

MIROSLAV HARMAN — JÁN DERCO*

**VORKOMMEN ANOMALER ASSOZIATIONEN SEKUNDÄRER
MINERALE IN TEKTONITEN DER GRANITOÏDEN DES MODRAER
MASSIVS IM GEBIET MODRA — HARMÓNIA**

(Abb. 1—15)

Резюме: Во время исследования вторичных продуктов выветривания текtonически дислокационно метаморфизованных пород в области Модранского гранитоидного массива в Малых Карпатах (западная Словакия) авторы обнаружили аномальную минералогическую ассоциацию составом: арагонит — кальцит — иллит — смешанные IM — структуры, которая отличается от минералогического состава всех других тектонитов этой области. Отдельные минералы были изучены и определены методами ДТА — ВТА и рентгеневским анализом, трансмиссионным и сканинг-электронным микроскопом включая электронную дифракцию. В статье обсуждаются проблемы определения и кристалломорфологии, а также генетической интерпретации возникновения отдельных вторичных минералов. Как источник привноса CaCO_3 приводятся карбонатные члены древнепалеозойского слоя, так называемой гармонской серии, которая в описываемом местонахождении образует кровлю гранитоидных пород.

Kurzfassung: Bei der Erforschung sekundärer Verwitterungsprodukte tektonisch dislokativ metamorphierter Gesteine im Gebiet des Modraer granitoïden Massivs in den Kleinen Karpaten (Westslowakei) stellten die Autoren das Vorkommen anomaler mineralogischer Assoziationen der Zusammensetzung Aragonit: Kalzit: Illit — IM-Mischstrukturen — fest, welche sich von der mineralogischen Zusammensetzung der übrigen Tektonite dieses Gebietes unterscheiden. Die einzelnen Minerale wurden mit den Methoden DTA — GTA, RTG-Analyse, Transmissions- und Scanning Elektronenmikroskopie einschließlich Elektronenmikrodiffraktion studiert und identifiziert. Im Beitrag werden die Identifikations- und kristallmorphologischen Probleme und auch die genetische Interpretation der einzelnen sekundären Minerale diskutiert. Als Quelle von CaCO_3 werden die Karbonatgesteine der altpaläozoischen superkrustalen Schichtengruppe der sogenannten Harmónia-Serie, welche an der beschriebenen Lokalität das Hangende des granitoïden Gesteins bildet, angeführt.

Einleitung

Die geologischen und petrographischen Verhältnisse der kleinkarpatischen Granitoide bildeten stets ein schwerwiegendes Problem beim Studium des Klein-Karpaten-Kristallinkums. Dies hängt mit der Tatsache zusammen, dass das Klein-Karpaten-Kristallinkum gegenüber anderen Kerngebirgen gewisse Sonderheiten aufweist, wie z. B. die epimetamorphe superkrustale Serie, die mächtige Tätigkeit initialen basischen Vulkanismus, als auch das Vorkommen von Karbonaten-Sedimentation in gewissen Teilen der altpaläozoischen Geosynklinale. Eine schwerwiegende Besonderheit ist die mächtige alpidische, tektonische Dislokations-Metamorphose granitoïder Gesteine, die zur Entstehung verschiedener tektonometamorpher Produkte führte. Die Vordringlichkeit dieser Frage bewog viele Autoren, sich mit ihr detailliert auseinanderzusetzen. Es waren dies hauptsächlich die Forschungen von P. Richard (1908), J. Koutek — V. Zoubek (1936), B. Campbell (1950, 1952, 1954) und anderer. Aber erst

* RNDr. M. Harmán, CSc., RNDr. J. Derco, Geologisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava, ul. Obrancov mieru 41.

B. Cambel (1956) widmete dieser Frage eine spezifische Arbeit, in welcher er in erschöpfender Art die Klassifikation, Genese und Petrographie der Tektonite der Kleinen Karpaten löste. Diese für ihre Zeit bei uns vereinzelt dastehende Arbeit, verbindet die Erkenntnisse aus der Weltliteratur von den dynamisch veränderten, den kataklasierten und den mylonitisierten Gesteinen. Mit der Erforschung der Tektonite der Kleinen Karpaten wurde vom Autor ein Schema der tektonischen Derivate dargeboten, welches vielen jenen zugute kam, welche in den Westkarpaten mit ähnlichen Gesteinen in Berührung kamen.

In letzter Zeit richtet sich das Augenmerk bei der mineralogischen Erforschung der Verwitterungsprozesse und -Produkte von Gesteinen, zumal der Granitoide erneut auf das dislokations-metamorphisierte Gestein, weil es bei ihm zur mächtigsten Bildung sekundärer Minerale kam. Wie es sich zeigt ist es notwendig, die Erkenntnisse in der Petrographie und Geologie um jene in Mineralogie und Geochemie zu erweitern, um die Verwitterungsprozesse, die Bildung und den Charakter sekundärer Minerale, zumal in Gebieten intrusiven Gesteins erläutern zu können.

Es ist verständlich, dass es beim Studium dieser Fragen am zweckmässigsten ist anfangs solche Gesteine zu erforschen, die tektonisch beeinflusst wurden, d. h. bei denen es nach der Destruktion der mineralogischen Bestandteile zu einer Zirkulation höheren Ausmasses von aktiven Lösungen kommen konnte. Deren physikochemischen Eigenschaften (z. B. der pH-Wert) konnten den Charakter und den Verlauf der Kristallisation der sekundären Minerale grundsätzlich beeinflussen und in spezifischen Gebieten die Voraussetzungen für die anomale Entwicklung solcher sekundärer Minerale schaffen.

Von diesem Aspekt der Problematik aus, tritt die Frage in den Vordergrund von der mineralogischen Zusammensetzung der Produkte der Mylonitisation, welche zumal im Modraer Massiv in engen, manchmal nur einige Dezimeter mächtigen Zonen vonstatten ging. Die am meisten beeinträchtigten tektonometamorphyierten Gesteinsderivate, haben meist im Zentrum der Bewegungszone, wo es auch zur intensivsten Bildung sekundärer Minerale kam, die Mächtigkeit von nur einigen Zentimetern. In Richtung zum Rand der Störungszone nimmt die Intensität der Dynamometamorphose ab und die feinkörnigen Kataklasite gehen in mylonitisierte und in grobkataklastische Granitoide über. In Entfernung einiger dm hat das Gestein das Aussehen eines leicht zertrümmerten, oftmals genug wenig kompakten Granitoids, bei dem zwar verhältnismässig die Menge sekundärer Minerale sinkt, aber wie sich zeigte, sich immer noch der Einfluss der in den Bewegungszenen zirkulierenden aktiven Lösungen geltend macht. B. Cambel (1954) verwies bereits darauf, dass die Mylonitisation im Gebiet des Modraer Massivs bestimmte spezifische Merkmale aufweist. In erster Linie ist dies das Fehlen dunkler Tektonite, wie sie aus dem Bratislavaer Massiv bekannt sind, ob zwar bekanntlich die Modraer Granodiorite basischer sind und einem höheren Prozentsatz an Biotiten aufweisen als die Granite des Bratislavaer Massivs. Weiters ist dies ein niedrigeres Ausmass der Limonitisation, was eine intensive Zirkulation der Lösungen und die daraus resultierende Möglichkeit einer intensiveren Abtragung der Elemente bezeugen könnte. Der interessanteste Umstand ist die Bildung spezifischer Bedingungen bei der Entstehung von Tektoniten und Granitoiden dort, wo ins Kristallinikum Gesteine eingefaltet wurden, die gewöhnlich Bestandteil des mesozoischen Mantels des Kristallinums (Quarzite, Kalksteine) sind (B. Cambel 1954, 1959). In der Harmonia-Serie, welche in die Karbonatgesteine durch Intrusion von Graniten kontaktmetamorphiert, bildeten sich an einigen Stellen des Liegenden der paläozoischen Kalksteine spezifische und besondere Bedingungen für die Entstehung von Mineralassoziationen, deren Studium Gegenstand dieses Beitrages ist.

Arbeitsmethoden

Vorliegende Forschung orientierte sich auf das Studium sekundärer, bei den Verwitterungsprozessen anfallender Minerale. Es wurden deshalb Methoden auserwählt, welche die Identifikation einzelner Minerale bis zu submikroskopischen Ausmassen erlauben. Die Proben wurden dem Zentrum, dann der Peripherie und schliesslich der unmittelbaren Umgebung der mylonitisierten Zone entnommen. Für den Fall, dass es möglich war makroskopisch eine Zonalität oder irgendwelche andere textur-strukturelle Merkmale zu unterscheiden, wurde dies bei der Probenahme berücksichtigt.

Die abgenommenen Proben wurden für die Dauer von 2 Minuten bei 24 kHz durch Ultraschall desintegriert, wodurch ein gutes Löslösen der sekundären Minerale und Übergehen in Wassersuspension erreicht wurde. Ein Teil, nach dem Trocknen und Absieben der Fraktion unter 0,07 mm wurde für die Zubereitung der Proben zur DTA — GTA sowie zur Röntgenanalyse verwendet. Vom anderen Teil wurden nach dem Trennen der Fraktion unter 20 μm mittels Zentrifuge die Präparate zur Transmissions- und Scanning-Elektronenmikroskopie zubereitet.

Für das Studium unter dem Transmissions-Elektronenmikroskop wurde eine Suspensionsmethode erarbeitet, welche bei der Anwendung der Elektronendiffraktion sowie bei der Methode der selektiven Lösung appliziert werden kann.

Bei der Methode der selektiven Lösung der Karbonate unter dem Transmissions-Elektronenmikroskop wird die auf eine Formwär- oder Kohleträgerfolie aufgetragene Suspension der Minerale unter einem Winkel von 35° mit Kohle beschattet. Sodann wird das Präparat für 1–2 Stunden im Milieu einer 10%igen HCl belassen, bis die Karbonatbestandteile vollständig in Lösung übergehen. Im Präparat kann unter dem Elektronenmikroskop, also in dreidimensionaler Abbildung die selektive Lösung der Karbonatteile beobachtet werden, während die Hauptsilikate in ursprünglicher Form bleiben. Anhand des unterschiedlichen Abbildungstyps kann somit auf den ersten Blick die mineralogische Zugehörigkeit im Intervall Karbonat-Silikat bestimmt werden. Das Prinzip dieser Methode stellt die Modifikation eines von M. H a r m a n (1969) bei der Identifikation von Allophan angewandten Verfahrens dar.

Zur Zubereitung der Präparate zur Scanning-Elektronenmikroskopie wurde eine mit Gold bedampfte Suspension der zu untersuchenden Probe verwendet.

Die DT — GT-Analysen wurden mit dem Gerät „MOM Derivatograph Paulik — Paulik — Erdely“ unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Einwaage 300 mg, DTG — $1/5$, DTA — $1/3$, TG — 200, °C/min — 10, Atmosphäre — CO_2 .

Die RTG-Analysen wurden mit dem Röntgendiffraktometer der Fa. Philips GON — 3 bei 40 kV, 20 mA, unfiltrierte Cu-Strahlung, Zeitkonstante 2 °C/min gemacht.

Die Transmissions-Elektronenmikroskopie und die Elektronendiffraktion wurde mit den Geräten Tesla BS — 500 und JEM — 7 bei der Beschleunigungsspannung von 90 und 100 kV durchgeführt; die scanning-elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit dem Gerät JSM — U3 gemacht.

Identifikation der Minerale

Bei der Bestimmung der sekundären Minerale der Tektonite in den Granitoiden der Kleinen Karpaten wurden bei den DT-Analysen ungewöhnlich hohe endotherme Reaktionen im Gebiete 840–1000 °C festgestellt, was der Gegenwart von Kalzit entspricht (Abb. 1). Bei der RTG-Analyse beweist die Anwesenheit der Reflexe 3,85 (2), 3,02 (1), 2,49 (3), 2,27 (4), 2,08 (4), 1,91 (2), 1,86 (5) und 1,59 Å (2) die Existenz einer bedeutenden Menge Kalzits in allen analysierten Proben (Abb. 2a, 2b, 2c). Die Morpho-

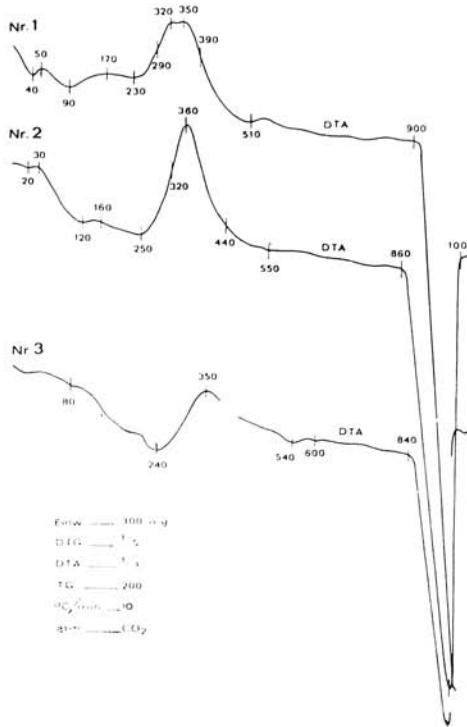


Abb. 1. DTA-Kurvenbild. Kurve 1 = Zentrum der Mylonitzone; Kurve 2 = peripherer Teil der Mylonitzone; Kurve 3 = unmittelbare Umgebung der Mylonitzone.

logie der Karbonatminerale und deren relative Vertretung im Gestein, wurde mit dem Elektronenmikroskop durchgeführt. Die selektive Lösung bestätigte, dass die Karbonate zuweilen über 50 % des Gesamtvolumens ausmachen und in Gestalt zweier morphologisch unterschiedlicher Formen vorkommen. Die erste bildet unregelmässig begrenzte, massive Gebilde der Grösse bis 8 μm mit in vereinzelten Fällen entwickelten kristallographischen Formen, welche an Rhomboeder erinnern (Abb. 3, 4). Ein Teil der Karbonatenbestandteile bildet lange prismatische Kristalle von sehr variablen Ausmassen zwischen 1 und 20 μm , bei grösseren Individuen mit deutlicher Streifung (Abb. 5, 6, 15). In diesem Stadium der Forschung schien die Voraussetzung real, dass es sich hier um zwei kristallographisch verschiedene Modifikationen eines Karbonatminerals handelt, obzwar die RTG-Analyse den Beweis einer

Modifikation CaCO_3 — Kalzit erbrachte. Es drang sich die Frage nach der Ursache auf, weshalb es auf den RTG-Diffraktogramm fast nicht gelang, die Reflexe des Aragonits zu erfassen. Von dessen Gegenwart könnten die wenig intensiven Reflexe 4.92 (2) — 1.90 (3), 3.40 (1) zeugen, aber es muss in Erwägung gezogen werden, dass sich ein bedeutender Teil des Aragonits im Stadium der Rekristallisation befindet. Um dieses Problem zu lösen, wurde die Identifikation beider Formen mittels Feinbereichelektronenbeugung durchgeführt, welche unterschiedliche Beugungsbilder bot, bei welchen folgende Werte bestimmt werden konnten:

- bei massiven oder rhomboedrischen Formen: 3.86, 3.06, 2.50, 2.30, 2.05, 1.87, 1.54, 1.25, 1.02 \AA und weitere, welche dem Kalzit entsprechen (Abb. 7, 8).
- bei prismatischen Formen: 3.40, 3.27, 2.72, 2.55, 2.18, 1.95, 1.70, 1.63, 1.29, 1.09 \AA und weitere, welche dem Aragonit entsprechen (Abb. 9, 10).

Einen Vergleich der gemessenen mit den Tabellenwerten wird in der Tabelle 1 geboten.

Um die längliche Streifung der prismatischen Kristalle des Aragonits deuten zu können, wurde an einigen auserwählten Proben ein Studium mit dem Scanning-Elektronenmikroskop durchgeführt. Wie sich heraustellte, bilden kleine Individuen gut entwickelte zyklische Verwachsungen, bestehend mindestens aus 3 Individuen, die der Fläche (110) nach verwachsen sind, während bei grossen Individuen pollysynthetische Verwachsungen evident sind, die an den Rändern durch zyklische Kombinationen abgeschlossen werden (Abb. 11, 12). Da diese Verwachsungsarten für Aragonit typisch

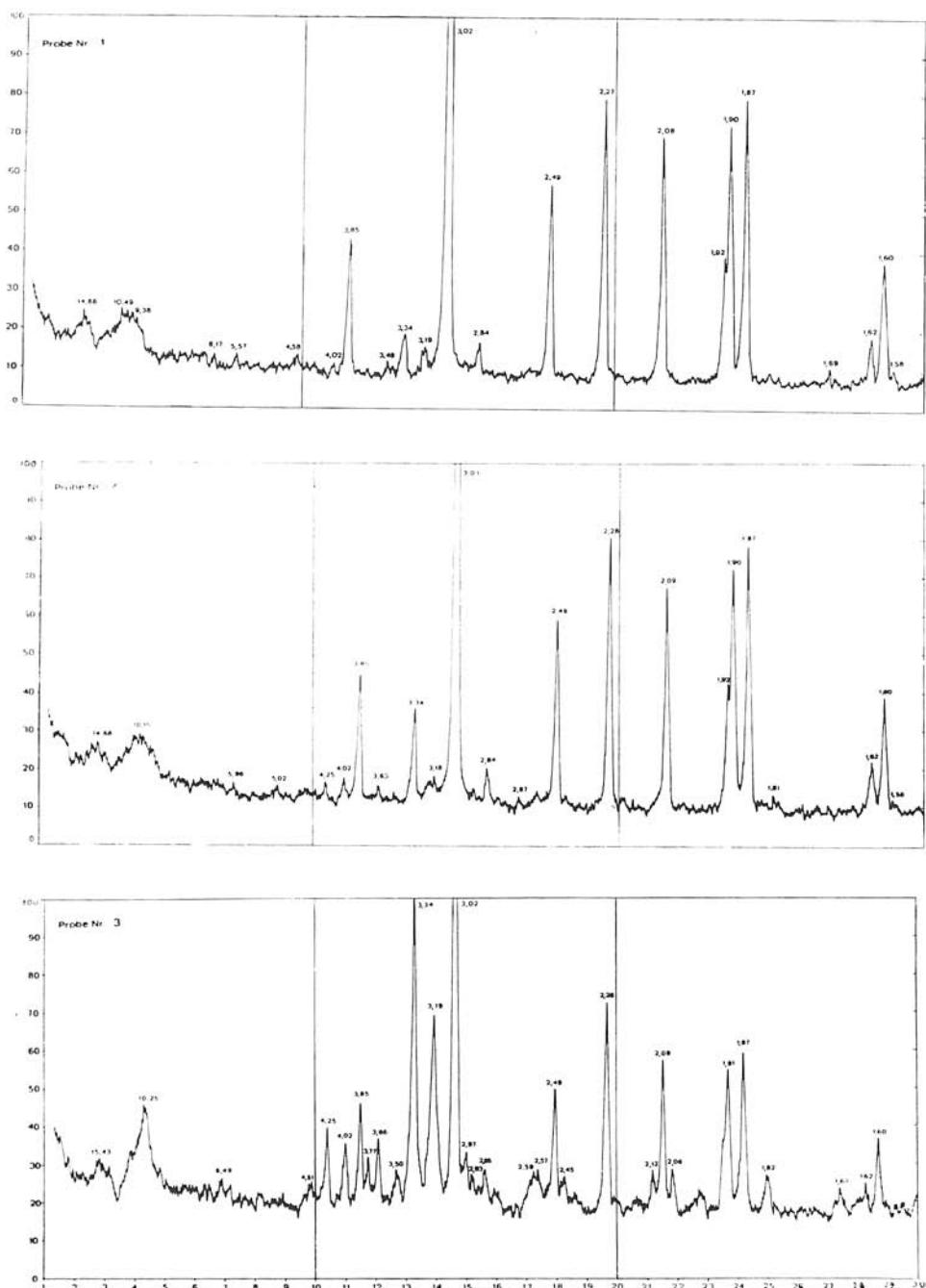


Abb. 2. RTG-Analysen. Diagramm 1 = Zentrum der Mylonitzone; Diagramm 2 = peripher Teil der Mylonitzone; Diagramm 3 = unmittelbare Umgebung der Mylonitzone.

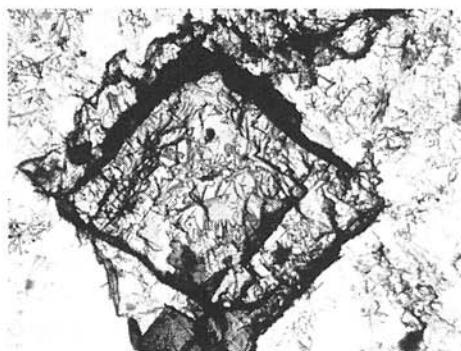


Abb. 3. Mittlerer Teil der Mylonitzone, rhomboedrische Entwicklung des Kalzits, feine Nadelchen Aragonits. TEM, selektive Lösung, 4600 X vergr.

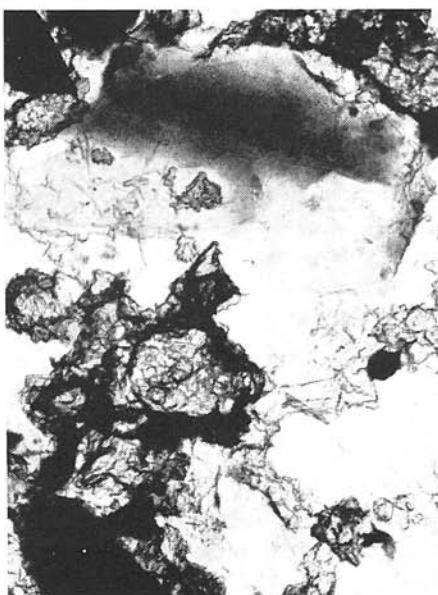


Abb. 4. Randpartie der Mylonitzone, Kalzit in unregelmässig begrenzten Formen, tafelige Illitkristalle, Überreste unzerlegter ursprünglicher Minerale. TEM, selektive Lösung, 4600 X vergr.



Abb. 5. Randpartie der Mylonitzone, kleine Nadelchen Aragonits, unregelmässig begrenzter Kalzit, Tonminerale. TEM, selektive Lösung, 7000 X vergr.



Abb. 6. Zentraler Teil der Mylonitzone, grosse prismatische geriffelte Aragonitkristalle, unregelmässig begrenzte Kalzit, Tonminerale. TEM, selektive Lösung, 7000 X vergr.

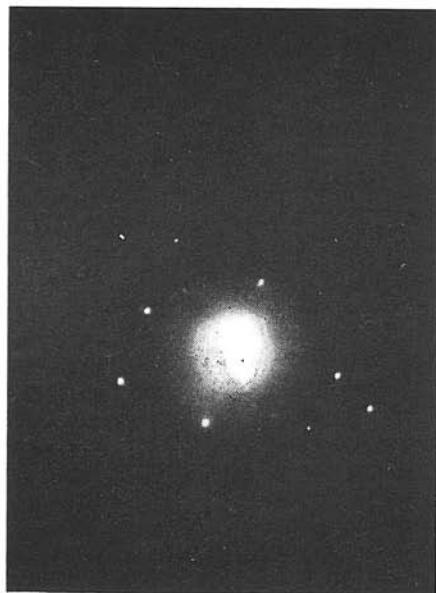


Abb. 7. Unmittelbare Umgebung der Mylonitzone, unregelmässig begrenzter Kalzitkristall, Einkristall-Beugungsaufnahme.



Abb. 8. Zentrum der Mylonitzone, unregelmässig begrenzter Kalzitkristall, Einkristall-Beugungsaufnahme.

sind kann konstatiert werden, dass auch die morphologischen Eigenschaften die Zugehörigkeit dieser Kristalle zum Aragonit bestätigen. Mit dieser Beobachtung können auch die mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop gemachten Beobachtungen gut interpretiert werden. Die peripheren Individuen mit zyklischen Verwachsungen an der Fläche (010) bilden bei Durchdringung der Elektronenstrahlen an den Randpartien des gesamten Individuums das Bild einer dunkleren Lamelle, sodass der Gesamteffekt an eine röhren- oder lamellenartige Form erinnert.

Von den weiteren sekundären Mineralen können unter dem Transmissions-Elektronenmikroskop in allen Proben Tonminerale in Form von scharf umgrenzten, elektronenstrahlendurchlässigen Täfelchen der Grösse von 2 bis 6 μm zeitweise mit sichtbaren Interferenzzonen beobachtet werden (Abb. 4, 5). Orientierungsmässig könnten diese Formen ein Mineral aus der Gruppe der Hydroglimmer andeuten. Die RTG-Analyse ermöglicht es, dieses Mineral aufgrund nachfolgender Reflexe, welche dem Illit entsprechen zu identifizieren: 10,25 (3), 4,51 (1), 3,34 (7), 2,85 (1), 2,57 (2), 2,45 (1), 2,12 (1), 1,98 (2), 1,67 (2) \AA . Ein Vergleich der gemessenen Werte mit denen in Tabellen, werden auf den Seiten 92–94 angeführt. Da sich einige Angaben der RTG-Analyse mit Angaben anderer Minerale (Feldspat und Quarz) decken, wurde die Identifikation des Tonminerals mit Elektronenbeugung durchgeführt. Mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop wurden Einkristall-Beugungsaufnahmen folgender Werte gewonnen: 4,53, 2,66, 2,29, 1,68, 1,51, 1,25, und 1,13 \AA diese entsprechen dem Illit (Abb. 13, 14).

Aufgrund dieser Reflexe wurde die Berechnung der Gitter-Grundparameter in der Ebene (a, b) durchgeführt wobei $a = 5,3 \text{ \AA}$, $b = 9,06 \text{ \AA}$ ist, was dem Illit sehr



Abb. 9. Unmittelbare Umgebung der Mylonitzone, Einkristall-Beugungsaufnahme eines kleinen prismatischen Aragonitkristalls, zyklische Verwachsung, die linke Seite mit diffusen Punkten ist schräg zum Elektronenstrahl gestellt, der linke Teil (von der Mitte) liegt senkrecht zum Elektronenstrahl.

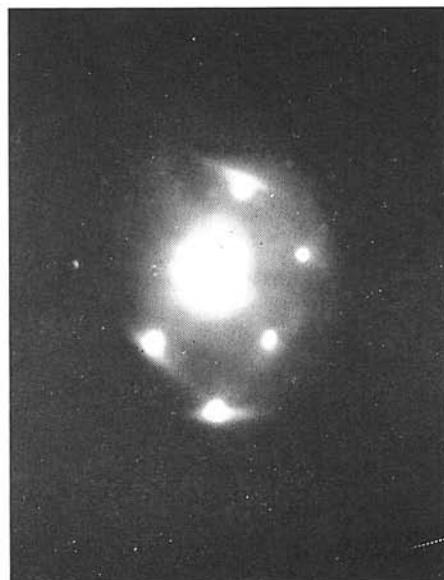


Abb. 10. Randpartie der Mylonitzone, Einkristall-Beugungsaufnahme eines grossen prismatischen Aragonitkristalls bei Anwesenheit der Kikuchi-Linie.

T a b e l l e 1. Ergebnisse der Elektronenbeugung

Probe Nr. 1 = 7A-12B-3B

d (gem.)	d (Tab.)	I	hkl
3,39	3,39	9	111 Å
3,25	3,27	7	012 Å
2,91	2,86	1	020 ?
2,73	2,69	8	021 Å
2,62	2,59	1	201 ?
2,43	2,47	7	200 Å
2,34	2,32	5	022 Å
1,97	1,97	10	212 Å
1,56	1,55	2	204 Å
1,45	1,46	2	115 Å
1,31	1,26	2	323 ?
1,17	1,17	3	206 Å

Probe Nr. 1 = (9A-12B)-11B

d (gem.)	d (Tab.)	I	hkl
3,84	3,85	2	110 C
3,36	3,34	4	112 ?
3,00	3,02	10	112 C
2,88	2,88	10	112 D?
2,72	2,69	8	021 A?
2,45	2,49	5	011 C
2,05	2,08	7	002 C
1,92	1,91	8	202 C
1,80	1,81	8	203 A?
1,44	1,44	5	112 C
1,36	1,35	1	214 C
1,20	1,18	4	323 C
1,05	1,04	10	004 C
0,96	?	?	?

Probe Nr. 1 = (9A-12B)-10B

d (gem.)	d (Tab.)	I	hkl
4,53	4,49	8	020 1
2,66	2,69	1	200 ?
2,29	2,25	1	200 1
1,68	1,70	3	200 1
1,51	1,50	10	060 1
1,25	1,24	5	060 1
1,13	1,12	2	060 1

Probe Nr. 2 = 6A

d (gem.)	d (Tab.)	I	hkl
3,40	3,391	9	111 A
3,27	3,27	7	012 A
2,72	2,69	8	021 A
2,55	2,47	7	200 ?
2,18	2,18	5	211 A
1,95	1,97	10	212 A
1,70	1,69	2	222 A
1,63	1,55	2	204 ?
1,29	1,26	2	323 A
1,09	1,10	3	316 A

Probe Nr. 2 = 4B

d (gem.)	d (Tab.)	I	hkl
3,38	3,39	9	111 A
3,27	3,27	7	012 A
2,72	2,69	8	021 A
2,53	2,47	7	200 ?
2,18	2,18	5	211 A
1,73	1,72	5	032 A
1,69	1,69	2	222 A
1,09	1,10	3	316 A

Probe Nr. 2 = (7A-12B)

d (gem.)	d (Tab.)	I	hkl
3,86	3,85	2	110 C
3,06	3,03	10	112 C
2,50	2,49	5	011 C
2,30	2,28	6	102 C
2,05	2,08	7	002 C
1,87	1,87	9	213 C
1,54	1,52	6	224 C
1,25	1,23	3	435 C
1,02	1,04	10	004 C

a = 5,3 Å (5,2)

b = 9,06 Å (9,00)

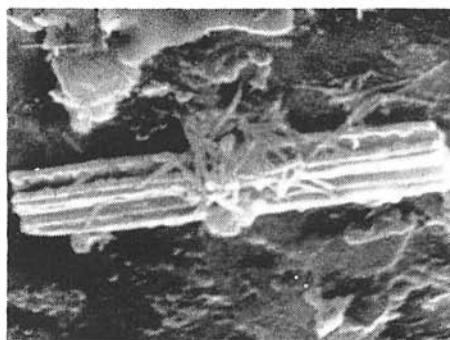


Abb. 11. Polysynthetische Verwachsung, an den Rändern durch zyklische Kombinationen abgeschlossen, aus oberer Position, SEM, 4000 X vergr.

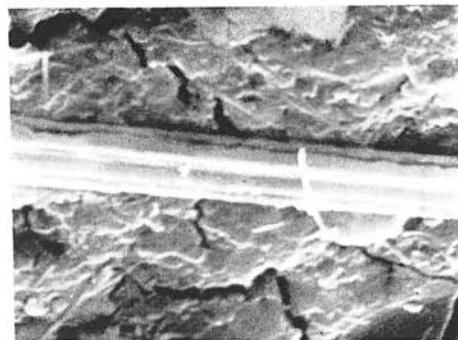


Abb. 12. Polysynthetische Verwachsung, an den Rändern durch zyklische Kombinationen abgeschlossen, aus unterer Position, SEM, 4000 X vergr.

nahesteht. Es kann auch von diesem Aspekt aus die Identifikation des Illits bestätigt werden. Ein Vergleich dieser errechneten Werte mit Tabellenwerten ist in Tabelle S. 88—89 zu finden.

Von den übrigen Mineralen können im Transmissions-Elektronenmikroskop dunkle, unregelmässig begrenzte, für Elektronenstrahlen undurchlässige Teilchen der Grösse bis 8 μm beobachtet werden, welche orientierungsmässig für Relikte primär unzersetzter

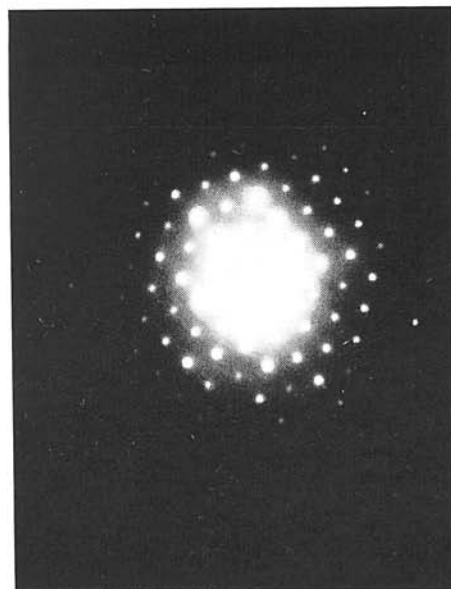


Abb. 13. Randpartie der Mylonitzone, Monokristall des Illits, Einkristall-Beugungsaufnahme.

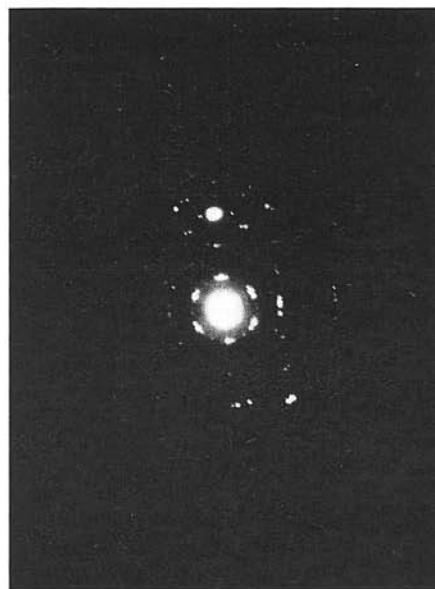
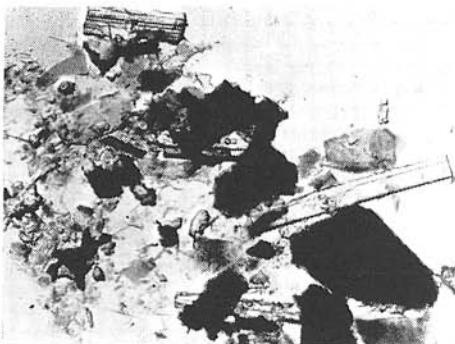


Abb. 14. Mittlerer Teil der Mylonitzone, Übergang des Monokristalls zu polycristallinen Formen — Illit, Einkristall-Beugungsaufnahme.

Abb. 15. Unmittelbare Umgebung der Mylonitzone, dunkle unregelmässige Bruchstücke der ursprünglichen Minerale, grobprismatischer Aragonit, selektive Lösung, 4000 \times vergr.



Minerale gehalten werden können (Abb. 15). Auf deren mineralogische Zugehörigkeit kann aus der RTG-Analyse geschlossen werden, wo aufgrund der Werte 4,24 (1), 3,34 (4), 4,82 (2) Å die Gegenwart von Quarz, und 4,02 (1), 3,48 (3), 3,66 (2) Å jene von Feldspat (Oligoklas) bestätigt wurde. Die Reflexe 14,68 (1) und 4,58 (1) werden mehreren sekundären Mineralen zugeschrieben. Da die Bestimmung sekundärer Minerale für diese Assoziation außerordentlich wichtig ist, wurde die RTG-Analyse an glyzerinisierte Probe durchgeführt. Die Reflexe aus dem Gebiet 14,68 Å wurden so ins Gebiet 18,35 – 18,82 Å versetzt, wobei der Reflex 10,11 – 9,98 Å unverändert blieb. Aufgrund dieser Angaben kann die Gegenwart von Illit und IM-Mischstruktur konstatiert werden. Die Gegenwart von Montmorillonit oder Chlorit wurde nicht bewiesen (Tab. 2).

Die endotherme Reaktion an der DTA-Ausschlagskurve mit der Austastschulter bei 350–360 °C. kann von der Gegenwart einer ungrossen Menge organischer Substanz und der Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} zeugen.

Fragen der quantitativen Vertretung der einzelnen Minerale

Wie bereits erwähnt, wurde beim Studium der Problematik der mineralogischen Zusammensetzung von Tektoniten der Grundsatz der Probenahme in bestimmten Intervallen je nach Intensität der Verwitterungsprozesse akzeptiert. Aus diesem Grunde kann aufgrund der Analysen der jeweiligen Zonen auf quantitative Vertretung der einzelnen Minerale geschlossen werden. Ein übersichtliches Bild von der Vertretung einzelner Minerale, Karbonate wie Silikate, bietet die Elektronenmikroskopie. Es kann konstatiert werden, dass im Zentrum der Mylonit-Zone die grössten Mengen rekristallisierte Karbonatminerale, Kalzits, vorkommen, und hier kann bei ihnen zeitweise auch eine rhomboedrische Entwicklung festgestellt werden (Abbildung 3). In Richtung zur Peripherie der Mylonit-Zone sinkt die Kalzit-Menge und die prismatischen Formen des Aragonits erlangen ein Übergewicht. Eine ähnliche Gesetzmässigkeit kann auch bei den Ausmassen der Aragonitformen beobachtet werden. Während im Zentrum mächtige leistenförmige Kristalle hauptsächlich mit polysynthetischen Verwachsungen vorkommen, kommen in Richtung zum Rand hin, obzwar ihre Menge steigt, kleinere und ganz kleine Kristalle (1 μm) in Form von zyklischen Verwachsungen vor. Gemäss der DT-GT-Analyse beträgt der Gehalt an CaCO_3 in der zentralen Zone 51,5 %, am Rande der Mylonit-Zone sinkt er auf 47 % während er in der Übergangszone immerhin noch 30 % beträgt. Laut DT-GT-Analyse steigt zum Rand hin der Gehalt an Tonmineralen und an primären gesteinsbildenden Mineralen bis auf ca. 70 % (Abbildung 4). Bei der

T a b e l l e 2. Ergebnisse der derivatographischen und RTG-Analyse

I. DTA-GTA

Proben-nummer	CaCO ₃ %	CaO %	CO ₂ %	Unl. R %	Anf.-temp.	Peak	End-temp.
1	51,5	28,84	22,66	48,5	900 °C	980 °C	1000
2	47,0	26,32	20,68	53,0	860	960	1000
3	30,0	16,80	13,20	70,0	840	940	990

2. RTG-Analyse:

P r o b e N r. 1

d (gemessen)	d (Tabellenwert)	I (gemessen)	I (Tabellenwert)	Mineral
14,68	14,0	1	10	Montmorillonit Vermiculit Chlorit
10,49	10,6	2	8	Illit
6,58	4,556	1	4	Montmorillonit Illit
4,02	4,02	1	9	Orthoklas
3,85	3,84	2	2	Kalzit
3,48	3,50	1	4	Orthoklas
3,34	3,34	3	10	Illit, Quarz (?)
3,19	3,18	2	10	Orthoklas
3,02	3,02	10	10	Kalzit
2,84	2,84	3	6	Illit
2,49	2,49	3	5	Kalzit
2,27	2,27	4	6	Kalzit
2,08	2,08	4	7	Kalzit
1,92	1,91	2	8	Kalzit
1,90	1,90	2	8	Kalzit
1,87	1,87	7	9	Kalzit
1,69	1,70	1	3	Illit
1,62	1,62	1	2	Kalzit
1,60	1,60	2	6	Kalzit
1,58	—	—	—	?

Probe-Nr. 2

(Fortsetzung Tab. 2)

d (gemessen)	d (Tabellenwert)	I (gemessen)	I (Tabellenwert)	Mineral
14,68	14,0	1	10	Montmorillonit Vermiculit Chlorit
10,15	10,6	2	8	Illit
4,25	4,24	1	5	Quarz
4,02	4,02	1	9	Orthoklas
3,85	3,85	2	2	Kalzit
3,63	3,64	1	5	Illit Feldspat (?)
3,34	3,34	5	10	Illit Quarz (?)
3,18	3,18	2	10	Orthoklas
3,03	3,03	10	10	Kalzit
2,84	2,85	1	6	Illit
2,67	2,61	1	10	Montmorillonit (?)
2,49	2,49	3	5	Kalzit
2,28	2,28	4	6	Kalzit
2,09	2,08	4	7	Kalzit
1,92	1,91	2	8	Kalzit
1,90	—	—	—	?
1,87	1,87	5	9	Kalzit
1,81	1,81	1	9	Orthoklas
1,62	1,62	2	2	Kalzit
1,60	1,60	5	6	Kalzit
1,58				?

RTG-Analyse kann aufgrund der Intensität der Reflexe ebenfalls auf die relative quantitative Vertretung der einzelnen Minerale geschlossen werden. Diese Angaben stimmen mit den Ergebnissen der übrigen angewendeten Methoden überein.

Fragen der Genese sekundärer Minerale

Vom Standpunkt der Genese ist das Vorkommen der beiden Modifikation des CaCO_3 , Aragonit und Kalzit, am interessantesten. Es ist evident, dass beim Zerfall der Späte auch bei verhältnismässig saurem Gestein eine gewisse kleine Menge an Karbonaten entstehen könnte; bei einer so leh bedeutenden Menge, wie im vorliegenden Fall, ist es unumgänglich notwendig, eine sekundäre Quelle des CaCO_3 in Erwägung zu ziehen. Ein separates Problem stellt die Interpretation der Entstehung einer so leh grossen Menge Aragonits dar. Grundsätzlich könnten folgende drei Faktoren bei der Entstehung des Aragonit eine Rolle spielen:

1. In der Fachliteratur, z. B. bei uns F. Králik — F. Skřivánek (1963), wird allgemein angeführt, dass die Gegenwart der zweiwertigen Ionen Sr, Ba, Mg und Pb in Mutterlösungen direkten Einfluss auf die Entstehung des Aragonits nimmt. Die semiquantitative Spektralanalyse gibt für den Kalkstein im Hangenden, der für die Quelle des CaCO_3 betrachtet wird, die Werte an Sr und Ba nahe 0,1 %, an Pb nahe 0,01 % und an Mg über 1 % an. Bei der Analyse der Mylonitprobe entstand eine

Probe N r. 3

(Fortsetzung Tab. 2)

d (gemessen)	d (Tabellenwert)	I (gemessen)	I (Tabellenwert)	Mineral
15,43	14,0	1	10	Montmorillonit (?)
10,25	10,6	2	8	Illit
6,49 (?)				
4,51	4,49	1	8	Illit
4,25	4,24	1	5	Quarz
4,02	4,02	1	9	Orthoklas
3,85	3,85	3	4	Kalzit
3,77	3,73	1	9	Tridymit (?)
3,66	3,64	1	5	Illit, Feldspat (?)
3,50	3,50	1	4	Orthoklas
3,34	3,34	5	10	Illit, Quarz (?)
3,19	3,18	3	10	Orthoklas
3,02	3,02	40	10	Kalzit
2,97	2,98	1	4	Illit, Orthoklas (?)
2,93 (?)				
2,85	2,84	1	6	Illit
2,57	2,57	1	10	Illit
2,49	2,49	3	5	Kalzit
2,45	2,43	1	8	Illit
2,28	2,28	4	6	Kalzit
2,12	2,12	1	5	Quarz
2,09	2,08	4	7	Kalzit
2,06	2,09	1	7	Orthoklas
1,91	1,91	2	8	Kalzit
1,87	1,87	7	9	Kalzit
1,82	1,81	1	8	Orthoklas
1,67	1,67	1	6	Illit
1,62	1,62	1	2	Kalzit
1,60	1,60	2	6	Kalzit

Senkung des Ba- und Pb-Gehaltes auf Werte nahe 0,01 %, während Sr und ähnlich auch Mg auf gleichem Niveau bleiben. Falls die Ansicht akzeptiert wird, dass sich Sr zumal in Aragonit konzentriert, ist der Sr-Wert im Hinblick auf seine quantitative Vertretung im Mylonit — orientierungsmässig etwa 10—15 % — verhältnismässig hoch und es kann mit Recht geschlossen werden, dass es bei der Kristallisation des Aragonits eine positive Rolle spielt.

2. Die Frage des Standes der Sättigung der Mutterlösungen. Den Autoren Bane — Curr (1962) nach ist für die Entstehung von Aragonit der Stand intensiver Sättigung der Mutterlösung mit Ca-Ionen notwendig. Diese Bedingung wäre im vorliegenden Falle recht akzeptabel, im Hinblick auf den langen andauernden Prozess, der etwa auch im Rezent andauert. Dabei verursacht, den genannten Autoren zufolge, die Ge- genwart anderer Ionen oder Verunreinigungen — in diesem Falle etwa von Tonmineralen, dass der Aragonit verhältnismässig lange Zeit stabil bleibt. Im Hinblick auf dieses Problem erhebt sich die Frage über die Dauer des Prozesses der Kristallisation des Aragonits und der Karbonate überhaupt. Mit Gewissheit kann vorrausgesetzt werden, dass dies seit der alpiden Faltung geschieht, welche in den Granitoiden und in der superkrustalen Serie eine intensive tektonische Dislokations-Metamorphose verursachte. Aber möglicherweise gerade die Existenz einer noch aus älteren gebirgsbildenden Zeit-

abschnitten datierenden tektonischen Prädisposition bildete bei diesen Gesteinen den entscheidenden Faktor, dass es bei ihnen zu einer Auslaugung solchen Ausmasses kam, um von einer bedeutenden Sättigung der in die mylonitisierten granitoiden Gesteine im Liegenden diffundierenden Lösungen sprechen zu können.

Die Entstehung von Karstobjekten deuten bei uns einige Autoren, z. B. R. Ševčík — J. Kantor (1956) mit der kolloiden Ausfällung kalter (16—24 °C) Lösungen, und sie vermuten sogar, dass in den Kapillarräumen grösserer Aragonitkristalle freie Kieselsäure vorkommen kann, die allmählich in Opal übergeht. In den hier studierten Tektoniten kommt Kieselsäure in Form einer geringen Menge Quarzes und Tridymit vor, wie dies einige Reflexe der RTG-Analyse zeigten. Dieser Quarz kann auch primären Ursprungs sein; es ist aber unbestritten, dass auch beim sekundären Zerfall der Silikatenminerale eine gewisse kleine Menge sekundären Quarzes entsteht. Die Rolle der Kieselsäure als Schutzkolloid ist also in diesem Falle theoretisch möglich, wenn auch konkret schwer zu beweisen.

Insgesamt muss die Entstehung von Aragonit und Kalzit an der beschriebenen Lokalität als Ergebnis der Kristallisation kalter, gesättigter, aus dem Hangenden des Karbonatgesteins in tektonisch zerstörte Granitoide im Liegenden diffundierender Lösung bewertet werden. Der Durchdringungsprozess dieser Lösungen dauert wahrscheinlich bis in die Gegenwart fort, da in den Tektoniten verschiedene Stadien der Rekristallisation des Aragonits gefunden werden. In der ersten Phase rekristallisiert er zu Kalzit ohne bestimmte Formen, in der Endphase zu kristallographisch begrenzten Formen. Der osmotische Druck dieser Lösungen war derart mächtig, dass nicht nur die tektonisch beeinträchtigten Zonen, sondern auch deren weitere Umgebung von der Infiltration betroffen wurden. Gleichzeitig lenkte der alkalische Charakter der Lösungen den Prozess der Entstehung sekundärer Tonminerale in diesem Sinne, dass zum Unterschied von geläufiger kaolinitischer Verwitterung, sich unter diesen Bedingungen ausschliesslich Illit bildete. Es kann somit konstatiert werden, dass im beschriebenen Fall das Zusammenspiel von geologischen und tektonischen Verhältnissen und die daraus resultierenden Umstände, eine anomale Assoziation von Mineralen bewirkte, welche in ihrer Zusammensetzung in den Verwitterungsprodukten granitoider Gesteine in den Kleinen Karpaten vereinzelt dasteht.

Für liebenswürdige Hilfe bei der Anfertigung der Röntgenaufnahmen danken die Autoren Prom. Päd. M. Vondrovič und Dipl.-Ing. J. Čorba.

Übersetzt von E. WALZEL.

SCHRIFTTUM

- BISDOM, E. B. A. 1967: Micromorphology of weathered granite near the Ria De Arosa (NW Spain). Leidse Geologische Medelingen, 37.
- CAMBEL, B. 1950: O metamorfizme kryštalínika Malých Karpat. Geol. sborn. (Bratislava), I, S. 167—184.
- CAMBEL, B. 1952: Amfibolické horniny v Malých Karpatoch. Geol. práce, 29 (Bratislava), S. 5—70.
- CAMBEL, B. 1954: Geologicko-petrografické problémy v severovýchodnej časti kryštalínika Malých Karpat. Geol. práce, 36 (Bratislava), S. 3—76.
- CAMBEL, B. 1956: Tektonity Malokarpatských granitodných hornín. Geol. sborn. SAV (Bratislava), VII, 1—2, S. 143—189.
- CAMBEL, B. — VALACH, J. 1956: Granitoidné horniny v Malých Karpatoch, ich geológia, petrografia a petrochémia. Geol. práce, 42 (Bratislava), S. 113—259.
- HARMAN, M. 1969: Die selektive Löslichkeit als neue Methode zur Identifizierung des Allophans unter dem Elektronenmikroskop. Geol. zborn. 20, 1 (Bratislava), S. 153—162.

- KOUTEK, J. — ZOUBEK, V. 1936: Zpráva o geologických studiích a mapování v okolí Bratislavы. *Věstník SGÚ*, (Praha), 12.
- KRÁLIK, F. — SKRIVÁNEK, F. 1963: Aragonit v československých jaskyních. *Československý kras*, 15.
- RICHARZ, P. 1908: Der südliche Teil der Kleinen Karpathen und die Hainburger Berge. *Mitt. d. Geol. Ges.* I, (Wien).
- ŠEVČÍK, R. — KANTOR, J. 1963: Aragonitová jaskyňa na Hrádku pri Jelšave. *Geologické práce. Zprávy* 7, (Bratislava), 161—171.

Zur Veröffentlichung empfohlen von I. KRAUS.