Mitt. POLLICHIA	77	157–179	6 Abb.	Bad Dürkheim 1990
				ISSN 0341-9665

Michael LANDMESSER

Quarzin – ein geochemischer Indikator?*

Kurzfassung

LANDMESSER, M. (1990): Quarzin – ein geochemischer Indikator? – Mitt. POLLICHIA, 77: 157–179, Bad Dürkheim

Die Frage, ob Quarzin als geologischer oder geochemischer Indikator verwendbar ist, wird diskutiert. Dabei ergibt sich, daß Quarzin wegen seiner häufigen Assoziation mit Sulfaten zwar einen heuristischen Wert bei der Untersuchung von Sedimentgesteinen hat. Er läßt sich aber weder eindeutig als Indikator für ein ehemals evaporitisches Milieu noch als paläoklimatischer Indikator oder Indikator für bestimmte Sedimentationsräume (z.B. Flachwasserbereich o.ä.) einsetzen. Mikroskopische Untersuchungen ergeben darüber hinaus, daß sich die Bedingungen der Chalcedon-Bildung einerseits und die der Quarzin-Bildung andererseits nicht durch Angabe bestimmter Lösungsgenossen und deren Konzentrationen scharf voneinander abgrenzen lassen. Quarzin ist damit nicht als Indikator für den Chemismus von Lösungen einsetzbar, die im Laufe der Entwicklung eines Sedimentgesteins mit diesem in Kontakt standen.

Es wird gezeigt, daß das Quarzin/Chalcedon-Wachstumsmodell von FOLK & PITTMAN (1971) in Anbetracht der Ergebnisse der neueren chemischen SiO_2-Forschung nicht haltbar ist. Probleme der Quarzin-Synthese werden angerissen.

Abstract

LANDMESSER, M. (1990): Quarzin – ein geochemischer Indikator?
[Quartzine – a geochemical indicator?]. – Mitt. POLLICHIA, 77: 157–179, Bad Dürkheim

Since the pioneer paper of FOLK & PITTMAN (1971) quartzine has been regarded as a geological, paleoclimatic, and geochemical indicator by different authors. These ideas of using quartzine as an indicator in geoscience are systematically discussed considering geological evidence from the literature as well as chemical relations concerning this problem and microscopic observations. Difficulties of the synthesis of quartzine and its identification in experimental products are briefly described. The following conclusions are drawn:

1.: Because of its frequent association with sulphates like gypsum, anhydrite etc. quartzine may be of heuristic use in geological investigations: Having found quartzine in a geological sample it may be promising to thoroughly look for real evidence of sulphate minerals or relic structures of evaporites.
2.: Quartzine by itself is no such evidence: It may not be used as an indicator of vanished evaporites, paleoclimates or specific environments of deposition (cf. KEENE 1983)
3.: It is also impossible to use quartzine as a geochemical indicator: There is no convincing argument demonstrating that quartzine, found in a geological sample, may be regarded as a proof of any particular chemical composition of solutions present during the geological history of this sample. It is impossible to infer specific chemical compositions (pH, salinity, especially Mg^{2+} or SO_4^{2-} content) of solutions present during the formation of quartzine and causing the formation of quartzine instead

* Der Druck der farbigen Abbildungen wurde durch einen Druckkostenzuschuß der Georg von Neumayer-Stiftung (Bad Dürkheim) ermöglicht, für den an dieser Stelle bestens gedankt wird.

of length-fast chalcedony. This is shown by microscopic observations clearly demonstrating that length-fast chalcedony, quartzine, and bigger quartz crystals can simultaneously be formed in contact with the same solution (see Fig. 4, 5, 6). Thus the nature of chalcedony (i. e. length-fast chalcedony on the one hand or quartzine on the other) cannot act as a "sensitive tape-recorder of the changing chemical history" (FOLK & PITTMAN 1971: 1057) of a diagenetic environment.

4.: Experimental evidence concerning the problem of synthesizing quartzine is not conclusive at present. A proof of having synthesized quartzine must include detailed investigations of experimental products of suffizient size by electron microscopy: It has been demonstrated (LANDMESSER 1988.b) that experimental products simulating the structure of chalcedony as seen under the polarizing microscope may show a morphology very different from that of natural chalcedony under the electron microscope.

5.: The ideas of FOLK & PITTMAN (1971) concerning the growth of quartzine and length-fast chalcedony are disproved in detail.

6.: To avoid ambiguity the term "length-slow chalcedony" should be avoided and generally substituted by the unambiguous terms "quartzine" and "lutecite" (see footnote 2 at page 160).

Résumé

LANDMESSER, M. (1990): Quarzin – ein geochemischer Indikator?
[La quartzine est-elle un indicateur géochimique?]. – Mitt. POLLICHIA, 77: 157–179, Bad Dürkheim

Il est ici question de savoir si la quartzine peut être utilisée comme indicateur géologique ou géochimique. Le résultat est que la quartzine a une valeur heuristique dans l'étude des roches sédimentaires à cause de sa fréquente association avec les sulfates. Mais elle ne peut être employée, sans équivoque ni comme indicateur d'un milieu auparavant évaporitique, ni comme indicateur paléoclimatique ou comme indicateur de certains environnements sédimentaires (par exemple le domaine des eaux peu profondes).

La différence déterminante entre les conditions de formation de la quartzine d'une part et celles de la calcédonite d'autre part ne repose pas sur le chimisme (pH, SO_4^{2-}, Mg^{2+} ...) des solutions de SiO_2. Ceci peut être prouvé par examen microscopique dans des cas où la calcédonite, la quartzine et de plus grands cristaux de quartz se sont formés simultanément et au contact de la même solution.

La quartzine ne peut donc pas être utilisée comme indicateur du chimisme des solutions qui étaient en contact avec une roche sédimentaire au cours de sa formation.

Il est montré que le modèle de formation de la calcédonite et de la quartzine proposé par FOLK & PITTMAN (1971) ne peut être maintenu en considération des résultats de la nouvelle recherche chimique sur la SiO_2.

Les problèmes de la synthèse de la quartzine sont brièvement discutés.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 158
2. Quarzin als sedimentologisch-paläoklimatischer Indikator? 159
3. Quarzin als geochemischer Indikator? 162
3.1 Die Quarzin/Chalcedon-Wachstumshypothese von FOLK & PITTMAN (1971) . . 162
3.1.1 Darstellung 162
3.1.2 Kritik 164
3.2 Sonstige Wege zu einer geochemischen Indikatorfunktion des Quarzins? 169
3.2.1 Zum Problem der Quarzin-Synthese 171
3.2.2 Zum Informationsgehalt natürlicher Chalcedon-Quarzin-Verwachsungen 172
4. Literaturverzeichnis 176

1. Einleitung

Eine der möglichen Methoden zur Rekonstruktion der Bildungsgeschichte von Sedimentgesteinen ist es, in diesen Gesteinen Minerale oder Merkmale an Mineralen nachzuweisen, die für spezielle petrologische und geologische Prozesse während der Sedimentation oder Diagenese signifikant sind. So hat man schon vor längerer Zeit versucht, Korrelationen zwischen

dem Auftreten von authigenem Quarz in charakteristischer Ausbildung (Tracht, Habitus, Verwachsungsformen) und der Salinität des Milieus während der Sedimentation und Diagenese zu finden. GRIMM (1962 a, 1962 b) hat z. B. darauf hingewiesen, daß sich in salinarem Milieu häufig authigene, idiomorphe Quarze mit charakteristisch gedrungenem Habitus finden lassen. Gelegentlich geht das gedrungene Wachstum solcher Quarze auch mit einer Änderung der Kristalltracht einher (Unterdrückung des Prismas, Ausbildung nur eines der beiden Rhomboeder) (GRIMM 1962 a: 883; 1962 b: 597; vgl. MILLIKEN 1979: 246 f.). GRIMM (1962 b: 617; vgl. 1962 a: 886) spricht ausdrücklich von solchen idiomorphen Quarzen als von „Fazies-Indikatoren für salinare Bildungsräume". Wie eindeutig ein solcher Indikator tatsächlich einsetzbar ist, soll hier nicht entschieden werden. Zumindest aber läßt sich in vielen Fällen eine Korrelation von evaporitischem Milieu und dem Auftreten solcher Quarze an deren Gips- oder Anhydrit-Einschlüssen nachweisen; dies ist insbesondere dann von geologischem Interesse, wenn im Sedimentgestein selbst durch Verdrängungsprozesse charakteristische Evaporitminerale nicht mehr zu finden sind (GRIMM 1962 a: 883, 886; 1962 b: 591, 599–602).

In jüngerer Zeit hat nun ein weiterer Versuch, bestimmte Ausbildungsformen von Quarz als Indikatoren für die Salinität von Bildungsmilieus bei der Entstehung bzw. (diagenetischen) Veränderung von Sedimentgesteinen zu interpretieren, für wissenschaftliches Aufsehen gesorgt.

2. Quarzin als sedimentologisch-paläoklimatischer Indikator?

Seit dem Ende des 19. Jahrhunderts ist bekannt, daß Quarzin, d.h. kryptokristalliner Quarz mit polarisationsmikroskopisch faserigem Erscheinungsbild und positivem optischen Charakter der Faserlängsrichtung[1] häufig in Assoziation mit evaporitischem Gips vorkommt (MUNIER-CHALMAS 1890: 665; LACROIX 1901: 140; CAYEUX 1929:687; CAYEUX 1931: 202). CAYEUX (1929: 687) schreibt sogar ganz allgemein über den Quarzin: „Son domaine favori est celui des produits épigéniques du gypse" (vgl. auch MILLOT 1960: 141, MILLOT 1970: 295). Obwohl aber diese Aussage die Idee einer geochemischen Indikator-Funktion des Quarzins schon hätte nahelegen können, kam man erst deutlich später auf den Gedanken, diese Assoziation von Gips und Quarzin könne von allgemeinerer Bedeutung sein. So äußerten erst PITTMAN & FOLK (1970, 1971) und FOLK & PITTMAN (1971) die Vermutung, daß Quarzin[2] ganz allgemein an Evaporite oder evaporitische Milieus gebunden sein könnte. Die allgemeinere Formulierung „evaporitische Milieus" („evaporite milieu": PITTMAN & FOLK 1971) soll dabei andeuten, daß Quarzin nicht unbedingt immer Evaporitminerale unmittelbar ersetzen muß, sondern sich auch unter dem Einfluß von Lösungen bilden kann, die aus Evaporiten der unmittelbaren Nachbarschaft des Quarzin-führenden Gesteins stammen; PITTMAN & FOLK (1971) geben hierbei speziell $CaSO_4$-Lösungen an.

Tatsächlich zeigte sich sehr bald, daß dieser Gedanke zumindest von großem heuristischen Wert war: In sehr vielen Fällen ließen sich in Quarzin-führenden Gesteinen bei gezielter, intensiver Suche Hinweise auf ehemalige Evaporitminerale finden (PITTMAN & FOLK 1970, 1971; FOLK & PITTMAN 1971; SIEDLECKA 1975: 66; SIEDLECKA 1976; TUCKER 1976). Diese häufige Assoziation veranlaßte FOLK & PITTMAN (1971: 1045 f.) dazu, eine allgemeine und relativ strenge Gesetzmäßigkeit zu formulieren: Sie behaupteten, die Entstehung von Quarzin sei grundsätzlich an ein Evaporit-Milieu gebunden[3]. Dies sollte es umgekehrt ermöglichen, allein aus dem Auftreten von Quarzin in Sedimentgesteinen (auch beim Fehlen anderer

---

[1] Zur Definition der verschiedenen kryptokristallinen Aggregationsformen des Quarzes vergleiche man die grundlegenden Arbeiten von BRAITSCH (1957, 1969).

[2] Siehe Seite 160.

[3] FOLK & PITTMAN (1971: 1051) nennen als Ausnahme hiervon lediglich die Quarzin-Bildung in semiariden Böden.

Hinweise) auf ein ehemals evaporitisches Milieu zu schließen. Diese These vom Quarzin als „new testament for vanished evaporites" geht deutlich über eine bloß heuristische Rolle des Quarzins bei der Untersuchung von Sedimentgesteinen hinaus; der Quarzin selbst wird als Indikator für evaporitische Milieus angesehen: „Often the evaporite minerals have been totally removed, and thus the survival of resistant length-slow chalcedony reveals the presence of former salt-flat, sabkha or sulphate-rich environments ..." (FOLK & PITTMAN 1971: 1045, vgl. 1056). Es wird also die These vertreten, daß man aus dem Auftreten von Quarzin auf ein ehemals evaporitisches Milieu schließen kann (FOLK 1973: 715); „... length-slow chalcedony is a powerful key of widespread application to the identification of ancient evaporitic deposits from which the sulphate minerals have long been removed by solution or by replacement" (PITTMAN & FOLK 1971). Dagegen soll gelten: „In non-evaporitic environments, chalcedony is length-fast ..." (FOLK & PITTMAN 1971: 1056), d. h. Chalcedon im engeren Sinne (negativer Charakter der Phänofaserlängsrichtung). Wenn man also von dem einzigen erwähnten Ausnahmefall, der Quarzin-Bildung in semiariden Böden (einem Ausnahmefall also, der petrographisch jeweils leicht erkennbar sein dürfte), einmal absieht, so soll nach FOLK & PITTMAN (1971: 1045 f.) mit dem Nachweis von Quarzin als einem „genetic marker" zugleich der Nachweis für ein ehemals evaporitisches Milieu geführt sein – ein „absurdly simple criterion". Diese verblüffend einfache These fand in der Literatur große Beachtung (z.B.: SIEDLECKA1972, 1975: 66, CHOWNS & ELKINS 1974, HARRISON 1975, TUCKER 1976, OEHLER1976: 1145, YOUNG 1979, MILLIKEN 1979) und zum Teil ausdrückliche Zustimmung (z.B. SUNAGAWA & OHTA 1976: 136, SIEDLECKA 1976: 161, 173). FOLK setzte dieses Quarzin-Kriterium wiederholt ein, um aus dem Auftreten von Quarzin auf Evaporit-Bedingungen und damit weiter auf eine Sedimentation im Flachwasserbereich zu schließen (FOLK 1973: 717; FOLK in MCBRIDE & FOLK 1977: 1277 f.; FOLK in MCBRIDE & FOLK 1979: 837, 865 f.). Damit erhält die behauptete Indikator-Funktion des Quarzins eine zentrale Bedeutung

---

[2] In der englischsprachigen Literatur taucht sehr häufig die Formulierung „length-slow chalcedony" auf, ein Ausdruck, der leider nicht immer eindeutig verwendet wird. Einige Autoren (z.B.: TUCKER 1976: 570–572, KEENE 1983: 449 f., LASCHET 1984: 269 f., HESSE 1989: 260) verwenden ihn als Synonym für „Quarzin" („quartzine") und ausschließlich „Quarzin". Andere verwenden ihn als allgemeineren Begriff, unter den sowohl „Quarzin" als auch „Lutecit" („lutecite") fallen (z.B.:PITTMAN & FOLK 1970, 1971, SIEDLECKA 1972: 812, CHOWNS & ELKINS 1974: 897, YOUNG 1979: 287, 296, KASTNER 1981: 921). Unglücklicherweise tritt diese Zweideutigkeit sogar in der für unsere Thematik grundlegenden Arbeit von FOLK & PITTMAN (1971) auf. Auf ein und derselben Seite (p. 1045) ist einerseits von „length-slow chalcedony, having its c-axis parallel to the fibers" die Rede, was eindeutig die Definition von Quarzin ist; andererseits sprechen die Autoren von „two kinds of fibrous length-slow silica" und „both length-slow varieties", womit Quarzin und Lutecit gemeint sind.

Lutecit zeigt eine gegen die Faserrichtung schiefe Auslöschung von ca. 30°, während Quarzin in Faserrichtung auslöscht. Quarzin und Lutecit bei petrogenetischen Untersuchungen unter einem Oberbegriff „length-slow chalcedony" zusammenzufassen (in Abgrenzung von „length-fast chalcedony", d.h. vom Chalcedon im engeren Sinne), wäre nun aber nur sinnvoll, wenn bereits nachgewiesen wäre, daß Quarzin und Lutecit strukturell und genetisch **besonders** eng miteinander verwandt sind, also enger als etwa Quarzin und Chalcedon (im engeren Sinne). Ein solcher Nachweis wurde aber bisher nirgends erbracht. Aus diesem Grunde und im Interesse einer klaren wissenschaftlichen Nomenklatur wäre es daher von Vorteil, wenn künftig anstelle von „length-slow chalcedony" nur noch die eindeutigen Begriffe „quartzine" (Quarzin) und „lutecite" (Lutecit) verwendet würden. Wegen der Zweideutigkeit in der gegenwärtigen englischen Nomenklatur wird aus einigen Arbeiten nicht klar, was genau beobachtet wurde (Quarzin, Lutecit oder beides?), wenn über das Auftreten von „length-slow chalcedony" berichtet wird (so z. B. bei KASTNER 1980).

Neben dem Ausdruck „Lutecit" taucht gelegentlich der Ausdruck „Lutecin" in der Literatur auf (z.B.: BRAITSCH 1957: 332, 1969: 163). Klärendes zu deren Verwendung findet sich in der Originalarbeit von MICHEL-LÉVY & MUNIER-CHALMAS (1892: 175): „Nous proposons le nom de LUTÉCITE pour le groupement en question, et celui de LUTÉCINE pour les fibres élémentaires qui le composent et qui, par leur direction d'allongement, ne sont assimilables ni à celles de la calcédoine, ni à celles de la quartzine."

In der hier vorgelegten Arbeit behandle ich lediglich die geologische und geochemische Signifikanz des Quarzins, nicht die des Lutecits/Lutecins.

bei der Interpretation ganzer Ablagerungsräume; dies zeigt sich z.B. in der Arbeit von MCBRIDE & FOLK (1979), in der beide Autoren separate und sehr unterschiedliche Interpretationen eines speziellen geologischen Befunds vorlegen.

Auch SUNAGAWA & OHTA (1976: 136) formulieren zum Vorkommen von Quarzin sehr eindeutig: „The length-slow variety has not been observed in chalcedony occurring in lavas, apparently being restricted to evaporites". Daß die Korrelation von Quarzin und Evaporiten so eindeutig aber sicher nicht ist, zeigt gerade dieser Hinweis auf das Chalcedon-Vorkommen in Hohlräumen von Laven. Es ist seit langem bekannt, daß Quarzin in solchen Chalcedon-Mandeln (Achaten) sehr wohl vorkommen kann (z.B. HOFFMANN 1942: 244; BRAITSCH 1957: 353; vgl. auch FOLK & PITTMAN 1971: 1057 sowie LANDMESSER 1984: 29 f.). Abb. 1 zeigt einen solchen Fall. Man könnte zwar hierzu eine Erklärung im Sinne eines „evaporitischen Milieus" (s.o.), d.h. der Beeinflussung durch Lösungen aus möglichen Evaporiten in der Nachbarschaft der Laven, versuchen. Zu beachten ist jedoch ganz grundsätzlich auch die Möglichkeit, daß die von FOLK und PITTMAN mit der Evaporit-Indikator-These implizit behauptete gesetzmäßige Kopplung des Quarzin-Vorkommens an (ehemalige) evaporitische Milieus zu streng gefaßt war: Aus der Tatsache, daß Quarzin oft in Evaporit-Assoziation vorkommt, läßt sich ja keineswegs schließen, daß er nur dort vorkommen könne; nur dann aber wäre eine echte Indikator-Funktion gegeben, d.h. der Schluß von der Existenz von Quarzin auf die frühere Existenz von Evaporiten bzw. Evaporit-Milieus erlaubt. Es könnte also durchaus nötig sein, die Indikator-Funktion des Quarzins – wenn sie überhaupt gehalten werden kann – allgemeiner zu formulieren. Diese Notwendigkeit erkannten wohl bereits FOLK & PITTMAN (1971: 1056) selbst, indem sie für das Auftreten von Quarzin in Evaporiten und in semiariden

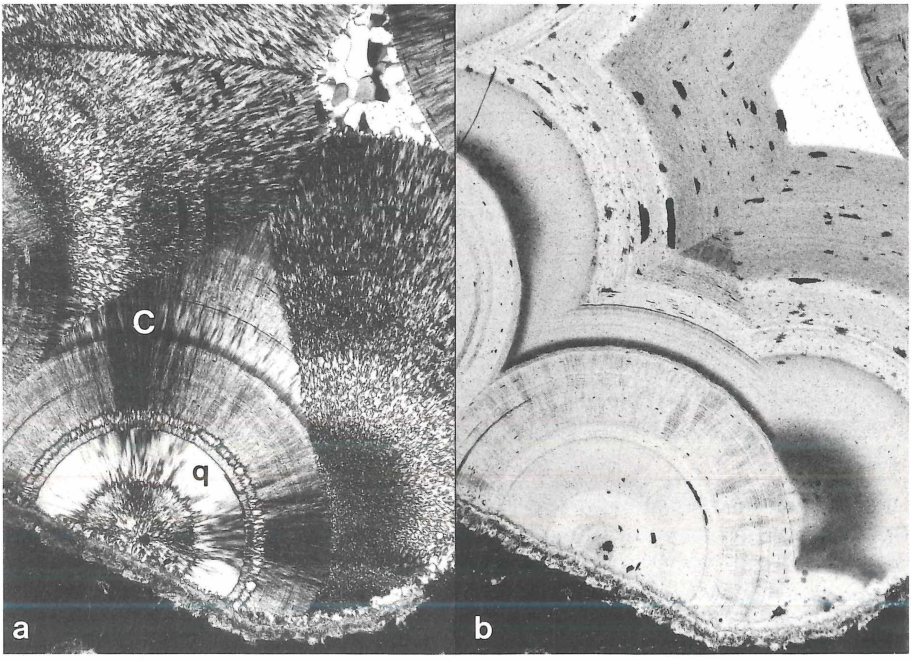


Abb. 1: a.: Dünnschliffaufnahme (+N) eines Achats in andesitischem Nebengestein. Fundort: Steinbruch Kuhn, Kaiserbach-Tal (Südpfalz). In der weitgehend aus Chalcedon im engeren Sinne (C) bestehenden Bandfolge taucht eine Quarzinlage (q) auf. Kurze Bildkante: ca. 2 mm. b.: Gleicher Ausschnitt wie in a, jedoch ohne +N. Der sphärolithische Bau ist deutlich erkennbar: Die Achatbänder kleiden die ehemalige Hohlraumwand (unterer Bildbereich) nicht gleichmäßig aus, sondern bilden morphologisch eigenständige, sphärolithische Aggregate.

Böden (vgl. Fußnote 3) eine gemeinsame Ursache zu finden versuchten[4]). Es ist naheliegend, hier zunächst an definierte Lösungszusammensetzungen bei der Quarzin-Genese zu denken, zumal sich ja die Definition des „evaporitischen Milieus" (s.o.) bereits auf solche Lösungszusammensetzungen bezogen hatte. FOLK & PITTMAN (1971: 1056) geben als mögliche Gründe der Quarzin-Bildung hohe pH-Werte oder hohe SO_4^{2-}-Konzentrationen an (siehe Kap. 3.1.1).

Wie angebracht zumindest eine solche allgemeinere, chemische Betrachtungsweise ist, zeigt auch eine Reihe weiterer geologischer Fakten, die eine strenge, spezifische Indikator-Funktion von Quarzin für Evaporit-Milieus fraglich werden lassen bzw. widerlegen. So hatte LACROIX (1901: 138) bereits darauf hingewiesen, daß Quarzin auch in Bleiglanz-Gängen vorkommen kann. SCHNEIDERHÖHN (1912) beschrieb Quarzin in verkieselten Baryt-Gängen. Auf verschiedene geologische Beispiele des Quarzin-Vorkommens („length-slow chalcedony"; siehe Fußnote 2) in Sedimentgesteinen ohne eine Assoziation mit Evaporiten wiesen JACKA (1974), HATFIELD (1975) und auch FOLK (1975) hin. Eine entscheidende Beobachtung lieferte schließlich KEENE (1975: 442; 1983: 449 f.) durch den Nachweis von authigenem Quarzin in Tiefseesedimenten. Damit war die Methode des Einsatzes von Quarzin als eindeutigem Indikator für ehemalige Evaporite bzw. Evaporit-Milieus endgültig widerlegt – „the end of the new testament" (KASTNER 1980, vgl. auch 1981: 921)! Bei der Verschiedenheit der nunmehr nachgewiesenen geologischen Möglichkeiten des Quarzin-Vorkommens kann Quarzin als solcher auch nicht mehr als Indikator für irgendwelche spezifischen Sedimentationsräume und -milieus (z.B. Flachwasserbereich o.ä.) eingesetzt werden, worauf KEENE (1983: 449, 453) zu Recht hinwies. Zugleich hat sich mit dem Nachweis von Quarzin in Tiefseesedimenten die Möglichkeit erledigt, Quarzin als paläoklimatischen Indikator zu verwenden (vgl. Fußnote 4). Was allein noch bleibt, ist der denkbare Einsatz von Quarzin als Indikator für spezielle Zusammensetzungen von Porenlösungen. Könnte man vielleicht die abwechselnde Bildung von Quarzin einerseits und Chalcedon im engeren Sinne andererseits in Porenräumen zumindest noch als „tape-recorder of the changing chemical history of the diagenetic environment" (FOLK & PITTMAN 1971: 1057) verwenden?

3. Quarzin als geochemischer Indikator?

Es bleibt also die Frage, ob sich für die Genese von Quarzin bestimmte Lösungszusammensetzungen als conditio sine qua non angeben lassen. Wie bereits erwähnt, haben FOLK & PITTMAN (1971: 1056) hohe pH-Werte oder hohe SO_4^{2-}-Konzentrationen als mögliche Charakteristika einer Quarzin-bildenden Lösung vermutet. Dabei beruht die Vermutung des Charakteristikums „hohe pH-Werte" auf einer „tentative hypothesis", die FOLK & PITTMAN (1971: 1054ff.) zur Erklärung der Quarzin-Genese einerseits und der Chalcedon-Genese (Chalcedon im engeren Sinne; „length-fast") andererseits vorbringen.

3.1 Die Quarzin/Chalcedon-Wachstumshypothese von FOLK & PITTMAN (1971)

3.1.1 Darstellung

Grundlage der Vorstellungen von FOLK & PITTMAN ist das Löslichkeitsverhalten des SiO_2 in Abhängigkeit vom pH-Wert (vgl. FOLK & PITTMAN 1971: 1054: Absatz 2). Bekanntlich ist

[4]) FOLK & PITTMAN (1971: 1056) hatten wegen des möglichen Quarzin-Vorkommens in semiariden Böden ihre Evaporit-Indikator-These im Grunde bereits de facto abgeschwächt, indem sie von Quarzin als einem paläoklimatischen Indikator sprechen – eine deutlich allgemeinere, unspezifischere Indikator-Funktion!

die Löslichkeit von amorphem SiO_2 bei pH-Werten bis ca. 9 einigermaßen konstant (bei konstanter Temperatur im T-Bereich von ca. 0–90 °C) und nimmt oberhalb dieses pH-Bereichs wegen der zunehmenden Ionisierung der monomeren Kieselsäure $Si(OH)_4$ gemäß Gleichung (1) stark zu (ILER 1979: 11, 42, 47 ff.).

$$Si(OH)_4 + OH^- \rightleftharpoons H_3SiO_4^- + H_2O \quad (1)$$

$$SiO_2(\text{amorph}) + 2\ H_2O \rightleftharpoons Si(OH)_4 \quad (2)$$
Bodenkörper

Aus dem Lösungs-Ausfällungs-Gleichgewicht (2) wird oberhalb etwa pH 9 bis 9,5 $Si(OH)_4$ durch Ionisation gemäß Gleichung (1) abgezogen, was eine verstärkte Auflösung von amorphem SiO_2 gemäß Gleichung (2) nach sich zieht.

Unterhalb pH 9 polymerisiert die gelöste Kieselsäure, wenn ihre Konzentration die Sättigungskonzentration für amorphes SiO_2 übersteigt, so lange, bis die Konzentration der monomeren Kieselsäure $Si(OH)_4$ wieder der Gleichgewichtskonzentration für amorphes SiO_2 entspricht (z.B.: ILER 1979: 174 f.; YARIV & CROSS 1979: 264).

Auf Grund dieser Löslichkeitsverhältnisse entwickeln FOLK & PITTMAN (1971: 1054 ff.) ihre Hypothese zur Erklärung der Chalcedon- bzw. Quarzin-Bildung:

1.: Bei hohem pH-Wert und hoher SiO_2-Konzentration soll es $H_3SiO_4^-$-Tetraedern besonders leicht möglich sein, sich faserig abzuscheiden und dabei wegen der Kleinheit dieser ionaren Bausteine die Geometrie des Quarzgitters auszubilden. Die c-Achsen des feinfaserigen Quarzes stehen hierbei ebenso wie die c-Achsen von größeren Quarzkristallen in Drusen etwa senkrecht zur Hohlraumwand: Es kristallisiert Quarzin (FOLK & PITTMAN 1971: 1054 f.: Absatz 3).

2.: Bei niedrigem pH und hoher SiO_2-Konzentration soll die Kieselsäure dagegen polymerisieren. Wegen der Größe und Eigengestalt der Polymere kann sich die Geometrie des Quarzgitters bei deren Absatz auf einer Unterlage nicht ausbilden. FOLK & PITTMAN (1971: 1055: Absatz 4) nehmen nun unter Berufung auf HAUSER (1955: 57-61) an, daß die Kieselsäure in Form von spiralförmigen Tetraederketten polymerisiert. Die Achsen dieser Polymerspiralen bezeichnen sie als „c-Achsen" („c-axis"). Diese Spiralen sollen sich nun beim Absatz mit ihren „c-Achsen" bevorzugt tangential zur Unterlage einregeln und dabei Gel-ähnliche Abscheidungen bilden (Abb. 2). Als Stütze für diese Vorstellung werden die Arbeiten von HAUSER (1955) und ALEXANDER (1967) angeführt, wo ein entsprechender Aufbau von Kieselgelen nachgewiesen sein soll. Bei der späteren Kristallisation solcher Gele soll nun diese tangentiale Vorzugsrichtung erhalten bleiben, d.h. diese Vorzugsrichtung soll die Richtung für die Lage der c-Achsen der Quarzkriställchen im Chalcedon im engeren Sinne (length-fast) vorgeben (FOLK & PITTMAN 1971: 1055: Absatz 4).

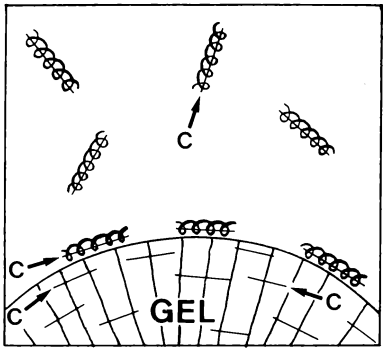


Abb. 2:
Schematische Darstellung der Modellvorstellung von FOLK & PITTMAN zur Entstehung von Chalcedon im engeren Sinne. Umgezeichnet nach FOLK & PITTMAN (1971: Fig. 13A).

3.: Es wird vermutet, daß hohe SO_4^{2-}-Konzentrationen den gleichen Effekt auf das Verhalten des SiO_2 haben wie hohe pH-Werte. Hohe SO_4^{2-}-Gehalte der Lösungen sollen also analog zu hohen pH-Werten die Quarzin-Bildung ermöglichen, niedrige die Entstehung von Chalcedon (im engeren Sinne). Für diese Vermutung zur Wirkung von Sulfat-Ionen liegen FOLK & PITTMAN (1971: 1055: Absatz 6) allerdings keinerlei (!) chemische Anhaltspunkte vor. Das Modell kommt jedoch ohne diese alternative Erklärung der Quarzin-Bildung nicht aus, weil in Sulfat-führenden Evaporiten als erwiesenen Orten möglicher Quarzin-Bildung häufig zu niedrige pH-Werte (pH<9) existieren (FOLK & PITTMAN 1971: 1055: Absatz 6; vgl. CHOWNS & ELKINS 1974:897; vgl. BAAS BECKING & KAPLAN & MOORE 1960: 261)[5]. Gerade Sulfate sind als Salze einer starken Säure nicht geeignet, erhöhte pH-Werte in natürlichen Milieus zu fördern (vgl. z.B. BAAS BECKING et al. 1960: 260 f.). Entsprechend sind in Gips-betonten Evaporiten vorwiegend neutrale Bedingungen zu erwarten (BAAS BECKING et al. 1960: Fig. 17).

Diese Modellvorstellungen von FOLK & PITTMAN wurden von LASCHET (1984: 265, 269) übernommen und auch in spezielleren geologischen Studien aufgegriffen (z.B.: SIEDLECKA 1976: 172 f.; vgl. auch PETRÁNEK et al. 1983: 145).

3.1.2 Kritik

Mit diesem Modell haben FOLK und PITTMAN eine strukturchemische Erklärung des Chalcedon- und Quarzin-Wachstums versucht, die ihrerseits eine kausal begründbare lösungschemische Verallgemeinerung (pH, SO_4^{2-}- und SiO_2-Konzentration) der „vanished evaporite"-Indikatorthese ermöglichen soll. Die Entwicklung dieses Modells läßt sich somit auf zwei logische Schritte zurückführen:

Erster (strukturchemischer) Schritt: Zunächst werden das Chalcedon- und das Quarzin-Wachstum auf strukturelle Eigenschaften des gelösten SiO_2 zurückgeführt: Das Vorhandensein von $H_3SiO_4^-$-Ionen bzw. von spiralförmig polymerisierten Kieselsäuremolekülen soll für die Entstehung des Quarzins bzw. Chalcedons (im engeren Sinne) die entscheidende, strukturbestimmende Rolle spielen.

Zweiter (lösungschemischer) Schritt: In einem zweiten logischen Schritt werden die chemischen Bedingungen aufgesucht, unter denen sich diese Ionen bzw. Moleküle bilden sollen: Bei hoher SiO_2-Konzentration werden hohe pH-Werte oder auch hohe SO_4^{2-}-Konzentrationen als die entscheidenden Ursachen zur $H_3SiO_4^-$-Bildung angesehen. Die Existenz spiralförmig polymerisierter Kieselsäuremoleküle wird dagegen bei sulfatarmen, neutralen bis sauren Lösungen mit hoher SiO_2-Konzentration behauptet (FOLK & PITTMAN 1971: 1055 f.).

Zu Schritt 2: Hier stellt sich zunächst die Frage, ob hohe SO_4^{2-}-Konzentrationen tatsächlich, wie von FOLK & PITTMAN (1971: 1055 f.) vermutet, eine hohen pH-Werten ($\geqq 9{,}5$) entsprechende Wirkung auf die Ionisation der Kieselsäure ausüben. Hierfür konnten FOLK & PITTMAN (1971: 1055) ja keine chemischen Argumente angeben, was CHOWNS & ELKINS (1974: 897) kritisch hervorheben.

Hätte die SO_4^{2-}-Konzentration eine dem pH-Wert $\geqq 9{,}5$ entsprechende Wirkung auf Kieselsäurelösungen, d.h. würden sich bei hohen SO_4^{2-}-Konzentrationen $H_3SiO_4^-$-Ionen

---

[5] Allzu niedrige pH-Werte (stark saurer Bereich) müßten allerdings auch bei dieser Alternativerklärung ausgeschlossen werden, worauf FOLK & PITTMAN (1971) zumindest nicht ausdrücklich hinweisen. Dies zeigt sich am Verhalten von Systemen mit hoher SiO_2-Konzentration und hoher SO_4^{2-}-Konzentration im stark sauren Bereich: Hier wird die Quarzbildung (und damit auch Quarzin-Bildung) ganz oder zumindest sehr lange verhindert (HÖLLER & KLAMMER & KOLMER 1984, vgl. HÖLLER 1968: 200 f., vgl. KOLMER 1975).

verstärkt in der Lösung bilden, dann müßte man bei hohen SO_4^{2-}-Konzentrationen eine Erhöhung des Gehalts an molybdataktiver Kieselsäure (=$Si(OH)_4$ + $H_3SiO_4^-$ + eventuell auch sehr niedrigpolymere Kieselsäuremoleküle) feststellen: Bei der gebräuchlichen Bestimmung der echt gelösten Kieselsäure mittels Molybdosilicatkomplex-Bildung müßten sich deutlich erhöhte Löslichkeiten ergeben. Untersuchungen zum Einfluß von Salzen auf die Löslichkeit des amorphen SiO_2 in Wasser haben ergeben, daß fast alle Salze (z.B.: NaCl, KCl, $NaNO_3$, KNO_3, LiCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$) die Kieselsäurelöslichkeit herabsetzen (GREENBERG & PRICE 1957; MARSHALL & WARAKOMSKI 1980:919; CHEN & MARSHALL 1982: 283). Interessanterweise scheinen hier aber Sulfate tatsächlich eine gewisse Ausnahme zu bilden. Zwar erniedrigen erhöhte Na_2SO_4- Gehalte die SiO_2-Löslichkeit bei 25°C noch geringfügig (MARSHALL & WARAKOMSKI 1980: 919). Bei höheren Temperaturen, wirklich deutlich allerdings erst ab etwa 150 °C, kehrt sich dieser Einfluß aber um: Aus einem „salting out" wird bei Na_2SO_4-Lösungen ein „salting in"[6], die SiO_2-Löslichkeit steigt mit steigendem Na_2SO_4-Gehalt (CHEN & MARSHALL 1982: 280, 282 f., 285). In gemischten Salzlösungen addieren sich die Effekte, welche die einzelnen Salzkomponenten auf die SiO_2-Löslichkeit haben (MARSHALL & CHEN 1982a): Nur eine sehr stark Na_2SO_4-dominierte natürliche Lösung zeigt daher oberhalb und nur oberhalb 150°C eine erhöhte SiO_2-Löslichkeit; beim gleichzeitigen Auftreten größerer Mengen anderer Salze in Lösung wird dieser Effekt dagegen kompensiert bis überkompensiert (Erniedrigung der SiO_2-Löslichkeit).

Für das Modell von FOLK und PITTMAN ist nun die Frage entscheidend, ob mit hohen Na_2SO_4-Gehalten analog zu hohen pH-Werten eine Erhöhung der $H_3SiO_4^-$-Konzentration verbunden ist; denn die erhöhte $H_3SiO_4^-$-Konzentration soll ja nach diesem Modell eine Quarzin-Bildung fördern. Wegen des von MARSHALL & WARAKOMSKI (1980; vgl. CHEN & MARSHALL 1982) nachgewiesenen „salting **out**"-Effekts von Na_2SO_4 bei **niedrigen** Temperaturen ist dies für T<100°C nicht zu erwarten. Entsprechend hatten GREENBERG & PRICE bereits 1957 (p. 1541) gezeigt, daß bei niedrigen Temperaturen auch in dem besonders interessanten pH-Bereich mit starkem Anstieg der SiO_2-Löslichkeit (pH 9,5–10,1) eine Erhöhung der Na_2SO_4-Konzentration zu keiner Erhöhung der SiO_2-Löslichkeit führt (vgl. auch MARSHALL & WARAKOMSKI 1980: 921). Bei niedrigthermalen sedimentär-diagenetischen Milieus ist also sicher keine Analogie zwischen der Wirkung des pH-Werts und der SO_4^{2-}-Konzentration auf die SiO_2-Löslichkeit und den $H_3SiO_4^-$-Gehalt in der Lösung vorhanden. Es bleibt aber noch die Frage nach der Ursache des „salting **in**"-Effekts von Na_2SO_4 im sedimentpetrologisch gerade noch interessanten Temperaturbereich ≧ 150°C. Hier haben MARSHALL & CHEN (1982b: 369) die Möglichkeit einer $H_3SiO_4^-$-Konzentrationserhöhung durch Hydrolyse gemäß den Reaktionen (3) und (4) theoretisch durchgespielt.

$$SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + OH^- \qquad (3)$$

$$Si(OH)_4 + OH^- \rightleftharpoons H_3SiO_4^- + H_2O. \qquad (4)$$

Eine solche Erklärung durch einen SO_4^{2-}-vermittelten Anstieg der $H_3SiO_4^-$-Konzentration wäre unmittelbar im Sinne des Modells von FOLK & PITTMAN. MARSHALL & CHEN (1982b: 369) kommen bei ihren Berechnungen dagegen zu dem Ergebnis, daß diese Reaktionen für die Erhöhung der SiO_2-Löslichkeit durch Na_2SO_4 nicht verantwortlich sein können. Statt dessen befürworten MARSHALL & CHEN (1982b) sowie FOURNIER & MARSHALL (1983:587, 590) eine Erklärung des Na_2SO_4-Einflusses durch die Bildung eines $Si(OH)_4 \cdot SO_4^{2-}$-Komplexes in

[6] Die Begriffe „salting out" (= „Aussalzen") und „salting in" (= „Einsalzen") werden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich zur Charakterisierung des Einflusses von Salzkonzentrationen auf die Sättigungskonzentration der **echt** gelösten Kieselsäure verwendet. Dieser Einfluß ist streng zu unterscheiden vom Einfluß der Salzkonzentration auf die Stabilität **kolloider** Lösungen.

der Lösung. Hierbei sollen $Si(OH)_4$-Tetraeder und SO_4^{2-}-Tetraeder über Tetraederkanten oder Tetraederflächen durch Wasserstoffbrückenbindung verknüpft sein (MARSHALL & CHEN 1982b: 369). Ganz eindeutige Beweise für die Existenz eines solchen Komplexes liegen allerdings nicht vor (MARSHALL & CHEN 1982b: 370).

Ein solcher Komplex wäre aber für eine Quarzin-Bildung nach dem Modell von FOLK und PITTMAN eher ungeeignet: Der Modellvorschlag von FOLK und PITTMAN beruht auf der Idee der Quarzin-Bildung aus möglichst kleinen, isolierten Bausteinen. Eine Erhöhung der SiO_2-Löslichkeit aufgrund eines $Si(OH)_4 \cdot SO_4^{2-}$-Komplexes erscheint also im Sinne dieses Modells als für die Quarzin-Bildung kaum förderlich.

Unabhängig von der Frage nach der Existenz dieses $Si(OH)_4 \cdot SO_4^{2-}$-Komplexes bleibt aber für die Beurteilung des Modells von FOLK und PITTMAN die Tatsache entscheidend, daß die SiO_2-Löslichkeitserhöhung durch Na_2SO_4 nicht auf der Bildung von $H_3SiO_4^-$-Ionen beruht. Der salting-in-Effekt des Na_2SO_4 liefert also nicht die im Modell von FOLK und PITTMAN benötigten $H_3SiO_4^-$-Ionen.

Man kommt somit insgesamt zu dem Ergebnis: Hohe SO_4^{2-}-Konzentrationen in natürlichen Lösungen beeinflussen die SiO_2-Löslichkeit nicht analog zu hohen pH-Werten. SO_4^{2-}-Ionen in natürlichen Lösungen fördern kaum die Bildung von $H_3SiO_4^-$-Ionen (analog zu hohen pH-Werten) im Sinne des Modells von FOLK und PITTMAN.

Es fragt sich nun, ob die zweite, lösungschemische These von FOLK & PITTMAN (1971: 1055 f.) zutrifft: Bilden sich in sulfatarmen, SiO_2-reichen Lösungen unter neutralen bis sauren Bedingungen spiralförmig polymerisierte Kieselsäuremoleküle? Zur Begründung dieser These von der Existenz spiralförmiger Tetraeder-Ketten beziehen sich FOLK & PITTMAN (1971: 1055: Absatz 4) auf HAUSER (1955: 57–61), der sich wiederum auf die Originalarbeit von WEYL & HAUSER (1951) stützt (vgl. HAUSER 1955: 59, 63). In diesen beiden Arbeiten wird aber **nicht** die Existenz von spiralförmigen **Tetraeder**-Ketten in SiO_2-Lösungen zu beweisen versucht, sondern die Existenz von **Oktaeder**-Ketten behauptet (HAUSER 1955:57 f.; WEYL & HAUSER 1951: 75f.). Zur Begründung der Vorstellungen von FOLK & PITTMAN (1971) sind die Arbeiten von HAUSER (1955) und WEYL & HAUSER (1951) damit nicht geeignet. Auch wird von HAUSER (1955: 58) lediglich vermutet, daß diese Oktaeder-Ketten „a zigzag or a spiral-like shape" besitzen; in der zugrundeliegenden Originalarbeit meinen WEYL & HAUSER (1951: 76) dagegen nur: „Die sich ergebende Kette ist höchstwahrscheinlich nicht gestreckt, sondern nimmt eine statistische Form an". Statt von „spiraling chains of silica tetrahedra" – wie von FOLK & PITTMAN (1971: 1055: Absatz 4) zitiert – ist also bei HAUSER tatsächlich von einer wenig geordneten Oktaeder-Kette die Rede.

HAUSER (1955: 54–59) und WEYL & HAUSER (1951) begründen ihre Ansichten über die Stabilität und Struktur von Kieselsäurepolymeren durch Überlegungen, die sich ausschließlich im Rahmen der Theorie der Ionenbindung bewegen: Das elektrische Feld des Si^{4+}-Ions soll durch vier OH^--Ionen nicht hinreichend abschirmbar sein, weswegen das $Si(OH)_4$-Molekül als nicht stabil angesehen wird (HAUSER 1955: 56; WEYL & HAUSER 1951:75). Lösungen von Orthokieselsäure sollen wegen dieser Instabilität des $Si(OH)_4$-Moleküls per se „altern" (WEYL & HAUSER 1951:76), d.h. polymerisieren, wobei sich Ketten („chain-like molecules": HAUSER 1955:58) aus kantenverknüpften $Si(OH)_6$-Oktaedern entwickeln sollen (HAUSER 1955: 57 f.; WEYL & HAUSER 1951:75 f.). Abb. 3 gibt diese Vorstellungen von HAUSER (1955: Fig. 15, III) und WEYL & HAUSER (1951:Abb. 1,III) wieder.

Eine solche rein ionare Betrachtungsweise wird aber den tatsächlichen Verhältnissen bei der Si-O-Bindung nicht gerecht. Es ist seit langem bekannt, daß diese Bindung einen stark kovalenten Anteil besitzt (vgl. z.B.: EVANS 1976: 65). Durch diesen kovalenten Bindungsanteil, speziell durch die tetraedrische Orientierung der sp^3-Hybridorbitale (vgl. z.B. ADDISON 1971: 95, 100 und PETZOLD & HINZ 1979: 38) des Si wird dessen tetraedrische Koordination stabilisiert. Entsprechend zeigt die Kieselsäure ein von den Darstellungen von HAUSER und WEYL gänzlich abweichendes Polymerisationsverhalten: $Si(OH)_4$-Moleküle sind **stabile**

Bestandteile in Kieselsäurelösungen und bilden (bei pH<9) den Hauptteil der echt gelösten (molekulardispersen) Kieselsäure im (stabilen bzw. metastabilen) Gleichgewicht mit den verschiedenen möglichen SiO_2-Bodenkörpern (Quarz, Cristobalit, amorphes SiO_2 ...) (z.B.: ALEXANDER et al. 1954; KRAUSKOPF 1956: 15, 23; KRAUSKOPF 1979: 132; ILER 1979: 10,174, 239 f.). Erst bei einer Übersättigung solcher Lösungen (in Bezug auf die Löslichkeit von amorphem SiO_2) polymerisieren $Si(OH)_4$-Moleküle zu größeren, aus **tetraedrischen** Einheiten (z.B.: ILER 1979: 216) bestehenden Molekülen, jedoch nur so lange, bis die $Si(OH)_4$-Konzentration in der Lösung wieder auf die Sättigungskonzentration (in Bezug auf amorphes SiO_2) abgesunken ist (ILER 1979: 174 f., 239 f.; vgl. KRAUSKOPF 1956: 23 f.); in gesättigten (und untersättigten) Lösungen ist $Si(OH)_4$ dann stabil. Diese Polymerisation entspricht also nicht einer Alterung von prinzipiell instabilem $Si(OH)_4$, sondern ist lediglich der Anfang der Ausscheidung eines amorphen „Bodenkörpers" aus an $Si(OH)_4$-Molekülen übersättigten Lösungen: Größere Polymere wachsen in einer in Bezug auf amorphes SiO_2 übersättigten Lösung so lange auf Kosten überschüssiger $Si(OH)_4$-Moleküle und auf Kosten kleinerer Polymere mit erhöhter Löslichkeit (z.B.: ILER 1979: 218 ff., 239 ff.), bis schließlich nur noch $Si(OH)_4$-Moleküle[7] neben relativ großen SiO_2- Kolloidpartikeln im Sol vorliegen. Letztere nehmen dann die Rolle des „Bodenkörpers" im Lösungs-Ausfällungs-Gleichgewicht ein (KRAUSKOPF 1956: 15, 24). Die Entwicklung einer in Bezug auf amorphes SiO_2 übersättigten Kieselsäurelösung führt also zu einer bimodalen Größenverteilung der dispersen Teilchen: Monomere Moleküle und größere Kolloidpartikel dominieren; mittlere Teilchengrößen werden stark abgereichert, sie sind wegen ihrer erhöhten Löslichkeit (Gibbs-Thomson-Effekt) relativ instabil (ILER 1979: 11, 239 ff.; BAUMANN 1956: 38 f.; vgl. CRERAR et al. 1981). Entsprechend gibt es kaum Bedingungen, unter denen eine Dominanz von spiralförmig polymerisierten Kieselsäuremolekülen in einer SiO_2-Lösung – wie in der Fig. 13.A bei FOLK & PITTMAN (1971: 1055) dargestellt (vgl. oben: Abb. 2) – zu erwarten ist: Solche (hypothetischen !; s.u.) Spiralen würden gerade zu den besonders wenig stabilen Molekülen mittlerer Größe gehören.

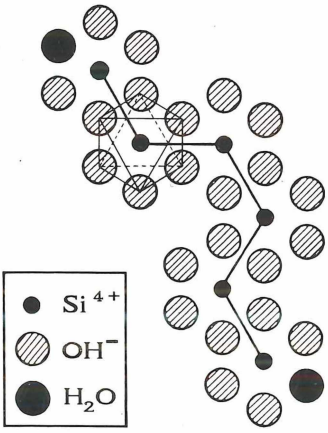


Abb. 3:
Hypothetisches kettenförmiges Polymermolekül nach WEYL & HAUSER (1951: Abb. 1, III) und HAUSER (1955: Fig. 15, III). Zur Veranschaulichung der Koordination wurde eines der Oktaeder eingezeichnet.

Aber selbst bei Polymerisationsprozessen, bei denen Moleküle mittlerer Größe kurzzeitig (als Zwischenstufe bei der Entwicklung größerer Kolloidpartikel) entstehen, neigen diese Moleküle nicht zu kettenförmigem oder spiraligem Bau; es bilden sich vielmehr möglichst

[7] Gelegentlich wird in der Literatur erwogen, ob auch Oligomere (z.B. das Dimer $Si_2O(OH)_6$ oder Tetramere) eine gewisse, untergeordnete Rolle spielen könnten (WEILL & BOTTINGA 1970, FOURNIER & MARSHALL 1983). Für unser Problem ist diese Fragestellung aber ohne wesentliche Bedeutung.

kompakte, isometrische Moleküle (z.B. zyklische Tetramere und andere, möglichst zyklische bis polyzyklische Oligomere), bis schließlich sehr bald fast kugelförmige Polymermoleküle bzw. Kolloidpartikel entstehen (ILER 1979: 175, 215–218, 223, 239). Diese Tendenz beruht darauf, daß sich die Stabilität der Polymere offenbar mit der Zahl der Si-O-Si-Bindungen innerhalb des Moleküls erhöht (ILER 1979: 175, 215, 218); kettenförmige Polymere weisen dagegen die bei gegebenem Polymerisationsgrad geringste mögliche Zahl an Si-O-Si-Bindungen und die jeweils größtmögliche Zahl an Si-OH-Gruppen auf.

Die – bei ILER (1979) zusammengefaßten – Ergebnisse der neueren chemischen SiO_2-Forschung haben damit ergeben, daß die ionare Betrachtungsweise von HAUSER und WEYL zu falschen Vorstellungen und Vorhersagen im System SiO_2-H_2O führt. Es ist darüber hinaus derzeit auch sonst keinerlei Grund erkennbar, warum sich spiralige Polymere, wie sie von FOLK & PITTMAN (1971) gefordert werden, bei hohen SiO_2-Konzentrationen in Sulfat-armen und neutralen bis sauren Lösungen bevorzugt bilden sollten.

Zu Schritt 1: Es läßt sich aber auch grundsätzlicher die Frage stellen, ob die strukturchemischen Erklärungsversuche von FOLK & PITTMAN (1971) überhaupt sinnvoll angesetzt waren: Ist es wirklich notwendig, auf $H_3SiO_4^-$-Ionen zurückzugreifen, wenn man zur Erklärung des Quarzin-Wachstums möglichst kleine Kieselsäure-Bausteine annimmt? Es ist zwar richtig, daß Quarz mit zunehmenden OH^--Konzentrationen in der Lösung schneller kristallisiert (z.B.: FYFE & MCKAY 1962, HEYDEMANN 1964). Zur Existenz tetraedrischer „Einzelbausteine" in der Lösung müssen allerdings keineswegs die für die Entstehung höherer $H_3SiO_4^-$-Konzentrationen nötigen pH-Werte oberhalb pH 9 erreicht sein. In einer Kieselsäurelösung (mit pH<10,7; zu dieser pH-Grenze siehe ILER1979: 47) entwickeln sich stets monomere Kieselsäuremoleküle $Si(OH)_4$, wobei sich schließlich $Si(OH)_4$-Konzentrationen entsprechend der Löslichkeit des betreffenden Bodenkörpers einstellen; die Rolle des „Bodenkörpers" können dabei auch Kolloidpartikel spielen. Diese $Si(OH)_4$-Einheiten erscheinen für eine Erklärung der Quarzin-Kristallisation durch „Einzelbausteine", wie sie FOLK und PITTMAN versuchen, zumindest ebenso geeignet wie $H_3SiO_4^-$-Ionen. $Si(OH)_4$-Bausteine dürften sich vermutlich aus folgendem Grund sogar besser eignen als $H_3SiO_4^-$-Ionen: Oberhalb ca. pH 2 sind die Oberflächen sowohl von Quarz als auch von amorphem SiO_2 negativ geladen (ILER 1979: 188, 355, 367; PARKS 1965: 178, 185). $H_3SiO_4^-$-Bausteine werden also von SiO_2-Bodenkörpern elektrostatisch abgestoßen. Die zur Quarz-Kristallisation nötige Dehydrierung der Bausteine (vgl. ILER 1979: 25) schließlich ist in beiden Fällen erforderlich und liefert damit kaum ein Präferenzkriterium für $H_3SiO_4^-$ bzw. $Si(OH)_4$. Es gibt also keinen strukturellen Grund, bei einem Erklärungsversuch des Quarzin-Wachstums durch Kristallisation aus in Lösung befindlichen Einzeltetraedern gerade $H_3SiO_4^-$-Ionen und nicht monomere Kieselsäuremoleküle $Si(OH)_4$ als entscheidend aufzufassen. HARDER & FLEHMIG (1967, 1970) konnten die Kristallisation von Quarz in (übrigens Sulfat-freien!) Lösungen mit pH-Werten von 7 und 7,5 (T = 4°C bis 80°C) beobachten. MACKENZIE & GEES (1971) berichten über Quarzwachstum in Meerwasser (pH = 8,1) bei 20°C. In diesen Fällen kann nur die monomere Kieselsäure $Si(OH)_4$ die entscheidende Rolle beim Aufbau des Quarzgitters gespielt haben (vgl.: HARDER & FLEHMIG 1970: 302; MACKENZIE & GEES 1971: 534). Interessanterweise berichten HARDER & FLEHMIG (1970: 295, 300 f.) auch über nach der c-Achse faserig gewachsenen Quarz, d.h. über zumindest sehr Quarzin-ähnliche Produkte, die bei pH 7 synthetisiert wurden (siehe Kap. 3.2.1). Es gibt somit auch keinen experimentellen Grund, für den Aufbau des Quarzgitters gerade $H_3SiO_4^-$-Ionen statt $Si(OH)_4$-Moleküle anzunehmen.

Im Falle der strukturchemischen Erklärung des Chalcedons im engeren Sinne durch FOLK & PITTMAN (1971) stellt sich die Frage, ob spiralförmig polymerisierte Kieselsäureketten, wenn sie in der Lösung vorhanden wären, bei der Gel-Bildung tatsächlich die gewünschte strukturelle Prägung im Gel hervorrufen würden, die bei dessen nachträglicher Kristallisation zu dem ungewöhnlichen Wachstumsverhalten (negativer Charakter der Phänofaserlängsrich-

FOLK, R. L. & PITTMAN, J. S. (1971): Length-slow chalcedony: A new testament for vanished evaporites. – J. Sed. Petrol., **41**: 1045–1058.

FOLK, R. L. & SIEDLECKA, A. (1974): The „schizohaline" environment: Its sedimentary and diagenetic fabrics as exemplified by late paleozoic rocks of Bear Island, Svalbard. – Sedimentary Geology, **11**: 1–15.

FOURNIER, R. O. & MARSHALL W. L. (1983): Calculation of amorphous silica solubilities at 25°C to 300°C and apparent cation hydration numbers in aqueous salt solutions using the concept of effective density of water. – Geochim. Cosmochim. Acta, **47**: 587–596.

FRONDEL, C. (1962): The system of mineralogy. Vol. III: Silica minerals. – 7. Aufl., New York, London.

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.

GREENBERG, S. A. & PRICE, E. W. (1957): The solubility of silica in solutions of electrolytes. – J. Phys. Chem., **61**: 1539–1541.

GRIMM, W.-D. (1962a): Idiomorphe Quarze als Leitmineralien für salinare Fazies. – Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, **15**: 880–887.

– (1962b): Ausfällung von Kieselsäure in salinar beeinflußten Sedimenten. – Z. Dt. Geol. Ges., **114**: 590–619.

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

– (1970): Quarzsynthese bei tiefen Temperaturen. – Geochim. Cosmochim. Acta, **34**: 295–305.

HARRISON, R. K. (1975): Jasperoid and chalcedonic concretions in anhydrite, Sandwich Mine, St. Bees, Cumbria. – Bull. Geol. Surv. Great Britain, **52**: 55-60.

HATFIELD, C. B. (1975): Discussion of: Replacement of fossils by length-slow chalcedony and associated dolomitization: By A. D. JACKA, J. Sed. Petrol., **44**: 421–427. – J. Sed. Petrol., **45**: 951–952.

HAUSER, E. A. (1955): Silicic science. – Princeton, Toronto, London, New York.

HESSE, R. (1989): Silica diagenesis: Origin of inorganic and replacement cherts. – Earth-Sci.Rev., **26**: 253–284.

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

HOFFMANN, S. (1942): Untersuchungen über den Opalgehalt der Achate. – N. Jb. Mineral. Geol. Paläont. Abh., Beil.-Bde., Abt. A., **77**: 238–276.

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

HÖLLER, H., KLAMMER, D. & KOLMER, H. (1984): Verteilung von Alunit, Opal-CT, Kaolinit und Montmorillonit in postvulkanisch umgewandeltem Latit. – Fortschr. Mineral., **62**, Beih.1: 99–101.

ILER, R. K. (1979): The chemistry of silica. – New York.

JACKA, A. D. (1974): Replacement of fossils by length-slow chalcedony and associated dolomitization. – J. Sed. Petrol., **44**: 421–427.

KASTNER, M. (1980): Length-slow chalcedony: The end of the new testament. – EOS Trans., Amer. Geophys. Union, **61**: 399.

– (1981): Authigenic silicates in deep-sea sediments: formation and diagenesis. – The Sea, **7**: 915–980.

KEENE, J. B. (1975): Cherts and porcellanites from the North Pacific, DSDP Leg. 32. – Initial Rep. Deep Sea Drilling Project, **32**: 429–507.

– (1983): Chalcedonic quartz and occurrence of quartzine (length-slow chalcedony) in pelagic sediments. – Sedimentology, **30**: 449–454.

KOLMER, H. (1975): Geochemical aspects of genesis of kaolinite, alunite, and silica minerals in the vicinity of the trass-deposit near Gleichenberg, Styria. – Mineral. Deposita, **10**: 249–253.

KRAUSKOPF, K. B. (1956): Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. – Geochim. Cosmochim. Acta, **10**: 1–26.

– (1979): Introduction to geochemistry. – 2nd. ed., Tokyo.

LACROIX, A. (1901): Minéralogie de la France. Tome 3. – Paris (Neudruck 1962).

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

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

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

– (1988b): Experimente zur Petrologie edelsteinbildender Prozesse: Chalcedon/Achat. – Kurzmitt. Inst. Edelsteinforsch. Univ. Mainz, **4**: 13–20.
– (1988c): Structural characteristics of agates and their genetic significance. – N. Jb. Mineral. Abh., **159**: 223–235.

LASCHET, C. (1984): On the origin of cherts. – FACIES, **10**: 257–290.

LAVES, F. (1939): Über den Einfluß von Spannungen auf die Regelung von Quarz- und Cristobalit-Kriställchen im Chalzedon, Quarzin und Lussatit. – Naturwissenschaften, **27**: 705–707.

MACKENZIE, F. T. & GEES, R. (1971): Quartz: Synthesis at earth-surface conditions. – Science, **173**: 533–535.

MARSHALL, W. L. & CHEN, C.-T. A. (1982a): Amorphous silica solubilities. V. – Geochim. Cosmochim. Acta, **46**: 289–291.
– (1982b): Amorphous silica solubilities. VI. – Geochim. Cosmochim. Acta, **46**: 367–370.

MARSHALL, W. L. & WARAKOMSKI, J. M. (1980): Amorphous silica solubilities. II. – Geochim. Cosmochim. Acta, **44**: 915–924.

MCBRIDE, E. F. & FOLK, R. L. (1977): The Caballos Novaculite revisited: Part II: Chert and shale members and synthesis. – J. Sed. Petrol., **47**: 1261–1286.
– (1979): Features and origin of Italian Jurassic radiolarites deposited on continental crust. – J. Sed. Petrol., **49**: 837–868.

MICHEL-LÉVY, A. & MUNIER-CHALMAS (1892): Mémoir sur diverses formes affectées par le réseau élémentaire du quartz. – Bull. Soc. Franç. Minéral., **15**: 159–190.

MILLIKEN, K. L. (1979): The silicified evaporite syndrome – two aspects of silicification history of former evaporite nodules from Southern Kentucky and Northern Tennessee. – J. Sed. Petrol., **49**: 245–256.

MILLOT, G. (1960): Silice, silex, silicifications et croissance des cristaux. – Univ. Strasbourg, Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr., **13**(4): 129–146.
– (1970): Geology of clays. – New York, Heidelberg, Berlin.

MINNING, M. E. & LORENZ, V. (1983): Rotliegend-Ignimbrite in der Prims-Mulde (Saar-Nahe-Senke/Südwestdeutschland). – Mainzer geowiss. Mitt., **12**: 261–290.

MUNIER-CHALMAS (1890): I. Sur les formations gypseuses du bassin de Paris. II. Sur les dépôts silicieux qui ont remplacé le gypse. – C. R. Acad. Sci. Paris, **110**: 663–666.

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

OBENAUER, K. (1984): Zur Petrographie der Waldecker Carneole. – Aufschluß, **35**: 383–389.

OEHLER, J. H. (1976): Hydrothermal crystallization of silica gel. – Geol. Soc. Amer. Bull., **87**: 1143–1152.

PARKS, G. A. (1965): The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. – Chem. Rev., **65**: 177–198.

PETRÁNEK, J., JASSIM, S. Z., AL-BASSAM, K. S. & HAK, J. (1983): Quartz geodes of the Western Desert, Iraq. – Časopis pro mineralogii a geologii, **28**: 139–147.

PETZOLD, A. & HINZ, W. (1979): Silikatchemie. – Stuttgart.

PITTMAN, J. S. & FOLK, R. L. (1970): Length-slow chalcedony: A new testament for vanished evaporite minerals. – Geol. Soc. Amer., Abstracts with Programs, **2**: 654–655.
– (1971): Length-slow chalcedony after sulphate evaporite minerals in sedimentary rocks. – Nature, Phys. Sci., **230**: 64–65.

RÖSLER, H. J. (1981): Lehrbuch der Mineralogie. – 2. Auflage, Leipzig.

SCHNEIDERHÖHN, H. (1912): Pseudomorphe Quarzgänge und Kappenquarze von Usingen und Niedernhausen im Taunus. – N. Jb. Mineral. Geol. Paläont., Jg. 1912 II: 1–32.

SCHWAB, K. (1967): Zur Geologie der Umgebung des Donnersberges. – Mitt. POLLICHIA, 3. Reihe, **14**: 13–55.

SIEDLECKA, A. (1972): Length-slow chalcedony and relicts of sulphates – evidences of evaporitic environments in the Upper Carboniferous and Permian beds of Bear Island, Svalbard. – J. Sed. Petrol., **42**: 812–816.
– (1975): The petrology of some Carboniferous and Permian rocks from Bjørnøya, Svalbard. Norsk Polarinstitutt Årbok 1973: p. 53–72.
– (1976): Silicified Precambrian evaporite nodules from Northern Norway: a preliminary report. – Sed. Geology, **16**: 161–175.

STAPF, K. R. G. (1982): Schwemmfächer- und Playa-Sedimente im Ober-Rotliegenden des Saar-Nahe-Beckens (Permokarbon, SW-Deutschland). Ein Überblick über Faziesanalyse und Faziesmodell. – Mitt. POLLICHIA, 70: 7–64.

SUNAGAWA, I. & OHTA, E. (1976): Mechanism of formation of chalcedony. – Science Rep. Tohoku Univ., Ser. III, **13**: 131–146.

TUCKER, M. E. (1976): Quartz replaced anhydrite nodules („Bristol Diamonds") from the Triassic of the Bristol District. – Geol. Mag., **113**: 569–574.

WEILL, D. F. & BOTTINGA, Y. (1970): Thermodynamic analysis of quartz and cristobalite solubilities in water at saturation vapor pressure. – Contr. Mineral. Petrol., **25**: 125–132.

WETZEL, W. (1913): Untersuchungen über das Verhältnis von Chalcedon und Quarzin zu Quarz. – Cbl. Mineral. Geol. Paläont., Jg. 1913: 356–366.

WEYL, W. A. & HAUSER, E. A. (1951): Bildung und Struktur von Silikagel. – Kolloid-Z., **124**: 72–76.

WHITE, J. F. & CORWIN, J. F. (1961): Synthesis and origin of chalcedony. – Amer. Mineralogist, **46**: 112–119.

YARIV, S. & CROSS, H. (1979): Geochemistry of colloid systems. – Berlin, Heidelberg, New York.

YOUNG, H. R. (1979): Evidence of former evaporites in the Cambro-Ordovician Durness Group, Northwest Scotland. – Sed. Geology, **22**: 287–303.

(Bei der Schriftleitung eingegangen am 26. 3. 1990, revidierte Fassung am 19. 6. 1990)

Anschrift des Verfassers:
Dipl.-Min. Michael Landmesser, Institut für Geowissenschaften der Universität Mainz, Lehreinheit Mineralogie und Edelsteinforschung, Postfach 3980, D-6500 Mainz, Bundesrepublik Deutschland.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Mitteilungen der POLLICHIA

Jahr/Year: 1990

Band/Volume: 77

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

Artikel/Article: Quarzin - ein geochemischer Indikator? 157-179