. Geol. Paläont. Mh., Jg. 1972: 356-370.

MAHL, H. & GÖLZ, E. (1951): Elektronenmikroskopie. - 188 S., Leipzig: VEB Bibliographisches Institut.

MARC, R. (1911): Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre und ihre Anwendung auf die Probleme der Mineralogie, Petrographie und Geologie. - 212 S., Jena: Gustav Fischer.

MASUDA, T. & FUJIMURA, A. (1981): Microstructural development of fine-grained quartz aggregates by syntectonic recrystallization. - Tectonophysics, **72**: 105-128.

MATTHES, S. (1983): Mineralogie. - 417 S., Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer.

MEYER, K. (1977): Physikalisch-chemische Kristallographie. - 2. Auflage, 368 S., Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

MITSYUK, B. M. (1974): Mechanism of hydrothermal synthesis of quartz. - Geochemistry International, **11**: 1151-1156.

MITSYUK, B. M. (1979): Crystallization of silica gel into quartz in water and in 0.1 N. HCl at high pressures and 200 °C. - Doklady, Earth Sci. Sections, **249**: 137-139.

MOHS, F. (1842): Die ersten Begriffe der Mineralogie und Geognosie für junge praktische Bergleute der k.k. österreichischen Staaten; Zweiter Theil: Geognosie. - Wien: Carl Gerold.

MOXON, T. J. (1991): On the origin of agate with particular reference to fortification agate found in the Midland Valley, Scotland. - Chem. Erde, **51**: 251-260.

NACKEN, R. (1948): Über die Nachbildung von Chalcedon-Mandeln. - Natur u. Volk, **78**: 2-8.

OBENAUER, K. (1974): Über Achate vom Uruguay-Typ im Oberen Buntsandstein des Nordschwarzwaldes. - Aufschluß, **25**: 110-116.

OBENAUER, K. (1979): Über den Aufbau des Buntsandstein-Carneols und seiner Achatdrusen. - Aufschluß, **30**: 113-119.

ORTLAM, D. (1966): Fossile Böden und ihre Verwendung zur Gliederung des höheren Buntsandsteins im nördlichen Schwarzwald und südlichen Odenwald. - Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver., N. F., **48**: 69-78.

ORTLAM, D. (1970): Die Randfazies des germanischen Buntsandsteins im südlichen Schwarzwald. – Geol. Jb., **89**: 135-168.

OSTWALD, Wi. (1910): Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. – 5. Aufl., 233 S., Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff.

OSTWALD, Wo. (1915): Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. – 1. Aufl., 219 S., Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff.

PANKRATH, R. & FLÖRKE, O. W. (1989): Der Einfluß von Natrium- und Lithiumionen auf die Al, Si-Austauschkinetik in Tief- und Hoch-Quarz und Berechnung von Diffusionskoeffizienten für Al. – Z. Kristallogr., **186**: 219-220.

PARKS, G. A. (1984): Surface and interfacial free energies of quartz. – J. Geophys. Res., **89** (No.B6): 3997-4008.

PENSE, J. (1966): Zur sublichtmikroskopischen Morphologie des kryptokristallinen Siliciumdioxids. – Habilitationsschrift, Universität Mainz.

PIERCE, M. L. & CHRISTIE, J. M. (1987): Kinetics of grain growth in quartz aggregates. – EOS Trans. Amer. Geophys. Union, **68**: 422

RINGWOOD, A. E. (1979): Origin of the earth and moon. – 295 pp., New York, Heidelberg, Berlin: Springer.

RINNE, F. (1924): Röntgenographische Untersuchungen an einigen feinzerteilten Mineralien, Kunstprodukten und dichten Gesteinen. – Z. Kristallogr., **60**: 55-69.

ROEDDER, E. (1983): Note on „THOMAS, R. & BLANKENBURG; H.-J. (1981): Z. geol. Wiss., **9**: 625-633". – Fluid Inclusion Res., Proc. of COFFI, **16**: 265-266.

ROSENBUSCH, H. & WÜLFING, E. A. (1905): Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine. Band I: Die petrographisch wichtigen Mineralien. Zweite Hälfte: Spezieller Teil. – 4. Auflage, Stuttgart: Schweizerbart.

SCHEFTAL, N. N. (1973): Gleichgewichtsform und Form des idealen Einkristalls. – Kristall u. Technik, **8**: 149-166.

SCHMITT-RIEGRAF, C. (1992): Mikrothermometrische Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen in hydrothermalen Quarzen und Calciten aus der Nahe-Mulde. – Ber. Dt. Mineral. Ges. (= Beih. z. Europ. J. Mineral.), Jg. 1992, No. 1: 248.

SIEBER, H. (1972): Mathematische Tafeln. – 2. Aufl., 131 S., Stuttgart: Klett.

SPRY, A. (1976): Metamorphic textures. – Oxford etc.: Pergamon Press.

STEGMÜLLER, W. (1975): Das Problem der Induktion: Humes Herausforderung und moderne Antworten./Der sogenannte Zirkel des Verstehens. – 88 S., Darmstadt: Wissenschaftliche Buchgesellschaft.

STRÖKER, E. (1977): Einführung in die Wissenschaftstheorie. – 2. Aufl., 145 S., Darmstadt: Wissenschaftliche Buchgesellschaft.

THOMAS, R. & BLANKENBURG, H.-J. (1981): Erste Ergebnisse über Einschlußuntersuchungen an Quarzen aus Achatmandeln und -kugeln basischer und saurer Vulkanite. – Z. geol. Wiss., **9**: 625-633.

TOKSÖZ, M. N. (1983): Die Subduktion der Lithosphäre. – In: Ozeane und Kontinente. – 248 S., Heidelberg: Spektrum-der-Wissenschaft-Verlagsgesellschaft, S. 106-116.

TOMKEIEFF, S. I. (1942): The Tertiary lavas of Rum. – Geol. Mag., **79**: 1-13.

TULLIS, J. & YUND, R. A. (1982): Grain growth kinetics of quartz and calcite aggregates. – J. Geol., **90**: 301-318.

TUTTLE, O. F. & BOWEN, N. L. (1958): Origin of granite in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8$-$KAlSi_3O_8$-SiO_2-H_2O. – Geol. Soc. Amer. Memoir, **74**: 1-153.

TYRRELL, G. W. (1929/1971): The principles of petrology. – Reprint of the 2nd edition, 349 pp., London: Methuen & Co.

VOLL, G. (1961): Zur Frage des Stofftransports auf den Korngrenzen metamorpher Gesteine. - Geol. Rdsch., **51**: 395-405.

VOLL, G. (1976): Recrystallization of quartz, biotite and feldspars from Erstfeld to the Leventina Nappe, Swiss Alps, and its geological significance. - Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., **56**: 641-647.

VOLMER, M. (1939): Kinetik der Phasenbildung. - 220 S., Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff.

WAGNER, C. (1961): Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). - Z. Elektrochem. (= Ber. Bunsenges. Phys. Chem.), **65**: 581-591.

WASHBURN, E. W. & NAVIAS, L. (1922): The relation of chalcedony to the other forms of silica. - Proc. Nat. Acad. Sci. (USA), **8**: 1-5.

WEBSTER, R. & ANDERSON, B. W. (1983): Gems. - 4th edition, 1006 pp., London etc.: Butterworths.

WESTPHAL, A. (1963): Einführung in die Reflexmikroskopie und die physikalischen Grundlagen mikroskopischer Bildentstehung. - 112 S., Stuttgart: Thieme.

WILLIAMS, H., TURNER, F. J. & GILBERT, C. M. (1982): Petrography: an introduction to the study of rocks in thin sections. - 2nd edition, 626 pp., New York: Freeman and Company.

WINKLER, H. G. F. (1962): Viel Basalt und wenig Gabbro - wenig Rhyolith und viel Granit. - Beitr. Mineral. Petrogr., **8**: 222-231.

WINKLER, H. G. F. (1967): Die Genese der metamorphen Gesteine. - 2. Aufl., 237 S., Berlin, Heidelberg, New York: Springer.

WINKLER, H. G. F. (1976): Petrogenesis of metamorphic rocks. - 4th edition, 334 pp. New York, Heidelberg, Berlin: Springer.

ZYPRIAN, H. (1992): Die Mikro-Einschlüsse im Karneol Ostthüringens. - Fundgrube, **28**: 27-28.

(bei der Schriftleitung eingegangen am 7. 10. 1992, aktualisierte Fassung am 16. 11. 1992)

Anschrift des Verfassers:
Dipl.-Min. Michael Landmesser, Institut für Geowissenschaften,
Johannes Gutenberg-Universität Mainz,
Postfach 3980, D-6500 Mainz

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Mitteilungen der POLLICHIA

Jahr/Year: 1992

Band/Volume: 79

Autor(en)/Author(s): Landmesser Michael

Artikel/Article: Zur Geothermometrie und Theorie der Achate 159-201