Prozesse und Produkte der chemischen Verwitterung an Karbonatitrümpfen – Beispiele aus Uganda und Tansania

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften an der MIN Fakultät, Department Geowissenschaften der Universität Hamburg vorgelegt von

Gunnar Ries aus Hamburg

Hamburg 2010

Ala Dinaertation angenommen vom Department Coevins engehaften der Universität
Als Dissertation angenommen vom Department Geowissenschaften der Universität Hamburg
Auf Grund der Gutachten von Prof. Dr. Gerd F. Tietz und Dr. Ekkehard Martin Hamburg, den19.11.2010
Prof. Dr. Jürgen Oßenbrügge Leiter des Department Geowissenschaften

1	Einle	eitung				1
	1.1.	Aufgabenstellung				1
	1.2	Einführung in Aufbau und Inhalt von	on Karbonatitkom	plexen	1	2
	1.2	.1 Uganda				5
	1.2	.2 Tansania				6
2.	Ge	ologischer Überblick				8
	2.1	Ostafrika im großtektonischen Zus	sammenhang			8
	2.2	Regionale Geologie der Arbeitsge	biete			12
	2.2	.1 Uganda				12
	2.2	.2 Tansania				16
3.	Ma	aterial und Methoden				21
	3.1.	Elektronenmikroskopie				21
	3.1	.1 EDX Mikroanalytik				23
	3.1	.2 Chemical Mapping				27
4.	Ve	rwitterungserscheinungen d	es Karbonatit	karste	es	30
	4.1 E	inleitung				30
	4.2 B	ildung von Halbhöhlen und Abris				32
	4.3 S	palten und Schlotten				38
	4.4 W	/eitere Sinterbildungen				54
	4.5 S	purenfossilien				58
	4.6 K	rustenbildungen in Karbonatit				60
	4.7 N	eugebildete Krusten auf Karbonatit				61
5	Mi	neralumwandlung durch	Verwitterung	am	Beispiel	von
P	yroc	hlor				66
	5.2.	Pyrochlore und ihre Verwitterungs	phänomene			73
	5.2	.1 Pyrochlorpopulationen als Trace	r für Verwitterungs	sbildur	ngen	73
	5.2	.2 Verwitterungsphänomene an Pyr	ochloren			84
	5.3 A	bschließende Betrachtung über das	Verwitterungsver	rhalter	von Pyrochl	or120
6.	Mine	eralumwandlungen durch	Verwitterung	am	Beispiel	von
G	limm	nern			-	122
		inleitung				122
		erwitterung von Biotit				123
		efunde aus den untersuchten Karbo	onatiten			129

	6.3	.1 Frischer Biotit				129
	6.3	.2 Beginnende Verwitterun	g			134
	6.3	.3. Fortschreitende Verwitt	erung: Rü	ickzug des Biotits		141
	6.3	.4. Zusammenfassung				154
7.	M i	neralumwandlungen	durch	Verwitterung	weniger	häufiger
Ka	arbo	natit-Minerale				155
-	7.1 E	isensulfide				155
	7.1	.1 Einleitung				155
	7.1	.2 Sulfidverwitterung im Ka	ırbonatit			158
7	7.2 F	e-Oxide				162
7	7.3. F	seudomorphosen				165
8.	Pisc	oide				166
8	3.1 E	inleitung				166
8	3.2 P	isoide von Cave Hill und S	ukulu			167
9.	Zu	sammenfassung und	Diskus	sion		173
Ś	9.1	Verwitterung und Landsc	haftsgene	ese		173
Ç	9.2	Mineralverwitterung				175
10	. Su	mmary and Conclusion	on			178
	10.1	Weathering and lands cap	e evoluti	on		178
	10.2	Mineral weathering				179
11	Lite	eratur				182
Ar	han	ıg				195
		abellen				195
	A 1	.1 Calcite				195
	A 1	.2 Pyrochlore				196
	A.1	.3 Analysen von Biotiten				217
	A.1	.4 Sonstige Minerale				224
	A.1	.5 Pseudomorphosen				226
	A1.	6 Pisoide				226

	ldungsverzeichnis et al. 1918 et al. 19	
Abb.	1: Schematischer Schnitt durch einen Karbonatitkomplex mit den	
	verschiedenen auftretenden Gesteinsassoziationen	. 4
Abb.	2: Modell der Verteilung der Kontinente nach HOFFMAN (1991) und	
	Meissner (2001)	8
Abb.	3. Lage der Kratone und speziell des Kongo- und Tansania-Kratons	
	in Africa mit den dazugehörigen Faltungsgürteln	9
Abb.	4: Lineamente des Ostatrikanischen Riπsystems mit ausgewaniten	
	vulkanischen Zentren und Karbonatiten	11
	5: Tororo Rock	14
Abb.	6: der Karbonatitkomplex von Sukulu vom Tororo Komplex aus	
	gesehen	
	7: Panda Hill von Nordost gesehen	
	8: Schnitt durch den Karbonatit von Panda Hill	
Abb.	9: Hyparrhenia rufa	20
Abb.	10: Entstehung von Rückstreuelektronen (RE) Sekundärelektronen	
	(SE)	21
	11: Schematische Darstellung des Auger-Effekts	
	12: Aufbau eines EDX-Detektors	
	13: Totale Aufnahmezeit für Chemical Mapping	
	14: Abri im Bereich Tororo Rock	
	15: Beginnende Bildung eines Abri	34
Abb.	16 Sinterfahnen schützen den verwitterungsanfälligen Karbonatit oft	25
A	vor Abtragung.	
	17: "Weicher" Karbonatit	
	18: "Harter" Karbonatit	
	19: Rückstreuelektronenbild des "weicheren" Karbonatits	38
ADD.	20: Modell der Entwicklung der Karstspalten auf Karbonatiten mit	40
166	verschiedenen Zementationsstufen21: Verfüllte Karstspalte vom Gipfelbereich des Cave Hill	40
ADD.	22: Gastropode Limicolaria23: Spaltenfüllung mit eingeschwemmten Klasten aus Karbonatit	43
ADD.	24: Wurzelröhren in Spaltenfüllung	48 51
	26: Sinterüberzüge über Sedimenten aus der Spalte. Cave Hill,	ЭI
ADD.	Tororo, Uganda	52
1hh	27: Nahaufnahme der verschiedenen Sinterüberzüge.	52
	28: Selbst feinste Nebenspalten der Spalten wurden mit Sediment	JZ
ADD.	verfüllt	53
Δhh	29: Spaltenfüllung mit losgerissenem Block aus Karbonatit	
	30a, b und c: Drei Beispiele von Sintern von Cave Hill, Uganda	
	31: Ehemaliger Höhlensinter mit vielfarbiger Bänderung vom Panda	31
, ,,,,,,,	Hill (Tansania).	58
Δhh	32: Reste von Insektenbauen in einem ehemaligen mafischen Gang	00
, ,,,,,,,	im Karbonatit von Cave Hill, Uganda	59
Abb.	33: Insektenbau in einem ehemaligen mafischen Gang im Karbonatit	00
	von Cave Hill, Uganda.	59
Abb.	34: Block mit unterschiedlichen Krustenbildungen auf Karbonatit	•
	am Limekiln Hill (Uganda).	62
Abb.		-
	Verwitterungsrinde von Limekiln Hill (Uganda)	62
Abb.	36: Krustenbildung direkt auf Karbonatit auflagernd.	63
	37: Eine in die Kruste eingebackene eiserne Lamelle gibt einen	
	deutlichen Hinweis auf Bildungsalter und -zeitraum der Kruste	63
Abb.	38: Dünnschliffbild der Kontaktzone von Verwitterungskruste und	
	frischem Karbonatit unter gekreuzten Polarisatoren.	64
Abb.	39: Farbcodierte Aufnahme der Grenzregion Verwitterungskruste –	
	Karbonatit	64
Abb.	40: Pulverdiffraktogramm der Kruste und des unterlagernden	-
	Karbonatits	65
Abb.	41: Kristall der Pyrochlorgruppe mit den Flächen 1-11 und 0-1-1	66
Abb.	42: Pyrochlore von Panda Hill, SW Tansania.	68

Abb.	43: Pyrochlor im Dünnschliff mit linearen Polarisatoren mit der charakteristischen nelkenbraunen Farbe. Tororo Karbonatit, Cave Hill, Uganda	60
Abb.	44: Die Pyrochlorpopulationen der gelben sowie der weißen	
A	Karbonatitvariante von Sukulu	74
	45: Die Pyrochlorpopulationen der Spaltenfüllungen	/ 6
	46: Ein deutlicher Trend von Niob-Pyrochlor in Richtung Betafit in den Pyrochlorpopulationen von Cave Hill (Tororo).	77
Abb.	47: Probe aus der Spalte des Gipfelbereiches des Panda Hill mit den dunklen Klasten und den darin enthaltenen großen Pyrochloren	79
Abb.	48: Dünnschliffbild eines Pyrochlors der Schlottenfüllung, LPL	79
	49: Falschfarbene Rückstreuelektronenaufnahme des markierten Bereiches von Abb. 48	
Δhh	50: Karbonatit mit auflagernder Krustenbildung	0 1 2 2
	51: Pyrochlorpopulationen aus der Schlotte, der Kruste und des	02
	unterlagernden Karbonatit im System Betafit – Pyrochlor	83
Abb.	. 52: Natrium und Calcium Gehalte der Pyrochlorpopulationen der	
	Schlote, der Kruste und des unterlagernden Karbonatits.	83
Abb.	53: Pyrochlor aus der weißen Karbonatitvariante von Sukulu mit deutlichem Hinweis auf Lösungsvorgänge	85
Abb.	54: QBSD-Aufnahme und Elementbilder eines Pyrochlors (Abb. 53)	
	der weißen Karbonatitvariante von Sukulu	86
Abb.	55: Qualitatives Aktivitätsdiagramm des Systems Na-Ca-Fe-Nb für mittlere Fe ²⁺ Aktivitäten	87
Abb.	56: Falschfarbene Überlagerung der Elementbilder für Calcium (rot),	
	Niob (blau) und Eisen (grün) aus Abb. 54	88
Abb.	57: Rückstreuelektronenbild mit den Orten der Punktanalysen aus Tabelle 11.	
Δhh	58: Übereinandergelegte Linienspektren von Abb. 56.	
	59: Trend von Pyrochlor und Füllung der Calcit-Bruchflächen von	
	einem mikrolithischen Pyrochlor im Zentrum des Minerals hin zu	
	einer vermehrt Betafit-pyrochlorartigen Zusammensetzung in den	
	Restporenn	90
	60 Linienspektrum aus Abb. 61	91
Abb.	61: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild eines inhomogenen Pyrochlors aus einer Kruste auf Karbonatit von Panda Hill	
	(Tansania)	
	62: Spektrenorte der Tabelle 12	92
Abb.	63: Pyrochlor von Panda Hill (Tansania) mit kleinen Rissen.	
	Farbcodierte Aufnahme	
	64: Linienscan aus Abb. 63.	93
Abb.	65: Ausgewählte Elementverhältnisse in Atom % in einem Pyrochlor	
166	vom Panda Hill (Tansania) mit Rissbildung66: Rückstreuelektronenbild eines Pyrochlors von Panda Hill	94
ADD.	(Tansania) mit den Spektrenorten der Spektren 1 bis 14 von Tabelle	
	(Tansania) init den Spektrenorten der Spektren i bis 14 von Tabelle 13	95
Δhh	67: Phasemap des Pyrochlors aus Abb. 66	96
Abb.	68: Phasemap des Pyrochlors von Abb. 66	90 97
	69: Falschfarbene Überlagerung des Rückstreuelektronenbildes	
	Abb. 66 mit Ca, Fe und Nb	98
Abb.	70: Falschfarbene Überlagerung des Rückstreuelektronenbildes Abb. 66 mit Ca, Fe und Ba	98
	. 71: Ba-Pyrochlor von Panda Hill, SW Tansania	100
Abb.	72: Farbcodierte Aufnahme durch Überlagerung der Elementbilder	
	von Silizium, Calcium und Barium von Abb. 71	101
	73: Phasemap des Pyrochlors aus Abb. 71 und Abb. 72	101
Abb.	74: Phasemap eines anderen Pyrochlors (Abb. 75) aus demselben	
	Gestein	103
Abb.	75: Rückstreuelektronenbild mit den Positionen der einzelnen	
	Punkt- und Flächenspektren aus Tabelle 15 (\$.210) sowie	
	Elementverteilungsbilder für die Elemente Silizium, Calcium und Barium	104
	Dai iulii	I U4

Abb.	76: Farbcodiertes Elementverteilungsbild der Elemente Si, Ba) und	
		105
Abb.	77: Rückstreuelektronenbild mit Spektrenorten sowie	
	Elementverteilungsbilder für die Elemente Silizium, Calcium und Barium	106
Δhh	78: Phasemap des Pyrochlors aus Abb. 77	100
	79: Farbcodiertes Elementverteilungsbild der Elemente Si), Ba) und	
,	Ca	107
Abb.	80: Detailaufnahme des Pyrochlors von Abb. 77	
Abb.	81: Linienspektrum vom Rand des Pyrochlors aus Abb. 80	109
Abb.	82: Farbcodierte Aufnahme eines Pyrochlors der	
	"rheomorphischen" Fenite mit Ca, Si und Nb	111
	83: Zwei Linienspektren zu Abb. 82.	112
ADD.	84: Farbcodiertes Bild des selben Pyrochlors wie Abb. 82, mit	113
Δhh	Calcium und Barium85: Rückstreu-Elektronenbild und Elementverteilungsbilder eines	I I 3
700.	Pyrochlors der mittel zementierten Spaltenfüllung von Cave Hill	114
Abb.	86: Trend eines Pyrochlors aus einem Klast in der mittelharten	
	Spaltenfüllung	115
Abb.	87: Farbcodiertes Bild des Pyrochlors von Abb. 85 mit Niob, Tantal	
	und Calcium	115
Abb.	88: Rückstreuelektronenbild und Elementverteilungsbilder eines	
	zonierten Pyrochlors aus einem karbonatitischen Klast aus einem	4.47
16h	Bodenhorizont auf Karbonatit (Sukulu)	T1/
ADD.	einem Bodenhorizonte auf Karbonatit (Sukulu/Uganda)	118
Δhh	90:Linienspektrum aus Abb. 89	
Abb.	91: Rückstreuelektronenaufnahme mit Spektrenorten aus Tabelle 20	
	92: Endglieder der Biotit-Mischkristallreihe und das Feld für die	
	meisten natürlichen Biotite (grau)	
	93: SiO ₂ Tetraeder und M-Oktaederschichten von Biotit	123
Abb.	94: Schematische Darstellung der Biotitverwitterung durch	
A L L	Austausch der Zwischenschichtionen	124
ADD.	95: Logarithmische Darstellung der Löslichkeit der verschiedenen Elemente aus Biotit	4.25
Δhh	96: Verwitterter Biotit von Cave Hill / Uganda	
	97: Zonierter und vergleichsweise frischer Biotit des Karbonatits	
,	von Cave Hill (Tororo), oben XPL	
Abb.	98: Zonierter und relativ frischer Biotit aus dem Karbonatit der	
	weißen Variante von Sukulu,	131
Abb.	99: Farbcodierte Rückstreuelektronenaufnahme des Biotits von	
	Abb. 97	132
Abb.	100: Linescan aus Abb. 99. Deutlich sichtbar die Zonierung in den	
۸hh	Gehalten an Al und Fe. 132 101: Farbcodierte Rückstreuelektronenaufnahme des Biotits von	
ADD.	Abb. 98	133
Abb.	102: Linienspektrum aus Abb. 101.	
	103:Rückstreuelektronenbild von Biotit mit beginnender Alteration	
	104: Elementverhältnisse Mg/Fe, Si/Al und Si/K aus Tabelle 23	
	105 a: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild mit Ca, K und Fe	136
Abb.		
	Verteilung des Elements Aluminium.	137
Abb.	107: Rückstreuelektronenbild mit überlagerten Elementverteilungen	120
Δhh	der Elemente Silizium, Eisen , Kalium und Magnesium	139
ANU.		139
Abb.	109: Verhältnisse der Elemente Mg/Fe, Si/Al und Si/K aus Tabelle 24	
		140
Abb.	110: Rückstreuelektronenbild eines verwitternden Biotits von Cave	
	Hill, Tororo Karbonatitkomplex, Unganda	142
	111: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild von Abb. 110 mit Fe, Si	
	und Ca	142

Abb.	112: Linienspektren aus Abb. 110 für die Elemente Aluminium, Calcium, Eisen Silizium und Magnesium	144
Abb.	113: Rückstreuelektronenbild eines verwitternden Glimmers von Sukulu, Uganda.	
Abb.	114: Falschfarbene Rückstreuelektronenaufnahme mit Silizium,	
Abb.	Eisen und Calcium	
Abb.	Rock (Uganda) in der Auflösung	
Abb.	Silizium	. 147
	Biotits von Cave Hill, Tororo (Uganda)	. 148
	Silizium und Eisen	. 149
	aufgelösten Biotits von Sukulu, Uganda	150
	120: Linienspektren der Elemente Silizium, Calcium und Aluminium aus Abb. 119	. 150
Abb.	121: Nahezu komplett aufgelöster Biotit aus dem Karbonatit von Cave Hill (Tororo, Uganda)	. 152
Abb.	122: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild mit Silizium, Eisen und Calcium.	
Abb.	123: Rückstreuelektronenbild eines komplett verwitterten Biotits von Sukulu (Uganda)	
Abb.	124: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild eines komplett	. 100
	verwitterten Biotits von Sukulu (Uganda) mit Silizium, Eisen und Calcium.	. 153
	125: Mögliche Reaktionspartner und Produkte bei der Verwitterung von Pyrit, Markasit und Pyrrhotin	. 157
Abb.	126: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild eines Pyrrhotin von Cave Hill (Tororo, Uganda) mit beginnender Verwitterung	. 159
Abb.	127: Rückstreuelektronenbild mit den Orten der Punktspektren aus Tabelle 32	
Abb.	128: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild eines Pyrrhotin von Cave Hill (Tororo, Uganda)	
Abb.	129: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild eines Pyrrhotins von	
Abb.	Cave Hill (Tororo, Uganda)	
Abb.	Cave Hill (Tororo, Uganda)	. 161
Abb.	Eisen	.162
Abb.	aus dem weichen Karbonatit von Cave Hill (Tororo / Uganda)	. 163
	Aluminium	.164
	und Silizium	.165
	135: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild eines Pisoiden ohne Magnetit-/Ilmenitkern von Cave Hill (Tororo Uganda)	. 168
Abb.	136:Farbcodierte Rückstreuelektronenaufnahme eines Pisoids um einen Magnetit-/Ilmenitkern, Cave Hill (Tororo, Uganda)	. 169
	137 Linienspektrum aus Abb. 136	169
Abb.	138: Farbcodierte Rückstreuelektronenaufnahme eines Pisoids um einen Magnetit-/Ilmenitkern, Sukulu (Uganda)	170
Δhh	139: Liniensnektrum aus Δhh 138	. 170 170

Danksagung _____

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei allen bedanken, die mir durch ihr Interesse, ihre Tipps und konkrete Hilfe bei der Durchführung der Untersuchungen, die zur Erstellung dieser Arbeit führten, geholfen haben.

- Mein besonderer Dank gilt Herm Prof. Dr. Gerd Tietz für die Überlassung des Themas und die Vermittlung der Kontakte nach Uganda und Tansania, für seinen vielseitigen fachlichen Rat sowie für die Möglichkeit, am Geologisch-Paläontologischen Institut wissenschaftlich zu arbeiten.
- Herrn Dr. Ekkehard Martin danke ich für sein Interesse, anregende Diskussionen sowie für seine Bereitschaft, die vorliegende Arbeit zu begutachten.
- Herrn Dr. Andreas Schumann (Kampala) danke ich für den vielfältigen fachlichen Rat, die Beherbergung ebenso wie für die unschätzbare Hilfe bei meinen ersten Gehversuchen in Uganda und die Betreuung während des Geländeaufenthaltes dort.
- Prof. Dr. Medard Mutakyawa vom Department of Geology der University Daressalam / Tansania für seine vielfältige Unterstützung in Tansania und während der Geländearbeit dort.
- Im Zusammenhang mit meinem Aufenthalt in Uganda danke ich dem Department of Geology der Makerere University in Kampala / Uganda, besonders Dr. Andrew Mwanga und Peggy Kulyanyingi, ebenso wie den Mitarbeitern der Tororo Cement Industries.
- Im Zusammenhang mit dem Geländeaufenthalt in Tansania danke ich dem Geological Department der University Daressalam, Tansania und nicht zuletzt Staff Sergeant. N. S. Kabelwa vom Songwe Prison.
- Herrn Prof. Dr. G. Schmiedel danke ich für die Möglichkeit, das Elektronenmikroskop zu benutzen.
- Weiterhin danke ich (ohne Reihenfolge) Kay, Kati, Godwin, Yvonne und Bianca für die vielen anregenden Diskussionen und das gemeinsame Ertragen vieler Probleme, Jens für seine geduldige Einführung in die Benutzung des Rasterelektronenmikroskops.
- Inken danke ich für alles, ihre große Geduld beim Ertragen meiner Launen, für ihre große Unterstützung, ohne die der Geländeaufenthalt in Afrika unmöglich gewesen wäre, für die vielen langen fachlichen Diskussionen, das Korrekturlesen und die Übernahme der Untersuchungen der Ausgangsgesteine.
- Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung während all der Zeit.
- Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danke ich für die Finanzierung des Aufenthaltes in Uganda und Tansania.

Kurzfassung ______

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Erfassung von Prozessen und Produkten chemischer Verwitterung an Karbonatitrümpfen mit Beispielen aus Uganda (Tororo und Sukulu) und Tansania (Panda Hill). Bei fehlendem Drainagenetz und hoher Evaporation wird das Gesteinsgefüge der Karbonatite durch verrinnende und evaporierende meteorische Wässer durch Bildung von Kalk-Mikritkrusten zementiert. Diese Mikrite stellen bei nachfolgenden Regenfällen Lösungspuffer dar. Als Folge wird der Karbonatit als Härtling nahezu gleichmäßig eingerumpft. Petrographische Inhomogenitäten können die Bildung von Karstspalten begünstigen, welche als Sedimentfallen dienen. Diese Sedimente repräsentieren die Erosionsgeschichte des ehemals höher und weiter reichenden karbonatitischen Vulkankomplexes. Hierbei haben auch Sedimentbildungen überdauert, zu deren Bildung ein anderes Milieu und andere Grundwasserbedingungen nötig waren. Pyrochlor als relativ verwitterungsbeständiges Mineral reichert sich in den Sedimenten an, unterliegt aber selber ebenfalls tropischer Verwitterung. Dabei werden deutliche Fehlstellen auf der A-Position toleriert. Es konnten verschiedene Stufen des Überganges von Pyrochlor hin zu Ferrocolumbit (Austausch Ca gegen Fe(II)) und Bariopyrochlor (Ca gegen Ba) dargestellt werden. Verlust und Austausch der Elemente in A-Position markieren den Beginn der Verwitterung. In späteren Phasen fortschreitender Verwitterung werden auch die Elemente der B-Position das Mineral verlassen. Hierbei zeigen sich Ti und Nb deutlich mobiler als Ta. Im Austausch können Fe(III) und eventuell Si die frei gewordenen B-Positionen besetzen. Zusammen primämagmatischen Varianz im Chemismus wird so eine Abgrenzung verschiedener Pyrochlorpopulationen in den relevanten Sedimenten und auch Hinweise auf unterschiedliche Ausgangsgesteine emöglicht.

Das hohe Angebot an gelöstem Karbonat im Karbonatit führt zu einer jahreszeitlich bedingten Übersättigung der Verwitterungslösung. Dadurch wird die Porosität des Gesteins während der Verwitterung nicht, wie bei silikatischen Gesteinen, erweitert. Biotite als silikatische Minerale verdeutlichen das unterschiedliche Verwitterungsverhalten von silikatischen Gesteinen und Karbonatiten. Die Vorgänge spielen sich im vadosen Bereich ab. Es entsteht keine Bleichzone und keine Trennung von Al und Si. Aus diesem Grund können sich kein Kaolin, kein Gibbsit und auch kein sekundärer Quarz bilden. Bei der Verwitterung von Sulfiden wie z.B. Pyrrhotin wird Schwefelsäure frei, zu deren Neutralisation Karbonatminerale gelöst werden. Zusätzlich bilden sich bei der Verwitterung dieser Minerale noch sekundäre Produkte wie Fe-Hydroxide und Gips, die über ihren Kristallisationsdruck zu einer Erweiterung des Porenraumes führen.

Abstract ____ _

Abstract

This study aims on the processes and products of tropical weathering of carbonatites with emphasis on carbonatites of Uganda (Tororo and Sukulu) and Tanzania (Panda Hill). For both localities, absence of drainage pattern and high evapotranspiration lead to the formation of micritic limestone. As these micrites are easily dissolved and re-precipitated by karstification processes, they serve as a chemical buffer-system for the entire rock. The typical high karst relief explains the scarcity of non-limestone weathering products. Petrographic inhomogeneities promote the formation of karst fissures which may become temporarily filled by sediments representing the erosional history of the former volcanic edifices and may have been formed under completely different depositional conditions and alternating groundwater levels.

In tropical weathering processes pyrochlore is a relatively resistant mineral that becomes enriched in derived sediments. The pyrochlore formula reveals the influence of the weathering process. Ferrocolumbite (Ca exchanged against Fe) or bariopyrochlore (Ca against Ba) are typical alteration products. The loss of A-Site cations marks the onset of supergene alteration, which subsequently leads to the exchange of B-Site elements (Ti, Nb). It is demonstrated that under these conditions Ti and Nb are more mobile than Ta. Further exchange reactions include Fe(III) and Si for Ti and Nb. The primary magmatic variance makes pyrochlore a tracer mineral to assign secondary weathering products to their parent rocks.

The high supply of dissolved carbonates leads to a seasonal oversaturation of the weathering solution. Thus, the porosity of the rock during weathering will not be enhanced. This is shown by weathering stages of biotite. This silicate mineral clarifies the differences in the response to weathering processes from carbonatites to silicate rocks. Weathering takes place in the vadose zone, no pallid zone is developed, no separation of Si and Al occurs, and no kaolinite, gibbsite or secondary quartz is formed. Weathering of sulphides as pyrrhotite or pyrite leads to the formation of sulphuric acid which consumes carbonates by temporary precipitation of gypsum that is, later on, replaced by third generation carbonate. Additional the precipitation of secondary ferrohydroxides applies crystallization pressure upon the rock fabric, resulting in extension of pore space and weakening the rock against erosion.

1 Einleitung

Afrika ist der Kontinent mit der höchsten Konzentration an Karbonatitkomplexen. Rund die Hälfte aller bekannten Vorkommen befindet sich auf diesem Kontinent, wobei der größte Teil mit Altern jünger als 200 Ma im Bereich des Ostafrikanischen Riftsystems vorkommt (WOOLLEY, 1989).

Die meisten Böden des subsaharischen Afrikas bestehen aus tiefgründig verwitterten Gesteinen und lateritischen Böden auf Ausgangsgesteinen mit überwiegend granitischer Zusammensetzung, die den Pflanzen nur wenige Nährstoffe bieten. Dieser Mangel an Nährstoffen ist mitverantwortlich für die sinkenden Pro-Kopf Erträge in den betreffenden Regionen (SANCHEZ et al., 1997; ZAKE, 1988) und stellt ein ernstzunehmendes Risiko für die Nahrungsmittelversorgung in den Ländern südlich der Sahara dar. Der Import von Phosphatdünger ist für die meisten lokalen Bauern uners chwinalich teuer. SO dass sie auf relativ standortnahe Phosphatressourcen angewiesen sind. Diesen Mangel könnte das Phosphatpotential der ostafrikanischen Karbonatitkomplexe beheben.

Daneben stellen die Karbonatitkomplexe aufgrund ihres häufig hohen Gehalts an ökonomisch nutzbaren Mineralen wie beispielsweise Pyrochlor eine wichtige Rohstoffquelle dar, welche die dortigen Volkswirtschaften dringend benötigen. Hier hat die intensive tropische Verwitterung eine relative Anreicherung der weniger mobilen Elemente bewirkt, deren – nichtkarbonatische – Minerale [z.B. Apatit, Magnetit, Zirkon (Hf) und Pyrochlor (Nb, Ta)] in der Verwitterungskruste (Regolith) zu abbauwürdigen Vorkommen angereichert wurden.

1.1 Aufgabenstellung

Unter den Bedingungen der tropischen Verwitterung zeigen sich die Karbonatite scheinbar erheblich widerstandsfähiger als die umgebenden silikatischen Gesteine. Daher bilden sie häufig markante Erhebungen mit vergleichsweise steilen Hängen in der Peneplain. Diese spezielle Morphologie verhindert die Bildung mächtiger Verwitterungsdecken über den karbonatitischen Ausgangsgesteinen. Das Verwitterungsmaterial wird durch Erosion in die Umgebung oder, wie im Falle des

Karbonatits von Sukulu, in die zentralen Täler der Komplexe zusammengeschwemmt und ist daher meist nicht mehr exakt bestimmten Ausgangsgesteinen zuzuordnen. Deshalb ist es nahezu unmöglich, die Mineralauflösungs- und -neubildungsprozesse in-situ zu untersuchen.

Neben den oft ausgedehnten alluvialen Verwitterungsprodukten im Vorfeld der Karbonatite hat sich auch in Karstspalten und Schlotten der karbonatitischen Gesteine Verwitterungsmaterial angereichert. Dies wurde mit großer Wahrscheinlichkeit aus der näheren Umgebung der jeweiligen Spalte bzw. Schlotte hereingespült und ist daher möglicherweise weniger mit Materialien aus der Umgebung, die nicht aus dem Karbonatit selber stammen, verunreinigt.

Die vom DAAD finanziell geförderten Geländearbeiten und Probennahmen zu diesem Projekt wurden im Zeitraum Oktober 2000 bis September 2001 in Uganda bzw. Tansania durchgeführt. Im Rahmen der Geländearbeiten wurden insgesamt 210 unterschiedliche Proben sowohl aus dem frischen, unverwitterten Karbonatit als auch aus Schlotten und Verwitterungsbildungen entnommen. Das Sammlungsmaterial umfasst statistisch flächendeckende Proben und fünf Profile. Eine erste Bilanz der Geländeergebnisse über das Karbonatitvorkommen von Cave Hill, Tororo in Uganda wurde zusammen mit dem lokalen Betreuer in RIES et al. (2001) veröffentlicht.

1.2 Einführung in Aufbau und Inhalt von Karbonatitkomplexen

Der Begriff "Karbonatit" wurde von BRÖGGER (1921) zu erst für die Beschreibung des Fen-Ringkomplexes in Norwegen verwendet. Er erkannte diesen Gesteinstyp bereits als intrusiv.

Als Karbonatite werden heute magmatische Gesteine bezeichnet, die mehr als 50 Vol.-% Karbonatminerale und weniger als 20 Vol.-% SiO₂ enthalten (MITCHELL, 2005; STRECKEISEN, 1980). Der Anteil karbonatischer Minerale liegt meist jedoch bei 70 – 90 Vol.-%. Die Hauptminerale sind gewöhnlich Calcit, Dolomit, Ankerit sowie Siderit. Als Akzessorien kommen verschiedene silikatische Minerale wie etwa Melilith, Phlogopit, Titanit und Zirkon, Oxide wie beispielsweise Magnetit, Ilmenit, Rutil, Perowskit, Pyrochlor sowie Phosphate vor. Nach den Empfehlungen der IUGS Subkommission zur Systematik der magmatischen Gesteine werden Karbonatite in

vier Klassen unterteilt, abhängig davon, welche Karbonatphase vorherrschend ist (STRECKEISEN, 1980):

- a) Calcitkarbonatit (Sövit: grobkörnig, Alvikit: mittel- bis feinkörnig)
- b) **Dolomitkarbonatit** (Beforsit)
- c) Ferrokarbonatit (vorwiegend aus eisenreichen Karbonaten bestehend)
- d) <u>Natrokarbonatit</u> (vorwiegend aus Na-K-Calciumkarbonaten bestehend, bisher nur vom aktiven Vulkan Oldoinyo Lengai in Tansania bekannt)

Die Bezeichnung des Dolomitkarbonatits als Beforsit ist in dieser Klassifikation unlogisch, da Beforsit äquivalent dem Alvikit der feinkörnigen Variante des Dolomitkarbonatits entspricht (ECKERMANN, 1948). Für grobkörnigen Dolomitkarbonatit wurde von BRÖGGER (1921) die Bezeichnung Rauhaugit eingeführt. Da die meisten Karbonatite grobkörnig ausgebildet sind, raten WOOLEY & KEMPE (1989) die Begriffe Sövit, Alvikit, Rauhaugit und Beforsit nicht zu verwenden.

Karbonatite stellen eine der am wenigsten verbreiteten Gesteinsarten dar. Sie sind meist streng lokal begrenzt in nur wenige Quadratkilometer großen Arealen zu finden. Ihr Vorkommen ist hauptsächlich an kontinentale Riftsysteme gebunden, wo sie oft mit ljolithen und Melilititen oder anderen Alkaligesteinen vergesellschaftet sind, häufig als subvulkanische oder flach plutonische Komplexe (Abb. 1). Es gibt aber auch Vorkommen ozeanischer und mit Plumes assoziierter Vorkommen (KOGARKO, 1993). Die Beziehungen der einzelnen Gesteine zueinander wurden zuerst am Beispiel des Napak-Komplexes in Nordost Uganda beschrieben (KING, 1949). Hier hatte die Erosion sowohl den vulkanischen als auch den subvulkanischen Bereich des Komplexes freigelegt. In Alkaligesteinskomplexen auftretende Karbonatite sind oft Bestandteil von Ringstrukturen, wo sie im plutonisch-subvulkanischen Bereich von ljolithen und Nephelinsyeniten, im vulkanischen Bereich von Phonolithen und Nepheliniten begleitet werden.

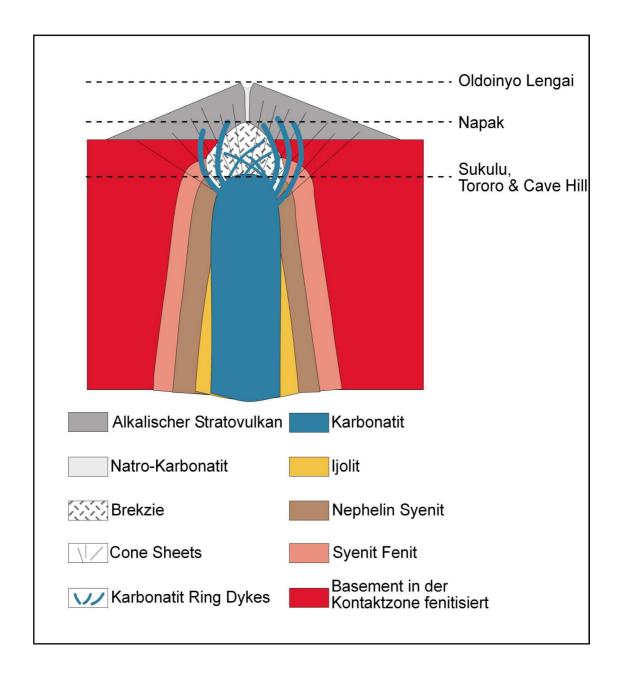


Abb. 1: Schematischer Schnitt durch einen Karbonatitkomplex mit den verschiedenen auftretenden Gesteinsassoziationen. Eingezeichnet sind die verschiedenen Erosionsstufen von Oldoinyo Lengai (rezent aktiv), Napak und den Karbonatiten im Arbeitsgebiet Uganda. Modifiziert nach KINNARD & BOWDEN (1991).

In derartigen Ringkomplexen bilden die Karbonatite zum eist zentrale Intrusivkörper und oft auch Gänge in Form von Cone Sheets, Ringgängen und radialen Gängen einer oder mehrerer Generationen. Es kommen auch karbonatitische oder karbonatisch-silikatische Brekzien vor. Das Auftreten im Gelände ist auch von der Anschnittlage und dem jeweiligen Erosionsniveau des betreffenden Komplexes abhängig (BARKER, 1989). Aufgrund von Untersuchungen an stabilen Isotopen Pb. Sr (DEINES. 1989: KELLER & HOEFS. 1995) sowie und Nd

Isotopenzusammensetzungen (BELL & BLENKINSOP, 1987; NELSON et al., 1988) wird der Erdmantel als Herkunftsort der Magmen angesehen. Karbonatite gelten daher als brauchbare Informationsquellen über die Zusammensetzung des Erdmantels in Riftregionen. Ihre Isotopenverhältnisse sind gegen Krustenkontamination aufgrund ihrer geringen Schmelztemperaturen im Verhältnis zu silikatischen Krustengesteinen, einer sehr geringen Viskosität ihrer Schmelzen (WYLLIE, 1989) sowie ihrer extremen Sr- und Nd-Konzentrationen weitgehend abgepuffert (BELL & BLENKINSOP, 1987; SCHLEICHER et al., 1990). Die exakte Genese karbonatitischer Magmen wird kontrovers diskutiert. Nach Untersuchungen über verschiedene Volatile, wie beispielsweise CO₂ / ³He Verhältnisse, am einzigen aktiven karbonatitfördernden Vulkan, Oldoinyo Lengai in Tansania, und Mittelozeanischen Rücken wird auf eine MORB-entsprechende Mantelquelle mit maximal 300 ppm CO₂ geschlossen (FISCHER et al., 2009). Das würde gegen einen C-reichen Mantel als Quelle der Magmen sprechen. Einen Überblick über die verschiedenen Hypothesen gibt MÖLLER (2004).

1.2.1 Uganda

In Uganda gibt es zwei Gebiete, in denen mehrere Karbonatitkomplexe vorkommen. Im westlichen Teil des Ostafrikanischen Riftsystems liegt das Vulkangebiet von Katwe-Kikorongo zwischen dem Lake Edward und dem Lake Albert bis Fort Portal. Im Osten Ugandas erstreckt sich ein anderes Vulkangebiet mit den großen Vulkanen tertiären Alters, Mount Elgon (4321 m), Kadam (3064 m) und Moroto (3000 m). Unter ihnen ist auch das bekannte Vorkommen von Napak (2700 m) im Nordosten Ugandas. Von dort hat KING (1949) als erster Bearbeiter den Zusammenhang zwischen intrusiven, subvulkanischen Karbonatitkomplexen und extrusiven silikatuntersättigten Alkaligesteinen beschrieben. In jüngerer Zeit wurden auch Karbonatitvorkommen an Straßenaufschlüssen des Mount Elgon gefunden (TIBERINDWA, 2000).

Fünf Karbonatitkomplexe tertiären Alters liegen südwestlich des Mount Elgon in Uganda (BLOOMFIELD, 1969): Budeda, Butiriku, Bukusu, Tororo und Sukulu. Ihr Auftreten ist eng mit der Entwicklung des Ostafrikanischen Riftsystems verbunden (BARIFAIJO, 2001; TIBERINDWA, 2001).

Sukulu ist ein nahezu kreisförmiger Karbonatitkomplex von rund vier Kilometern Durchmesser. Er besteht aus ringförmigen Intrusionen und Cone Sheets, welche von radialen Gängen und Störungen durchschlagen werden. Der Komplex ragt zwischen 200 und 285 Meter über die umgebende Ebene empor.

Die mineralogische Zusammensetzung des Karbonatits von Sukulu reicht von grobkömigen Calciumkarbonatiten (Sövit) über Dolomitkarbonatite (Beforsit) zu Ferrokarbonatit. Häufige Akzessorien sind Apatit, Magnetit, Biotit (Phlogopit) und Pyrochlor. Im Zentrum der Ringstruktur befinden sich rund 60 m mächtige Residualböden mit Anreicherungen an Phosphat, Magnetit und Pyrochlor (REEDMAN, 1984). Diese Residualböden wurden von den randlichen Höhenzügen des Komplexes in die zentralen Täler geschwemmt und gelten daher nicht als in-situ. REEDMAN (1987) gibt für die Böden einen P₂O₅-Gehalt von rund 9,6 % an. Das Alter des Karbonatits von Sukulu wird nach ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr- und ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd-Untersuchungen mit rund 40 Millionen Jahren angegeben (BELL & BLENKINSOP, 1987).

Tororo: Der rund 300 m über die Ebene ragende Karbonatit von Tororo zeigt sich scheinbar gegenüber der tropischen Verwitterung erheblich widerstandsfähiger als die Gesteine des umliegenden, Basement Complex genannten, Grundgebirges.

Der Karbonatitkomplex von Tororo setzt sich aus den Einheiten Tororo Rock mit den kleineren Erhebungen Cave Hill und Reservoir Hill, sowie dem kleineren, vom Hauptkarbonatit durch einen schmalen Gürtel aus Feniten getrennten Limekiln Hill, zusammen. Die Hauptmasse intrudierte nach DAVIES (1956) in einer Serie konzentrischer Ringe. Das Alter des Karbonatits wird nach K/Ar-Datierungen mit rund 32 ± 1,3 Ma angegeben (BISHOP et al., 1969; CAHEN et al., 1984; KING & SUTHERLAND, 1966).

Der südlich des Hauptvorkommens liegende, kleinere Limekiln Hill wurde wegen der Knappheit an sedimentären Kalken in Uganda als Rohstoff zur Zementherstellung abgebaut.

1.2.2 Tansania

Der rund 1,5 Kilometer durchmessende Karbonatitkomplex von **Panda Hill** liegt im Südwesten Tansanias im Rukwa Trog. Sein Alter wird von SNELLING (1965) mit 116 ± 6 Ma angegeben. Der Karbonatitkomplex von Panda Hill wurde von FAWLEY & JAMES (1955) als subvulkanischer Rest eines einstmals größeren Vulkangebäudes erkannt.

Möglicherweise handelt es sich auch um eine Intrusion in ein höheres Stockwerk (FICK & VAN DER HEYDE, 1959).

Bohrlochdaten und Geländebeobachtungen deuten darauf hin, dass der zentrale Teil des Panda Hill Karbonatits weitgehend von fenitisierten Gesteinen bedeckt ist (VAN STRAATEN, 1989).

Auch hier zeigt sich der Karbonatit als scheinbar widerstandsfähiger gegenüber der tropischen Verwitterung als die umgebenden metamorphen Gesteine des Ubendian. Er erhebt sich rund 330 m über die umgebende Sohle des Rukwa Rifts. Der Aufbau des Komplexes ist annähemd kreisförmig, wobei die Calciumkarbonate (Sövit) den inneren Ring bilden, während außen die Magnesiokarbonate (Beforsit) vorkommen (JAMES, 1954). Ferrokarbonate findet man nur in begrenzten Gängen und Dykes. An seinen nördlichen und westlichen Grenzen wird der Karbonatit durch Brekzien und Agglomerate von den umgebenden Gneisen des Übendian getrennt. Unter der Vielzahl der akzessorisch vorkommenden Minerale ist Pyrochlor von besonderem ökonomischen Interesse (FAWLEY & JAMES, 1955). Am Karbonatit von Panda Hill wurde auch erstmals ein Bariopyrochlor beschrieben (JÄGER et al., 1959). Aufgrund der recht steilen Topografie finden sich auch über diesem Karbonatit keine mächtigen autochthonen Verwitterungsbildungen, sondern nur vereinzelt in Schlotten und Spalten.

2. Geologischer Überblick

2.1 Ostafrika im großtektonischen Zusammenhang

Der Tansania Kraton mit einer N-S Ausdehnung von rund 600 km, stellt ein zentrales Element im geologischen Aufbau Ostafrikas dar. Er erstreckt sich von der Mbeya Range bis an den Lake Victoria und rund 500 km in Ost-West Richtung ab Dodoma bis an den Lake Tanganyika. Er ist seit dem Eburnean Event vor rund 1700 - 2100 Ma mit dem Kongo-Kraton im Westen und bis Südsüdost über die Gesteine des Ruwenzori Faltungsgürtels (in Uganda, Buganda-Toro-System) und des Ubendian-Usagara-Faltungsgürtels (Ubendian System, in Tansania) verbunden. Die Gesteine des so genannten Gneissic-Granulitic Complexes, welche einen Großteil der Geologie Nord- und Ostugandas dominieren, sind noch älter und entstammen dem

Watian Event vor 2900 Ma. Erste Ansätze, diese auch als Basement Complex bezeichneten Gesteinsabfolgen weiter zu untergliedern, machen KULYANYINGI & SCHUMANN (2001).

Die nordwestlichen und östlichen Grenzen des Kratons werden durch die Gesteine des Mozambique Gürtels und des Bukoban Systems gekennzeichnet, die in der

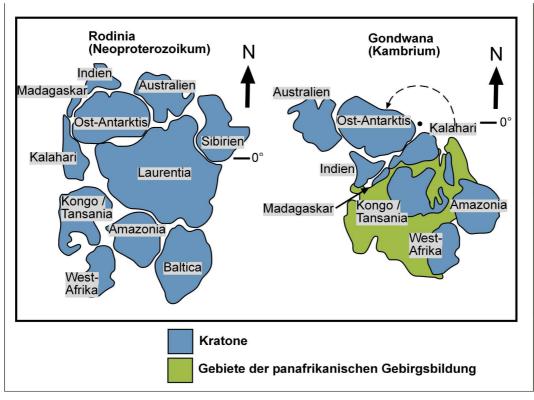


Abb. 2: Modell der Verteilung der Kontinente nach HOFFMAN (1991) und MEISSNER (2001). Die relative Lage des Kongo-Kratons mit dem heutigen Ostafrika im Neoproterozoikum (rund 750 Ma) und Oberen Kambrium (rund 500 Ma). Modifiziert nach MÖLLER (2004).

panafrikanischen Gebirgsbildungsphase (800 – 570 Ma) während der Kollision Ostgondwanas mit Westgondwana (Abb. 2) und der daraus resultierenden Bildung des Gondwana-Superkontinents entstanden (BURKE & DEWEY, 1972). Der Mozambique Faltungsgürtel stellt eine der längsten Mobilitätszonen in Afrika dar und reicht entlang der Ostafrikanischen Küste von Mozambique bis weit nach Ägypten und Arabien hinein (Abb. 3).

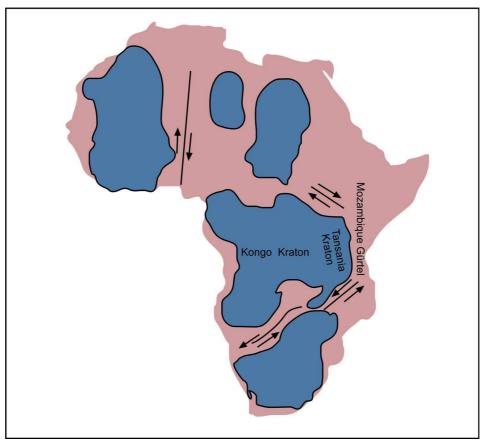


Abb. 3: Lage der Kratone (blau) und speziell des Kongo- und Tansania-Kratons in Afrika mit den dazugehörigen Faltungsgürteln der panafrikanischen Gebirgsbildungsphase. Modifiziert nach KEY (1992).

Mit den Ereignissen während der panafrikanischen Gebirgsbildungsphase war die Zusammenstellung Afrikas weitgehend abgeschlossen. Der spätere Zerfall Pangeas und Gondwanas, der mit dem Aufbrechen des Südatlantiks weitgehend abgeschlossen war, führte in Ostafrika vereinzelt zur Bildung von kontinentalen Riftsystemen wie dem Rukwa Trog. Die langen Zeiträume der tektonischen Ruhe waren durch Hebungen und tiefgreifende Erosion zur afrikanischen Peneplain gekennzeichnet. Im Bereich dieser alten Schwächezonen begann sich ab Miozän durch Krustendehnung das Ostafrikanische Riftsystem herauszubilden (PICKFORD et al., 1993). Gleichzeitig kam es zur starken Heraushebung des Kenia Dome.

Möglicherweise setzte die Hebung aber auch bereits in der späten Kreidezeit ein (SHACKLETON, 1978). Vor 16 – 14 Millionen Jahren entwickelten sich im nördlichen Rift verstärkt Bruchzonen und es kam zur Ablagerungen von bis zu 700 m mächtigen Alkalibasaltfolgen. Eine zweite Phase intensiver Bruchzonenbildung erfolgte im späten Miozän im Südteil des heutigen Rifts (KAMPUNZU & MOHR, 1991). Hier teilte sich das vom Afar Dreieck in Äthiopien bis zum Sambesi in Mozambique reichende Ostafrikanische Riftsystem um den Tansania-Kraton herum in zwei Züge, das westliche Rift und das östlich gelegene Gregory- oder Kenia-Rift. Teilweise wurden dabei auch ältere, bereits inaktive Riftsysteme reaktiviert, wie zum Beispiel der Rukwa Trog, der aus der Zeit des Auseinanderbrechens von Gondwana stammt. Mit dem westlichen Riftam sind in Uganda die Vulkangebiete Katwe-Kikorongo und Kasekere / Fort Portal verbunden. Er ist mit durchschnittlich 30 bis 50 km Breite etwas schmaler als der östliche Riftam. Seine Seen besitzen meist Abflüsse, so dass es sich um Frischwasserseen handelt, während sich im 50 bis 80 km breiten östlichen oder Gregory Rift meist abflusslose Salzseen gebildet haben. Seismische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Kruste im Bereich des Grabens nur eine Mächtigkeit von etwa 20 bis 30 Kilometern aufweist (KRISP-ARBEITSGRUPPE, 1991). Die eigentliche Krustendehnung wird mit bis zu 10 Kilometem im zentralen Riftbereich angegeben (BAKER & WOHLENBERG, 1971).

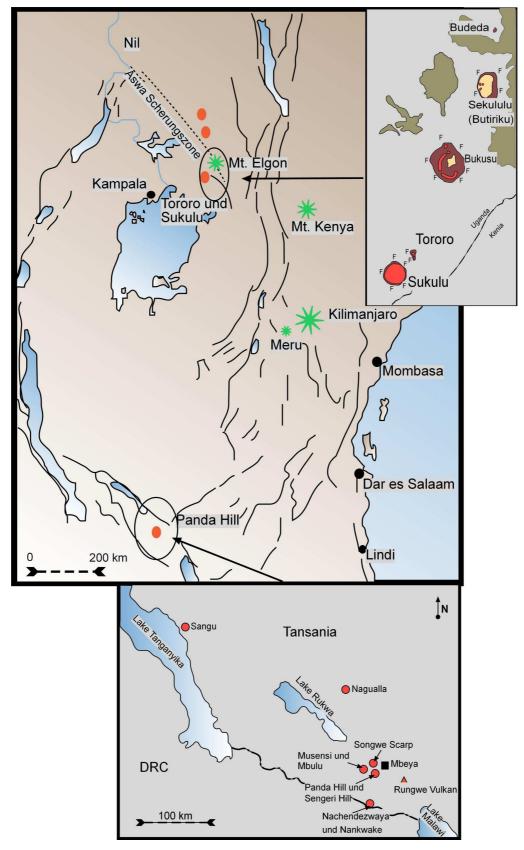


Abb. 4: Lineamente des Ostafrikanischen Riftsystems mit ausgewählten vulkanischen Zentren (grün) und Karbonatiten (rot) und den Arbeitsgebieten (Ellipsen). Modifiziert nach McConnell (1972), Chorowicz (2005), Inlays modifiziert nach Suwa et al. (1969) und Davies (1956).

2.2 Regionale Geologie der Arbeitsgebiete

2.2.1 Uganda

In Ostuganda liegen mehrere Alkali-Karbonatit-Komplexe und Vulkane an einem Lineament des Rifts (Abb. 4). Von Süden aus gesehen sind das: Sukulu, Tororo, Bukusu, Sekululu und Budeda südlich des Vulkans Mount Elgon; nördlich davon liegen Kadam, Napak und Moroto sowie der bereits sehr stark erodierte Komplex von Toror (nicht mit Tororo zu verwechseln).

Innerhalb dieser lokalen Karbonatitkomplexe werden die vulkanischen Zentren nach Norden hin jünger. Von 32 ± 1,3 Ma bei Tororo im Süden bis Toror im Norden mit 15,5 Ma (KING et al., 1972). Teilweise liegen die Komplexe mehr als 200 Kilometer vom eigentlichen Gregory Rift entfernt. Nach DOWNIE & WILKINSON (1972) liegt der Mount Elgon aber an einer NW-SE gerichteten Strike-Slip Störung, der so genannten Aswa Scherungszone (CHOROWICZ, 2005). Diese präkambrischen Störung, die möglicherweise während der Herausbildung des heutigen Rifts wieder reaktiviert wurde (CHOROWICZ, 1989), steht auch aktuell noch mit größeren Erdbeben im Zusammenhang (GAULON et al., 1992). Die selbe Störung mag auch bei der Entstehung der Karbonatitkomplexe von Tororo und Sukulu eine Rolle gespielt haben, wie auch für die tertiären und quartären Vulkane in Kenia (BAKER et al., 1971; LOGATCHEV et al., 1972).

Bei den Alkali-Komplexen Tororo und Sukulu intrudierten die karbonatitischen Magmen in die bisher ungegliederten Gesteine des so genannten Gneissic-Granulitic Complexes. Sie zeigten sich als widerstandsfähiger gegen die intensive tropische Verwitterung, so dass sie heute als weithin sichtbare Härtlinge über die umgebende Ebene hinaus ragen. Beide Komplexe stellen einen durch die Erosion der überlagemden Gesteine freigelegten, subvulkanischen Intrusivkörper dar.

2.2.1.1 Tororo

Der Karbonatitkomplex von Tororo liegt nahe der namensgebenden Provinzstadt Tororo an der Grenze zu Kenia (Abb. 4). Er besteht aus dem rund 300 m hohen Tororo Rock, der von den kleineren Erhebungen Cave Hill und Reservoir Hill flankiert wird (Abb. 5). Von Beiden durch eine schmale Zone aus Feniten getrennt, liegt südlich der Limekiln Hill. Die Hauptmasse des Karbonatits intrudierte als Serie konzentrischer Ringe, welche nach außen hin einfallen und einen zentralen Körper aus rötlich gefärbtem Calcit enthalten, welcher von einem kleinen calcitischen Gang durchschlagen wird (WILLIAMS, 1952). Nach WILLIAMS (1952) stellen Reservoir Hill und Cave Hill tangentiale Gänge dar. Stellenweise wird der Karbonatit von bis zu 12 m mächtigen, agglomeratischen Gängen durchschlagen, welche sowohl Bruchstücke des Basements enthalten als auch carbonatisierte liolithe, bei denen die Nepheline durch Cancrinit und Zeolite ersetzt wurden. Der Kontakt zu den fenitisierten Syeniten ist scharf und fällt mit 45° nach außen ein. Die ausgeprägte Aureole aus fenitisierten Gesteinen des Basements ist nicht aufgeschlossen, aber durch Bohrungen bekannt. Der Tororo Rock steht als Geotop unter Schutz (SCHUMANN & MUWANGA, 2003).

Der kleinere Limekiln Hill südlich des eigentlichen Tororo Rocks wurde ebenfalls aus einer Serie konzentrischer karbonatitischer Ringe aufgebaut, bei denen die einzelnen Einheiten durch Bänder xenolithischen Materials getrennt werden. Heute ist dort der Karbonatit als Rohstoff zur Zementherstellung fast komplett abgebaut worden. Uganda ist extrem am an Kalken, das einzige Vorkommen liegt im Südwesten Ugandas bei Hima, wo alkalische Quellen zur Kalkbildung geführt haben. Dem Abbau des Karbonatits zur Zementherstellung sind auch die im Vergleich mit anderen Karbonatitkomplexen hervorragen Aufschlussverhältnisse zu verdanken. So wurden der Cave Hill, wie auch der Karbonatit von Sukulu zwar in Steinbrüchen angefahren, das Material eignete sich aber, aufgrund der hohen Phosphatgehalte, nicht zur Verwendung als Rohstoff zur Zementherstellung. Die hinterlassenen Steinbrüche liefern einen guten Querschnitt durch einen Karbonatit und emöglichen eine einfache Gewinnung von Proben. Das Alter des Komplexes wurde an einer Hornblende aus einem agglomeratischen Gang mittels der K:Ar Methode bestimmt und ergab ein Alter von 32 ± 1,3 Ma (BISHOP et al., 1969; CAHEN et al., 1984; KING et al., 1972).

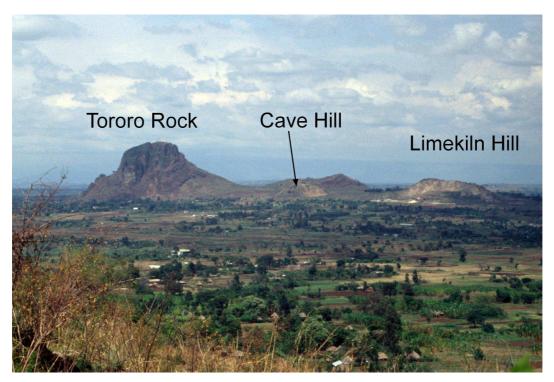


Abb. 5: Tororo Rock (links) mit den kleineren Cave Hill und Reservoir Hill (Mitte) sowie Limekiln Hill (rechts).

2.2.1.2 Sukulu

Der rund vier Kilometer durchmessende Karbonatitkomplex von Sukulu ist der südlichste der alkalischen Komplexe im südöstlichen Uganda (Abb. 4). Sein Name stammt von den Sukulu Hills, einer rund 200 m hohen, ringförmigen Hügelgruppe (Abb. 6). Er liegt ca. 4 Kilometer südsüdwestlich der Stadt Tororo. Die den Komplex umgebenden Syenite sind nicht aufgeschlossen und nur aus Bohrungen bekannt. Sie werden als feldspatführende Gesteine mit Anreicherungen von Biotit beschrieben, ihre Deutung als Fenite ist ungeklärt (DAVIES, 1956).

Der Karbonatit besteht hauptsächlich aus grobkörnigem Calcitkarbonatit (Sövit), wobei dolomitische und ankeritische Phasen vorkommen. Daneben treten Tinguaitgänge und vereinzelt fenitisierte Brekzien auf. An akzessorischen Mineralen sind hauptsächlich Magnetit, Apatit, Pyrit, Pyrochlor und dunkle Glimmer vertreten, untergeordnet kommen auch Zirkon, Baddeleyit, Baryt, Pyroxene, Chalkopyrit, Blei und Gold vor (DAVIES, 1956).

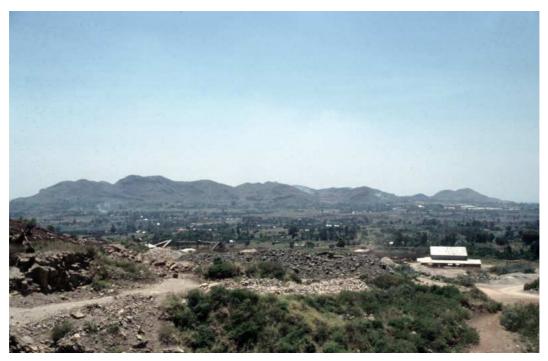


Abb. 6: der Karbonatitkomplex von Sukulu vom Tororo Komplex aus gesehen.

Der Komplex von Sukulu liegt auf einer NNE – SSW streichende Linie mit gehäuftem Auftreten alkalischer oder karbonatitischer Vulkane oder Komplexe. Vom Süden aus mit Homa Bay (Kenia) beginnend, über Sukulu, Tororo, Bukusu, Butiriku (früher Sekululu), Mount Elgon, Kadam, Lolekek, Napak, Moroto, Toror und zwei weiteren Komplexen nahe der Grenze zum Sudan. Die verschiedenen Karbonatiteinheiten des Komplexes stellen vermutlich verschiedene Intrusionsphasen in Form ringförmiger Gänge und Cone Sheets dar (DAVIES, 1956). Diese Auffassung wird auch durch die Untersuchung verschiedener Mineralphasen gestützt (PASSE & SCHLEICHER, 2006). Radiale Gänge und Störungen durchschlagen den Karbonatit. Eisenreiche Karbonatvarietäten treten bevorzugt in Adern und Gängen auf.

Aufgrund der Morphologie haben sich in den drei Tälem zwischen den karbonatitischen Hügelketten bis zu 60 m mächtige Residualböden abgelagert, in denen sich besonders Magnetit und Apatit zu teilweise abbauwürdigen Mengen angereichert haben. Besonders im North Valley wurden diese zwischen 1960 und 1970 von der Tororo Industrial Chemicals and Fertilizers Ltd. (TICAF) abgebaut und in einer Flotationsanlage auf rund 40 % Phosphatgehalt angereichert und als Düngemittel verkauft. Während des wirtschaftlichen Niederganges unter der Herrschaft Idi Amins und des anschließenden Bürgerkrieges wurde die Produktion eingestellt und bis zum Zeitpunkt der Probennahme nicht wieder aufgenommen. Eine erneute Nutzung ist immer mal wieder angedacht worden (KURTANJEK & TANDY,

1983; REEDMAN, 1984). Von den zwischenzeitlich zerstörten Produktionsanlagen stehen heute nur noch die Fundamente. Ungenutzt blieben bisher auch die Halden mit stark aufkonzentriertem Magnetit. Auch andere Reserven an industriell nutzbaren Mineralen in den Residualböden wurden von REEDMAN (1984) untersucht. Das Alter für den Karbonatitkomplex von Sukulu wurde mittels der ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr und ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd mit rund 40 Ma ermittelt (BELL & BLENKINSOP, 1987).

2.2.2 Tansania



Abb. 7: Panda Hill von Nordost gesehen. Der Karbonatit ragt als Härtling über die Ebene des Riftbodens.

Der rund 1,8 Kilometer durchmessende Karbonatitkomplex von Panda Hill intrudierte in präkambrische Gneise des Ubendian, welche dabei intensiv fenitisiert wurden. Aufgrund seiner scheinbar höheren Verwitterungsbeständigkeit erhebt sich der Karbonatit rund 350 m über die Sohle des Rukwa Rifts (Abb. 7). Die äußeren Kontakte werden durch die Ascheablagerungen des nahen Rungwe Vulkans nahezu vollständig überlagert.

Panda Hill liegt im Südwesten Tansanias im Dreieck der Seen Tanganyika, Lake Rukwa und Lake Malawi (Abb. 4). In diesem Gebiet vereinigen sich die beiden Züge des Ostafrikanischen Riftsystems wieder zu einem einzigen Strang. In direkter Nachbarschaft liegen mehrere Karbonatitvorkommen wie Songwe Scarp, Musensi,

Mbulu und Sengeri Hills. Das Rift verläuft im reaktivierten Rukwa Trog und bildet eine in etwa Nordwest streichende Depression von 350 Kilometern Länge und einer Breite zwischen 25 und 100 Kilometern. Nach Kilembe & Rosendahl (1992) stellt es ein Karoo-zeitliches (Perm – Trias) Rift aus der Zeit des Auseinanderbrechens Gondwanas und der Abtrennung Madagaskars dar, welches sowohl im Mesozoikum, als auch im gegenwärtigen Riftsystem wieder reaktiviert wurde (Cannon et al., 1981; Castaing, 1991; Lambiase, 1989). Aus der Zeit der mesozoischen Reaktivierung stammt vermutlich auch der Panda Hill Karbonatitkomplex, der mit seinem Alter von 116 ± 6 Ma (Apt-Zeit) die tertiären Karbonatite im Osten Ugandas an Alter weit übertrifft (Snelling, 1965). Uran-Blei Datierungen an zwei Pyrochloren ergaben diskordante Alter zwischen 68 und 273 Ma. Diese Meßergebnisse sind wahrscheinlich von der chemischen Alterationen der Pyrochlore beeinflusst wurden (Schurmann et al., 1960; Snelling, 1965).

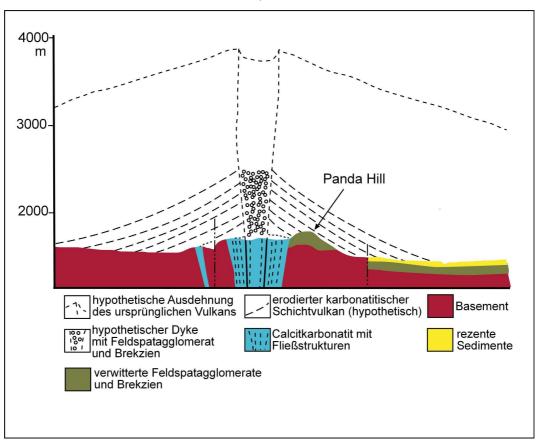


Abb. 8: Schnitt durch den Karbonatit von Panda Hill mit hypothetischem Vulkanbau. Modifiziert nach FAWLEY & JAMES (1955).

Der nördliche Bereich des Komplexes, inklusive des Gipfels von Panda Hill, besteht hauptsächlich aus Agglomeraten, die häufig durch kleinere Schlote aus feldspatführenden Agglomeraten und Brekzien unterbrochen werden (Abb. 8). Der

Karbonatit selber zeigt eine komplexe Struktur, der Hauptanteil wird durch Calcitkarbonatit (Sövit) gestellt, welcher oft eine Fließstruktur durch Magnetitschlieren aufweist. Nach JAMES (1954) besteht der innere Ring aus Calcitkarbonatit gefolgt von teilweise eng verwachsenem Dolomitkarbonatit. Der Calcitkarbonatit wird von gangartigen Bereichen aus geschichteten Magnetit-Apatit-haltigen Gesteinen durchzogen, die BASU & MAYILA (1986) als Pseudo Phoscorit beschrieben haben. Ferrokarbonatit kommt in Gängen der Außenzone vor. Die Calcitkarbonatite enthalten an Akzessorien größere Mengen an Pyrit, Magnetit und Apatit (bis zu 13 Vol.-%) sowie Pyrochlor. Die Agglomerate und Brekzien sind hauptsächlich aus K-Feldspat-haltigen Blöcken und Bruchstücken aufgebaut. In der direkten Umgebung des Karbonatitkörpers finden sich monomineralische, trachytische Gänge, die in die fenitisierten Basement Gneise eingedrungen sind. Die Gesteine zeigen zum eist eine gelblich-braune Färbung und sind kieselig mit muscheligem Bruch. Zuweilen haben sie einen hohen Gehalt an Barium-Strontium Pyrochlor. Vielfach sind die ursprünglich vorhandenen Feldspäte durch die tropische Verwitterung vollständig aufgelöst und weitgehend durch Goethit ersetzt, so dass sie heute nur noch aus Goethit, Chalcedon und Apatit Pseudomorphosen bestehen. Die Entstehung dieser Gesteine wird durchaus kontrovers diskutiert. LE BAS (1977) sieht in diesen, auch an anderen Karbonatitkomplexen beobachteten Gesteinen, das Produkt einer Fluidisierung entlang von Spalten. Andere Autoren vermuten ihren Ursprung entweder in der Aufschmelzung oder Liquidation von Feniten durch die Zufuhr stark den Schmelzpunkt erniedrigender Phasen (HEINRICH, 1980). Vergleichbare Fenite wurden auch von anderen Karbonatitkomplexen beschrieben, so unter anderem auch von Tororo (SUTHERLAND, 1965a; SUTHERLAND, 1965b), Shawa in Zimbabwe (HARMER, 2001), Lueshe, Zaire (MARAVIC et al., 1989), Chilwa Island, Malawi (WOOLLEY, 1987) und von den Karbonatiten des Arkansas River Canyon (HEINRICH & SHAPPIRIO, 1966) sowie von fenitisierten Xenolithen vom Oldoinyo Lengai (MOROGAN & MARTIN, 1985). Eine Diskussion der Bildungsmodelle bietet WOOLLEY (1987). MARAVIC et al. (1989) deuten die Bildung der rheomorphischen Fenite während des Aufstiegs des karbonatitischen Magmas als Reaktionen mit Gesteinen der tieferen Kruste. Zumindest im Falle der fenitisierten Xenolithe vom Ol Doinvo Lengai müssten die Bildungstemperaturen für die Rheomorphisierung aber deutlich oberhalb der wasserfreien Liquidus Temperaturen von 655 ℃ bei 1 kb gelegen haben (COOPER et al., 1975).

FAWLEY & JAMES (1955) sahen in dem Karbonatit eine zentrale Intrusion in ein größeres Vulkangebäude (Abb. 8). FICK & VAN DER HEYDE (1959) vermuteten, dass der aufgeschlossene Karbonatit eine Intrusion in ein höheres vulkanisches Stockwerk darstellt. Bohrungen zeigen, dass zentrale Bereiche der Intrusion von Feniten bedeckt sind, wobei die Fenite ein flach einfallendes Dach über dem Calcitkarbonatit bilden (VAN STRAATEN, 1989). Auftretende Brekzien aus Ferrokarbonatit werden als Schlotbrekzien gedeutet, die möglicherweise eine spätmagmatische, volatilreiche Phase darstellen (VAN STRAATEN, 1989).

Von den vorkommenden Mineralen ist Pyrochlor wirtschaftlich interessant und wurde versuchsweise zwischen 1957 und 1960 abgebaut (DEANS, 1966; FAWLEY & JAMES, 1955; JAMES & MCKIE, 1958). Die Pyrochlore von Panda Hill zeigen verschiedene Alterationsstufen. Hydratisierte Bario-Pyrochlore, so genannte Pandaite, wurden von JÄGER et al. (1959) beschrieben. Stellenweise wird Pyrochlor auch durch Columbit oder Fersmit ersetzt (VAN DER VEEN, 1960). In den residualen Böden kommt es zu Anreicherungen von Phosphat bis zu 20 % P₂O₅. Die phosphathaltigen Böden auf dem Panda Hill führen auch zu einem, im Vergleich zu den Böden auf den Gneisen des Ubendian, üppigen Pflanzenwachstum mit ausgedehnten Beständen des Grases *Hyparrhenia rufa (*Abb. 9), welches die Aufschlussverhältnisse im Vergleich zu den Karbonatiten im Arbeitsgebiet in Uganda teilweise extrem beeinträchtigte. SUWA et al. (1969) geben detaillierte petrographische und chemische Beschreibungen zusammen mit Sauerstoff und Kohlenstoff Isotopendaten.



Abb. 9: Hyparrhenia rufa. Mit freundlicher Genehmigung von FOREST & KIM STARR (USGS) und wikimedia commons.

3. Material und Methoden

3.1 Elektronenmikroskopie

Der vergleichsweise geringe präparative Aufwand, das hohe Auflösungsvermögen und die enorme Breite der Anwendungsmöglichkeiten haben zusammen mit der leichten Interpretierbarkeit der Bilder und einer hohen Tiefenschärfe für eine weite Verbreitung der Rasterelektronenmikroskope (REM bzw. SEM = Scanning Electron Microscope) in Wissenschaft und Forschung geführt. Im Gegensatz konventionellen Lichtmikroskopen und Transmissions-Elektronenmikroskopen liefert das REM jedoch keine direkten Bilder, d.h. es existiert kein Strahlengang zwischen der Probe und dem erzeugten Bild. Das signalerzeugende signalverarbeitende System ist beim REM getrennt. Das gezeigte Bild ist ein synthetisches Abbild der auf der Probenoberfläche erzeugten Wechselwirkungen zwischen den auftreffenden Elektronen und der Probenoberfläche, während die Probenoberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl abgerastert wird. Die beschleunigten Primärelektronen (PE) treffen auf die Probenoberfläche, dringen dort ein und werden dort elastisch oder unelastisch gestreut (Abb. 10).

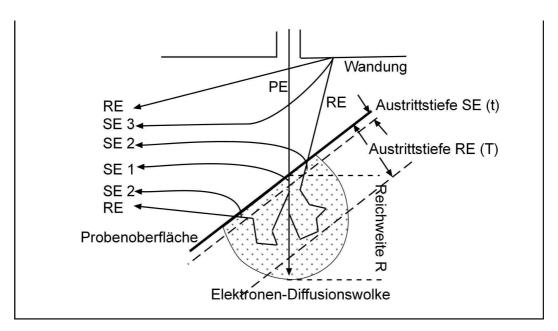


Abb. 10: Entstehung von Rückstreuelektronen (RE) Sekundärelektronen (SE). Modifiziert nach Reimer & Pfeffekorn (1977). SE 1 werden in einer Tiefe t von 5-50 nm ausgelöst. RE treten aus größerer Tiefe T=0,1-6 μ m aus. RE lösen SE in einer Schicht der Tiefe t auch weit entfernt vom Auftreffort der PE aus, hier SE 2. RE können auch in der Wand der Probenkammer SE (SE 3) auslösen, die zum Rauschhintergrund beitragen.

Bei der elastischen Streuung werden die eintreffenden Primärelektronen durch die positiven Atomkerne abgelenkt, ändern ihre Bewegungsrichtung, erleiden dabei aber keinen signifikanten Energieverlust. Treten diese Elektronen nach einfacher oder auch mehrfacher Streuung wieder aus der Probe aus, so werden sie als Rückstreuelektronen (RE oder englisch BSE = back scattered electrons) bezeichnet. Die Ablenkung kann in vergleichsweise großem Winkel erfolgen, so dass die RE weit vom Auftreffort des primären Elektronenstrahls wieder aus der Probe treten können. Die Energie der Rückstreuelektronen liegt mithin im Bereich der PE-Energie. Je nach eingesetzter Beschleunigungsspannung der PE und des Probenmaterials kann die Austrittstiefe T der Rückstreuelektronen schwanken (0,05 µm für Gold bei 10 keV PE-Energie und 6 µm für Kohle bei 30 keV PE-Energie). Das Verhältnis des Rückstreuelektronenstroms zum Primärelektronenstrom wird als Rückstreukoeffizient n bezeichnet und ist stark von der Ordnungszahl des Probenmaterials abhängig, da Ordnungszahl die Wahrscheinlichkeit steigt, eintreffende mit steigender Primärelektronen mit einer einzelnen Ablenkung im großem Winkel zu streuen. Da der Energieverlust so geringer ist als bei leichteren Atomen mit kleineren Ordnungszahlen, bei denen mehrfache Streuung unter kleineren Winkeln vorherrscht, erscheinen Minerale mit schweren Atomen unter dem BSE-Detektor heller. Der Kontrast beruht also auf der unterschiedlichen Fähigkeit, Elektronen abzulenken und damit auf der Ordnungszahl im jeweils vom Elektronenstrahl getroffenen Bereich der Probe.

Unelastische Streuung beruht auf einer Wechselwirkung der PE mit den Elektronenhüllen, beispielsweise durch Ionisation oder durch Abbremsung der PE durch das Coulombfeld eines Atomkerns des Probenmaterials. Da die PE hier einen Teil ihrer Energie verlieren, haben sie nur eine begrenzte Reichweite (R) in der Probe. Bei Wechselwirkungen mit den Hüllenelektronen werden Sekundärelektronen (SE) erzeugt. Die äußeren Elektronen der Schalen werden freigesetzt (Energieverlust ist dabei kleiner als 50 eV). Diese (im Vergleich zu den PE und RE) energiearmen und daher langsamen Sekundärelektronen treten aus einer Oberflächenschicht von t = 5-50 nm aus und werden durch eine zwischen Probe und Detektor angelegte Saugspannung zum Detektor hin beschleunigt. Die pro Primärelektron freigesetzten SE werden als Sekundärelektronen-Ausbeute δ bezeichnet.

3.11 DX Mikroanalytik

Bei Wechselwirkung der PE mit dem starken positiv geladenen elektrischen Feld (Coulombfeld) eines Atomkerns der Probe verlieren sie einen Teil ihrer ursprünglichen Energie und emittieren dabei die Röntgen-Bremsstrahlung. Bei der Abbremsung im Antikathodenmaterial (Probe) wird die kinetische Energie der Primärelektronen e * U in die Energie der Röntgenquanten h * v und in Wärmeenergie Q umgewandelt (1). Die größtmögliche Frequenz, welche ausgestrahlt werden kann (bei Q = 0, also keine Wärmeabgabe) v_{gr} folgt dann aus:

$$e^*U = h^* v_{gr} = h^* \frac{c}{\lambda_{gr}} \tag{1}$$

Daraus erhält man für die Grenzwellenlänge λ_{gr} das Duane-Huntsche Gesetz (2) (HAAS, 1988):

$$\lambda_{sr} = \frac{h * c}{e * U} \tag{2}$$

h = Plancksches Wirkungsquantum; c = Vakuumlichtgeschwindgkeit;

e = Elektronenladung; U = Beschleunigungsspannung.

Mit steigender Beschleunigungsspannung verschiebt sich also die Minimalwellenlänge hin zu kleineren Werten. Bei 50 kV Beschleunigungsspannung ergibt sich eine Quantenenergie h * υ = e * U = 8 * 10^{-15} J und eine Grenzwellenlänge von λ_{qr} = 0,025 nm.

Über das kontinuierliche Spektrum der Bremsstrahlung lagert sich das elementspezifische charakteristische Spektrum. Dieses Röntgenspektrum ist im Gegensatz zu dem Bremsspektrum für das jeweilige Probenmaterial charakteristisch und entsteht dadurch, dass auftreffende PE durch inelastische Stöße Elektronen aus den inneren Schalen der Atome der Probe herausschlagen können. Trifft das eintreffende Elektron beispielsweise auf ein Elektron der K-Schale und schlägt es heraus, so verlassen beide Elektronen in der Regel das Atom. Die in der K-Schale entstandene Elektronenlücke kann jetzt durch das Nachrücken eines Elektrons der

L-Schale wieder aufgefüllt werden, wobei die überschüssige Energie dieses Elektrons gequantelt in Form eines Röntgenphotons mit der Wellenlänge der Kα-Linie des betreffenden Elements emittiert wird. Wird die L-Schale jetzt durch ein Elektron der M-Schale aufgefüllt, wird die Lα-Linie emittiert. Würde die erste Lücke in der K-Schale nicht durch ein Elektron der L, sondern der M-Schale ersetzt, so wird die Kβ Linie emittiert. Auf diese Weise kommen alle Schalen des Atoms zur Ausstrahlung ihrer charakteristischen Linie. Vermag das anregende erste Elektron nur ein L-Elektron aus der Schale zu entfernen, so werden nur die jeweils L-, K-, N-, usw. Linien emittiert. Die Linien der Röntgenserien treten dabei im Gegensatz zu den optischen Linien alle gleichzeitig auf.

Die Verwendung energiedispersiver Analysesysteme (EDX) in Verbindung mit Rasterelektronenmikroskopen ist eine Standardmethode in der Geologie oder der Bodenkunde (Potts et al., 1995). Die Genauigkeit der energiedispersiven Mikrosonde für die Hauptelemente oberhalb 1 Atom-% ist vergleichbar mit derjenigen, wie sie für die wellenlängendispersiven (WDX) Systeme angegeben wird (DUNHAM & WILKINSON, 1978; REED & WARE, 1975; WICKS & PLANT, 1983). Dabei hat das EDX-Spektrometer gegenüber den WDX-Systemen neben den geringeren Kosten auch den Vorteil, dass EDX jeweils das komplette Röntgenspektrum auf einmal aufnimmt und es so emöglicht, die jeweiligen Energiebänder mit den interessierenden Röntgenpeaks auszuwählen und sie für die Kartierung der Elemente (Chemical Mapping) zu verwenden. Die für die EDX verwendeten Detektoren bestehen aus einem Halbleiter, meist Silizium, aber auch Germanium, bei dem das Valenzband vollständig mit Elektronen aufgefüllt ist. Wird nun eines dieser Valenzelektronen aus dem Valenzband auf das nächst höhere Energieband, das so genannte Leitungsband gehoben, wird das Material leitfähig. Gleichzeitig bleibt eine Elektronenlücke quasi als mobile positive Ladung zurück. Die Energielücke zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband beträgt für Silizium 1,1 eV. So haben bei Raumtemperatur Elektronen kaum ausreichend Energie, diese Lücke überspringen und der Halbleiter daher eine vergleichsweise geringe Leitfähigkeit. Wird jetzt ein Röntgenphoton absorbiert, werden Auger-Elektronen freigesetzt.

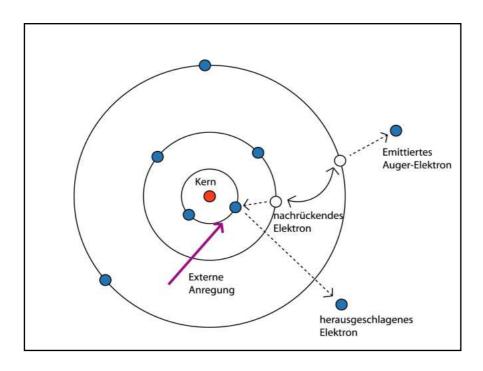


Abb. 11: Schematische Darstellung des Auger-Effekts (KLM Auger-Prozess) (Wikimedia Commons / Hoffmanr).

Bei dem Auger-Effekt wird bei der Auffüllung einer ionisierten inneren Elektronenschale durch ein äußeres Elektron keine charakteristische Röntgenstrahlung abgegeben, sondem die frei werdende Energie wird auf ein Elektron einer äußeren Schale übertragen, welches das Atom darauf als so genanntes Auger-Elektron verlässt (Abb. 11).

Der Auger-Effekt wird auch als Innerer Photoeffekt bezeichnet, den man sich modellhaft folgendemaßen vorstellen kann. Ein emittiertes Röntgenphoton wird sofort im Atom selbst wieder absorbiert, der Effekt läuft allerdings strahlungsfrei ab. Die Energie des freigesetzten Auger-Elektrons hängt von den beteiligten Energieniveaus ab und ergibt sich aus dem ursprünglich unbesetzten Niveau, dem Ausgangsniveau des Elektrons, welches die Lücke füllt und dem Ausgangsniveau des freigesetzten Auger-Elektrons. Die Übergänge werden daher nach den beteiligten Schalen benannt. Wird beispielsweise ein Elektron der K-Schale herausgelöst und durch eines der L-Schale ersetzt und ein Elektron der M-Schale als Auger-Elektron abgegeben (Abb. 11), spricht man vom KLM-Auger-Prozess.

Die freigesetzten Elektronen geben ihre Energie unter anderem auch dadurch ab, dass sie Valenzelektronen über die Energielücke in das Leitungsband heben. Also löst jedes eintreffende Röntgenphoton einen kurzen elektrischen Impuls durch freigesetzte Elektronen und Elektronenlücken aus, welche unter einer angelegten

Spannung zur entgegengesetzten Richtungen wandern. Die mittlere Energie, die zur Erzeugung eines Elektronen – Elektronenlücke Paares benötigt wird, liegt im Falle von Silizium bei 3,8 eV (REED, 1996). Die Größe des erzeugten elektrischen Impulses wird durch die Anzahl der erzeugten Elektronen – Elektronenlücke-Paare bestimmt, welche der Energie des erzeugenden Röntgenphotons geteilt durch 3,8 eV entsprechen. Damit erzeugt ein Al Kα Photon mit einer Energie von 1,487 keV im Mittel 391 Elektronen – Elektronenlücke Paare, während ein Ni Kα mit einer Energie von 7,477 keV hingegen 1970 Elektronen-Elektronenlücke Paare erzeugt. Die jeweilige Energie der Röntgenimpulse kann also durch Messung der erzeugten elektrischen Impulse bestimmt werden.

Um unerwünschten negativen Effekten von Unreinheiten im Silizium vorzubeugen, werden Si-Detektoren mit Lithium dotiert. Diese Detektoren werden als Si(Li)-Detektoren bezeichnet. Diese Detektoren bestehen gewöhnlich aus einer rund 3 mm dicken Silizium Scheibe mit einer Fläche von 10 mm². Die vordere Oberfläche ist mit Gold beschichtet, um eine Spannung anlegen zu können. Die Rückseite ist mit einem Feldeffekt-Transistor (FET) verbunden, welcher als Vorverstärker fungiert. Detektor und FET sitzen auf einem kupfernen Kältefinger, dessen anderes Ende durch flüssigen Stickstoff gekühlt wird (*Abb. 12*) und liegen innerhalb eines evakuierten und isolierten Behälters, eines so genannten Cryostats, dessen Funktion grob der einer Isolierkanne ähnelt und der sicherstellen soll, dass im Bereich des Detektors gleichmäßig kalte Temperaturen vorherrschen.

Die Röntgenstrahlen treffen auf den Detektor durch ein dünnes Fenster aus Beryllium, welches für gewöhnlich rund 8 µm dick ist und den Detektor von der Probenkammer abschimt. In dieser Dicke kann es dem atmosphärischen Luftdruck standhalten, so dass die Probenkammer problemlos belüftet werden kann. Allerdings absorbiert es in dieser Ausführung Röntgenstrahlen unterhalb von 1 keV. Dieses führt zu einer verringerten Effektivität des EDX-Detektors bei Röntgenstrahlen niedriger Energie, wie sie für Elemente unterhalb von Natrium charakteristisch sind.

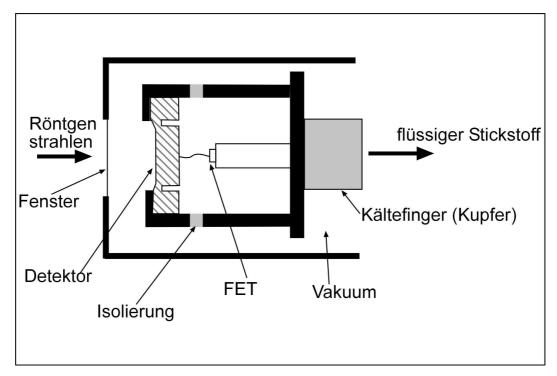


Abb. 12: Aufbau eines EDX-Detektors. Modifiziert nach REED (1996).

Manche EDX-Mikrosonden verwenden daher entweder ultradünne Be-Fenster, welche dem Luftdruck nicht standhalten würden und ebenso wie fensterlose Detektoren zur Sicherheit vor dem Belüften der Kammer verschlossen werden müssen. Fensterlose Detektoren sind zusätzlich noch empfindlich gegenüber Lichteinflüssen und eindringender Verschmutzung.

3.1.2 Chemical Mapping

Nimmt man die Intensitäten der charakteristischen Röntgenstrahlung eines Elementes auf, während sich der Elektronenstrahl schrittweise über die Probe bewegt, kann man die räumliche Verteilung des betreffenden Elements erfassen. Die Genauigkeit der Messung hängt fast linear von der Verweilzeit (dwell time) des Elektronenstrahls über dem Probenpunkt ab. Wird der Elektronenstrahl in einem rechteckigen Muster über die Probe geführt, erhält man eine zwei-dimensionale Karte der Verteilung des jeweiligen Elements. Zwar geben auch die Rückstreu-Elektronen Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe, aber diese Information basiert auf der mittleren Ordnungszahl der Elemente, aus der die Probe zusammengesetzt ist und gibt keine echte elementspezifische Information wieder. Die Aufnahmezeit für Röntgenstrahlen ist erheblich länger als sie für die Abbildung mit Elektronen üblich sind, da die Röntgensignale um einige Größenordungen schwächer sind. Für die Kartierung mit Hilfe der charakteristischen

Röntgenstrahlen kommen sowohl wellenlängendispersive als auch energiedispersive Spektrometer zum Einsatz. Die einfachste Form der chemischen Kartierung (Chemical Mapping) stellt die Röntgenstrahlen-Punkt-Abbildung dar. In diesem Fall wird für jedes detektierte Röntgenphoton ein heller Punkt auf der Abbildung dargestellt. Sind Spektrometer und Elektronenstrahl synchronisiert, korreliert die Dichte der dargestellten Punkte mit der Konzentration des jeweils ausgewählten Elements in der Probe. Durch die Einführung digitaler Aufnahmegeräte wurde es möglich, die Anzahl der aufgenommenen Röntgenphotonen quasi als Helligkeit des Elektronenstrahls darzustellen. Das entstehende Bild ist aus Bildelementen (pixels = picture elements) aufgebaut, welche jeweils definierte x und y Koordinaten besitzen. Auf jeder Pixelposition verweilt der Elektronenstrahl eine bestimmte Zeit, die Verweilzeit oder dwell-time für die Aufnahme der Röntgenphotonen. Je mehr Pixel das entstehende Bild hat, desto besser wird die Bildqualität, aber ebenso verlängert sich die gesamte Aufnahmedauer, was wieder die dwell-time begrenzt.

Die seit BISDOM (1981) etablierte Methode der chemischen Kartierung hat sich im Zuge der Entwicklung moderner, computergesteuerter Elektronenmikroskope hin zu ausgefeilten, die einzelnen Elemente durch eine jeweilige Farbe repräsentierenden Karten gewandelt. Diese Karten stellen keine quantitativen oder halbquantitativen Elementkonzentrationen dar, sondern geben die zweidimensionale Elementverteilung der ausgewählten Elemente im Gesteinszusammenhang wieder. Einen detaillierten Überblick über die Methode geben HACHMANN et al. (1996) sowie HACHMANN & TIETZ (1998). Obwohl das EDX-Spektrometer aufgrund der parallelen kompletten Röntgenspektrums vergleichsweise Aufnahme des Spektrometer schnell arbeitet, sollte jedoch die Verweilzeit pro Pixel nicht zu hoch angesetzt werden, um die Aufnahmezeit zu begrenzen (Abb. 13).

Gemeinhin stellen 10 bis 100 ms einen guten Kompromiss aus Aufnahmequalität und Nutzungsdauer des REMs dar. Die Totzeit des EDX-Detektor sollte zwischen 25 und 30 % liegen und 50 % nicht überschreiten, da hier die Aufnahmerate zu stark absinkt.

Die Analysen der vorliegenden Studie wurden polierten an und kohlenstoffbeschichteten Dünnschliffen oder Gesteinsanschliffen unter Verwendung LEO 1455 VP mit angeschlossener EDX-Einheit durchgeführt. Als Meßvorgaben für die EDX wurde eine Prozesszeit von 2 s bei 300 s Meßzeit gewählt. Das verwendete Röntgenenergiespektrum war 0 bis 10 keV bei 20 kV Beschleunigungsspannung. Hierdurch wurden die interessanten charakteristischen Röntgenspektren eingeschlossen. Für die chemischen Kartierungen wurde eine Bildgröße von 512 * 384 Pixel gewählt, bei einer Verweilzeit von 1000 µs.

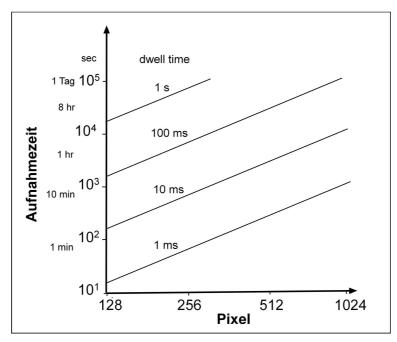


Abb. 13: Totale Aufnahmezeit für Chemical Mapping für die jeweiligen Verweilzeiten pro Pixel und die Gesamtzahl der Pixel. Nach REED (1996).

4. Verwitterungserscheinungen des Karbonatitkarstes

4.1 Einleitung

Im Gelände dominieren die Formen der chemischen Verwitterung der Karbonatite, die als magmatische Karbonatgesteine durch Kohlensäure (H₂CO₃) gelöst werden können. Kohlensäure wird in der Natur durch die Aufnahme von Kohlendioxid (CO₂) in Regenwasser (H2O) gebildet. Der Löslichkeitskoeffizient von CO2 in Wasser ist von Druck, Salinität und Temperatur abhängig (GOYET & POISSON, 1989; WEISS, 1974). Bei 10 ℃ und einer 0-Salinität liegt er bei 5,366 * 10⁻² mol / I * atm., bei 20 ℃ sinkt er auf 3,910 * 10⁻² mol / I * atm und bei 26 ℃ auf 3,307 * 10⁻² mol / I * atm (WEISS, 1974). Somit ist in warmem Wasser weniger Kohlendioxid gelöst als in kaltem. Bei gleichem Wasservolumen wäre demnach die Kalklösekraft in den Tropen geringer als in gemäßigten Gebieten. Durch die höheren Regenmengen kann dies aber meist wieder ausgeglichen werden, wie die tropischen Karstformen wie Kegelund Turmkarst zeigen (ATKINSON & SMITH, 1976; PFEIFFER, 1968; WILLIAMS, 1987). Im Laufe der Abtragung des überlagemden Vulkanbaues und der umgebenden, tiefgründig verwitterten granitischen Gesteine des Basements gelangen die ursprünglich subvulkanischen Karbonatitkomplexe in den Bereich Landoberfläche und bilden hier Härtlinge. Bei fehlendem Drainagenetz und hoher Evaporation wird ab diesem Stadium das Gesteinsgefüge der Karbonatite durch verrinnende und evaporierende meteorische Lösungen zementiert. Während des Regens fällt die Temperatur, und die Regentropfen haben eine deutlich niedrigere Temperatur als die umgebende Luft. Folglich wird CO₂ aus der Luft in das Wasser diffundieren und dessen Kalkagressivität erhöht. Sobald der Regen aufhört, beginnt Wassergerinne und die Wasserfilme auf der vegetationsarmen Karbonatunterlage zu erwärmen. Dabei wird, bei gleichzeitiger Verdunstung, CO₂ abgegeben. An Stellen mit hoher Verdunstung, auf oder nahe an der Gesteinsoberfläche, wird Kalk ausgefällt. Diese Kalk-Mikritkrusten werden aufgrund ihrer geringen Komgröße bei emeuten Niederschlägen zuerst gelöst. Durch diese Lösungs- und Fällungszonen entstehen "Pufferzonen", welche den unterlagernden Karbonatit vor der Erosion schützen. Die ursprünglich im Gestein vorhandene Permeabilität wird reduziert und der Härtling langsam nahezu gleichmäßig eingerumpft. Die Freilegung der Härtlinge erfolgt durch Erosion des transportfähigen,

tiefgründig verwitterten Restmaterials und der Sekundärbildungen der umgebenden Gesteine des Basements.

Calcit als Hauptbestandteil des Karbonatits ist in Wasser relativ schwer, in Kohlensäure aber leicht zu Calcumhydrogencarbonat (Ca(HCO₃)₂) löslich.

$$H_2O + CO_2 \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^{\dagger} + HCO_3^{-}$$
 (3)

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H^+ + OH^- \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

$$CaCO_3 + H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow Ca^{2+} + 2 HCO_3^- \leftrightarrow Ca(HCO_3)_2$$
(5)

$$CaCO_3 + H^{\dagger} + HCO_3^{-} \leftrightarrow Ca^{2+} + 2 HCO_3^{-} \leftrightarrow Ca(HCO_3)_2$$
 (5)

Die Hydratisierung des CO₂ in Reaktion (3) ist vergleichsweise langsam. Kohlensäure verletzt die so genannte Erlenmeyer-Regel, nach der nicht mehr als eine Hydroxylgruppe an einem Kohlenstoffatom sitzen darf. Aus diesem Grund liegt das Gleichgewicht sehr weit auf der Seite des Kohlendioxids, der Anteil des Kohlensäuremoleküls liegt in wässriger Lösung bei 0,2 % und ist abhängig von der Temperatur. Die Dissoziation der Kohlensäure hingegen erfolgt schnell, so dass sich H₂CO₃, H⁺ und HCO₃ fast immer im Gleichgewicht miteinander befinden. Bei 25 ℃ ist die vorwärts gerichtete Konstante $k_{CO2} = 3*10^{-2} \text{ s}^{-1}$, die rückwärts gerichtete Reaktion k_{H2CO3} hingegen ist 12 s⁻¹. Die Gleichung (3) wird bei pH-Werten über 9 dominant, mit einer Vorwärtskonstante von $k+=8.5*10^{-3}$ s⁻¹, die rückwärtsgerichtete Reaktion hingegen hat die Reaktionskonstante $k = 2 * 10^{-4} s^{-1}$ für 25°C. Beispielsweise erlangen 10⁻⁵ mol CO₂ bei einer Temperatur von 20 °C in entmineralisiertem Wasser ein Gleichgewicht nach rund 20 Sekunden (STUMM & MORGAN, 1970). In kalkhaltigen Wässem und pH-Werten zwischen 6 und 9 sowie 25 ℃ wird ein Gleichgewicht nach rund 100 Sekunden erreicht (USDOWSKI, 1982). Aus den drei obigen Gleichungen (3) (4) und (5) zeigt sich, dass für jedes Ca²⁺, welches in Lösung geht, ein CO₂ in H⁺ und HCO₃ überführt werden muss. Um ein bestimmtes Calcitvolumen der Oberfläche A durch ein Wasservolumen V zu lösen gilt

$$V * \frac{d[CO_2]}{dt} = AR \tag{6}$$

[CO₂] ist die CO₂-Konzentration und R der Fluss von Ca²⁺ von der Oberfläche des Calcits, der seinerseits von der chemischen Zusammensetzung der Lösung abhängt. PLUMMER et al. (1978) schlugen für R folgende Gesetzmäßigkeit vor:

$$R = k_1 (H^{+}) + k_2 (HCO_3^{*}) + k_3 - k_4 (Ca^{2+}) (HCO_3^{-})$$
(7)

Diese Gleichung wird auch die Plummer-Wigley-Parkhurst Gleichung oder kurz PWP-Gleichung genannt, die Klammern kennzeichnen die Aktivitäten der beteiligten Stoffe. Darin sind k_1 , k_2 und k_3 temperaturabhängige Konstanten, k_4 hingegen ist von der Aktivität von (HCO_3^*) abhängig. Das bedeutet, die CO_2 -Dissoziation als limitierender Prozess bei der Auflösung von Calcit nimmt mit abnehmendem Porenvolumen zu (BAUMANN et al., 1985; DREYBRODT et al., 1996; SCHULZ & WHITE, 1999)

4.2 Bildung von Halbhöhlen und Abris

Neben Karstspalten und Schlotten, die vorzugsweise den bereits im Karbonatit angelegten Störungen folgen und durch die Calcitlösung erweitert wurden, fallen besonders im Bereich Tororo Rock und Cave Hill ausgeprägte Höhlenbildungen, meist in Form von Halbhöhlen (Abris), auf. Diese Abris folgen im Gegensatz zu den Karstspalten und Schlotten nicht Störungen, sondern scheinen Unterschiede in der Petrographie des Karbonatits nachzuzeichnen.

Die Abris erreichen besonders im Bereich des Tororo Rock, Reservoir Hill und Cave Hill beträchtliche Ausdehnung in der Höhe, reichen aber horizontal nicht tief in den Karbonatit hinein (Abb. 14). Sobald sich ein Mini-Abri gebildet hat, beginnt die Temperaturdifferenz zwischen der mehr oder weniger glatten Bergflanke und dem Dachbereich des entstehenden Abris zu wirken und das Abri wächst schneller als die Bergflanke verkarstet. Im Gelände konnte keine Verbindung zu einem Spaltensystem festgestellt werden. Vielmehr darf vermutet werden, dass auch porositäts- und permeabilitätsbezogen unterschiedliche Varianten des Karbonatits einer mechanischen und chemischen Verwitterung schneller zum Opfer fallen als umgebende Gesteine des Karbonatits und dadurch Höhlen von der Flanke des Berges her ausgeräumt werden. Gestützt wird diese Vermutung von Beobachtungen am Cave Hill. Hier, am Fuße des Südhangs von Cave Hill, kann die Entstehung eines Abri in einem frühen Stadium beobachtet werden. Verwitterungsbeständiger, härterer Karbonatit überlagert eine weichere, leichter verwitterbare Variante. Die harte Variante zeigt sich grobkörnig und richtungslos, ehemalige mafische Bestandteile sind bereits verwittert und nur noch als Spuren von Fe-Oxiden / -Hydroxiden vorhanden. Die weichere Variante zeigt eine lagige Textur mit eingeregelten Calcitkristallen. Die Einregelung wird durch starke Anreicherungen von Fe-Oxiden / -

Hydroxiden angezeigt, die ehemalige mafische Bestandteile, meist Reste von aufgelösten Glimmern (Biotit / Phlogopit), darstellen. Durch die lagige Textur und die verwitterten mafischen Minerale zeigt sich das Gestein mechanisch anfälliger und kann leichter ausgeräumt werden. Im Gelände wird dann eine vorspringende Kante aus der härteren Karbonatitvariante über der weicheren Karbonatitvariante gebildet (Abb. 15).



Abb. 14: Beginnende Höhlenbildungen; Abri im Bereich Tororo Rock.



Abb. 15: Eine verwitterungsbeständigere Karbonatitvariante (über der gestrichelten Linie) am Cave Hill über einer verwitterungsanfälligeren. Beginnende Bildung eines Abri.

Abgesehen von petrographischen Unterschieden können Halbhöhlen / Abris auch durch mehr oder weniger flächig abrinnende Wasserfilme entstehen. Bilden sich in diesen Wasserfilmen Gerinne aus, so kann es im Gerinnebereich zur Kalkfällung kommen. Die so wachsenden Sinterfahnen schützen ihrerseits Bereiche primären Karbonatits vor der Erosion. Stellenweise wird so die "weichere" Karbonatitvariante durch die Bildung von Sinterfahnen oder Überzügen gegen eine schnelle Abtragung geschützt (Abb. 16). Auf diese Weise kann sich die Bildung der Höhlen verlangsamen. Der Calcit des Sinters versiegelt die Porenräume des ursprünglichen Karbonatits gegen das Eindringen von Wasser und festigt das darunterliegende Gestein auch mechanisch gegen Abtragung.

Im Anschliff zeigt sich der weichere Karbonatit reich an kleinen Hohlräumen, in denen vermutlich ehemalige Gastminerale saßen (Abb. 17). Durch diese Oberflächenvergrößerung hat die Verwitterungslösung erleichterten Zugang zum Gestein, kann schneller Minerale auflösen und Lösungsfracht aus dem Gestein fortführen. Der überlagernde, verwitterungsresistentere Karbonatit weist diese hohe Zahl an Hohlräumen nicht auf (Abb. 18).

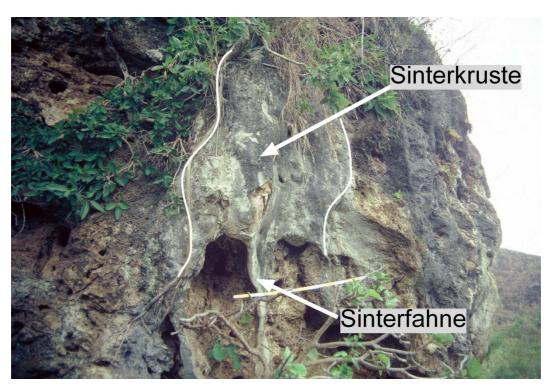


Abb. 16 Sinterfahnen schützen den verwitterungsanfälligen Karbonatit oft vor Abtragung.

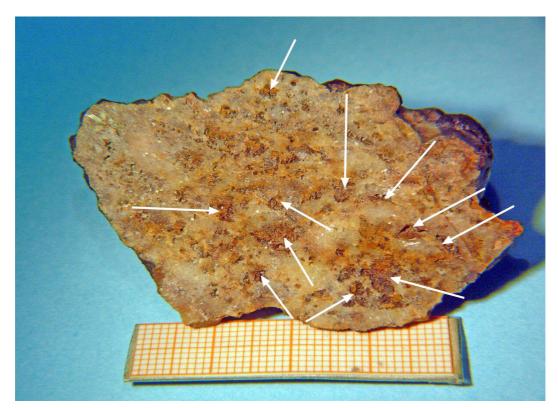


Abb. 17: "Weicher" Karbonatit. Auffällig sind die vielen verwitterten Biotite (Pfeile), welche als Porenraum für die Verwitterungslösung zur Verfügung stehen.



Abb. 18: "Harter" Karbonatit. Weniger verwitterte Biotite und dadurch weniger Porenraum für die Verwitterungslösung. Dadurch erweist sich diese Variante des Cave Hill Karbonatits als beständiger gegenüber der Verwitterung.

Die Hohlräume ehemaliger, heute aufgelöster Gastminerale, meist dunkler Glimmer, im Karbonatit sind heute nur noch mit pulverigen Fe-Hydroxiden gefüllt und stellen eine erhebliche mechanische Schwächung des Gesteins dar. Durch diese poröse Struktur ist der betreffende Karbonatit hygroskopischer als der überlagernde dichtere und dadurch "härtere" Karbonatit und kann mehr Wasser aufnehmen und speichern.

Eine weitere Rolle kann auch die Anwesenheit von Fremdionen spielen, die von der Oberfläche der Calcite adsorbiert werden und die weitere Auflösung stören. So können Phosphate, Magnesium, Sulfate und andere Ionen wie unter anderem, Y³⁺, Sc³⁺ und Mn²⁺ (in abnehmender Reihenfolge) die Lösung von Calcit erschweren (MORSE, 1983; SHERLOCK et al., 1995). Der resistentere Karbonatit enthält im Calcit mit bis zu 0,2 Atom-% mehr Y³⁺ und mehr Sc³⁺ (0,7 Atom-%) als der weichere Karbonatit (Tabelle 6 Seite 195).

Zudem ist der weichere Karbonatit auch feinkörniger als der härtere, so dass die Calcitkristalle zusätzlich noch leichter löslich sind. Durch Kantenverrundung lockert sich der Gesteinsverband und damit einhergehend verringert sich die mechanische Stabilität (Abb. 19). Dies führt zu einer höheren Erosion des Gesteins als bei den überlagemden Karbonativarianten und somit zu der Entstehung von den beobachteten Abris. Möglicherweise ist das im Gelände zu beobachtende unterschiedliche Verwitterungsverhalten verschiedener Varianten des Karbonatits auf unterschiedliche Intrusionsphasen zurückzuführen (PASSE & SCHLEICHER, 2006).

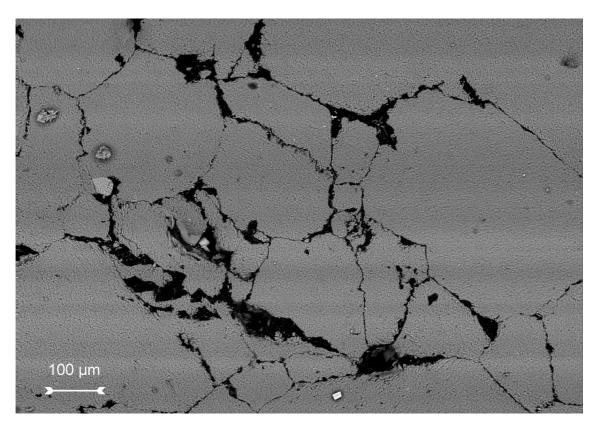


Abb. 19: Rückstreuelektronenbild des "weicheren" Karbonatits. Deutlich erkennbar sind die Lösungserscheinungen an den Rändern der Calcitkristalle (dunkelgrau). Der Zusammenhalt des Gesteins ist bereits entscheidend geschwächt und einzelne Calcitkistalle lassen sich relativ leicht aus dem Gesteinszusammenhang lösen.

4.3 Spalten und Schlotten

Spalten innerhalb des Karbonatits dienen oft als Sedimentfallen und schützen sie so vor weiterer Abtragung. Die Schlotten stellen sich als schmale, steil bis fast seiger einfallende, mehr oder weniger rundliche Spalten dar, deren Wände meist mit dünnen Sintertapeten überzogen sind. Ähnliche Schlotten wurden als "Karst-Shaft" aus verschiedenen europäischen Karstgebieten beschrieben (BARON, 2001; BARON, 2003; WALSH & MORAWIECKA-ZACHARZ, 2001). Die Entstehung dieser Strukturen wird noch kontrovers diskutiert. Vermutlich spielen auch jeweils unterschiedliche Prozesse eine Rolle. In diesem Fall haben vermutlich interne Störungen oder eine inhomogen verteilte Porosität / Permeabilität im Karbonatit die Richtung der zukünftigen Schlotte vorgegeben. Die hellen bis weißen Sintertapeten an den Wänden, ebenso wie die vereinzelt auftretenden Sinterfahnen, Sintermasen und anderen Versinterungen, lassen vermuten, dass die Schlotten zumindest zeitweise luftgefüllt und vor dem Eindringen von Sedimenten geschützt waren. Möglicherweise sind sie analog zu den "Karst-Shafts" Phänomenen des Dolny Vrch Plateau (Slowakische Republik) zu verstehen. Die dort vorkommenden Spalten und Schlotten zeigen neben einer

Sedimentverfüllung auch vergleichbare Versinterungen an den Wänden sowie eine tektonisch kontrollierte Ausrichtung entlang subvertikaler Störungen (BARON, 2003). Neben sedimentgefüllten inaktiven älteren Schlotten wurden dort auch jüngere, noch aktive gefunden. In diese waren noch nicht in größerem Maßstab Sedimente eingetragen. BARON (2003) hat ein Entstehungsmodell entworfen, das die in den Arbeitsgebieten angetroffenen Phänomene und Strukturen passend beschreibt und daher hier modifiziert auf die Schlotten angewendet wird.

Im Bereich des Epikarsts drang Wasser entlang von kleinen Spalten, Störungen oder Inhomogenitäten der Permeabilität im Karbonatit ein und versickerte (Abb. 20 a). Dieses Wasser wurde eventuell von der Bodenfauna und der Vegetation, deren Wurzeln dieselben Pfade nutzte, noch zusätzlich mit Kohlendioxid angereichert und lies eine Initialspalte entstehen. In den obersten 10 Zentimetern des Karbonatits war die Erosionsleistung des eindringenden Wassers am intensivsten, da hier die Wässer den maximalen HCO₃-Gehalt haben (ATKINSON & SMITH, 1976). Die vertikale Raumverlängerung erfolgt in einem 2-Phasensystem über Ionenverlagerung.

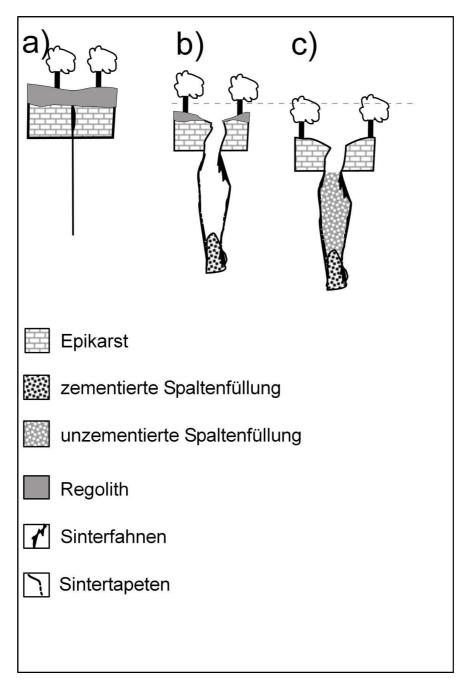


Abb. 20: Modell der Entwicklung der Karstspalten auf Karbonatiten mit verschiedenen Zementationsstufen. a) Embryostufe, b) Spalte, mit Versinterung und beginnende Verfüllung, c) verfüllt.

Ab dem Zeitpunkt, an dem die Schachtöffnung Dimensionen im mm-Bereich erreicht, wird Material aus dem überlagernden Boden eingespült, bis der Nachschub zunächst durch Verkeilen mit gröberem Bodenmaterial abreißt. Das mitgeführte tonig – siltige Material wird am tiefsten Punkt der wachsenden Spalte abgelagert. Während der Frühphasen der Spaltenentwicklung wird ein saisonales Abreißen der Wasserlieferung dieses Ton/Silt – Wassergemisch nicht erreichen. Dadurch wird oft nur in diesem Bereich ein CO₂-Gleichgewicht zwischen Fest und Flüssig erreicht,

was zu einer raschen Vertiefung führt. Die Korrosion der sich entwickelnden Spalte finden hauptsächlich im oberen Bereich statt. Ebenso arbeitet die Erosion der Landoberfläche und eventuell vorhandene Flora von oben her an einer weiteren Öffnung der Spalte. Nach Zutritt einer Gasphase stellt sich durch Verdunstung Aerosol-Niederschlag an den Wänden ein und damit zusammenhängend Wandversinterung. In dieser Phase eingedrungenes Bodenmaterial wird mit karbonatgesättigten Wässern durchtränkt. In Trockenzeiten, wenn die Verdunstung überwiegt, wird das Sediment durch ausfallenden Calcit stark verfestigt (Abb. 20b). Während sich die Öffnung der Höhle mit zunehmender Erosion der Landoberfläche und weiterer Lösung erweitert, kann verstärkt Material in die Spalte eindringen und sie im Laufe der Zeit auffüllen (Abb. 20c). Eine der Schlüssellokalitäten für die in Abb. 20 vorgestellte modellhafte Entwicklung einer Spalte in die Realität übertragen findet sich auf dem Gipfel von Cave Hill. Hier finden sich einige größere und tiefere Spalten, von denen eine aufgrund des Abbaus extrem gut aufgeschlossen ist. (Abb. 21).

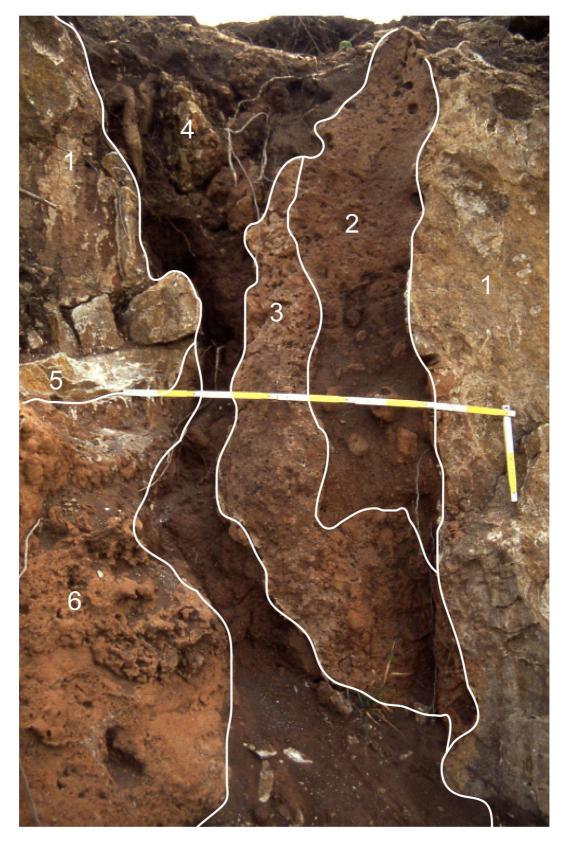


Abb. 21: Verfüllte Karstspalte vom Gipfelbereich des Cave Hill (Tororo Karbonatit, Uganda) mit 1) Karbonatit, 2) mittelfest zementierter Laterit mit Wurzelröhren, 3) fest zementierter Laterit, 4) unverfestigter Laterit, 5) Sinterüberzüge und Tropfsteine, 6) Laterit mit Anreicherung von Magnetit. Nach RIES et al. (2001), verändert.

In dem rund 4 m tiefen und 2 m breit aufgeschlossenen Bereich finden sich im Inneren der Spalte lateritische Füllungen unterschiedlichen Zementationsgrades, sowie Sinterüberzüge an den Spaltenwänden. Die unterscheidbaren Zementationsgrade weisen auf verschiedene, zeitlich voneinander getrennte Verfüllungsphasen der Spalte hin. In den Spaltenfüllungen fanden sich neben Wurzelröhren auch abgerundete lateritische Klasten, selten auch fossile

Gastropoden. Das einzige einer Gattung zuzuordnende Exemplar, Lim icolaria (Abb. befand sich leider in einem losen. aus der Wand heraus gebrochenen Bruchstück, so dass keine Zuordnung genaue zu einer konkreten Füllungsphase möglich war (PASSE & RIES, 2008; RIES et al., 2001). Das Gehäuse der Gastropode ist durch Rekristallisation einem Calcit-ZU Monokristall umgewandelt worden. Dies ist nur bei reinen Ca-haltigen

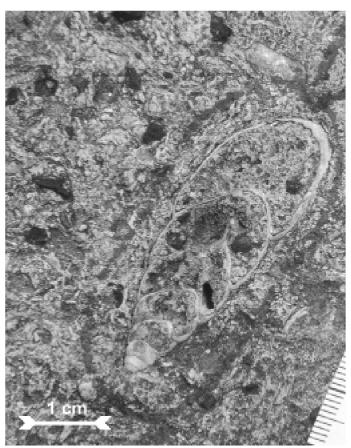


Abb. 22: Gastropode Limicolaria aus dem Jungpleistozän (Spaltenfüllung vom Gipfelbereich von Cave Hill).

Lösungen möglich. Dieser Fund lässt nicht nur eine grobe zeitliche Zuordnung der Spaltenfüllungen in das Jungpleistozän zu, sondern ermöglicht auch Rückschlüsse auf die Lebensbedingungen zu der damaligen Zeit.

Rezente Vertreter der Gattung *Limicolaria* leben in der Feuchtsavanne, die Trockensavanne ist für sie aufgrund der Gefahr der Austrocknung weitgehend lebensfeindlich. Nur wenige Gattungen von *Limicolaria* schaffen es, dort zu überleben, und meist nur dann, wenn gleichzeitig ein Schutz gegen Austrocknung zu finden ist. Beispielsweise durch die Nähe von Seen oder Flüssen oder durch ihre

Trockensavanne.

Fähigkeit, trockene Jahreszeiten zu Übersommern. Im Extremfall kann *Limicolaria* in geeigneten Verstecken bis zu einem Jahr Trockenheit überstehen (MEAD, 1961). Es ist anzunehmen, dass zum Zeitpunkt der Bildung der Spaltenfüllung eine Wald oder eine Wald – Savannen Vegetation herrschte. HAYNES & MEAD (1987) setzen beispielsweise für ein fossiles Vorkommen von Limicolaria im Sudan eine Minimum-Regenmenge von 300 mm pro Jahr an, das entspricht der Grenze zur

Das in Abb. 20 gezeigte Entwicklungsmodell für Spalten bedeutet übertragen auf die in *Abb. 21* vorgestellte Spalte vom Gipfelbereich des Cave Hill folgendes:

Kleine Inhomogenitäten im Karbonatit dienten Grundwässem als Pfade. Das Wasser wurde vermutlich durch eine reichhaltige Flora und Bodenfauna mit zusätzlichem Kohlendioxid angereichert. Die Vegetation im Bereich des verwitternden Vulkanrumpfes war, aufgrund des guten Angebots an Nährstoffen, gegenüber den nährstoffarmen Böden auf den lateritisierten Basement Gneisen, üppig. Das kalkaggressive Wasser weitete die Spalte im Laufe der Zeit. Diese Vorgänge spielten sich ab, als der ursprüngliche Karbonatit sich bereits sehr nahe der Landoberfläche befand und der ursprüngliche Vulkan bereits weitgehend abgetragen war. Das mehrfach angesprochene Wechselspiel zwischen Lösung und Fällung von Calcit stabilisiert die Dachregion des Karbonatitrumpfes. Das schließt jedoch nicht aus, dass auf petrographisch oder tektonisch vorgegebenen Bahnen rasch verrinnende Lösungen zu einer Verkarstung bis tief in den Karbonatitkörper führen können. Die Landoberfläche im direkten Umfeld des Karbonatits muss demnach, zumindest zu Beginn der Spaltenbildung, noch rund 200 bis 300 m über dem heutigen Niveau gelegen haben. Das Klima war vermutlich ebenso feucht wie heute oder nur wenig trockener. Dafür kommt im Jungpleistozän hauptsächlich der Zeitraum von 90 ka beziehungsweise 70 ka und dem letzten glazialen Maximum mit rund 20 ka vor heute in Frage. Zu der Zeit wird im Bereich Ostafrikas ein mäßig trockenes bis feuchtes Klima mit entsprechenden Wasserständen der ostafrikanischen Seen wie Lake Albert, Lake Manyara, Lake Viktoria oder Lake Masoko (Süd Tansania) angenommen (BARKER & GASSE, 2003; BEUNING et al., 1997; CASANOVA & HILLAIRE-MARCEL, 1992; GARCIN et al., 2007; SCHOLZ et al., 2007). Für den im Süden Tansanias in der relativen Nähe zum Arbeitsgebiet Panda Hill gelegenen Malawi See war der Zeitraum vor 75 ka sehr bis extrem trocken: der See hatte bis zu 95 % seines

Volumens eingebüßt (SCHOLZ et al., 2007). Demnach war vermutlich auch im Bereich um das Arbeitsgebiet von Tororo (Uganda) das Klima vor diesem Zeitraum trocken. Vermutlich waren die Temperaturen zwar nur rund 2 °C niedriger als heutzutage, aber der Niederschlag lag im Durchschnitt 30 % unter dem heutigen Niveau, mit absinkender Tendenz ab 30 ka (BONNEFILLE et al., 1990). Die heutigen Jahresmitteltemperaturen liegen um 23 ℃ (Kampala) und 28 ℃ (Lake Tanganyika), die Niederschlagsmengen um 1000 bis 1500 mm. Die niedrigere Temperatur begünstigte die Löslichkeit von Kohlendioxid im Regen- und Grundwasser und verstärkte somit dessen Kalkaggressivität. Allerdings scheint es noch nicht zu größeren Einträgen von Sediment gekommen zu sein. Während des Weichsel-Hochglazials, entsprechend in Norddeutschland dem Brandenburger Stadium mit der maximalen Ausdehnung des skandinavischen Inlandeises, vor rund 20 000 Jahren, begann das Klima auch in Ostafrika zunehmend kälter und deutlich trockener zu werden (BONNEFILLE et al., 1990). Viele der ostafrikanischen Seen zeigten teilweise extreme Tiefstände, so lag der Wasserspiegel des Tanganvika Sees bis zu 300 m unter dem heutigen Niveau (HABARYAN & HECKY, 1987). Der Albertsee war zumindest teilweise völlig ausgetrocknet (BARKER & GASSE, 2003; BARKER et al., 2002; BREUNING et al., 1997) und Lake Rukwa und Lake Masoko erreichten einen Tiefststand (BARKER & GASSE, 2003; BARKER et al., 2002). Die Gletscher am Mount Kenya und anderen ostafrikanischen Bergen hingegen erreichten gegen 15 ka ihre größte Ausdehnung (MAHANEY, 1988). Die verstärkte Trockenheit hat mit Sicherheit auch die lokale Vegetation auf und um die Karbonatitkomplexe beeinflusst, so dass der geringere Niederschlag hier deutlich weniger mit Kohlendioxid angereichert wurde. Die rund 4 (± 2) Grad niedrigeren Temperaturen (BONNEFILLE et al., 1990) dagegen erleichterten die Lösung atmosphärischen Kohlendioxids, so dass es bei größeren Starkregenereignissen zumindest im ersten Kontakt des Grundwassers mit dem Karbonatit zu Lösungserscheinungen kommen konnte. In den zwischen den einzelnen Regenereignissen liegenden langen Trockenzeiten konnten sich möglicherweise die Sinter in den Spalten bilden. Zu diesem Zeitpunkt war auch das überlagemde Vulkangebäude vermutlich bereits weitgehend abgetragen, so dass der eigentliche Karbonatit bereits sehr oberflächennah lag oder auch, zumindest die höheren Bereiche, stellenweise ganz freigelegt worden waren. Eventuell kam es auch schon zu kleineren oder größeren Einbrüchen in die Spalten. Die stark zementierte Füllung hat sich möglicherweise bereits am Ende der mäßig-feuchten

Phase oder am Beginn des letzten glazialen Maximums in der Spalte abgelagert (vgl. Abb. 20 b). Die Lösung für den Calcitzement muss zu einem Zeitpunkt in die Spalte eingebracht worden sein, als im Boden bzw. im Karbonatitrelief über der Spalte noch ausreichend Calcit gelöst werden konnte. Durch die vor der Verfüllung entstandenen Sinterkrusten an den Spaltenwänden ist eine laterale Lösungszufuhr auszuschließen. Die trockene Phase endete an der Grenze des Pleistozän / Holozän mit dem Ende der letzten Eiszeit, das Klima wurde wieder deutlich feuchter. Bereits vor 12,5 ka begann sich der Albertsee wieder zu füllen (BREUNING et al., 1997). Auch der Viktoriasee und der Tanganyikasee zeigten im Zeitraum zwischen 10 ka und 7 ka Hochstände (HABARYAN & HECKY, 1987; HASTENRATH & KUTZBACH, 1983; STAGER et al., 2003). Von höher gelegenen Bereichen wurde Regolith in die Spalte eingetragen, zusammen mit angewitterten subangularen Klasten des umliegenden Karbonatits (Abb. 23). Das feuchtere Klima hat erneut die Vegetation begünstigt, wovon zahlreiche kleinere und größere, mit Eisenhydroxiden ummantelte Wurzelröhren zeugen (Abb. 24). Einen Überblick über eine mögliche Parallelisierung der Klimaereignisse in Ostafrika mit den möglichen Verhältnissen in den Arbeitsgebieten gibt Tabelle 1.

Tabelle 1: Klimatische Entwicklung im Bereich der ostafrikanischen Karbonatite und			
mögliche Parallelisierung der Bildungen im Bereich der Arbeitsgebiete.			
Zeit vor	Klima in Ostafrika	Entwicklung in den	Quelle für Klima
heute in		Arbeitsgebieten	
ka			<u> </u>
90 – 70	Lake Albert Lake	Cave Hill: Hohe	(BARKER & GASSE,
bis ca. 20	Manyara, Lake	Feuchtigkeit führte zu	2003)
	Viktoria, Lake	deutlicher Verkarstung.	(BEUNING et al.,
	Masoko. Feucht		1997)
	(ähnlich dem		(CASANOVA &
	heutigen Klima)		HILLAIRE-MARCEL,
			1992)
			(GARCIN et al., 2007)
~ 75	Lake Malawi	Panda Hill: geringe	(SCHOLZ et al., 2007) (BONNEFILLE et al.,
~ 75	Rund 2°C niedriger	Panda Hill: geringe Niederschläge, daher	(BONNEFILLE et al., 1990)
	als heute, extrem	geringe Verkarstung in	1330)
30	trocken, rund 30 %	dem Zeitraum.	
	weniger	dom Zomadm.	
	Niederschlag, ab 30		
	ka noch abnehmend		
20	Tiefstände der Seen	Sinterbildungen in	(BONNEFILLE et al.,
	in Ostafrika, Lake	Spalten am Cave Hill.	1990)
	Tanganyika 300 m	Eintrag der stark	(HABARYAN & HECKY,
	niedriger	zementierten	1987)
	Lake Albert	Spaltenfüllung.	(BARKER & GASSE,
	ausgetrocknet.		2003)
	Kälter und trockener		(BARKER et al., 2002)
	werdend (Tiefstände		(MAHANEY, 1988)
	der Seen). Große Gletscher am		
12,5	Mt Kenya Zunehmend feuchter	Cave Hill: Verstärkter	(BEUNING et al.,
12,0	Lake Albert füllt sich		1997)
	wieder.	die Spalte. Entstehung	(HABARYAN & HECKY,
10	Hochstände von L.	der weniger	1987)
	Tanganyika und L.	zementierten	(HASTENRATH &
	Viktoria	Spaltenfüllung mit	KUTZBACH, 1983)
		Wurzelröhren.	(STAGER et al., 2003)



Abb. 23: Spaltenfüllung mit eingeschwemmten Klasten aus Karbonatit. Die subangulare Verrundung der Klasten ist wahrscheinlich verwitterungsbedingt und nicht dem sedimentären Transport in die Spalte zuzuschreiben.



Abb. 24: Wurzelröhren in Spaltenfüllung (Aufgehellt).

Auch während der feuchteren Klimabedingungen im frühen Holozän dürfte das Mikroklima, aufgrund des sich immer stärker herausarbeitenden Reliefs der Karbonatite, von zeitweiligem Wassermangel, besonders in den jahreszeitlich bedingten Trockenzeiten, geprägt gewesen sein. Das Angebot an Kalk, schützenden feuchten Höhlen und feuchtem Klima hat eventuell auch den dort lebenden Schnecken zugesprochen. Die Regenfälle waren vermutlich sehr heftig und spülten größere Mengen der umliegenden lateritischen Böden und Erosionsschutt in die Spalten hinein.

Die fossile Schnecke aus Abb. 22 (Seite 43) zeigt im Inneren der Schale die gleichen Sedimente wie Außen, was dafür spricht, dass der Laterit zum Zeitpunkt des Transports in feiner Suspension vorlag. In diesem Zeitraum könnte sich die mittelharte Spaltenfüllung abgelagert haben (vergl. Abb. 20c). Während der Trockenzeiten haben in der Spaltenfüllung phreatische Bedingungen geherrscht. Das Porenwasservolumen schrumpfte durch Verdunstung und in den Poren konnten feine Calcitkristalle ausfallen (Abb. 25). Während der Regenzeiten herrschten stärker vadose Bedingungen. Die in der Spaltenfüllung befindlichen lateritischen Klasten zeigen deutliche in situ Lösungserscheinungen (RIES et al., 2004). Die Spaltenfüllung und die Zementation sind also älter als die Korrosion der Klasten. Die Spaltenfüllung ist nicht ganz so stark durch ausfallenden Calcit zementiert worden wie die ältere. Die jüngere, unverfestigte Füllung hingegen ist als subrezente Bodenbildung anzusprechen. Möglicherweise hat sich die Spalte hier aufgrund mechanischer Einwirkungen weiter geöffnet, weil das umliegende Gestein abgetragen / abgebaut wurde. Sowohl in Färbung als auch in Konsistenz setzt sich diese letzte Phase der Verfüllung übergangslos als Bodenbildung in das Gipfelplateau fort.

Insgesamt muss die Verfüllung mehrphasig abgelaufen sein, auch in den einzelnen Stufen der finalen Spaltenentwicklung. Einige Spaltenfüllungen wiesen deutliche Sinterüberzüge über dem lateritischen Material auf. Dabei zeigten sich feine Wechsellagerungen von Sediment und Sinter, die möglicherweise auf jahreszeitliche Schwankungen des Wasser- und damit Sedimentangebots hindeuten. Die eindrucksvollsten Beispiele fanden sich nicht mehr in situ, sondem in heraus gelösten Blöcken vor der Spalte, so dass eine direkte zeitliche und räumliche Zuordnung erschwert ist (Abb. 26 und Abb. 27).

Damit lassen sich im Bereich dieser Spalte mindestens sechs verschiedene nachweisen, die jeweils Calcitgenerationen einer eigenen Bildungsperiode entsprechen und die daher ein unterscheidbares Alter besitzen (PASSE & RIES, 2008; RIES et al., 2001). Die älteste Calcitgeneration wird durch die Calcite des Karbonatits repräsentiert. Ihnen schließen sich altersmäßig hydrothermale Calcite an, welche sich in kleineren Gängen im Bereich des Karbonatits befinden und die vermutlich im Tertiär gebildet wurden. Dabei ist die Unterscheidung zwischen hydrothermalen Calciten und Sintern im Gelände nicht immer möglich, zumal manche der hydrothermalen Calcite allem Anschein auch von jüngeren Sintem der dritten Calcitgeneration direkt überlagert werden. Diese Sinter kleiden auch die Wände der Spalten aus. Die vierte Calcit-Generation zementierte die in die Spalte eindringenden Sedimente, wobei man hier noch zwischen älteren und jüngeren Sedimenten unterscheiden kann, wodurch die vierte Generation noch in zwei getrennte Untergenerationen aufgespalten werden kann. Danach hat eine selektive Lösung von Komponenten der Sedimente Poren entstehen lassen. Die fünfte Generation kristallisierte in den Porenräumen des Sediments aus. Zu diesem Zeitpunkt haben vermutlich phreatische Bedingungen im Sediment geherrscht, das selber schon weitgehend zementiert worden war. Zudem konnten die feinen Bestandteile des Sediments die Poren nicht mehr verstopfen. Diese Calcite sind rein weiß und zeigen keinen Einbau lateritischen Materials. Die sechste und damit jüngste Generation stellen die Sinterüberzüge der Spaltensedimente dar. Hier finden sich auch an geeigneten Punkten Speleotheme. Dieser Calcit zeigt feine Wechsellagerungen mit Material, das vermutlich mit dem Wasser in die lateritis chem hineingewaschen wurde. Zum Zeitpunkt der Bildung dieser Generation hatte der Materialeintrag in die Spalte schon deutlich abgenommen, so dass die Sinter nicht unter größeren Sedimentmengen erstickt wurden (Tabelle 2). Inwieweit hier das sich herausbildende Relief des Karbonatits und die heutige Höhenlage der Spalte dabei eine Rolle gespielt hat, konnte nicht geklärt werden. Möglicherweise handelt es sich hier um subrezente Bildungen aus aufgearbeitetem Spaltenmaterial, welches aus höheren, heute abgetragenen Stockwerken der ehemaligen Spalte stammt. Das Sedimentangebot war bereits gering genug, um die entstehenden Speleotheme nicht vollständig zu begraben.

Tabelle 2: Calcitgenerationen am Cave Hill, Uganda.				
Sintergeneration	Ausprägung	Mögliches Alter		
1	Der Karbonatit	Tertiär		
2	Hydrothermale Calcite in kleinen Gängen	Tertiär		
3	Sintertapeten an den Wänden der Spalten	Tertiär / Quartär?		
4	Calcitzement der Spaltensedimente	Quartär?		
5	Calcitüberzüge in den Poren der Spaltensedimente	Quartär		
6	Sinterüberzüge auf den Spaltensedimenten	Quartär / Holozän?		



Abb. 25: In Poren des mittelhart zementierten Laterits finden sich feine Calcitdrusen, die auf vadose Bedingungen hindeuten.



Abb. 26: Sinterüberzüge über Sedimenten aus der Spalte. Cave Hill, Tororo, Uganda.

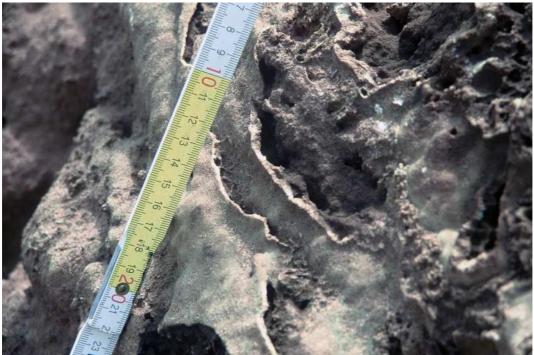


Abb. 27: Nahaufnahme der verschiedenen Sinterüberzüge. Teilweise liegt eine feine Wechsellagerung aus Sedimenten und Sinter vor, die eine Mehrphasigkeit belegt.



Abb. 28: Selbst feinste Nebenspalten der Spalten wurden mit Sediment verfüllt. Hier ein Beispiel aus einer glimmerreichen Karbonatitvariante des Cave Hill, Uganda. Die Spalte, möglicherweise eine Wurzelröhre, wurde unter phreatischen Bedingungen mit einer Calcitkruste ausgekleidet. Anschließend erfolgte eine Verfüllung mit Lehm. Danach erfolgte eine selektive Lösung von Komponenten der Verfüllung. Die dabei entstandenen Poren wurden danach wieder unter phreatischen Bedingungen ausgekleidet.

Die eingedrungenen Sedimente verfüllten nicht nur die großen senkrechten Bereiche der Spalten, sondern drangen oft auch weit in kleinere Dehnungsspalten im Karbonatit ein, welche möglicherweise vorher im Rahmen der Kalklösung erweitert worden waren (Abb. 28). In Anbetracht der filigranen Strukturen mancher dieser Seitename der Spalten muss das entsprechende Sediment eine extrem geringe Viskosität besessen haben, um diese vollständig ausfüllen zu können. Ein Beleg für die großen Wassermengen, welche an den Verfüllungen der Spaltenhöhlen beteiligt gewesen sein müssen, findet sich in einer weiteren Spaltenhöhle im Gipfelbereich des Cave Hill. Das eindringende Material hat hier größere Blöcke aus der Spaltenwand herausgerissen. Ein Block "schwimmt" in der Spaltensedimente, wenige Zentimeter von seinem Ursprungsort entfernt (Abb. 29). Dies deutet darauf hin, dass die Verfüllung der Spaltenhöhlen ein relativ kurzes und heftiges Ereignis gewesen sein muss, möglicherweise in Form von Schichtfluten. Darauf weisen auch die anderen Funde wie die verfüllten Gastropodenschale und die subangularen Klasten im Sediment hin.

4.4 Weitere Sinterbildungen

Auffällig sind die vielen Sinterbildungen, die sich direkt im Bereich des Witterungseinflusses befinden. In Abb. 16 werden einige Sinterfahnen gezeigt, die von einem Abri herab auf die unterlagemde Karbonatitvariante reichen. Diese Sinterbildungen sind ebenso wie der Karbonatit selber der natürlichen tropischen Verwitterung aus ges etzt. In den gem äßigten Breiten sind vergleichbare Sinterbildungen außerhalb von abgeschlossenen Höhlen selten zu finden. Die präpleistozänen sind quantitativ durch Frostsprengung entfernt worden (z.B. in Höhlenruinen) und die post-pleistozänen sind nur in Miniatur-Form vorhanden. Im System Kalk – Wasser – Luft übemimmt die Temperatur die wichtigste Steuerung Lösung auch für Ausfällung von Calcit. sowohl für als Umgebungstemperatur von 20°C ist die Ausfällung von Calcit rund doppelt so stark wie bei 10℃ (BUHMANN & DREYBRODT, 1985). Das Regenwasser besitzt auch in den Tropen meist eine deutlich niedrigere Temperatur als die bodennahe Luft oder das von der Sonne aufgeheizte Gestein. Nach dem Auftreffen des Regens auf die Oberfläche setzen sowohl die Aufnahme von Kohlendioxid als auch die Kalklösung mit nur geringem Zeitversatz nebeneinander ein. Dabei heizt sich das Gestein und das Wasser in sonnenbeschienenen Bereichen rasch auf und führt so zu einem schnellen Erreichen des CO₂-Gleichgewichts. In nicht sonnenbeschienenen Bereichen dauert das Erreichen des Gleichgewichts entsprechend länger, so dass es hier zu einer intensiveren Korrosion kommt und damit zu einer Ausweitung von Abris. Erst wenn die Temperatur des Wassers durch Gesteinswärme die der Luft überschreitet, wird es seine Kalkfracht wieder ausfällen (vgl. die Kalkkrusten in Abb. 16). Diese Prozesse sind bei laminarem Fließen (schwache / normale Regenfälle) sehr wirksam.



Abb. 29: Spaltenfüllung mit losgerissenem Block aus Karbonatit (Kreis). Der Block schwimmt in der Matrix der Sedimente. Der Pfeil deutet den möglichen Ursprungsort an. Eingezeichnet sind die Bereiche der Spalte, in denen Kalklösung und Kalkfällung (Krustenbildung) vorkommen. Cave Hill, Uganda.

Die räumliche Verlagerung von Calcit ist bei langsamem, laminarem Fließen nur gering (Abb. 29). Die emeute Ausfällung erfolgt rasch und nahe dem Ort der Lösung. Bei turbulentem Fließen (z.B. bei Starkregenereignissen) ist die Grenzfläche Wasser – Luft stark vergrößert und die Gleichgewichtsreaktionen laufen schneller ab (DREYBRODT, 1981). An Formen kommen in diesen Fällen Sinterfahnen oder kleinere Sinternasen sowie flächige Versinterungen in Form von Tapeten vor. Das Innere der Halbhöhlen und Abris zeigt sich meist arm an Sinterbildungen. Dagegen finden sich

vermehrt Sinter an kleineren Überhängen und an den Rändem, praktisch immer dort, wo Wasser abfließen kann (Bereich B in Abb. 29, Abb. 30 a, b und c).

Neben den oben angeführten Sinterbildungen in den verfüllten Bereichen der ehemaligen Spalten, kann man dank der guten Aufschlussverhältnisse im Bereich des Cave Hill auch unverfüllte Spaltenabschnitte vorfinden. Wenn diese erst jüngst aufgebrochen sind, dann zeigen sich die Sinter rein weiß bis leicht gelblich (Abb. 30 a, b und c). Bei diesen Sintern handelt es sich meist um einfache Sintertapeten sowie kleinere Tropfnasen. Während die meisten Sinterbildungen im Bereich des Tororo Rock und auch von Sukulu relativ hell und fein gebändert sind, kommen am Panda Hill (Tansania) teilweise auch mächtige und bunt gebänderte Sinter vor, die aus echten Sinterhöhlen stammen (Abb. 31). Da der abgebildete Fund aus einem losen Block stammt, kann die genaue Herkunft dieser Sinterbildung nicht geklärt werden.

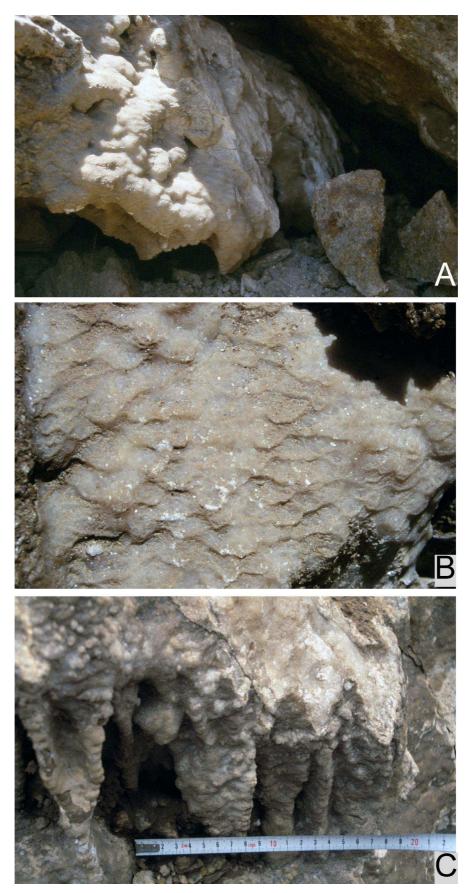


Abb. 30a, b und c: Drei Beispiele von Sintern von Cave Hill, Uganda. Diese jungen Sinterformen befinden sich in Nischen und werden rezent immer wieder neu gebildet.



Abb. 31: Ehemaliger Höhlensinter mit vielfarbiger Bänderung vom Panda Hill (Tansania).

4.5 Spurenfossilien

Die Karbonatite in den Untersuchungsgebieten werden von verschiedenen mafischen Gängen durchschlagen. Die mafischen Gesteine sind in weiche, plastisch verformbare "Tongesteine" umgewandelt. Für staatenbildende Insekten, wie beispielsweise Termiten, sind derartige "soft rocks" ideale Siedlungsbereiche (Abb. 33). Zum Zeitpunkt der Besiedelung der plastischen Gesteine durch die Termiten waren diese noch nicht durch calcitische Lösungen zementiert, der Karbonatit an diesem Ort noch nicht in größerem Umfang der Lösung ausgesetzt. Termitenbauten können, besonders unter trockenen Gebieten, enorme Tiefen erreichen. Es sind Bauten bis in 70 m Tiefe bekannt (WOOD, 1988). Zu einem späteren Zeitpunkt verfestigten karbonatische Verwitterungslösungen aus dem umgebenden Karbonatit die Gangesteine wieder, wobei die Baue konserviert wurden. Wenn es möglich wäre, die genauen Urheber der Baue zu identifizieren, könnten diese Baue eventuell als Indikatoren für die zeitliche Einordnung der Verwitterungsabfolge sowie zur Rekonstruktion des Paläoklimas verwendet werden (GENISE, 1997; HASIOTIS, 2003; MARTIN & WEST, 1995). Besonders anschauliche Funde fossiler Insektenbaue stammen vom Gipfelbereich des Cave Hill, Uganda (Abb. 32 und Abb. 33).



Abb. 32: Reste von Insektenbauen in einem ehemaligen mafischen Gang im Karbonatit von Cave Hill, Uganda.



Abb. 33: Insektenbau in einem ehemaligen mafischen Gang im Karbonatit von Cave Hill, Uganda.

4.6 Rindenbildungen in Karbonatit

Wenn die Gesteine des Karbonatits ohne überlagemden Regolith, z.B. durch Freilegung der Topregion durch Erosion oder an den Bergflanken, direkt der Verwitterung ausgesetzt sind, können sich Verwitterungsrinden unterschiedlicher Mächtigkeit bilden. Meist sind es direkte Verwitterungsbildungen des unterlagernden Karbonatits, bei denen die einzelnen primären Calditkristalle durch Lösung von den Kanten her verrundet werden und sich so bis zum absanden aus dem Gesteinsverband herauslösen. Dabei spielen auch die im jeweiligen Karbonatit vorkommenden akzessorischen Minerale eine bedeutende Rolle. Sind sie im Verhältnis zum Caldt instabil, so kann ihre Auflösung zu einer weiteren Schwächung des Gesteins führen, während benachbarte Bereiche mit stabileren Akzessorien herauspräpariert werden. Die unterschiedlichen Ionen der Verwitterungslösungen bewirken oft eine intensive Einfärbung der Verwitterungsrinden. Wie unterschiedlich sich die verschiedenen Karbonatitvarianten verhalten, zeigt ein heraus gebrochener Block im Steinbruch A von Limekiln Hill sehr anschaulich (Abb. 34). Hier finden sich gelbliche, von feinen Fe-Hydroxiden eingefärbte Rinden direkt auf dem Hauptkarbonatit, kleinere Gangkarbonatite während sich durch graue Verwitterungsrinden deutlich abheben. Die gelblichen Rinden zeigen sich zudem der Abtragung gegenüber resistenter und bilden die Hochflächen in dem Relief des Blockes. Unter dem REM zeigen die Verwitterungsrinden deutlich, wie die einzelnen Calcitkristalle korrodieren und so den Verwitterungslösungen den Zutritt zu tieferen Bereichen des Gesteins ermöglichen (Abb. 35). Ein Vertikalschnitt durch die VerwitterungsRinde würde ähnlich aussehen wie Abb. 19, die einzelnen Calcitkristalle sind nicht mehr fest miteinander verbunden und lassen sich leicht mechanisch aus dem Gesteinsverband lösen. Gleichzeitig ist die effektive Oberfläche des Gesteins stark erhöht, was wieder die Löslichkeit der Calcite positiv beeinflusst. Verdunstet die Verwitterungslösung in den Zwischenräumen der einzelnen Calcitkristalle, so können aus der Lösung Mineralneubildungen ausfallen. Deren Kristallisationsdruck, besonders bei wasserhaltigen Salzen, schwächt den Zusammenhang der Calcitkristalle im Gestein weiter.

4.7 Neugebildete Krusten auf Karbonatit

Eine andere Art von Krustenbildung fand sich im Bereich des Panda Hill (Tansania). Hier liegt eine Ca-Al-Si-Kruste direkt auf Karbonatit. Makroskopisch lässt sich nur eine schmale Durchdringungszone erkennen (Abb. 36). Unter dem Polarisationsmikroskop wird deutlich, wie das Krustenmaterial in die Restporen zwischen den primären Calciten des Karbonatits eindringt und dabei die Restporen aufweitet (Abb. 38). Die verwitterungsbeständigeren Minerale, wie beispielweise die Apatite, ragen in die Kruste hinein. Das Eindringen des Krustenmaterials wird durch die farbcodierte Sekundärelektronenaufnahme noch verdeutlicht (Abb. 39). Dabei fällt auch auf, dass die Apatite, obwohl im Karbonatit reichlich vertreten, in der Kruste absolut fehlen. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass die Kruste möglicherweise kein Kondensat des unterlagemden Karbonatits darstellt. Dabei muss sich die Kruste in relativ rezenter Zeit schnell gebildet haben. In einer Probe konnte eine in die Kruste eingearbeitete eiserne Lamelle anthropogenen Ursprungs gefunden werden, die zwar bereits Korrosionsspuren aufwies, aber noch weitgehend intakt war (Abb. 37). Auch konnte kein Hinweis gefunden werden, dass die eiseme Lamelle künstlich an der Kruste befestigt worden war. Derartige eiserne Lamellen wie diese können der intensiven Verwitterung nicht lange unbeschädigt standhalten. Am Panda Hill wurde spätestens seit den 1980'er Jahren auf Phosphate prospektiert (VAN STRAATEN, 2002). Möglicherweise stammt die eiseme Lamelle aus dieser Zeit. in der auch weite Teile der Aufschlüsse angelegt wurden. Ebenso wenig passt der Chemismus der Kruste zu einem Kondensat des unterlagernden Karbonatits. Das Pulverdiffraktogramm (Abb. 40) zeigt für die Kruste das Vorhandensein von Quarz an, der im unterlagernden Karbonatit komplett abwesend ist. Für die Bildung der Kruste muss demnach siliziumhaltiges Material von außerhalb zugeführt worden sein.



Abb. 34: Block mit unterschiedlichen Krustenbildungen auf Karbonatit am Limekiln Hill (Uganda). Gelbliche Rinden über dem massigen Hauptkarbonatit kontrastieren mit grauen Rinden auf kleineren karbonatitischen Gängen.

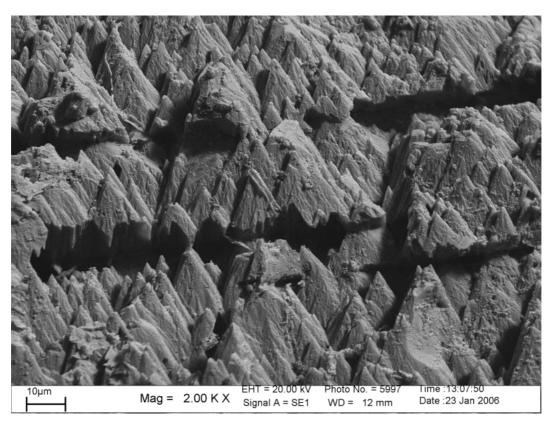


Abb. 35: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Verwitterungsrinde von Limekiln Hill (Uganda). Typisch ist die Akzentuierung der ausgezeichneten Spaltbarkeit des Calcits.

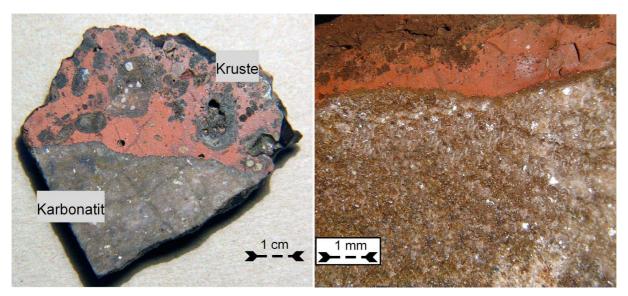


Abb. 36: Krustenbildung direkt auf Karbonatit auflagernd. Durchdringung erfolgt nur in einer sehr schmalen Zone. Panda Hill, Tansania.

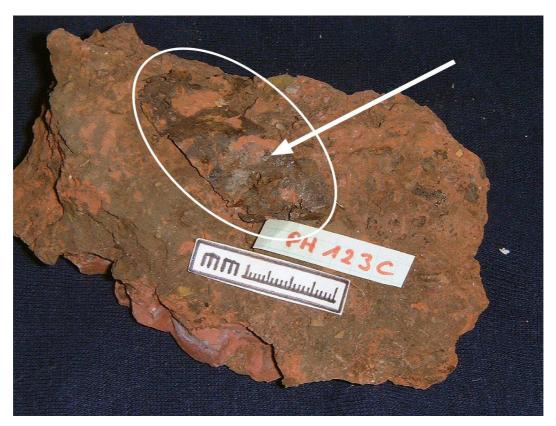


Abb. 37: Eine in die Kruste eingebackene eiserne Lamelle gibt einen deutlichen Hinweis auf Bildungsalter und -zeitraum der Kruste.

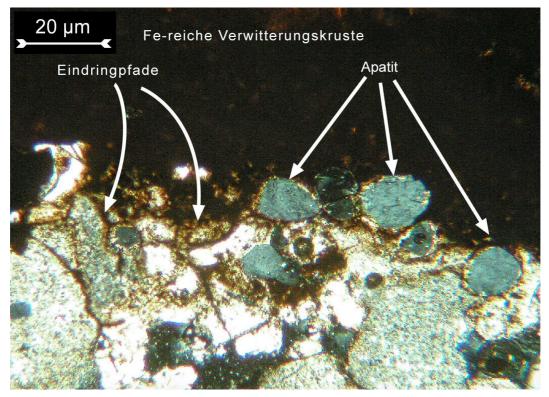


Abb. 38: Dünnschliffbild der Kontaktzone von Verwitterungskruste und frischem Karbonatit unter gekreuzten Polarisatoren.

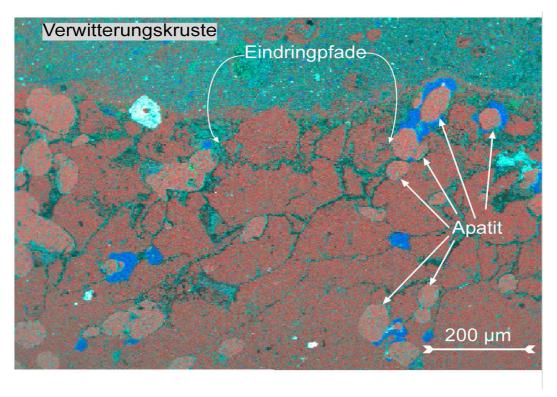


Abb. 39: Farbcodierte Aufnahme der Grenzregion Verwitterungskruste – Karbonatit mit Ca = rot, $AI = gr\ddot{u}n$, Si = bIau.

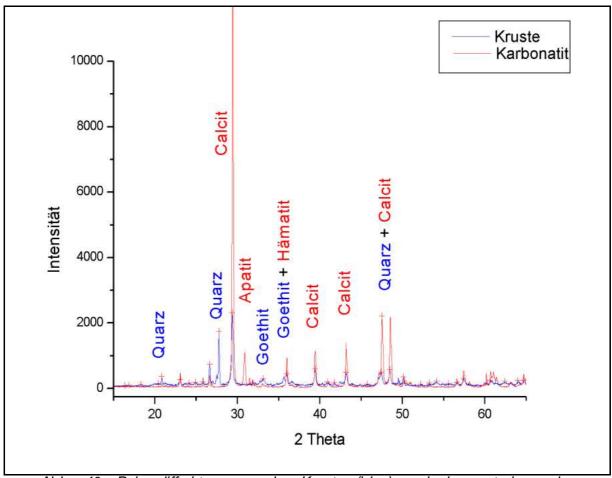


Abb. 40: Pulverdiffraktogramm der Kruste (blau) und des unterlagernden Karbonatits (rot) die jeweils siginfikantesten Mineralunterschiede sind hier aufgezeichnet. In der Kruste dominiert Quarz, der im Karbonatit nicht vorkommt. Die Anwesenheit von Quarz in der Kruste lässt sich nur durch Materialzufuhr erklären.

5 Mineralumwandlung durch Verwitterung am Beispiel von Pyrochlor

5.1 Einleitung

Die Pyrochlorgruppe beinhaltet eine Serie verschiedener kubisch kristallisierender Oxide. die zumeist größere Mengen von Niob, Tantal und Titan enthalten. Eine der typischen Kristallformen zeigt Abb. 41. Das Mineral Pyrochlor selbst wurde 1826 von WÖHLER (1826)erstmals beschrieben. Sein Name setzt sich aus dem griechischen pyr =chloros = grün Feuer und

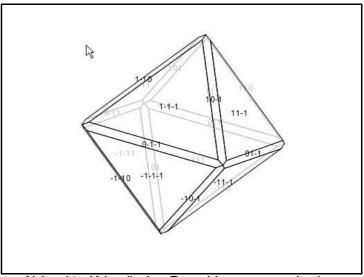


Abb. 41: Kristall der Pyrochlorgruppe mit den Flächen 1-11 und 0-1-1.

zusammen, da sich das Mineral beim Erhitzen meist gelbgrün verfärbt. Die Minerale der Pyrochlorgruppe kristallisieren in der Raumgruppe Fd3m (Kristallklasse 432, Z = 8) und zeigen eine große Variabilität hinsichtlich ihres Chemismus, der von dem jeweiligen Druck, der Temperatur und den volatilen Komponenten zum Zeitpunkt der Bildung abhängig ist. In den natürlichen Vorkommen werden sie durch die Pyrochlor-, Betafit- und Mikrolith-Untergruppen vertreten und stellen die am weitesten verbreiteten Minerale der Seltenen Erden dar. Die Minerale sind stabil unter den Druck- und Temperaturbedingungen von der plutonischen bis zur oberflächennahen Bildung (Chakoumakos, 1984).

Die generelle Formel lautet

$$A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n}*pH_2O$$
 (8)

Mit

A: Ca²⁺, Na⁺, Fe²⁺, Ba²⁺, SEE, Pb²⁺, Bi³⁺, Y³⁺ Th^{4+,} U⁴⁺, K⁺, Mn²⁺, Sn²⁺, Sr²⁺, Sb³⁺, , und Cs⁺

B: Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Zr⁴⁺ und W⁴⁺.

X: O²⁻. OH⁻

 $\mathbf{Y}: \mathbf{O}^{2-}, \mathbf{OH}^{-} \mathbf{und} \mathbf{F}^{-}$

Im Kristall werden deutliche Fehlstellen auf den A, X und Y Positionen toleriert (m = 0 -1.7; w = 0.7; n = 0 -1), wobei Wanderungen der Ionen innerhalb der Gitterstruktur stattfinden können. Defekte Pyrochlore können durch die Aufnahme von Wassermolekülen (p = 0 -2) und OH-Gruppen stabilisiert werden.

Nach HOGARTH (1977) wird die Pyrochlorgruppe bezüglich des Gehaltes der Elemente Niob, Tantal und Titan in drei Untergruppen unterteilt:

Mikrolith mit 2Ti < Nb + Ta und Ta ≥ Nb

Betafit mit 2 Ti >> Nb + Ta und Ta ≥ Nb

Pyrochlor mit 2 Ti < Nb + Ta und Nb > Ta

Die jeweils den Untergruppen angehörenden Mineralspezies werden durch die Belegung der A-Stellen unterschieden (Tabelle 3, Seite 70). Die Mitglieder der Pyrochlor-Untergruppe kommen hauptsächlich in Karbonatiten, Nephelinsyeniten und granitischen Pegmatiten vor. Pegmatitische Mikrolithe werden von DINIZ PINTO (2000) eingehend beschrieben. Durch diese unterschiedlichen Wirtsgesteine zeigen die Mitglieder der Pyrochlor-Untergruppe eine relativ hohe Variabilität in ihrer chemischen Zusammensetzung. Sogar innerhalb eines Vorkommens kann die Zusammensetzung der Pyrochlore deutlichen Schwankungen unterliegen (BAGDASAROV, 1974; LAPLANTE, 1980).

Die allgemeine Formel für Pyrochlor lautet – wie bereits oben angegeben – A_{2-m} B_2 X_{6-w} Y_{1-n} * p H_2O . Hiernach würde sich B_2 als einzige Konstante in der Formel anbieten, daher kann die Berechnung der jeweiligen Strukturformel auf diese Konstante 2 B normiert werden. Für den Ladungsausgleich wird im Folgenden X mit

 O^{2-} voll besetzt und Y als O^{2-} und F (sofern vorhanden) berechnet. Erreichen die positiven Ladungen aus A und B einen Wert größer als 12, dann wird X als $(O^{2-}, OH^-)_{\Sigma 6}$ verrechnet.

Die Zusammensetzung der analysierten Pyrochlore wurde auf der Basis von 6 Sauerstoffen berechnet, wobei alles Eisen als dreiwertiges Eisen angenommen wurde und die Y-Position besetzt mit OH⁻.

Natürliche Pyrochlore (Abb. 42) zeigen üblicherweise sehr schlechte Spaltbarkeit, meist nach den Oktaederflächen, die sich besonders in Dünnschliffen offenbart. Der Bruch ist muschelig, wellig, oft auch zersplittert. Makroskopisch zeigen sie Glasglanz auf den Prismenflächen, auf den muscheligen Bruchflächen auch Fettglanz. Die MOHS´sche Härte beträgt 5 bis 5,1, kann aber auch deutlich niedrigere Werte annehmen, wenn das Mineral metamiktisiert oder verwittert ist. So beschrieb schon REUNING (1933) aus Donkerhuk (Südwestafrika) Mikrolithe von gelblich brauner

Farbe und einer Härte, die niedriger als 4 ist. Pyrochlore sind leicht zerbrechlich,

insbesondere wenn sie an- oder verwittert sind (VANDER VEEN, 1963).

Pyrochlor hat eine Dichte von 4,2 bis 6,3, wobei die Dichte mit dem Gehalt an Ta proportional zunimmt.



Abb. 42: Pyrochlore von Panda Hill, SW Tansania.

Bestimmte Unterspezies können noch höhere Werte für die Dichte erreichen. So beschreibt VAN DER VEEN (1963) Blei-Mikrolithe mit einer Dichte von 7,2. Der Wassergehalt hat nach HOGARTH (1959) im Gegensatz dazu einen reduzierenden Einfluss auf die Dichte.

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen sich die Minerale der Pyrochlorgruppe aufgrund ihres kubischen Kristallsystems isotrop. Es kann aber zuweilen eine

anomale schwache Doppelbrechung bei nicht metamiktisierten Mineralen beobachtet werden. Schon bei nur oberflächlicher Durchmusterung von Dünnschliffen fallen die Pyrochlore dank ihrer charakteristischen nelkenbraunen Farbe (mit linearen Polarisatoren), ihrer meist idiomorph-oktaedrischen Ausbildung und ihrem isotropen optischen Charakter sowie der relativ hohen Lichtbrechung (n = 1,96 – 2,18) schnell ins Auge (Abb. 43). Dabei ist eine Verwechslung eventuell mit anderen hochbrechenden und isotropen Mineralen wie beispielsweise Perowskit (hat aber eine höhere Lichtbrechung) möglich. Unter dem Elektronenmikroskop mit Rückstreu-Elektronen Detektor sind Pyrochlore ebenfalls leicht erkennbar, da sie dort, dank ihres Gehaltes an schweren Elementen, gegenüber den Hauptmineralen in einem Karbonatit einen deutlichen Kontrast bilden. Auch dies macht sie trotz ihrer manchmal geringen Größe und Häufigkeit (im Verhältnis zu den Hauptmineralen des Karbonatits) leicht identifizierbar.

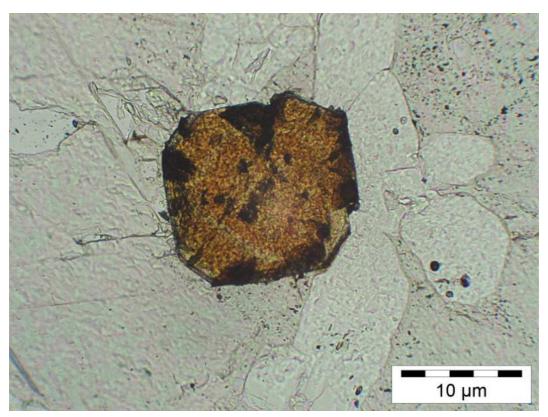


Abb. 43: Pyrochlor im Dünnschliff mit linearen Polarisatoren mit der charakteristischen nelkenbraunen Farbe. Tororo Karbonatit, Cave Hill, Uganda (Foto: I. Passe).

Tabelle 3: Klassifizierung der Pyrochlor nach HOGARTH (1977)				
Klassifizierung nach		Klassifizierung nach den Atomen der B-Position:		
Atomen der A-Position:		Nb, Ta, Ti		
Na, Ca, K, Sn, Sb, Ba,		Pyrochlor	Mikrolith	Betafit
REE, Pb, Bi, U		Nb+Ta > 2xTi	Nb+Ta > 2xTi	2xTi>>Nb+Ta
		Nb >Ta	Ta ≥ Nb	Ta ≥ Nb
Na + Ca, keine anderen A-		Pyrochlor	Mikrolith	Betafit
Atome				
> 20 % der A-Position				
Ein oder mehr	K	Kaliumpyrochlor		
Atome der A-	Sn	Zinnpyrochlor		
Position, außer Ca	Sb	Antimonpyrochlor		
oder Na, > 20 %	Ва	Bariumpyrochlor	Bariummikrolith	1
aller A-Atome				
Klassifizierung	REE*	Yttriumpyrochlor		Yttriumbetafit
nach den		$^{(}\Sigma Y > \Sigma Ce)**$		$(\Sigma Y > \Sigma Ce)$
häufigsten A-		Cerpyrochlor		
Atomen außer Na		$(\Sigma Ce > \Sigma Y)$		
und Ca	Pb	Bleipyrochlor		Bleibetafit
	Bi		Bismutmikrolith	
* DEE _ \/ . (I = _	Ŋ	Uranpyrochlor	Uranmikrolith	Betafit

^{*} REE = Y + (La \rightarrow Lu)

Die Farben im Dünnschiff unter parallelen Polarisatoren reichen von farblos über gelb nach dunkel braun oder tiefbraun-rot (VAN DER VEEN, 1963). Oft wird die Farbe als "nelkenbraun" beschrieben. In manchen Vorkommen zeigen sich die Pyrochlore auch trüb bis opak. Die Lichtbrechungsindizes liegen zwischen 1,96 und 2,02. Für verschiedene Varianten wie Koppit, eine rote, meist Cer-haltige Pyrochlor-Variante, wird bis 2,18 angegeben (TRÖGER et al., 1971). Auch können eventuelle Metamiktisierungen und Hydratisierungen die Lichtbrechung verringem. Durch ein Erhitzen der Probe kann sich der Lichtbrechungsindex bis auf 2,27 erhöhen, vermutlich aufgrund der Wasserreduktion oder Rekristallisation metamikter Proben (WINCHELL & WINCHELL, 1951)

^{**} $\Sigma Y = Y + (Gd \rightarrow Lu)$ und $Ce = La \rightarrow Eu$

Die Minerale der Pyrochlorgruppe sind nicht nur wegen ihres Gehaltes an Niob (Sonderstähle und Nukleartechnik) und Tantal (Kondensatoren, Mikroelektronik) von besonderem Interesse. Phasen mit Pyrochlorstruktur (A₂B₂X₆Y₁-Strukturen) zeigen ein breites Spektrum interessanter physikalischer Eigenschaften und lassen sich zudem vergleichsweise einfach synthetisieren. Dabei können Übergangsmetalle unterschiedlicher Oxidationsstufen, sowie die auf die im Periodensystem den Übergangsmetallen folgenden Metalle, B-Positionen besetzen und die A-Positionen werden sowohl von Elementen der Seltenen Erden oder Elementen mit inertem "freien Elektronenpaar" eingenommen. Die elektrischen Eigenschaften dieser Pyrochlore (in der Chemie werden die verschiedenen in der Pyrochlorstruktur kristallisierenden Phasen der Einfachheit halber alle als Pyrochlor bezeichnet, unabhängig von der mineralogischen Terminologie) reichen von isolierend über halbleitend bis hin zu leitend und den jeweiligen Übergängen. Ebenso sind Pyrochlore mit verschiedenen magnetischen Eigenschaften oder mit guter Hitzebeständigkeit bekannt. Defektstrukturen zeigen eine gute kationische Leitfähigkeit und stellen Festkörperelektrolyte dar. Phasen mit Defektstruktur, die 4doder 5d-Übergangsmetalle auf der B-Position haben, werden aufgrund ihrer (O^{2-}) und ausgezeichneten ionischen elektronischen Leitfähigkeit Sauerstoffelektroden bezeichnet und bieten unter anderem neue Ausblicke im Bereich der Brennstoffzellen (CHAKOUMAKOS, 1984; GRINS, 1980; KHARTON et al., 2008; LONGO et al., 1969; SHIMIZU & MAEDA, 1998; SUN & STIMMING, 2007). Ln-haltige Pyrochlore zeigen Fluoreszenz und Phosphoreszenz und finden eine mögliche Verwendung in der Lasertechnik. Aufgrund ihrer relativ hohen Beständigkeit gegenüber Verwitterungsprozessen wurden verschiedentlich sie Immobilisierung von nuklearen Abfällen im Rahmen einer sicheren Endlagerung vorgeschlagen (EWING et al., 2004; LUTZE & EWING, 1988; WEBER et al., 1998).

Es hat sich allerdings gezeigt, dass die Minerale der Pyrochlorgruppe nicht absolut vor den Auswirkungen postmagmatischer Einflüsse und besonders intensiver tropischer Verwitterung gefeit sind (EWING, 1975; NASRAOUI, 1996; NASRAOUI et al., 1999; RIES & TIETZ, 2007a; RIES & TIETZ, 2007b; RIES & TIETZ, 2007c; WALL et al., 1996). Pyrochlore des Karbonatitkomplexes von Lueshe in der Demokratischen Republik Kongo zeigten neben deutlichen Verlusten der Elemente Calcium, Natrium und Fluor auch eine Hydratisierung (WALL et al., 1996). Auch bei Pyrochloren vom

Panda Hill Karbonatit (Tansania) zeigte sich neben Verlusten von Calcium und Natrium aus dem Mineral möglicherweise Niob als mobilisierbar (RIES & TIETZ, 2004). GEISLER et al. (2004) konnten dies auch experimentell bei niedrigen Temperaturen herbeiführen. Dabei sind besonders die Kationen der A-Stellen verhältnismäßig leicht zu mobilisieren, wobei bis zu 80 % der Stellen unbesetzt bleiben können (WALL et al., 1996). Auch Austauschreaktionen kommen vor. So werden häufig A-Stellen des Calciums durch das relativ große Barium besetzt. Die Anwesenheit von Barium ist nach LUMPKIN & EWING (1995) ein deutlicher Hinweis, dass das Mineral von der tropischen Verwitterung betroffen ist. Das Barium stammt meist aus der vorhergehenden Verwitterung Barium-haltiger Silikate wie beispielsweise Biotit (Kapitel 6). Vermutlich ist die Anwesenheit von anderen Elementen wie Strontium und Kalium auf der A-Position, sowie der Austausch von Niob durch Silizium ebenfalls unter diesem Gesichtspunkt zu verstehen (HARRIS, 1965; JÄGER et al., 1959; LUMPKIN & MARIANO, 1996; VAN DER VEEN, 1963; VAN WARMBEKE, 1978). Mit den Austauschprozessen erfolgt häufig eine intensive Hydratisierung des Minerals. Die in die Mineralstruktur aufgenommenen Wassemoleküle sind mit den A-Stellen verbunden (PHILIPPO et al., 1995). Als Endprodukte der Verwitterung von Mineralen der Pyrochlorgruppe werden unter anderem Columbit, (Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆, Fersmit, (Ca, Ce, Na)(Nb, Ta, Ti)₂(O, OH, F)₆, Lueshit, NaNbO₃, Bastnaesit, (Ce, La, Y)(CO₃)F, sowie verschiedene Eisen-Titan-Oxide und Niob-haltiger Goethit genannt (HEINRICH, 1980; JAMES & MCKIE, 1958; VAN DER VEEN, 1960; VAN WARMBEKE, 1970; WALL et al., 1996). Für die hier beschriebenen Umwandlungen der Pyrochlorminerale wird ein Temperaturbereich deutlich unter 150 ℃ und eine hohe Verfügbarkeit von Wasser als Lösungsmittel vorausgesetzt (LUMPKIN & EWING, 1995).

5.2 Pyrochlore und ihre Verwitterungsphänomene

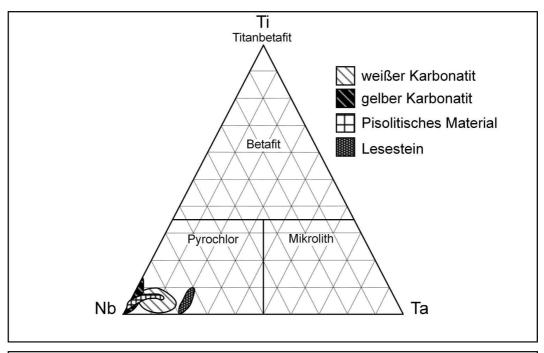
5.2.1 Pyrochlorpopulationen als Tracer für Verwitterungsbildungen

Aufgrund der Problematik, die Ausgangsgesteine bestimmter Verwitterungsprodukte in Spalten, Schlotten und in den Residualböden der Täler festzustellen, wurde nach einem Markermineral gesucht. Die Minerale der Pyrochlorgruppe bringen hierzu die besten Vorraussetzungen mit:

- Hinreichende Verwitterungsbeständigkeit, um eine Anreicherung in den Verwitterungsprodukten zu gewährleisten.
- Deutliche Variabilit\u00e4t innerhalb eines Karbonatits (BAGDASAROV, 1974;
 LAPLANTE, 1980).
- Ausreichende Verbreitung und Häufigkeit in den betreffenden Karbonatiten.

Die Variabilität innerhalb eines einzelnen Karbonatits ist auch für die hier betrachteten ostafrikanischen Karbonatite gewährleistet, wie das Beispiel des Karbonatits von Sukulu deutlich zeigt (RIES & TIETZ, 2007a). So kann die Pyrochlorpopulation der gelben Karbonatitvariante in den Systemen Ti-Nb-Ta und Nb-Ta-U gut von der Pyrochlorpopulation der weißen Variante unterschieden werden (Abb. 44, Tabelle 3). Insgesamt scheint sich dabei ein Trend von der Niob-reicheren Variante (Pyrochlor im engeren Sinne) hin zu mehr mikrolithischen Pyrochloren (mit erhöhten Tantal-Gehalten) zu zeigen.

Die Pyrochlorpopulation der weißen Karbonatitvariante hat deutlich erhöhte Gehalte an Tantal und Uran, während die Pyrochlore der gelben Variante zumindest in dieser Beziehung deutlich weniger Bandbreite zeigen. Pyrochlore aus einem Lesestein in einem Bodenhorizont vom Gipfel des Steinbruches in Sukulu zeigen deutlich höhere Gehalte an Tantal als die der gelben oder auch der weißen Variante. Dagegen unterscheiden sie sich im System Nb-Ta-U nicht deutlich von den Pyrochloren der weißen Karbonatite und liegen auf dem Plot in Abb. 44 im selben Feld, auch wenn eventuell die Bandbreite bezüglich des Urangehaltes eingeschränkter ist.



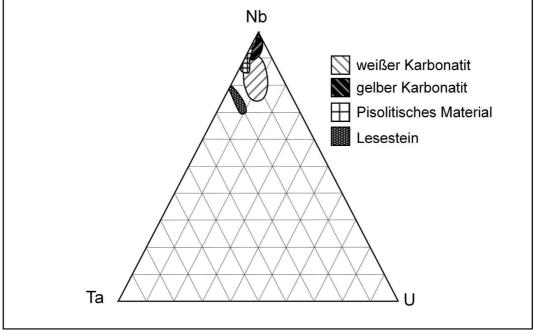


Abb. 44: Die Pyrochlorpopulationen der gelben sowie der weißen Karbonatitvariante von Sukulu und von zwei ausgewählten Verwitterungsproben in den Systemen Ti-Nb-Ta und Nb-Ta-U. Daten aus Tabelle 7 (S. 196).

Diese deutlichen Unterschiede in den Pyrochlorpopulationen der unterschiedlichen Karbonatitvarianten stützen die Annahme von PASSE (2004) und PASSE & SCHLEICHER (2006), nach der die beiden Karbonatitvarianten des Sukulu-Karbonatits mindestens zwei unterschiedliche Intrusionsphasen repräsentieren und die Farbunterschiede der beiden Karbonatitvarianten möglicherweise primärmagmatische Unterschiede widerspiegeln.

Die Pyrochlore, die in pisoidischem Verwitterungsmaterial gefunden wurden, decken in ihrem Chemismus sowohl den Bereich der Population des gelben als auch den des weißen Karbonatits ab, wenn auch eingeschränkter in der Variationsbreite der Elemente Ti, Ta, Nb und U (Tabelle 7, S. 196). Das wieder könnte ein Hinweis auf die Herkunft der in dem Verwitterungsmaterial akkumulierten Pyrochlore und auf den Zeitraum ihrer Ablagerung sein. Die Unterschiede in den Pyrochlorpopulationen der einzelnen Karbonatitvarianten kann man auch dazu nutzen, Verwitterungsmaterial aus Karstschlotten und Spalten zeitlich und räumlich zu gliedern (RIES & TIETZ, 2007c). Dies zeigt ein Beispiel aus dem Vorkommen von Cave Hill (Tororo Rock Karbonatit) deutlich. Hier befinden sich im Gipfelbereich des Cave Hill (Abb. 21, S. 42) Karstschlotten angeschnitten, die mit lateritischem Material gefüllt sind. Dessen unterschiedliche Zementationsstufen lassen vermuten, dass hier während unterschiedlicher Zeitabschnitte jeweils neues Material in die Spalte eingetragen wurde. Auf der Suche nach einem Tracer, welcher die Zuordnung der einzelnen Verwitterungsprodukte in den Spalten ermöglicht, fiel die Wahl auf Pyrochlor. Betrachtet man das System Ti-Nb-Ta alleine, so fällt zunächst auf, dass sich die einander stark überlappenden Pyrochlorpopulationen des Wandkarbonatits und der Schlottenfüllungen kaum voneinander unterscheiden (Abb. 45 und Tabelle 13, S. 208). Das gilt sowohl für die Populationen des Spaltenmaterials untereinander als auch für die Populationen der umgebenden Karbonatite. Die Unterschiede der einzelnen Populationen sind zu gering, um sie deutlich voneinander abgrenzen zu können, es zeigt sich nur ein deutlicher Trend über alle Populationen in Richtung von Pyrochlor in Richtung Betafit. Noch deutlicher wird die gegenseitige Überlappung der einzelnen Populationen in dem System Nb-Ta-U. Hier lassen sich keine Unterschiede mehr herausarbeiten. Lediglich die Pyrochlore der "harten" Spaltenfüllung zeigen sich betafitischer als die Pyrochlore der umgebenden Karbonatite. Das bedeutet, dass die Pyrochlore aus der "mittelharten" Spaltenfüllung sowie der magnetithaltigen Spaltenfüllung ohne Probleme aus den die Spalte umgebenden Karbonatiten stammen können. Lediglich für die "harte" Spaltenfüllung dürften diese Gesteine nicht als Lieferant für die Pyrochlore in Frage kommen.

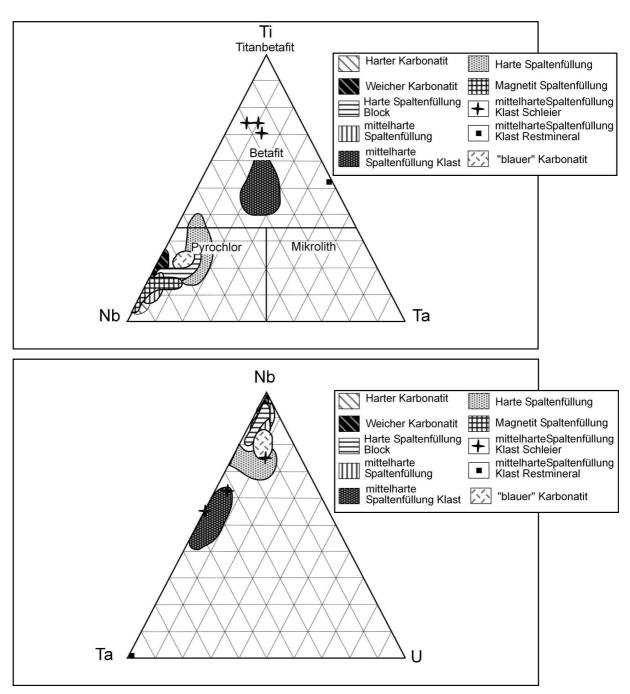


Abb. 45: Die Pyrochlorpopulationen der Spaltenfüllungen, darin enthaltener Karbonatitklasten, sowie ausgewählter Proben aus dem umgebenden Karbonatit in den Systemen Ti-Nb-Ta und Nb-Ta-U. Daten aus Tabelle 8 (S. 198).

Im Spaltenmaterial mittleren Zementationsgrades befinden sich auch karbonatitische Klasten, deren Pyrochlorpopulation sich deutlich von den restlichen Populationen unterscheidet. Sie liegt im System Ti-Nb-Ta direkt im Feld für Betafit. Ihre Pyrochlore enthalten also signifikant mehr Titan und Tantal als die Pyrochlore der umgebenden Karbonatite und des Materials aus der Spalte. Dieser Klast kann daher nicht aus den die Spalten umgebenden Karbonatiten stammen. Sehr wahrscheinlich stellt er einen Überrest längst abgetragener Stockwerke des Karbonatit Komplexes von Tororo dar. Eine weitere Auffälligkeit ist ein deutlicher Trend innerhalb der unterschiedlich zementierten Spaltenfüllungen vom Pyrochlor sensu strictu mehr in Richtung Betafit, der sich noch deutlicher zeigt, wenn man nur die Verhältnisse Ti/Nb und Ta/Nb gegeneinander aufträgt (Abb. 46).

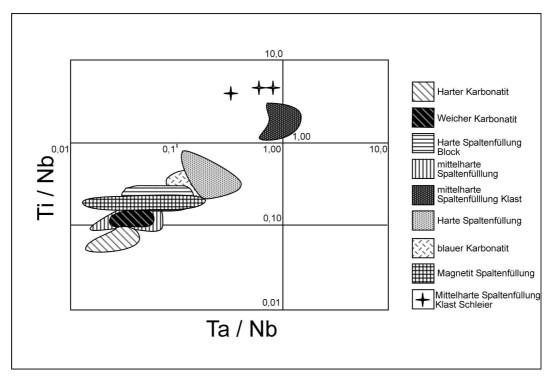


Abb. 46: Ein deutlicher Trend von Niob-Pyrochlor in Richtung Betafit in den Pyrochlorpopulationen von Cave Hill (Tororo).

Dabei ist zu beachten, dass Pyrochlor nicht unbeeinflusst von der Verwitterung bleibt und primäre Variationen im Chemismus der Minerale von postmagmatischen Alterationen zu unterscheiden sind. Zunächst ist die chemische Variationsbreite der Pyrochlorpopulation innerhalb eines Karbonatitkomplexes festzustellen. In einem zweiten Schritt kann dann der Anteil postmagmatischer Alterationen und hier speziell von tropischer Verwitterung an der Variabilität ermittelt werden.

Von der Verwitterung besonders betroffen sind die A-Kationen Natrium und Calcium, aber auch das vergleichsweise stark gebundene Niob, dessen Verlust zu freien B-Stellen führen kann. Diese freien B-Stellen können durch dreiwertiges Eisen erneut besetzt werden (LUMPKIN & EWING, 1995). Die Lösungs- und Austauschreaktionen der Kationen während der Verwitterung können innerhalb eines Verwitterungsprofiles zu signifikanten chemischen Änderungen und damit zu deutlichen Unterschieden innerhalb der Pyrochlorpopulation führen (LOTTERMOSER & ENGLAND, 1988).

Eine andere Pyrochlorpopulation einer Spaltenfüllung vom Gipfel des Panda Hill in Tansania zeigt deutliche sekundäre Veränderungen. Aufgrund der relativen Verwitterungsbeständigkeit wurde das Mineral in der Spaltenfüllung angereichert. Innerhalb einer calcitischen Matrix befinden sich Fe-Al-Si reiche Klasten mit Pyrochloren und Apatiten (Abb. 47). Wie Tabelle 9 (S. 201) deutlich zeigt, unterscheiden sich die beiden Hauptbestandteile der Spaltenfüllung in ihren Gehalten an Eisen, Calcium, Aluminium und Silizium, aber auch in Spurenelementen wie beispielsweise Niob oder Cer. So enthalten die dunklen Klasten bis zu 0,34 Gew.-% Nb₂O₅ und 1,2 Gew.-% Ce₂O₅, die calcitisch dominierte Matrix hingegen führt kein messbares Cer oder Niob. Möglicherweise stellen die Klasten Reste eines älteren Verwitterungsproduktes dar, das aufgearbeitet und später in den Schlotten abgelagert wurde. Die Matrix ist dagegen wahrscheinlich eine wesentlich jüngere Bildung. Die grünlich-gelben bis olivfarbenen Pyrochlore besitzen teilweise eine beträchtliche Größe und finden sich hauptsächlich in den dunklen Klasten. Primäre Zonierungen sind häufig, ebenso eine intensive grafische Verwachsung mit Apatiten. Ähnliche Pyrochlore vom Panda Hill werden von FAWLEY & JAMES (1955) beschrieben. Manche der Pyrochlore werden von Chalcedon, oder seltener von Calcit, umhüllt (Abb. 48). Dabei befinden sich die Chalcedon-Krusten im Inneren der Klasten, während die einzige beobachtete Calcit-Kruste direkt an die calcitische Matrix grenzte und möglicherweise wie diese eine jüngere Bildung darstellt.

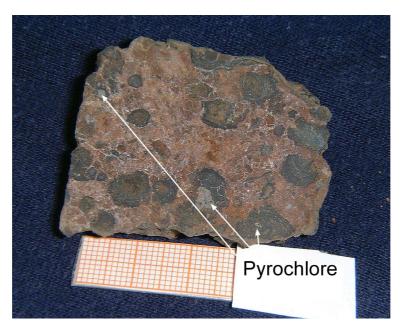


Abb. 47: Probe aus der Spalte des Gipfelbereiches des Panda Hill mit den dunklen Klasten und den darin enthaltenen großen Pyrochloren.

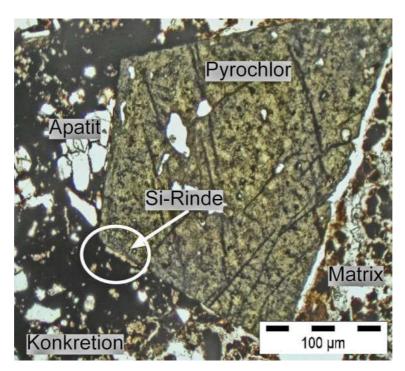
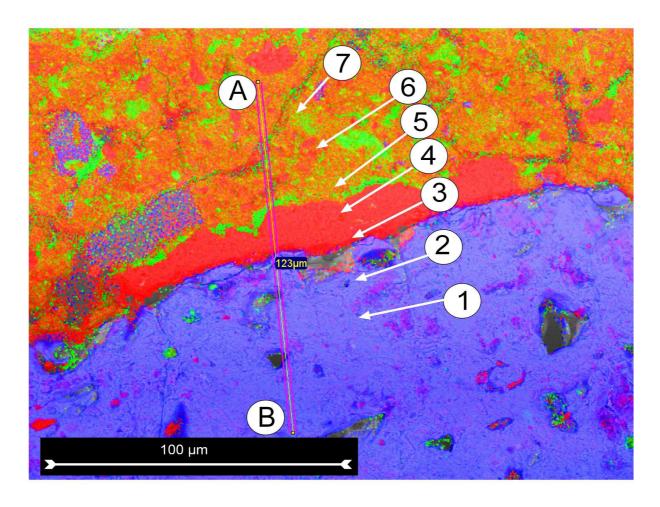


Abb. 48: Dünnschliffbild eines Pyrochlors der Schlottenfüllung, LPL. Nach RIES & TIETZ (2004).

Die Chalcedon-Kruste befindet sich direkt zwischen dem Pyrochlor und den umgebenden Klasten. Vergleichbare Verdrängungen bis hin zur Pseudomorphose werden von verschiedenen Autoren beschrieben (BASU & MAYILA, 1986; FICK & VAN DER HEYDE, 1959; SUWA et al., 1969).

Abb. 49 zeigt eine Falschfarbenaufnahme der in Abb. 48 markierten Region. Die Farben blau, grün und rot stehen für die drei Elemente Niob, Eisen und Silizium. Der direkt an den Pyrochlor angrenzende silikatische Bereich ist durch seine intensive rote Färbung deutlich zu erkennen. Wie die in Tabelle 9 (S. 201) angegebenen Spektren vermuten lassen, nehmen bereits im Pyrochlor die Gehalte an Niob, Natrium und Calcium zum Rand hin leicht ab (Abb. 49). Ein deutlicher Peak beim Silizium markiert den Chalcedon, das Nb/Ca Verhältnis sinkt von 1,79 im Inneren des Minerals auf 1,32 am Rand. In der Matrix schwankt es immer noch um rund 0,3. Das Fe/Si-Verhältnis in der Matrix liegt bei 0,5, um dann direkt vor dem Chalcedon auf rund 0,75 anzusteigen. Hier zeigt sich auch in Abb. 49 eine deutlich mit Eisen angereicherte Zone (in der Falschfarbenaufnahme grün dargestellt). Die Abnahme der A- und B-Stellen Elemente wie Calcium, Natrium und besonders Niob zum Mineralrand, aber besonders der, wenn auch geringe, Gehalt der Klasten an Niob sind zusammen ein deutlicher Hinweis auf die Einwirkung der tropischen Verwitterung auf das Mineral Pyrochlor. Da die Schlottenmatrix außerhalb der Klasten kein nachweisbares Niob enthält, selbst wenn sie direkt an Pyrochlore grenzt, scheint sie eine deutlich jüngere Bildung zu sein als die dunkleren Klasten. Vermutlich stellen die Klasten ein erheblich älteres Verwitterungsprodukt dar, in dem die Pyrochlore ausreichend Zeit hatten, Elemente mit der Umgebung auszutauschen.



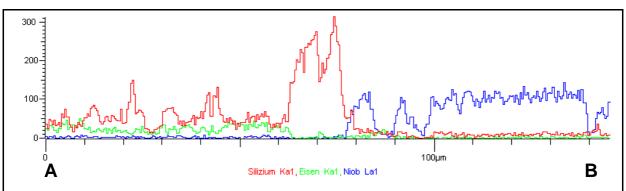


Abb. 49: Falschfarbene Rückstreuelektronenaufnahme des markierten Bereiches von Abb. 48. Die nummerierten Kreise markieren die Orte der Punktspektren aus Tabelle 9 (S.201), die Linie zeigt die Lage des Linienspektrums unten.

Nicht nur bei der Unterscheidung der zeitlichen und räumlichen Bildungsbedingungen innerhalb von Schlottensedimenten sind Pyrochlore hilfreich, sondem auch bei der Frage, ob direkt auf unverwittertem Karbonatit aufsitzende Krustenbildungen wie die in Abb. 50, (vgl auch Abschnitt 4.7) ein Residual des darunter liegenden Gesteins sind, oder nicht. Die direkt auf dem Karbonatit

auflagernde Krustenbildung scheint sich in historischer Zeit schnell gebildet zu haben, worauf das in die Kruste eingewachsenes Metallband hinweist.

Die Pyrochlorpopulationen Kruste und des unterlagemden Karbonatits lassen sich hinsichtlich des Systems Ti – Nb Ta relativ eindeutig unterscheiden (Abb. 51). Während sich die Pyrochlorpopulation der Kruste durch geringe Gehalte an Tantal auszeichnet und daher fast ausschließlich auf dem Betafit-Ast

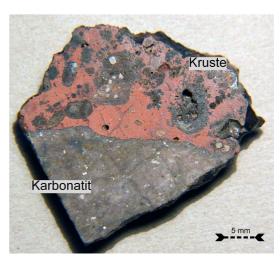


Abb. 50: Karbonatit mit auflagernder Krustenbildung.

liegt, streuen die Pyrochlore des Karbonatits stärker in Folge ihres signifikant erhöhten Tantalgehaltes. Da sich im Verlauf dieser Studie Niob als leichter löslich als Tantal herausgestellt hat, wird eine Beeinflussung des Minerals durch die Verwitterung oder andere Mobilisierungen weitgehend ausgeschlossen, da sich in ihrem Verlauf Tantal gegenüber Niob anreichern müsste (RIES & TIETZ, 2004; RIES & TIETZ, 2007a). Wahrscheinlich aber haben zumindest die Pyrochlore innerhalb der Kruste ihren Ursprung nicht aus dem unterliegenden Karbonatit, sondem stammen aus einer anderen Quelle. Interessanterweise ähneln sie im System Ti - Nb - Ta mehr den Pyrochloren aus der oben beschriebenen Schlottenfüllung, die zudem nur wenige 100 m aufwärts vorkommt. Auch die Gehalte an Natrium sind in den Krustenpyrochloren signifikant höher als in den Pyrochlore des unterlagernden Karbonatits. Sie ähneln mehr den Pyrochloren aus der Schlotte (Abb. 52). Auch hier kann ein Einfluss der tropischen Verwitterung weitgehend ausgeschlossen werden, da Natrium als eines der am leichtesten löslichen Elemente aus dem Kristallgitter von Pyrochlor weggeführt worden wäre (NASRAOUI, 1996; NASRAOUI & BILAL, 2000; NASRAOUI et al., 1999; WALL et al., 1996). Die Pyrochlore der Kruste entstammen also einer ähnlichen Quelle wie diejenigen der Schlottenfüllung, und nicht aus dem der Kruste unterlagemden Karbonatit.

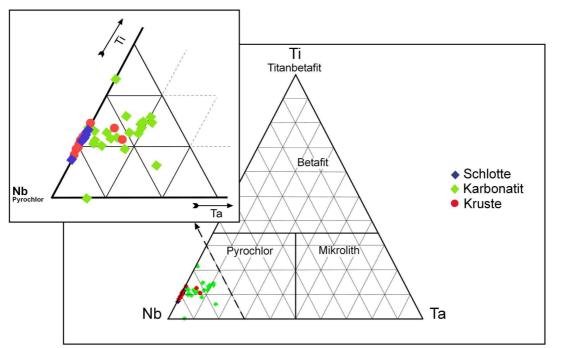


Abb. 51: Pyrochlorpopulationen aus der Schlotte, der Kruste und des unterlagernden Karbonatit im System Betafit – Pyrochlor.

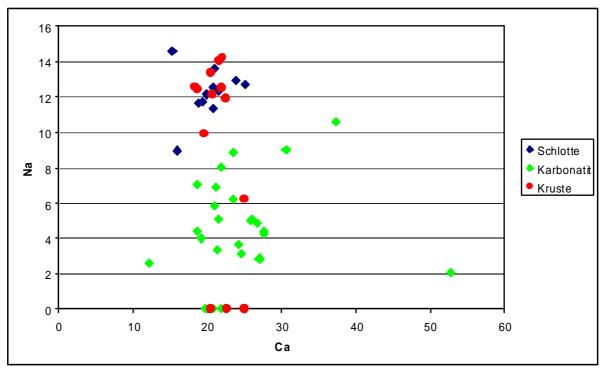


Abb. 52: Natrium und Calcium Gehalte der Pyrochlorpopulationen der Schlote, der Kruste und des unterlagernden Karbonatits.

5.2.2 Verwitterungsphänomene an Pyrochloren

5.2.2.1 Mobilisierung von Niob und Titan

Bereits unter dem Polarisationsmikroskop lassen sich bei einigen Pyrochloren im Karbonatit fahnenähnliche Strukturen beobachten, welche aus dem Mineral in die Restporen der umgebenden Karbonatminerale reichen (Abb. 53). Dies könnte ein erster Hinweis auf die Wirkung postmagmatischer Alterationsvorgänge auf das Mineral sein. Deutlicher wird das Bild, wenn man parallel dazu dieselben Minerale unter dem Rückstreuelektronendetektor im Elektronenmikroskop betrachtet und die Verteilung der einzelnen Elemente mit Hilfe eines Chemical Mappings darstellt (Abb. 54). Dabei zeigt sich deutlich, dass Niob aus dem Mineral in den Restporenraum der umgebenen Calcite wandert. Im Gegenzug tritt Eisen aus der Verwitterungslösung in das Mineral über. Im Gegensatz zu Niob bleibt Tantal im Mineral weitgehend ortsfest. Das Nb/TaVerhältnis innerhalb des Pyrochlors variiert von 2,21 Innen zu 3,91 bis 4,58 in den äußeren Bereichen. Könnte dies noch eine primärmagmatische Zonierung des Minerals abbilden, so zeigt sich in dem Material zwischen den Calcitrestporen das Verhältnis bei 27, also über eine Größenordnung höher als im originären Mineral (Tabelle 11, 206).

Silizium ist im Anschliff des Pyrochlors in definierten Silikaten konzentriert, kommt aber auch flächig im Mineral vor (Abb. 54). Barium kommt nur in Spuren im Mineral vor. Das relativ große Barium-Ion ist nur in sulfatfreien Systemen mobil und kann dann frei gewordene A-Positionen im Pyrochlor besetzen.

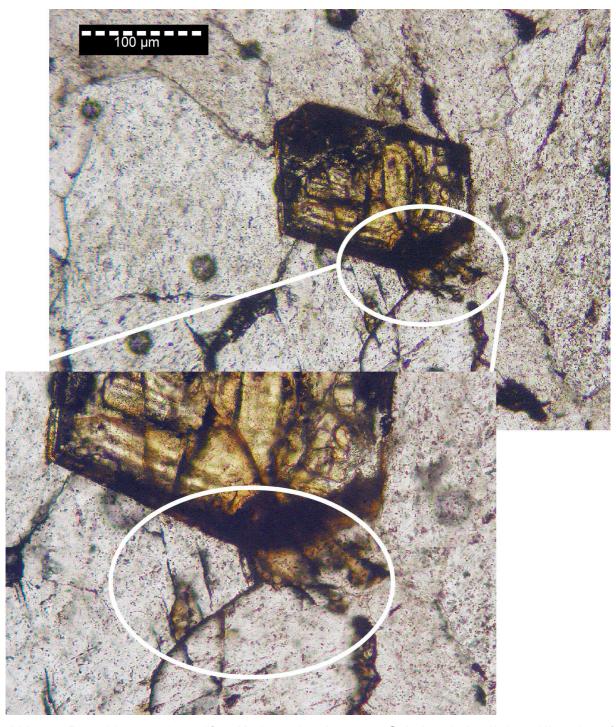


Abb. 53: Pyrochlor aus der weißen Karbonatitvariante von Sukulu mit deutlichem Hinweis auf Lösungsvorgänge. Aus dem Mineral migriert Material in die Restporen der umgebenden Calcite des Karbonatits.

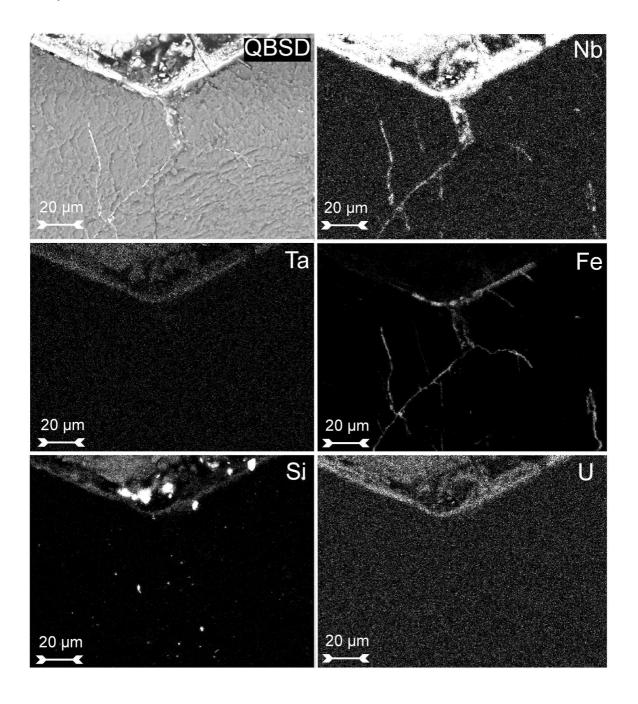


Abb. 54: QBSD-Aufnahme und Elementbilder eines Pyrochlors (Abb. 53) der weißen Karbonatitvariante von Sukulu. Niob scheint in die Restporen der umgebenden Calcite abzuwandern während Eisen aus Verwitterungslösung zugeführt wird. Am Rand des Minerals findet eine beginnende Umwandlung in Ferrocolumbit statt.

Ähnliches gilt für Eisen-Ionen. Hier kann zweiwertiges Eisen ebenfalls aus der Verwitterungslösung in das Mineral verschleppt werden, wo es freie A-Positionen besetzen kann. Dreiwertiges Eisen hingegen besetzt freie B-Positionen. Im Fall des ${\rm Fe^{2+}}$ wird der ursprüngliche Pyrochlor in das Mineral Ferrocolumbit - ${\rm FeNb_2O_6}$ – umgewandelt (LUMPKIN & EWING, 1992; LUMPKIN & EWING, 1995). Das zweiwertige

Eisen-Ion wird meist durch die Lösung von Eisenkarbonaten wie Ankerit – $Ca(Fe^{++}, Mg, Mn)(CO_3)_2$ – oder Siderit – $Fe^{++}CO_3$ – oder anderen eisenhaltigen

Mineralen bereitgestellt. Dies führt zu einer Erhöhung der Fe²⁺-Aktivität in der Verwitterungslösung (Abb. 55).

Wenn man die Verteilung des Siliziums in Abb. 54 nimmt, könnte diese auch ein Hinweis auf einen Austausch des Si⁴⁺-Ions gegen Nb⁵⁺-lon Die sein. Migrationspfade der Elemente werden deutlicher, wenn man die verschiedenen Elementbilder zu Chemical Mapping einem übereinander legt (Abb. 56).

Hier wird auch sichtbar, dass die eisenhaltige intergranulare Verwitterungslösung den ursprünglichen Pyrochlor vom Rand her umwandelt, wobei

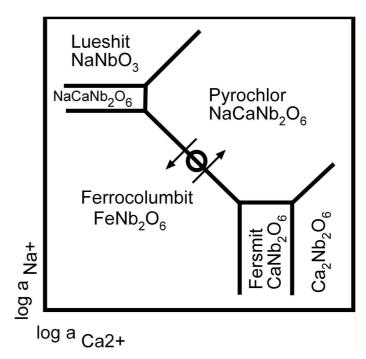


Abb. 55: Qualitatives Aktivitätsdiagramm des Systems Na-Ca-Fe-Nb für mittlere Fe²⁺ Aktivitäten. Bei moderaten Fe²⁺ und Ca²⁺-Aktivitäten kann Pyrochlor mit Ferrocolumbit koexistieren. Nimmt die Aktivität von Ca²⁺ respektive Na⁺ ab, ist Ferrocolumbit stabiler als Pyrochlor. (LUMPKIN & EWING, 1992; LUMPKIN & EWING, 1995).

(gleichzeitig) Niob in Lösung geht. In Verbindung damit zeigen Punktanalysen (Abb. 57, Tabelle 11) und ein Linienscan (Abb. 58) deutlich die jeweiligen Elementverhältnisse sowie, im Falle des Linienscans, die Akkumulation der Elemente durch die Verwitterungslösung im intergranularen Raum zwischen den Calciten. Der Gehalt von 0,78 Gew.% BaO im Inneren des Minerals deutet auf den beginnenden Einfluss der Verwitterung auf den Pyrochlor hin durch Verlust des A-Stellen Kations wie beispielsweise Calcium und die Aufnahme von Barium an seiner Stelle (LUMPKIN & EWING, 1995). Die Stöchiometrien der drei Punktmessungen im Pyrochlor (Spektren 1 bis 3 in Abb. 57, Tabelle 11) zeigen, dass der betreffende Pyrochlor bereits über große Fehlstellen verfügt. Für Spektrum 1 ergeben die Berechnungen Positionsbelegung A_{0,334} B_{2,198}.

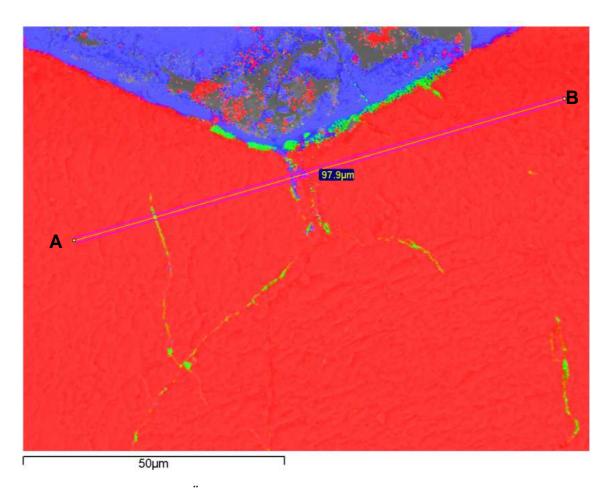


Abb. 56: Falschfarbene Überlagerung der Bementbilder für Calcium (rot), Niob (blau) und Eisen (grün) aus Abb. 54. A – B: Verlauf des Linensscans aus Abb. 58. Niob wird aus dem Pyrochlor gelöst und bewegt sich deutlich in Richtung der Zwischenräume der umgebenden Calcite, während Eisen aus der Verwitterungslösung vom Rand her in den ursprünglichen Pyrochlor eingelagert wird.

Um auf der B-Position nicht überstöchiometrisch zu werden, muss das Eisen als zweiwertiges Ion auf die A-Position, so dass die Besetzung der A- und B-Positionen wie folgt aussieht: A_{0,460} B_{2,061}. Auch für die Spektren 2 und 3 zeigt sich, dass ein überwiegender Teil des Eisens die A-Position besetzt. Die Spektren 5, 6 und 7 zeigen deutlich das Vorhandensein von Niob in den Calcit-Bruchflächen sowie dessen Abnahme mit zunehmender Entfernung zum Pyrochlor. Tantal hingegen konnte im Bereich der Calcit-Bruchflächen nicht nachgewiesen werden. Damit lassen sich in diesem Pyrochlor zwei chemische Trends erkennen. A) ein Trend vom Zentrum zum Rand des Minerals führt vom mikrolithischen Pyrochlor zum Pyrochlor sensu strictu in den Randzonen, was auf primärmagmatische Zonierung zurückzuführen ist. B) durch postmagmatische Alteration ausgelöst, geht ein Trend vom Pyrochlor in Richtung betafitischen Lösungsprodukten in den Calcit-Bruchflächen (Abb. 59).

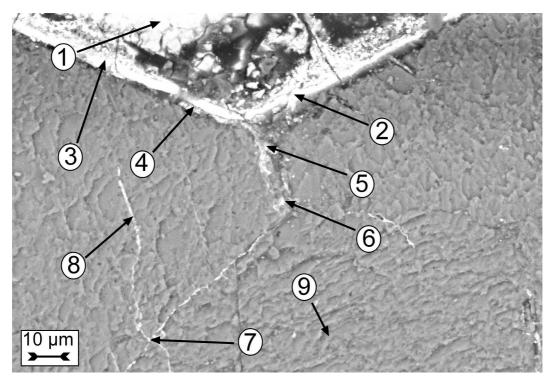


Abb. 57: Rückstreuelektronenbild mit den Orten der Punktanalysen aus Tabelle 11 (S. 206).

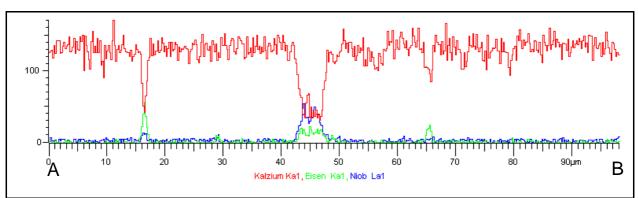


Abb. 58: Übereinandergelegte Linienspektren von Abb. 56. Die Elemente Nich und Eisen sind im Bereich der Restporen zwischen den Calciten deutlich angereichert.

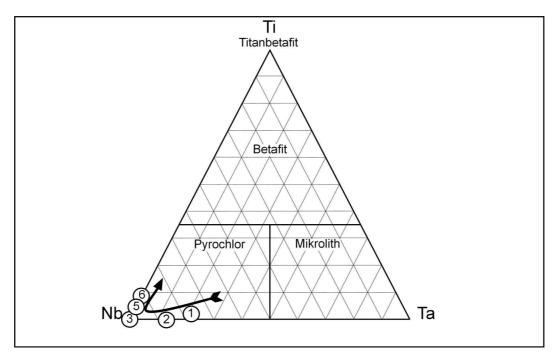


Abb. 59: Trend von Pyrochlor und Füllung der Calcit-Bruchflächen von einem mikrolithischen Pyrochlor im Zentrum des Minerals hin zu einer vermehrt Betafit-pyrochlorartigen Zusammensetzung in den Restporenn in dem Diagramm nach HOGARTH (1977). Die Nummern beziehen sich auf die Spektren in Abb. 57 und Tabelle 11.

5.2.2.2 Einbau von Eisen und Umwandlung zu Ferrocolumbit

Die Restporen zwischen den Calciten des Karbonatits können Verwitterungslösungen als Transportwege dienen, auf denen Elemente von den Mineralen weg oder andere zugeführt werden. Der in Abb. 61 gezeigte Pyrochlor verfügt über beträchtliche (bis 8 Gew-% UO₂ im Randbereich) Urangehalte. Möglicherweise wird die Lösung von Niob durch die radioaktive Beschädigung des Kristallgitters zusätzlich begünstigt. In diesem Fall haben Restporen zwischen den Calciten des Karbonatits der Verwitterungslösung Zutritt verschafft, der Pyrochlor selber aber musste von der Mineraloberfläche her angegriffen werden.

Daher ist das Innere des Minerals noch unverändert, während an den Außenkanten bereits Migration stattgefunden hat. Überhaupt scheinen viele Elementmigrationen von einer primären Zonierung des Minerals begünstigt und folgen in ihrem Verlauf kristallographischen Richtungen. Das gilt nicht nur für die Umwandlung des ursprünglichen Pyrochlors in Ferrocolumbit (Abb. 61), sondern auch für die weiter unten vorgestellte Lösung und den möglichen Einbau von Silizium (Abb. 71 und Abb. 72).

Die Migration von Eisen in Abb. 61 folgt einer innere Inhomogenität des Minerals, während in den umgebenden Calciten ein Verwitterungs-Halo aus Nb zu beobachten ist. Das Linienspektrum in Abb. 60 macht deutlich, dass sich das Eisen auf diese klar definierte Zone begrenzt, abgesehen von kleineren Einschlüssen aus Fe-Material im Mineral.

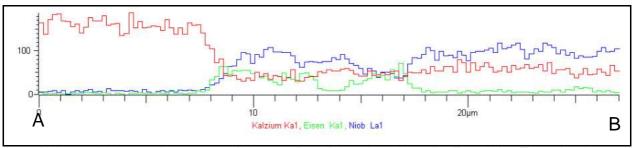


Abb. 60 Linienspektrum aus Abb. 61. Deutlich erkennbar die Fe-reiche Zone in den Außenbereichen des Minerals.

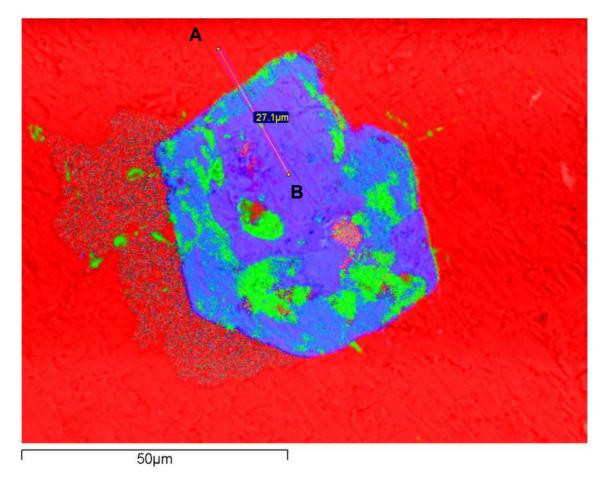


Abb. 61: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild eines inhomogenen Pyrochlors aus einer Kruste auf Karbonatit von Panda Hill (Tansania). Rot = Calcium, Blau = Niob, Grün = Eisen. Die Linie zeigt die Lage des Linienspektrums aus Abb. 60 an. Auf der linken Seite ist das Verwitterungs-Halo aus Nb-haltigem Material erkennbar

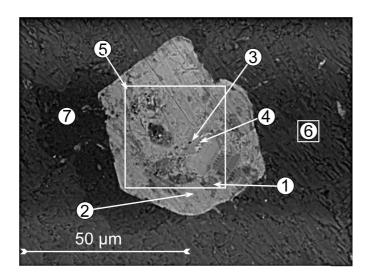


Abb. 62: Spektrenorte der Tabelle 12 (S. 207).

Sieht man sich die Stöchiometrie des Pyrochlors an (Tabelle 12, S. 207, Spektren 1 und 2 sowie das Sammelspektrum 5), so muss, um bei der B-Position nicht über 2 hinauszukommen, zumindest ein Teil des Eisens als Fe²⁺ auf der A-Stelle eingebaut sein. Pyrochlor wird also zu Ferrocolumbit umgewandelt. Wenn Pyrochlor zusätzlich

kleinen Rissen durchzogen ist, so kann die Verwitterungslösung entlang dieser Schwächezonen leichter das Innere des Minerals erreichen und auf größerer Fläche wirken. Die Verwitterungsreaktionen laufen in diesem Fall beschleunigt ab. Die Risse wirken dabei als Transportkanäle für die mobilisierten Elemente aus dem Mineral heraus und die Einwanderung in das Mineral hinein. Im Falle des Pyrochlors aus Abb. 63 war es eine Fe-reiche Lösung, die entlang kleiner Risse zu einer lokalen Umwandlung in Ferrocolumbit führte. Der Linienscan (Abb. 64) zeigt den graduellen Austausch deutlich. Während Niob abnimmt, beginnt das im Austausch dafür eintretende Eisen zu zunehmen. Dabei lassen sich mehrere Zonen mit jeweils Nboder Fe-Vormacht unterscheiden.

Elementverhältnisse in einem anderen Pyrochlor derselben Probe des Panda Hill Karbonatits zeigen eine vergleichbare Tendenz (Abb. 65). Die Spektrenorte der Punktanalysen gibt Abb. 66 wieder, die Elementgehalte in Gewicht-% der jeweiligen Oxide sind in Tabelle 13 (S.208) aufgelistet. Die Spektren 4 und 10 liegen in den Spaltrissen und sind im Spidergramm bei den Verhältnissen Nb/Ca durch eine negative und bei den Verhältnissen Fe/Ca und Al/Ca durch positive Anomalien deutlich hervorgehoben. Bei Ba/Ca zeigt sich keine so auffällige Anomalie, doch auch hier liegen die Minima deutlich im Bereich der Spaltrisse. Das Sr/Ca Verhältnis zeigt ebenso wie das Si/Ca Verhältnis keine Beeinflußung durch den zonaren Kristallbau bzw. Abhängigkeit von den Spaltrissen. Das Bild ist nicht ganz so eindeutig wie das des Linienscans in Abb. 64, aber der Trend zeigt durchaus eine Einlagerung von Fe vom Rand der Spalten her und Hinweise auf eine erhöhte Lösung von Niob.

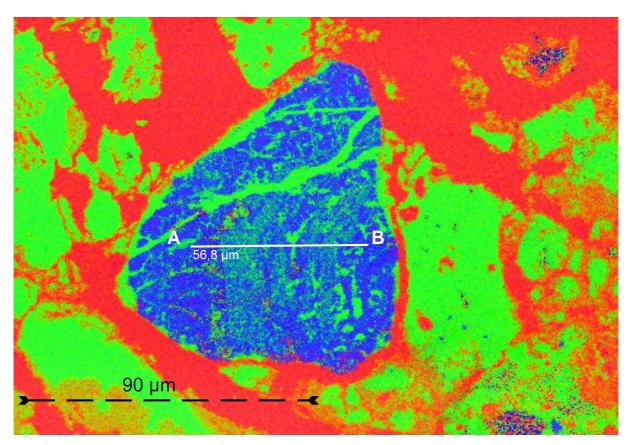


Abb. 63: Pyrochlor von Panda Hill (Tansania) mit kleinen Rissen. Farbcodierte Aufnahme mit Calcium = rot, Niob = blau und Eisen = grün. Der weiße Balken markiert den Bereich des Linienscan (Abb. 64). Die Risse erleichtern der Verwitterungslösung den Zutritt in die tieferen Bereiche des Minerals und beschleunigen auf diese Weise dessen Verwitterung.

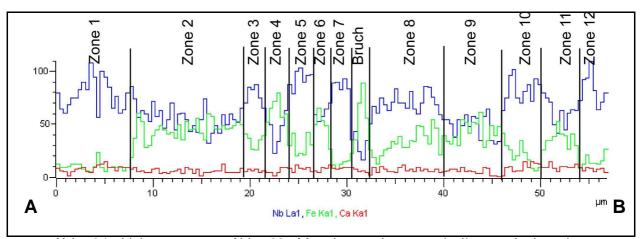


Abb. 64: Linienscan aus Abb. 63. Man kann einen graduellen und einander entsprechenden entgegen gesetzten Trend zwischen den Elementen Niob und Eisen erkennen. Zonen mit hohem Gehalt an Niob zeigen einen geringen Gehalt an Eisen, Zonen mit geringem Niob-Gehalt hingegen zeichnen sich durch hohen Fe-Gehalt aus.

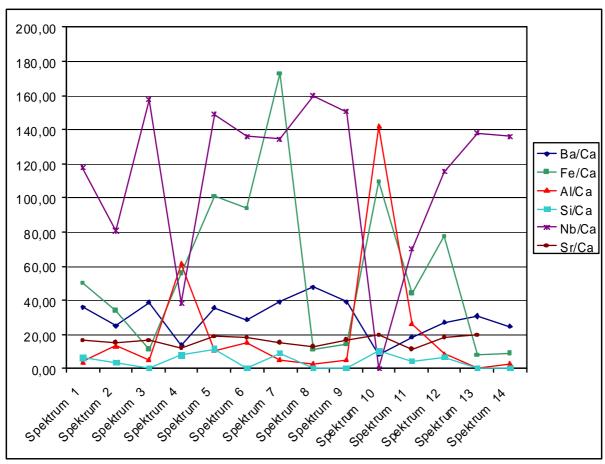


Abb. 65: Ausgewählte Elementverhältnisse in Atom % in einem Pyrochlor vom Panda Hill (Tansania) mit Rissbildung. Spektren 4, 7 und 10 liegen in den Spalten. Spektrenorte in Abb. 66.

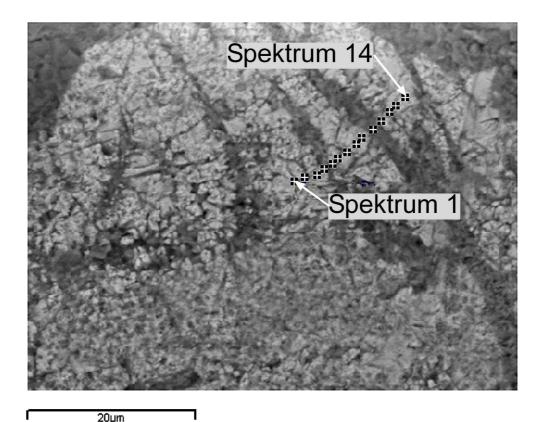


Abb. 66: Rückstreuelektronenbild eines Pyrochlors von Panda Hill (Tansania) mit den Spektrenorten der Spektren 1 bis 14 von Tabelle 13 (S. 208) und den Elementverhältnissen aus Abb. 65.

Besser zu erkennen ist der Transfer vom ursprünglichen Pyrochlor hin zum Ferrocolumbit in einem so genannten Phasemap (Abb. 67). Das Phasemap ist eine Methode, mit deren Hilfe man die verschiedenen Phasen oder Elemente innerhalb einer Probe grafisch als räumliche Verteilung in einem Dreiecksdiagramm darstellt. Dabei kann die Intensität der räumlichen Überschneidung der Elementvorkommen durch eine farbliche Abstufung von Rot (hoch) bis grün (niedrig) angegeben werden. In diesem Fall gehen die Bereiche von Eisen und Niob deutlich ineinander über und sind nicht voneinander getrennt, wie es bei zwei deutlich getrennten Phasen zu erwarten wäre. Das bedeutet, dass sich die beiden Phasen in der Probe überschneiden, also ein deutlicher Anteil des Eisens schon in das Mineral eingedrungen ist und Niob seinerseits herausgelöst wurde. Zusätzlich ist das Feld des Niob auch deutlich in Richtung des Bariums verschoben. Nimmt man statt des Bariums hingegen Calcium für das Phasemap, so ändert sich das Bild (Abb. 68). Zwar sind Niob und Eisen immer noch überschnitten, aber das Feld ist nicht mehr in Richtung des Calciums verlagert. Stattdessen zeigt sich für das Calcium ein eigenes, von den anderen Phasen mehr oder weniger klar abgegrenztes Feld in der Ca-Ecke.

Dies repräsentiert die den Pyrochlor umgebenden Calcite. Im Pyrochlor selber ist, das belegen auch die Punktanalysen in Tabelle 13, kaum noch Calcium vorhanden. Die betreffenden Plätze im Kristallgitter sind hauptsächlich von Barium, aber auch von Strontium besetzt. Das Mineral ist somit bereits deutlich von der tropischen Verwitterung betroffen. Betrachtet man die farbcodierte Aufnahme in Abb. 69, so kann man die Spaltrisse im Pyrochlor deutlich an ihren Gehalten an Eisen erkennen (grün), die sich gegen das Blau der Niob- und das Rot der Calcium-dominierten Flächen abheben.

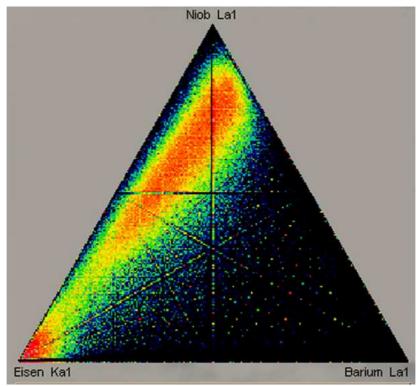


Abb. 67: Phasemap des Pyrochlors aus Abb. 66. Die Felder von Eisen und Niob gehen ineinander über, was auf eine räumliche Vermischung der beiden Phasen schließen lässt. Gleichzeitig lässt der Ba-Gehalt des Pyrochlors das Feld in Richtung der Barium-Ecke driften.

Aber auch im Bereich des Pyrochlors selber zeigen sich große Bereiche in einer Mischfarbe aus grün und blau, die auf einen zumindest teilweise erfolgten Ersatz des ursprünglichen Pyrochlors durch Ferrocolumbit hindeuten. In der Rückstreuelektronenaufnahme von Abb. 66 scheint dieser Bereich auch in einer geringeren Helligkeit, da der Ersatz von Niob durch Eisen zu einer Erniedrigung der durchschnittlichen Ordnungszahl führt. Das rot codierte Calcium zeigt sich im Bereich des Pyrochlors nur untergeordnet, was aber auch auf die Dominanz des Niob-Signals zurückgeführt werden kann. Die Punktanalysen in Tabelle 13 zeigen allerdings

deutlich, dass die Gehalte des Pyrochlors an Calcium schon sehr niedrig sind und dass ein Großteil bereits durch Barium oder Strontium ersetzt wurde. Die Dominanz des Bariums (blau) gegenüber Calcium (rot) im Bereich des ursprünglichen Pyrochlors zeigt deutlich Abb. 70. Der Farbumschlag vom Blau zum Lila wird durch das Rot der geringen Ca-Gehalte verursacht. Der vorliegende Pyrochlor ist ein Bariopyrochlor, die Bezeichnung Pandait ist zu vermeiden (HOGARTH, 1977). Bariopyrochlor wurde von JÄGER et al. (1959) am Panda Hill zum ersten Mal beschrieben (Tabelle 4, S. 99).

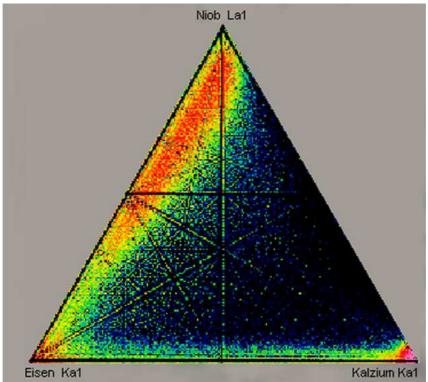


Abb. 68: Phasemap des Pyrochlors von Abb. 66. Das Feld ist nicht in Richtung des Calciums verschoben, dafür zeigt Calcium ein eigenes, von den anderen Phasen deutlich abgegrenztes Feld. Im Pyrochlor ist demnach kaum noch Calcium vorhanden und das hier angezeigte Feld steht für das Calcium der umgebenden Calcite.

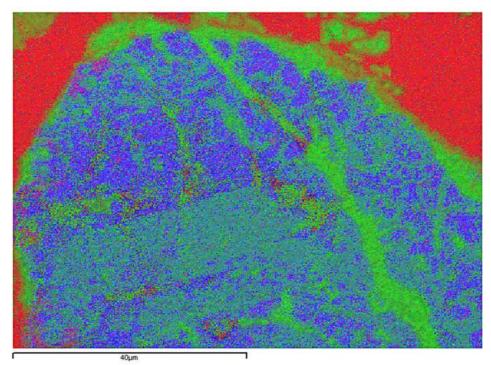


Abb. 69: Falschfarbene Überlagerung des Rückstreuelektronenbildes Abb. 66 mit rot für Ca, grün für Fe und blau für Nb. Die Spaltrisse im Pyrochlor heben sich deutlich mit ihrem Eisengehalt ab, aber auch weite Bereiche des Pyrochlor selber zeigen eine Mischfarbe aus grün und blau.

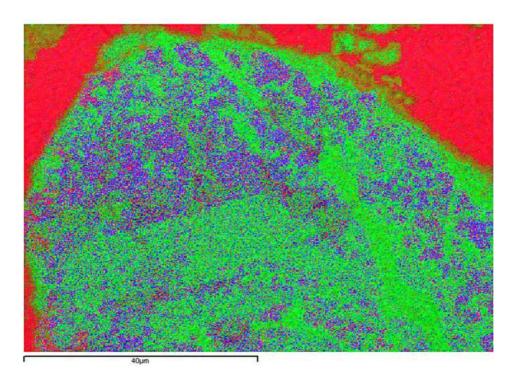


Abb. 70: Falschfarbene Überlagerung des Rückstreuelektronenbildes Abb. 66 mit rot für Ca, grün für Fe und blau für Ba. Im Bereich des Pyrochlor dominiert die blaue Farbe des Bariums gegenüber der roten des Calciums.

Tabelle 4: Analyse eines Ba-Pyrochlors nach JÄGER et al. (1959). Vergleiche Tabelle							
13 (S. 208).							
Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	ThO	REE ₂ O ₃
0,28	0,12	0,89	0,25	1,35	0,07	0,6	2
ZrO ₂	FeO	TiO ₂	SrO	Nb ₂ O ₅	Rh ₂ O	Ta ₂ O ₅	BaO
0,28	0,45	3,90	6,40	67,00	0	0,22	12,50
Ce ₂ O ₃	F	PbO	CuO	MnO	SnO ₂	P ₂ O ₅	
0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,32	0,40	

Abgesehen von den Unterschieden zwischen der modernen Mikroanalyse und den älteren naßchemischen Verfahren, liegen beide Analysen recht nahe beieinander. So sind die Gehalte an Magnesium, Zirkonium und Phosphat bei JÄGER et al. (1959) auf kleinere Einschlüsse im Pyrochlor zurückzuführen. Die Gehalte an Blei und Kupfer dürften Verunreinigungen sein.

5.2.2.3 Austausch von Calcium gegen Barium

Der Austausch von Calcium (Ionenradius Ca²⁺ = 106 pm) gegen das deutlich größere Barium (Ionenradius $Ba^{2+} = 143 \text{ pm}$) geht meist von bestimmten Zonen aus oder scheint dort zu beginnen. Das zeigen Pyrochlore aus dem Gipfelbereich des Panda Hill deutlich. Sie befinden sich in einem gelblichen, silifizierten Gestein mit schwach erkennbarer gneissartiger Textur. Sie entsprechen vermutlich den von FICK & VAN DER HEYDE (1959) beschriebenen "rheomorphischen Feniten", Quarz- und Limonithaltigen gangförmigen Gesteinen. LE BAS (1977) sieht in diesen, auch an anderen Karbonatitkomplexen beobachteten Gesteinen das Produkt einer Fluidisierung entlang von Spalten. Andere Autoren vermuten ihren Ursprung entweder in der Aufschmelzung oder Liquidation von Feniten durch die Zufuhr stark schmelzpunkterniedrigender fluider Phasen (HEINRICH, 1980).

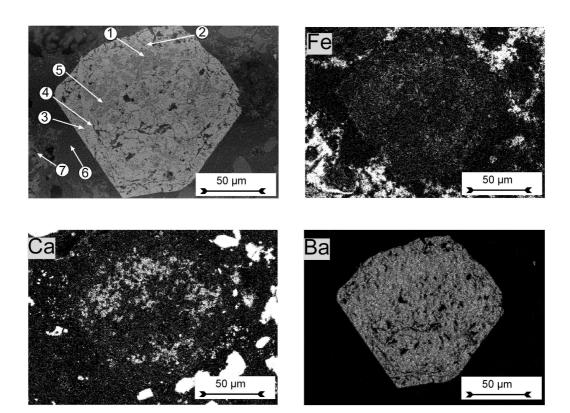


Abb. 71: Ba-Pyrochlor von Panda Hill, SW Tansania. Die Elementhäufigkeiten von Eisen, Calcium und Barium in ihrer räumlichen Verteilung. Auffällig ist die starke Abgrenzung der Vorkommen von Calcium und Barium, die sogar in der Rückstreuaufnahme oben links als dunklere Bereiche im Mineral zu erkennen sind. Markiert sind die Orte der Punktspektren aus Tabelle 14 (S. 209). Alle Bilder sind Kontrast Helligkeit optimiert und zeigen absolute Elementhäufigkeiten.

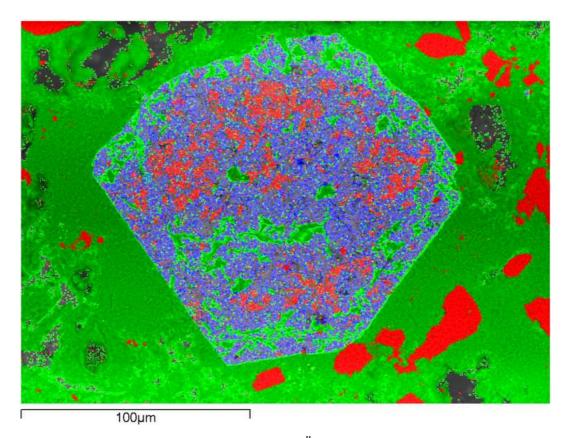


Abb. 72: Farbcodierte Aufnahme durch Überlagerung der Elementbilder von Silizium (grün), Calcium (rot) und Barium (blau) von Abb. 71. In einem Großteil des Pyrochlors ist das Calcium bereits durch Barium ersetzt. Silizium ist vom Rand her in das Mineral eingedrungen.

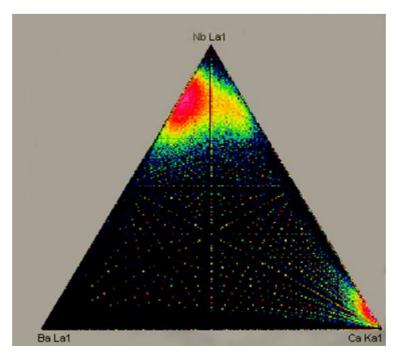


Abb. 73: Phasemap des Pyrochlors aus Abb. 71 und Abb. 72. Während Barium und Niob eine gemeinsame Phase (den Bariumpyrochlor) bilden, ist fast das gesamte vorhandene Calcium in einer separaten Phase (den Apatiten) und nicht mehr im Pyrochlor zu finden.

Das Vorkommen von Ba-Sr-Pyrochloren ist am Panda Hill für diese Gesteine beschrieben (FICK & VAN DER HEYDE, 1959). Im Pyrochlor hat Ba in deutlich abgegrenzten Zonen die Vormacht gegenüber Ca. Der vorliegende Pyrochlor liegt in mitten eines silifizierten Bereiches und ist von diesem auch deutlich beeinflusst worden. Si ist vom Rand unter Ausnutzung kleiner Spaltrisse eingedrungen und bildet jetzt klar definierte Silikatbereiche im Pyrochlor. Deutlicher wird dies noch durch die Überlagerung der entsprechenden Elementverteilungsbilder von Silizium, Barium und Calcium (Abb. 72). Hier wird durch das blau codierte Barium deutlich, dass ein Großteil des ursprünglichen Calciums das Mineral bereits verlassen hat und zumindest zu einem Teil ersetzt wurde. Ebenso zeigt sich das Eindringen der Silikate vom Mineralrand her. Auch das zugehörige Phasemap macht den Verlust des Calciums aus dem Pyrochlor und seinen Ersatz durch Barium deutlich (Abb. 73). Hier zeigt sich deutlich eine gemeinsame Phase für Barium und Niob, den Bariumpyrochlor. Das Feld ist nur wenig in Richtung des Calciums ausgelenkt. Dagegen findet sich Calcium fast ausschließlich in einer separaten Phase, hier hauptsächlich in Apatiten, wieder.

Die kleine Ausbeulung des Pyrochlor-Feldes in Abb. 73 beim Niob in Richtung des Calciums deutet aber auch an, dass der Austausch noch nicht vollständig abgelaufen ist. Hier werden die Bereiche repräsentiert, in denen der Pyrochlor noch Calcium enthält. Auffällig ist der relativ hohe Gehalt an Niob in Spektrum 7 aus dem eisenhaltigen, goethitischen Bereich der Matrix. Der Verdacht liegt nahe, dass dieses Niob ursprünglich aus den im Gestein enthaltenen Pyrochloren stammt. Besonders im Hinblick auf die Beobachtungen zu Abb. 54 sowie Abb. 56, wo ebenfalls aus dem Pyrochlor mobilisiertes Niob in den Restporenn der umgebenden Calcite zu beobachten war. Der Verlust von Niob hat auch zu Lücken in der Besetzung der B-Position geführt (Tabelle 14, Seite 209). In späteren Stadien des Austausches wird diese Auslenkung des Feldes im Phasemap in Richtung des Caldiums immer kleiner und kann schließlich ganz verschwinden. Der Pyrochlor wird dann sein gesamtes Calcium zu Gunsten von Barium verloren haben und zu einem reinen Bariumpyrochlor werden. Einen weiteren Schritt zeigt ein anderer Pyrochlor aus demselben Muttergestein. Hier beginnt sich im Phasemap das Feld des Pyrochlors bereits weiter aufzuteilen und im Bereich des Ca-Pyrochlors weiter abzuschwächen (Abb. 74).

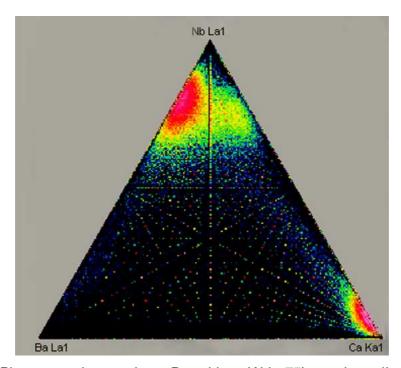


Abb. 74: Phasemap eines anderen Pyrochlors (Abb. 75) aus demselben Gestein. Die Wandlung hin zum Bariopyrochlor schwächt das Feld im Bereich des Cahaltigen Pyrochlor weiter ab und das Feld beginnt sich einzuschnüren. Vergl. Abb. 73, welche in dem Bereich eine deutlich intensivere Rotfärbung für höhere Ca-haltige Bereiche zeigt.

5. Pyrochlor ______

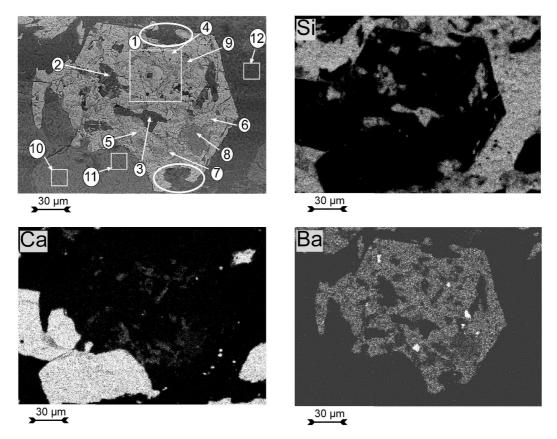


Abb. 75: Rückstreuelektronenbild mit den Positionen der einzelnen Punkt- und Flächenspektren aus Tabelle 15 (S.210) sowie Elementverteilungsbilder für die Elemente Silizium, Calcium und Barium. Calcium ist nur noch in wenigen Bereichen des Pyrochlors vorhanden. Markant sind die Einbuchtungen (weiße Ellipsen) von Si-haltigem Material in den ursprünglichen Pyrochlor.

Der Trend zur Buchtenbildung des Pyrochlors in Abb. 75 ist noch deutlich ausgeprägter als bei dem vorhergehenden Beispiel und deutet postmagmatische Resorption des Minerals an. Inwieweit das mit der Bildung der so genannten rheomorphischen Fenite zusammenhängt, konnte im Rahmen dieser Studie nicht geklärt werden. "Buchtige" Pyrochlore finden sich auch im Karbonatit direkt. Auffällig ist aber, dass die Buchtenbildung im Bereich der Quarz/Chalcedon Matrix deutlich höher ist als an der Grenze zu den Apatiten links unten. Durchdringungen und Einschlüsse von Apatit finden sich in vielen Pyrochloren. Apatit und Pyrochlor kristallisieren also möglicherweise parallel oder Pyrochlor kurz nach dem Apatit. Die Quarz/Chalcedon-Matrix scheint hingegen von außen durch zahlreiche kleine Spaltrisse in den Pyrochlor eingedrungen zu sein um ihn dann quasi von Innen heraus auszuhöhlen.

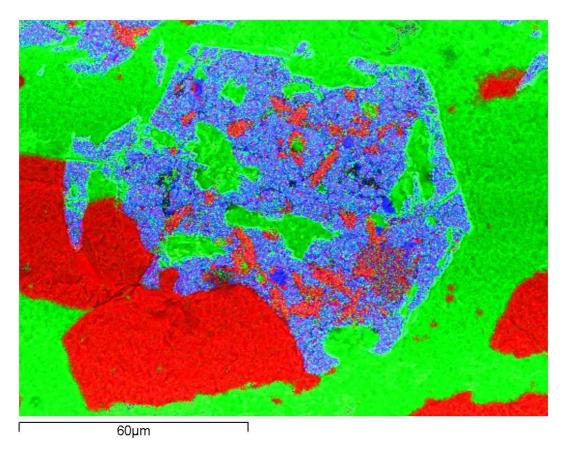


Abb. 76: Farbcodiertes Elementverteilungsbild der Elemente Si (grün), Ba (blau) und Ca (rot). Deutlich die buchtige Grenze des Pyrochlor (blau) gegen die silikatische Matrix (grün). Si scheint in Spatrisse eingedrungen zu sein und weitet diese im Inneren des Pyrochlors auf.

Die Spaltrisse wurden dabei im Inneren des Minerals deutlich aufgeweitet. Dies wird durch die Überlagerung der Elementverteilungsbilder in Abb. 76 noch verdeutlicht. Auffallend ist auch, dass die Anzahl der Positionen in den Mineralbereichen deutlich größer ist, in denen das ursprüngliche Calcium gegen Barium ausgetauscht wurde. Vermutlich werden nicht alle durch Calcium (Ionenradius 106 pm) frei werdenden A-Stellen durch das mit 143 pm Durchmesser erheblich größere Barium-Ion erneut besetzt, weil das größere Ion das Gitter aufweitet. Dafür sprechen auch die Freistellen in den A-Positionen, selbst wenn Fe zum größten Teil wohl als Fe²⁺ (Ionenradius 82 pm) auf der A-Position zu finden sein dürfte, da sonst die B-Position überstöchiometrisch wäre (Tabelle 15, Seite 210). Inwieweit hier Wasser oder andere leichtere Stoffe die Position einnehmen, konnte nicht festgestellt werden, da die daran beteiligten Elemente nicht mit Hilfe der EDX erfasst werden können. Einen weiteren Schritt in Richtung reinen Bariopyrochlor zeigt ein anderer Pyrochlor derselben Probe. Hier sind nur noch sehr vereinzelt kleine Bereiche zu finden, in denen Calcium als A-Position-Element vorkommt. Fast alle Bereiche werden von

Barium auf den A-Positionen dominiert (Abb. 77). Noch deutlicher wird es bei dem Vergleich des dazugehörigen Phasemap (Abb. 78) mit den Phasemap der vorherigen Beispiele (Abb. 73 und Abb. 74). Hier zeigt sich das Feld des Pyrochlors noch deutlicher in Richtung des Bariums verschoben und die Intensität im Bereich des Cahaltigen Pyrochlors ist nur noch sehr schwach ausgeprägt. Dort, wo bei den vorhergehenden Beispielen noch rötliche oder gelbliche Farben für intensivere räumliche Überschneidung der Elementverteilung zu finden waren, ist nur noch ein schwach grüner Bereich übrig geblieben. Fast alles Calcium hat die A-Positionen im Gitter verlassen und wurde durch eindringendes Barium ersetzt. Legt man die Elementverteilungsbilder von Silizium, Calcium und Barium aus Abb. 77 übereinander, so zeigt sich das Bariums (blau) gegenüber dem Calcium (grün) flächenmäßig im Vorteil. An den wenigen Stellen, an denen Calcium noch im Pyrochlor vorhanden ist, blieb dieses auch das Hauptelement der A-Position (Abb. 79, Tabelle 16 S. 212).

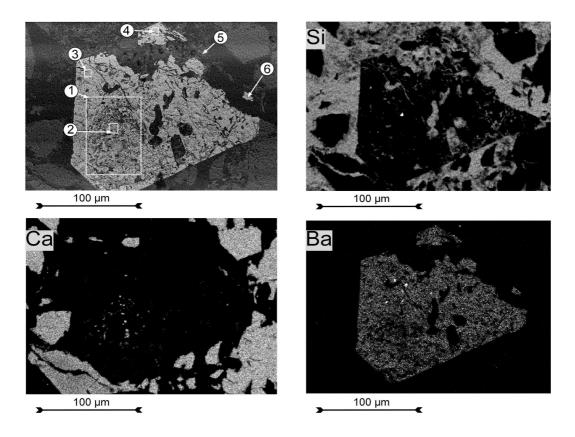


Abb. 77: Rückstreuelektronenbild mit Spektrenorten (Tabelle 16, Seite 212 sowie Elementverteilungsbilder für die Elemente Silizium, Calcium und Barium. Calcium ist nur noch in wenigen Bereichen des Pyrochlors vorhanden, Barium ist das Hauptelement der A-Positionen.

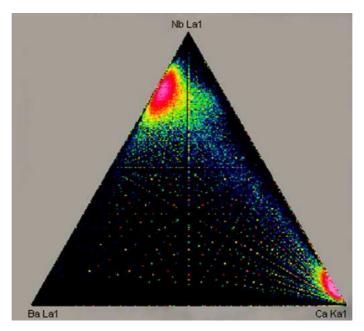


Abb. 78: Phasemap des Pyrochlors aus Abb. 77. Die Umwandlung zum Bariopyrochlor geht weiter. Die Intensität des Pyrochlorfeldes in Richtung Calcium ist nur noch sehr schwach. Die Wandlung hin zum Bariopyrochlor schwächt das Feld im Bereich des Ca-haltigen Pyrochlor weiter ab und beginnt das Feld einzuschnüren. Vergl. Abb. 73 und Abb. 74.

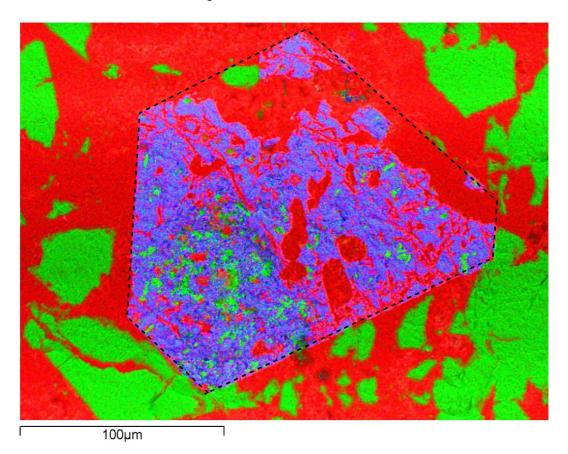


Abb. 79: Farbcodiertes Elementverteilungsbild der Elemente Si (rot), Ba (blau) und Ca (grün). Calcium dominiert die A-Positionen nur noch in wenigen Bereichen. Die gestrichelte Linie zeichnet den Umriss des ehemaligen Pyrochlors nach.

Dieser Pyrochlor ist ein Bariopyrochlor nach der Nomenklatur in Tabelle 3. Er scheint bei der Bildung der "rheomorphischen Fenite" starken mechanischen und/oder chemischen Belastungen ausgesetzt worden zu sein. Besonders an der oberen Kante ist er eingerissen, kleinere Bruchstücke sind abgetrennt oder herausgelöst. Wahrscheinlicher als eine rein mechanische Beanspruchung ist jedoch eine Resorption des Pyrochlors, nach der die weniger löslichen Bestandteile übrig geblieben sind. Hierfür spricht die Tatsache, dass die Kristallflächen des Bruchstücks mit denjenigen des Hauptminerals in einer Flucht liegen.

In ihrer Verlängerung zwischen den kleineren Resten und dem Hauptbruchstück findet sich ein heller "Geisterrand", der den ursprünglichen Verlauf nachzeichnet (Spektrum 5 in Tabelle 16, S. 212). In diesem Rand ist Fe₂O₃ im Vergleich zur sonstigen silikatischen Matrix deutlich erhöht (vergl. Spektrum 6 in Tabelle 14 und Spektrum 12 in Tabelle 15 sowie Abb. 81). Auf eine Lösung des ursprünglichen Pyrochlors deutet auch das Spektrum 6 (Tabelle 16, S. 212) hin. Dieses, jetzt vom übrigen Mineral abgetrennte Stück, zeigt einen abnom hohen Gehalt an SiO₂. Möglicherweise hat Silizium hier Stellen der A-Position besetzt, als der Pyrochlor sein Stabilitätsfeld verließ und instabil wurde. Mit Si auf der A Position (Ca, Ba, Sr) würde die Formel für das Bruchstück (Tabelle 16, S. 212 Spektrum 6) auf 0,94 besetzte A-Positionen und 1,98 besetzte B-Positionen (Nb, Fe³⁺) kommen.

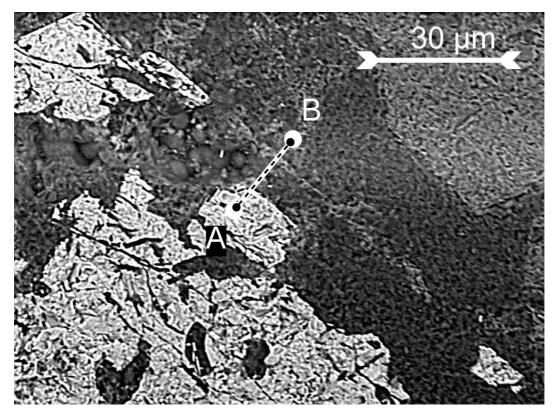


Abb. 80: Detailaufnahme des Pyrochlors von Abb. 77. Deutlich sind zwei vom Hauptkörper des Minerals abgetrennte Bruchstücke zu sehen und in der Verlängerung der Kristallkanten ein "Geisterrand" (Spektrum 5 in Tabelle 16, S. 212). Die Linie zeigt den Bereich des Linienspektrums aus Abb. 81. an.

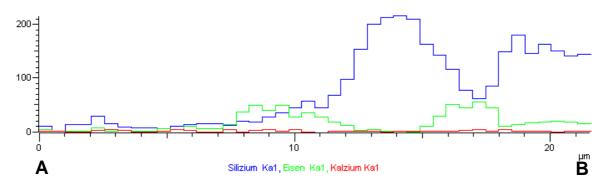


Abb. 81: Linienspektrum vom Rand des Pyrochlors aus Abb. 80. Deutlich sichtbar der erhöhte Gehalt an Eisen direkt am verbliebenen Pyrochlor als auch am "Trauerrand", der die ehemalige Mineralgrenze markiert.

Mit Vanadium wären es sogar 2,04 % der B-Positionen. Das Eisen muss demnach in seiner dreiwertigen Form auf der B-Position zu finden sein. Möglicherweise waren während der Bildung der "fluidisierten" rheomorphischen Fenite die Bedingungen hinsichtlich der Aktivitäten von Eisen und Silizium so extrem, das der Pyrochlor nicht nur resorbiert wurde, sondern auch Silizium in sein Kristallgitter aufnehmen konnte. Allerdings ist das Si⁴⁺-lon mit einem Ionenradius von 26 pm (= 2,6000·10⁻¹¹m)

deutlich kleiner als Ca²⁺ mit 106 pm. Das Nb⁵⁺ Ion hat einen Ionenradius von 69 pm, ist also ebenfalls größer, aber nicht ganz so deutlich. Es wäre daher möglich, dass Si⁴⁺ auf eine B-Position passt und dafür entsprechend zweiwertiges Eisen auf der A-Position zu finden ist. Im strukturell verwandten Perowskit (CaTiO₃) kann das vierwertige Titan auf der B-Position sowohl gegen Nb als auch gegen Si oder dreiwertige Ionen wie Al und Fe³⁺ ausgetauscht werden (BLÄß, 2004). Ob das kleinere Si-Ion das sechsfach koordinierte B-Stellen Kation ersetzen kann oder ob das Silizium (wie eventuell auch Aluminium) auf Einschlüsse silikatischer Minerale zurückgeführt werden kann (HOGARTH, 1989) ist also fraglich. Hier besteht noch weiterer Klärungsbedarf.

Auf eine eventuelle Resorption des Pyrochlors unter den Bildungsbedingungen seines Wirtsgesteins deuten auch die anderen untersuchten Pyrochlore dieser Probe hin. Die Ränder der Minerale weisen auf ein deutliches Ungleichgewicht hin, sie sind buchtig mit mehr oder weniger großen Apophysen der silikatischen Matrix in das Innere der Pyrochlore.

In Bezug auf Ba und Sr stellt sich folgendes Problem. Bei einer Migration beider Elemente hätten sie sich auch im Bereich der Calcitbruchflächen nachweisen lassen müssen. Daher ist es durchaus wahrscheinlich, dass sie bereits diffus im Mineral verteilt waren, um in der Frühphase der Verwitterung die Leerstellen im Pyrochlorgitter zu besetzen. Möglicherweise sind Ba und Sr also ortsfest im Mineral geblieben.

5.2.2.4 Symmetrieabhängigkeit der Umwandlungen

Die Zonen, entlang derer die silikatische Matrix den Pyrochlor zu resorbieren beginnt, ziehen sich entlang definierter kristallographischer Richtungen durch das Mineral. Dies zeigt ein weiterer Pyrochlor, ebenfalls aus den "rheomorphischen Feniten", recht anschaulich (Abb. 82). Hier ist der äußere Bereich bereits intensiv resorbiert, entlang feiner Spaltrisse ist die silikatische Matrix bereits in das Mineral eingedrungen.

Dabei scheint eine primäre Zonierung zusätzlich die Resorption der äußeren Bereiche begünstigt zu haben. Denn die Resorption ist nur auf einen streng definierten äußeren Bereich begrenzt, zentrale Bereiche des Minerals sind von ihr nicht betroffen. Resorptionszonen liegen bevorzugt parallel zu den äußeren Kristallflächen.

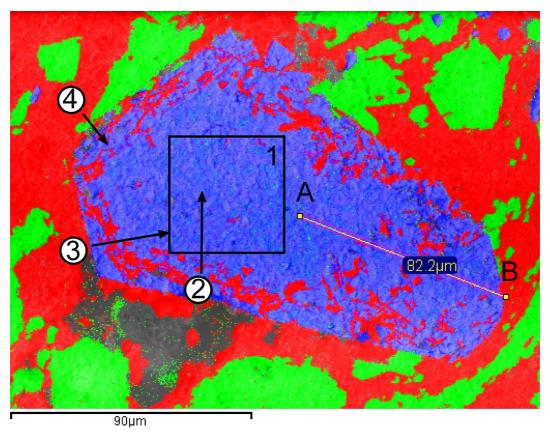


Abb. 82: Farbcodierte Aufnahme eines Pyrochlors der "rheomorphischen" Fenite mit Ca in grün, Si in rot und Nb in blau. Die Resorption des Minerals entlang kristallographischer Richtungen scheint von einer internen Zonierung begrenzt zu werden. Die Linie zeigt den Bereich des Linienspektrums von Abb. 83 an. Die nummerierten Pfeile zeigen die Orte der Punktanalysen aus Tabelle 17 (S. 213), das schwarze Quadrat eine Sammelanalyse des von der Alteration nicht betroffenen Pyrochlorbereiches.

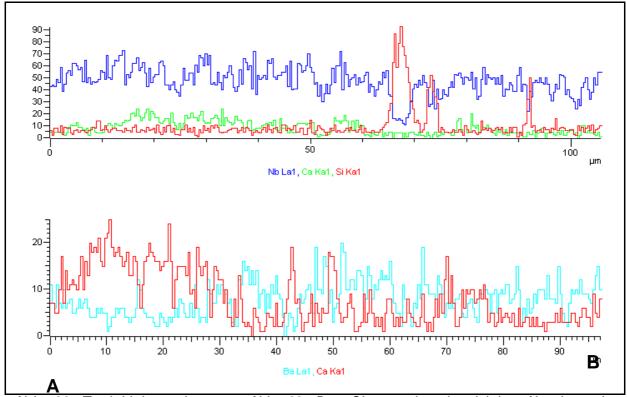


Abb. 83: Zwei Linienspektren zu Abb. 82. Das Obere zeigt eine leichte Abnahme des Gehaltes an Niob vom Zentrum in Richtung Rand. Liegt die Intensität (Y-Achse) in zentralen Mineralbereichen noch bei rund 55 - 65, so sinkt sie in Richtung der Peripherie auf Werte um 45 – 50. Das untere Spektrum verdeutlicht die Zunahme von Barium in derselben Richtung.

Interessanterweise folgt auch die Verdrängung des Calciums und der Austausch durch Barium ähnlichen Kriterien (Abb. 84.). Das Innere des Minerals ist, wie auch durch das untere Linienspektrum in Abb. 83 angedeutet, noch mit vergleichsweise viel Calcium auf den A-Positionen besetzt. Im Bereich der Randregionen, in der auch die Resorption stattgefunden hat, ist hingegen fast das gesamte Calcium bereits verschwunden und Barium stellt das hauptsächliche A-Stellen-Kation. Betrachtet man die Summe der Ionen pro Formeleinheit der möglichen A-Kationen, Ca und Ba (Fe ist hier sehr wahrscheinlich als zweiwertiges Ion auf der A-Position, sonst würde die B-Position überstöchiometrisch, siehe Tabelle 17, S. 213), so zeigen sich deutliche Fehlstellen mit A_{0.555}B_{2.118}O₆.

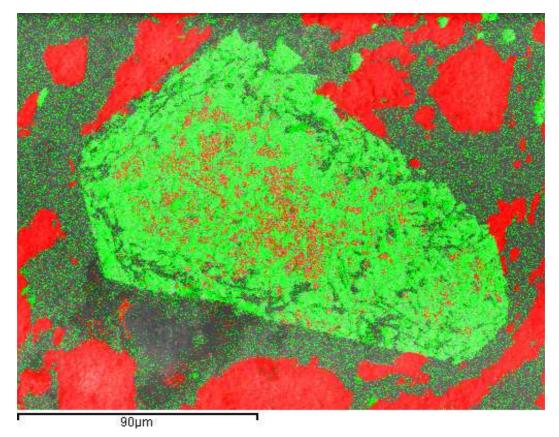


Abb. 84: Farbcodiertes Bild des selben Pyrochlors wie Abb. 82, mit rot für Calcium und grün für Barium. Im zentralen Bereich des Minerals ist noch vergleichsweise viel Calcium vorhanden, während es in den äußeren Bereichen bereits weitgehend durch Barium ersetzt worden ist.

5.2.2.5 Unterschiedliche Mobilisierbarkeit der B-Stellen Kationen

Manche Pyrochlore zeigen im Rückstreu-Elektronenbild bereits deutliche Symptome der Auflösung. Deutliche Anzeichen sind die Auflösung der Konturen am Rand (Einbuchtungen) und zahlreiche Apophysen in die umgebenden Calcite wie z.B. bei dem Pyrochlor aus der Spaltenfüllung (mittlerer Zemetationsgrad) vom Gipfelplateau des Cave Hill. Die EDX zeigt deutliche Gehalte von Niob und Titan in diesen Restporen der Calcite (Abb. 85, Tabelle 18, S. 214) Die Pyrochlore dieses Klasts tendieren deutlich in den Bereich der Betafite (Abb. 45) und heben sich damit deutlich gegen andere Pyrochlorpopulationen von Cave Hill ab. Tantal ist in kleineren Arealen im Mineral vorhanden, die eventuell auf eine primäre Zonierung hindeuten. Silizium scheint auch in diesem Pyrochlor flächenhaft verteilt zu sein, da es nicht auf erkennbare abgegrenzte Silikate begrenzt ist. Auch Eisen ist bereits in das Mineral aufgenommen. Während Niob und vor allem Titan aus dem Pyrochlor heraus mobilisiert werden, reichert sich im Gegenzug Tantal an, so dass einige Bereiche des

Minerals recht deutlich vom Feld der anderen Mitglieder der Pyrochlorpopulation abweichen. Dies führt unter dem Strich zu einer Verlagerung des Restporenmaterials in der Grafik in Richtung Titanbetafit und des Restminerals in Richtung mikrolithischem Betafit (Abb. 86).

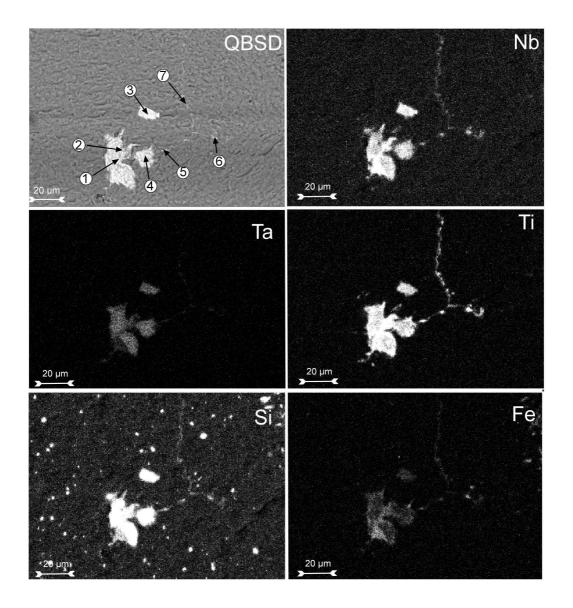


Abb. 85: Rückstreu-Elektronenbild und Elementverteilungsbilder eines Pyrochlors aus der mittel zementierten Spaltenfüllung von Cave Hill. Deutlich erkennbar die Gehalte von Niob und Titan in den Restporenn der umgebenden Calcite. Silizium zeigt sich im Pyrochlor als flächenhaft vorhanden und scheint nicht auf eine erkennbare Neubildung von abgegrenzten Silikaten begrenzt. Markierte Spektrenorte aus Tabelle 18, S. 214.

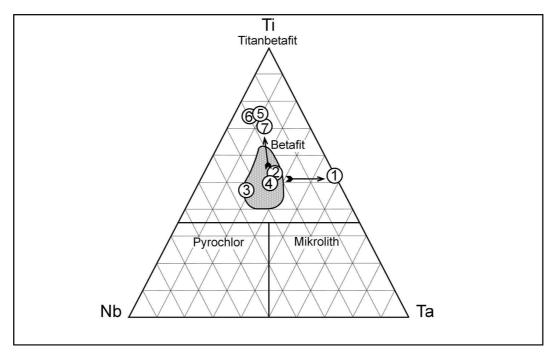


Abb. 86: Trend eines Pyrochlors aus einem Klast in der mittelharten Spaltenfüllung (graues Feld, vergl. Abb. 45, S. 76). Nummerierte Kreise stehen für die jeweiligen Spektren. Das Restmineral tendiert zu höherem Tantal-Gehalt, das gelöste Restporenmaterial geht in Richtung Titanbetafit.

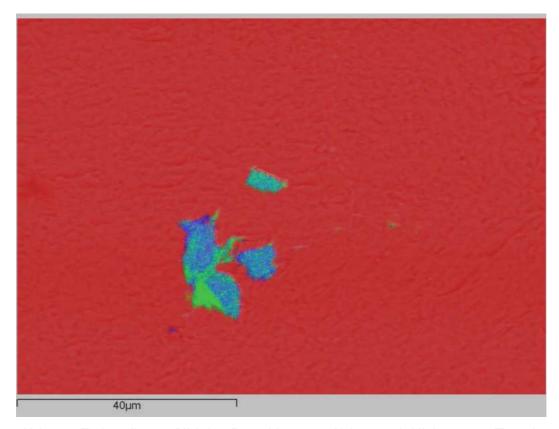


Abb. 87: Farbcodiertes Bild des Pyrochlors von Abb. 85 mit Niob = grün, Tantal = blau und Calcium = rot. Große Bereiche des Restminerals zeigen einen höheren Gehalt an Tantal als an Niob.

5.2.2.6 Einfluss von radioaktiven Spurenelementen auf die Mobilisierbarkeit

Viele der deutlich veränderten Pyrochlore zeigen einen auffälligen Gehalt an radioaktiven Elementen wie Uran, aber auch Thorium (z.B. Tabelle 18, S. 214). Dabei zeigen zonierte Minerale häufig in ihren zentralen Bereichen erhöhte Gehalte an Thorium, oft mit hohen Silizium-Gehalten einhergehend. Die Anwesenheit der radioaktiven Minerale kann eine bedeutende Rolle in der Schwächung des Kristallgitters spielen und so die Minerale für postmagmatische Alterationen anfällig machen. Beide Elemente (Th und U) sind Alpha-Strahler. Alpha-Teilchen sind schwere, zweifach positiv geladene Heliumkerne, mit Austrittsenergien von 4,08 MeV (232Th) beziehungsweise 4,2 MeV (238U). Trotz dieser vergleichsweise hohen haben die Austrittsenergien Partikel aufgrund ihrer hohen vergleichsweise geringe Austrittsgeschwindigkeit (rund 15 000 km/h für 5 MeV). Sie erreichen in Materie nur sehr geringe Eindringtiefen und verlieren schnell ihre kinetische Energie. In Wasser oder organischem Material beträgt die Eindringtiefe eines 5-MeV - Alpha - Teilchens beispielsweise 40 um (HAAS, 1988; TIPLER, 1994). Zusammen mit dem Rückstoß des Nukleus wird auf diese Weise das umgebende Kristallgitter des Minerals zerstört und das Mineral metamiktisiert (LUMPKIN, 2001). Durch die Metamiktisierung können selbst extrem widerstandsfähige Minerale wie beispielsweise Zirkone verhältnismäßig leicht postmagmatische Alterationen zeigen (EWING et al., 1982; GEISLER et al., 2002). Andere Minerale zeigen im Gegensatz hierzu kaum Strahlungsschäden und scheinen durch sie auch nicht amorphisiert zu werden. Vermutlich treten hier in geologisch kurzen Zeiträumen Rekristallisationsprozesse auf (EYAL & FLEISCHER, 1985). Für Pyrochlore im Speziellen werden derartige exotherme "Ausglühprozesse" von LUMPKIN et al. (1986) beschrieben. Dennoch zeigen einige Beispiele zonierter Pyrochlore aus einem Karbonatit in einem Bodenhorizont von Sukulu (Uganda) vergleichsweise hohe Gehalte an Uran sowie Silizium in ihren inneren Zonen (Abb. 88 und Abb. 89).

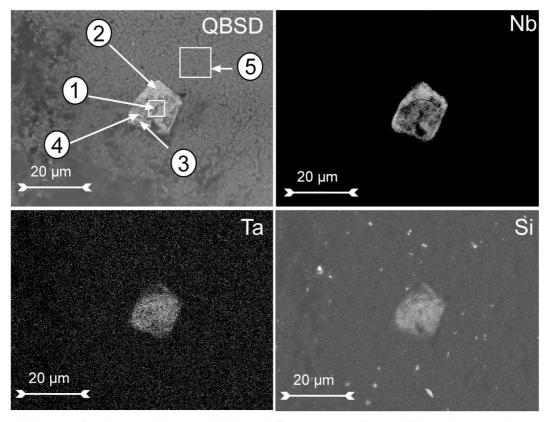


Abb. 88: Rückstreuelektronenbild und Elementverteilungsbilder eines zonierten Pyrochlors aus einem karbonatitischen Klast aus einem Bodenhorizont auf Karbonatit (Sukulu). Silizium ist hauptsächlich im Zentrum des Minerals konzentriert. Nummern geben die Spektrenorte aus Tabelle 19 (S. 215) an.

In wieweit hier nun die uranhaltigen inneren Mineralbereiche aufgrund von Metamiktisierung durch Strahlungsschäden verwundbarer gegenüber Lösungs- und Austauschvorgängen sind als die äußeren Zonen, kann nicht abschließend geklärt werden. Vor allem weil sich die Zonen mit den erhöhten Si-Gehalten und die mit den Gehalten an radioaktiven Elementen nicht überschneiden. Die unbesetzten Stellen der A-Position lassen für eine eventuelle Aufnahme des Siliziums Spielraum (Tabelle 19, S. 215). Das zeigt auch ein anderes Beispiel an derselben Probe. Hier ist der innere Bereich des Pyrochlors bereits fast vollständig "ausgeräumt" und enthält nur noch wenig Niob und Tantal im direkten Vergleich mit den Rändem des Minerals, wie die Mischfarbe aus blau (Niob) und grün (Silizium) zeigen (Abb. 89). Die Abnahme der Elemente der B-Position geht parallel mit einer Anreicherung von Silizium einher. In den zentralen Bereichen zeigen sich die B-Stellen des Minerals nur lückenhaft besetzt, mit B_{1.938} bzw. B_{1.832} (Tabelle 20, S. 216). Auch dieses ist ein deutlicher Hinweis auf eine Mobilisierung dieser Elemente hier. Gleichzeitig ziehen sich von dem Mineral aus kleinere Apophysen von Niob-haltigem Material in die Restporen der umgebenden Calcite, wenn auch nicht ganz so deutlich und ausgeprägt wie in

den vorhergehenden Beispielen (Abb. 54 und Abb. 85). Dabei geht die Auflösung des Minerals vom Zentrum aus, während die Ränder noch weitgehend intakt bleiben. Möglicherweise wird Niob und auch andere Elemente der B-Position unter gegebenen Umständen mobilisierbar. Die Elementgehalte der Spektren in Tabelle 20 (S. 216) zeigen sowohl für das Zentrum des Minerals als auch für die Restporen der umgebenden Calcite deutliche Gehalte an Silizium, während in den Randzonen nur sehr lokal Si vorhanden ist. Auch Barium wird bevorzugt in den zentralen Bereichen des Pyrochlors eingebaut. Seltene Erd-Elemente wie Cer hingegen finden sich wieder im Randbereich. Möglicherweise weist Spektrum 6 auf sich neu bildenden Ferrocolumbit hin. Aufgrund der sehr geringen Größe stößt die Analytik hier auf eine Auflösungsgrenze.

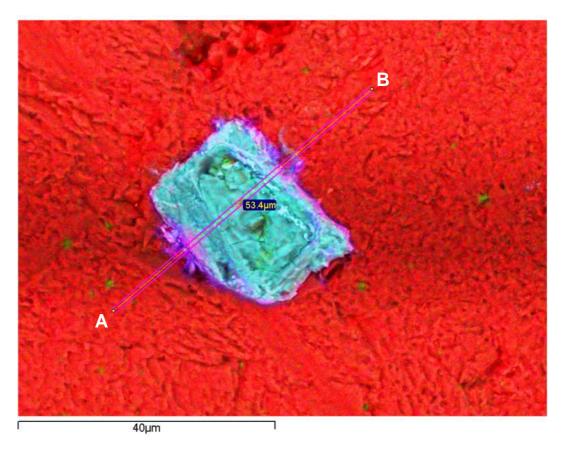


Abb. 89: Farbcodierte QBSD Aufnahme eines Pyrochlors in Klast aus einem Bodenhorizonte auf Karbonatit (Sukulu /Uganda). Niob = blau, Calcium = rot und Silizium = grün. Die Linie zeigt den Ort des Linienspektrums aus Abb. 90.

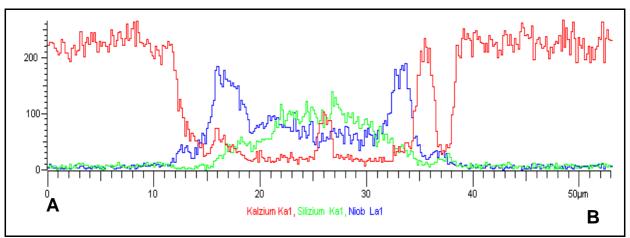


Abb. 90:Linienspektrum aus Abb. 89.

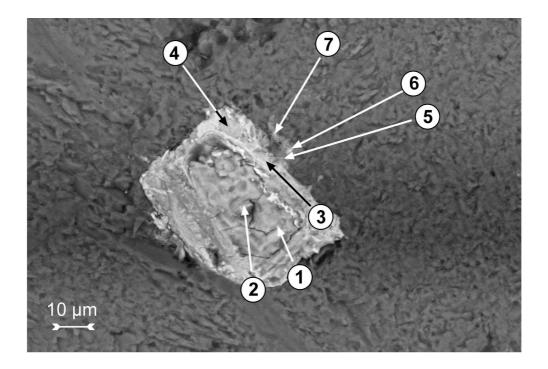


Abb. 91: Rückstreuelektronenaufnahme mit Spektrenorten aus Tabelle 20 (S. 216).

5.3 Abschließende Betrachtung über das Verwitterungsverhalten von Pyrochlor

Die Elemente Barium und Eisen können in das Mineral Pyrochlor eintreten und die Elemente Calcium und möglicherweise auch Niob verlassen das Mineral. Dabei bietet sich folgende Modellvorstellung an:

- 1) Primärmagmatische Bildung mehr oder weniger inhomogener Pyrochlore.
- 2) Fluidisierte rheomorphische Phase. Dabei mögliche Zufuhr hydrothermaler Lösungen mit Ba und Sr. Erste Schwächung des Mineralgitters
- 3) Die in Phase 2 alterierten Pyrochlore werden bevorzugt von der Verwitterung angegriffen. Abwanderung der Elemente Ca und Na aus der A-Position und Bildung von Fehlstellen.
- 4) Homogenisierung der Ba und Sr Verteilung im Pyrochlor. Ba und Sr besetzen freie A-Positionen. Abwanderung der B-Stellen Elemente.

Dabei kann die Anzahl der Fehlstellen im Mineral deutlich steigen, wie der Vergleich der besetzten A- und B-Positionen in Tabelle 14 (S. 209), Tabelle 15 (S. 210) und Tabelle 16 (S. 212) für die noch Ca-haltigen Mineralbereiche und den bereits Bariumreichen zeigt. Eine deutliche Ausnahme in dieser Regel scheint das Bruchstück in Tabelle 15 (S. 210), das zwar im Vergleich zu anderen Ca-haltigen Bereichen wenig Calcium, aber auch einen geringeren Barium-Gehalt besitzt, dafür aber einen für Pyrochlor abnorm hohen Gehalt an Silizium. Möglicherweise hat eine starke Aktivität von Si während der Bildung der "rheomorphischen" Fenite für die Auffüllung der Fehlstellen in dem Pyrochlor gesorgt, so dass die Verhältnisse der A- und B-Stellen wieder ausgeglichener sind. Dies könnte zusammen mit Abb. 54 ein Hinweis auf den Einbau von Silizium in das Gitter von Pyrochlor sein, im Gegensatz zu den Annahmen von HOGARTH (1989).

Hierbei spielt möglicherweise eine hydrothermale Überprägung des Minerals mit hinein (NASRAOUI et al., 1999; WALL et al., 1996). NASROUI et al. (1999) beschreiben einige Analysen von hydrothermal alterierten Pyrochloren vom Lueshe-Karbonatit in der DR Kongo mit SiO₂-Gehalten zwischen 1 und 2 Gew.-% der Oxide. Für den Karbonatit von Panda Hill konnten im Rahmen dieser Studie sogar stellenweise

Pyrochlore mit deutlich höherem Silizium-Gehalt (Tabelle 15, S. 210, als Beispiel) festgestellt werden. Ähnliches wurde auch im Falle der ugandischen Karbonatite Tororo (Limekiln Hill sowie Cave Hill) sowie dem Karbonatit von Sukulu gemessen. Für manche der außergewöhnlich hohen Gehalte an SiO₂ können eventuelle Einschlüsse von Silikaten in den Pyrochlor verantwortlich gemacht werden. So zeigt beispielsweise Abb. 54 neben einer flächenhaft diffusen Verteilung des Siliziums, wie sie für einen Si-Einbau im Kristallgitter des Pyrochlors zu vermuten wäre, auch deutlich abgrenzbare Konzentrationen von Silizium, wie sie für silikatische Gastminerale typisch sind.

6. Glimmer ______

6. Mineralumwandlungen durch Verwitterung am Beispiel von Glimmern

6.1 Einleitung

Zu den häufiger vorkommenden akzessorischen Silikaten in Karbonatiten gehören die Glimmer, hier besonders die dunklen Glimmer aus der Mischkristallreihe der Biotite. Zudem zeigen sie sich als Schichtsilikate unter den Bedingungen des tropischen Klimas recht anfällig gegenüber chemischer Verwitterung. Der Aufbau aus miteinander durch Zwischenschichtionen verbundenen zweidimensionalen Netzwerken aus Tetraeder- und Oktaederschichten macht sie vergleichsweise verwundbar (Abb. 93). Biotite sind weit verbreitete trioktaedrische Glimmer und kristallisieren monoklin-prismatisch in der Raumgruppe C2/m (Z = 1). Ihre Zusammensetzung lässt sich mit der Formel

$$K_2(Mg Fe^{2+})_{6-4}(Fe^{3+},AI,Ti)_{0-2}[Si_{6-5}AI_{2-3}O_{20}](OH,F)_4$$
 (9)

ausdrücken. Biotit stellt eine lückenlose Mischkristallreihe dar, die Endglieder Annit (Fe) und Phlogopit (Mg) zeigen kein Aluminium in ihren Υ Positionen, aber in den meisten natürlichen Biotiten findet sich Fe und Mg durch Al ersetzt, der Ladungsausgleich erfolgt hier durch Ersatz von Si durch Al in den Tetraederpositionen (Tschemaks Substitution). weitere Dadurch treten als

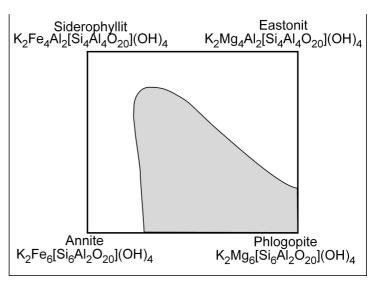


Abb. 92: Endglieder der Biotit-Mischkristallreihe und das Feld für die meisten natürlichen Biotite (grau). Nach (DEER et al., 1992).

Endglieder des Mischungsquadrats $K_2Fe_4Al_2[Si_4Al_4O_{20}](OH)_4$ (Siderophyllit) und $K_2Mg_4Al_2[Si_4Al_4O_{20}](OH)_4$ (Eastonit) (DEER et al., 1992) (Abb. 92) auf, das graue Feld umfasst die häufigsten natürlich vorkommenden Biotite.

Unter den Bedingungen der intensiven tropischen Verwitterung verlieren die Minerale dieser 4-er Gruppe leicht ihre Alkalien, während das zweiwertige Eisen zu

6. Glimmer ______

dreiwertigem oxidiert. Gleichzeitig erfolgt durch eine Hydratisierung die Umwandlung zu Hydrobiotit, dabei ändern sich auch die physikalischen Eigenschaften des Minerals deutlich. Es verliert Glanz und Elastizität. Auf dem Weg vom ursprünglichen Biotit zu den Endprodukten Vermiculit und Eisenhydroxiden kann es zu einer deutlichen Volumenvergrößerung der Biotitlamellen kommen (BANFIELD & EGGLETON, 1988; FANNING et al., 1989; VELBEL, 1984)

Untersuchungen über die mineralogischen und chemischen Veränderungen bei Biotit während der Verwitterung wurden bereits von RIMSAITE (1967) durchgeführt. FORDHAM (1990) untersuchte die Struktur von Biotiten mit Hilfe einer Mikrosonde.

6.2 Verwitterung von Biotit

Der Aufbau des Schichtsilikates Biotit bietet der Verwitterung verschiedene Angriffspfade. Die Veränderung des Minerals beginnt üblicherweise mit dem Verlust der Kalium-Ionen auf ihren Zwischengitterplätzen (Abb. 93). Im Austausch werden meist hydratisierte Ionen der Verwitterungslösung aufgenommen, wodurch der Zusammenhalt der einzelnen Schichten

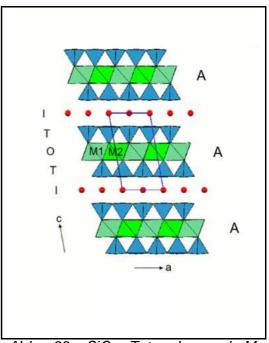


Abb. 93: SiO₂ Tetraeder und M-Oktaederschichten von Biotit. In der Oktaederschicht alternierend Fe- und Mg Ionen (helle und dunkle Oktaeder) und Kalium Ionen (rote Kugeln). Wolf Bubenik, Wikimedia.

geschwächt wird und das Mineral sich aufweitet. NAGY (1995) gibt einen Überblick über die verschiedenen Lösungsvorgänge. Auf diese Weise bilden sich aus dem Glimmer quellfähige 2:1 Schichtsilikate (FANNING et al., 1989). Dabei dringt die Verwitterungsfront auf zwei verschiedene Arten in das Mineral ein. Entlang einzelner Schichten oder von den Kanten her werden die Kalium-lonen ausgetauscht (Abb. 94). Bei der schichtweisen Verwitterung werden die Zwischenschichten entlang eines ganzen Kristalls "aufgeweitet" und die dort befindlichen K⁺-lonen gegen hydratisierte lonen der Verwitterungslösung ausgetauscht. Bei dieser Form der Verwitterung sind zunächst nur einzelne Schichten betroffen, so dass verschiedene, so genannte "Mixed-Layer" Minerale zwischen den jeweiligen Endgliedern Biotit – Vermiculit und Biotit – Smectit entstehen. In diese Kategorie fällt vermutlich auch der Hydrobiotit (Abb. 94b).

6. Glimmer

lm zweiten Fall der Verwitterung von den Kanten her werden die einzelnen Schichten entlang der Kristallkanten oder von Rissen keilförmig aufgeweitet. Dabei bleibt der Kern des Minerals noch eine Zeitlang unverändert. Es bildet sich ein aleitender Übergang vom ursprünglichen **Biotit** in Richtung der Endprodukte Vermiculit oder Smectit.

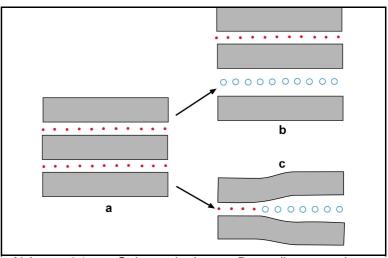


Abb. 94: Schematische Darstellung der Biotitverwitterung durch Austausch der Zwischenschichtionen (Kalium, rote Punkte) gegen hydratisierte Ionen der Verwitterungslösung (blaue Kreise). a: unalterierter Biotit, b schichtweiser Austausch, c: Austausch von den Kanten her. Nach BISDOM et al. (1982).

Die Verwitterung von Biotit zu

Vermiculit folgt in etwa dem vereinfachten Schema (ACKER & BRICKER, 1992):

$$3 K_{2}(Mg_{3}Fe_{3})Al_{2}Si_{6}O_{20}(OH)_{4} + 8 H_{2}O + 12 H_{2}CO_{3} + 6 H^{+} + 3/2 O_{2}$$

$$\rightarrow 2[(Mg_{3}Fe_{3})Al_{3}Si_{5}O_{20}(OH)_{4} * 8 H_{2}O] + 6 K^{+} + 3 Mg^{2+} + 3 Fe^{2+} + 8$$

$$SiO_{2} + 12 HCO_{3}^{-} + 3 H_{2}O$$
(10)

Bei dieser Reaktion wird neben Kalium auch zweiwertiges Eisen sowie Magnesium und Kieselsäure an die Verwitterungslösung abgegeben. Das Fe²⁺ im Gitter wird zu Fe³⁺ oxidiert.

Ist in der Verwitterungslösung bereits dreiwertiges Eisen vorhanden, kann durch einen Elektronentransfer das gelöste Eisen reduziert werden, während das zweiwertige Eisen in der Oktaederschicht zu dreiwertigem oxidiert wird (ISMAIL, 1969; WHITE & YEE, 1985). Das Zwischenschichtkation wird freigesetzt, um den Ladungsausgleich wieder herzustellen.

$$[Fe^{2+}]_{Silikat} + Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow [Fe^{3+}]_{Silikat} + Fe^{2+}_{(aq)}$$
 (11)

6. Glimmer

Da zum Ladungsausgleich ein weiteres Kation aus dem Gitter freigesetzt werden muss, folgt der Vorgang dem vereinfachten Schema:

$$[Fe^{2+}, 1/z M^{+z}]_{Silikat} + Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow [Fe^{3+}]_{Silikat} + Fe^{2+}_{(aq)} + 1/z M^{+z}$$
 (12)

Wobei M das Kation mit der Ladung z darstellt.

Hier handelt es sich nicht um einen schlichten Austausch der Ionen, sondem um eine gekoppelte Oberflächen – Lösung Redox Reaktion, wie Untersuchungen mit verschiedenen Eisenisotopen ergaben (WHITE & YEE, 1985). Um das dreiwertige Eisen in der Lösung zu erhalten, ergeben sich zwei Möglichkeiten (CROAL, 2005; ISMAIL, 1969; WIDDEL et al., 1993):

Unter sauren Bedingungen:

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^{-}; E = -0,77 V$$
 (13)

Und im neutralen bis basischen Bereich

$$Fe^{2+} = Fe(OH)_3 + e^-; E = 0.236 V$$
 (14)

Fe²⁺ kann demnach also auch im basischen Bereich als Elektronendonor dienen.

Die meisten Untersuchungen über das

Verwitterungsverhalten von Biotiten stützen sich auf Messungen im sauren Milieu (ACKER & BRICKER, 1992; JEONG & KIM, 2003; KALINOWSKI & SCHWEDA, 1996; MALMSTRÖM et al., 1996; TAYLOR et al., 2000; WHITE & YEE, 1985).

Es hat sich dabei gezeigt, dass im pH Bereich von 4 bis etwa 7 ein Übergang von der bevorzugten Freisetzung von Metallionen hin zu einer - relativ gesehen - verstärkten Freisetzung von Silizium abläuft (Abb. 95) (MALMSTRÖM et al., 1996). Hierbei ist der exakte pH Wert des Übergangs von der Anwesenheit von CO₂ abhängig.

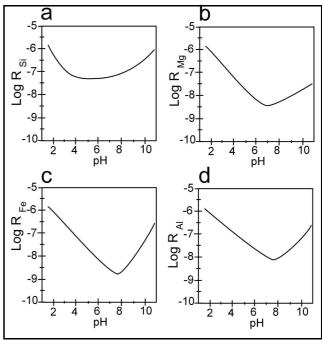


Abb. 95: Logarithmische Darstellung der Löslichkeit der verschiedenen Elemente aus Biotit [mol m²/h als Funktion des pH Wertes. (MALMSTRÖM et al., 1996).

6. Glimmer ______

Unabhängig von den Bedingungen des pH Wertes wird, im Verhältnis zur Freisetzung der anderen Ionen, das Zwischenschichtion K⁺ sehr schnell freigesetzt. Unter sauren Bedingungen wird es durch Protonen (H₃O⁺) ersetzt. Sind salzhaltige Lösungen im Spiel, kann auch Na⁺ gegen K⁺ ausgetauscht werden. Geht man davon aus, dass die chemischen Bedingungen innerhalb eines Karbonatitkomplexes mit "normalen" Karstwässern und Höhlen mehr oder weniger identisch sind, so dürften die pH Bedingungen im Bereich von 7 bis 8 liegen (BAR-MATTHEWS et al., 1996; HENDY, 1971); gleichzeitig sollte dabei ein Austausch mit H₃O⁺ ausgeschlossen sein. reichlich vorhandene Ca²⁺ Porenlösungen eines Karbonatits möglicherweise zu groß, um direkt an die Stelle Kalium zu treten (ISMAIL, 1969) und Natrium ist vermutlich aufgrund des Mangels an entsprechenden Feldspäten relativ selten. Unter den Bedingungen der tropischen Verwitterung führt die weitere Verwitterung und Mobilisierung von Si zur Bildung von Gibbsit (BISDOM et al., 1982; OJANUGA, 1973). Dabei spielt möglicherweise die intensive Lösung in gut drainierten Böden und Residualgesteinen eine große Rolle (MACIAS VAZQUEZ, 1981: VELBEL. 1988). Kaolinit findet sich meist entweder parallel (WILSON, 1966) oder senkrecht (BISDOM et al., 1982) zu den Biotit Lamellen. Wird bei der Verwitterung auch das Si mobilisiert, bildet sich Gibbsit. In "normalen" silikatischen Gesteinen wie Graniten oder Gneisen bilden sich die Gibbsit-Pseudomorphosen meist senkrecht zu der (001) Spaltfläche des ehemaligen Biotits (JOLICOEUR et al., 2000). Dabei kann das Al auch allochthon sein und nicht nur aus dem zerfallenden Biotit stammen (BISDOM et al., 1982). Allerdings dürfte die Verwitterungslösung in einem karbonatitischen Gestein erheblich ärmer an Aluminium sein, da hier nicht in derselben Zahl verwitternde Alumosilikate zur Verfügung stehen. Gleichzeitig wird jeglicher Raum, der durch das zerfallende Mineral frei gemacht wird, von sekundären Calciten besetzt. Dadurch steht für die Bildung von Verwitterungsneubildungen wie Gibbsit, aber auch Kaolin nicht nur verhältnismäßig wenig Aluminium zur Verfügung, sondem auch wenig Platz, selbst wenn die dafür notwendigen Al-Gehalte aus dem Biotit stammen (JOLICOEUR et al., 2000)

Die betroffenen Biotite zeigen im Dünnschliff buchtige Ränder und Risse, welche von den Rändern her in das Mineral hineinreichen (Abb. 96 a und b). Bei weitergehender Verwitterung wandern diese Risse immer weiter in das Innere des Minerals, bis der ursprüngliche Kristall in mehrere Einheiten aufgetrennt ist (Abb. 96c). Die Segmente

6. Glimmer ______

haben gewöhnlich abgeschrägte Enden (BISDOM et al., 1982; BUSTIN & MATHEWS, 1979; GILKES & SUDDHIPRAKARN, 1979). Einzelne Lamellen lösen sich ganz aus dem Verband und zeigen gekräuselte Enden (BISDOM et al., 1982). Die einzelnen Lamellen zeigen sich unter dem Elektronenmikroskop parallel zur Spaltbarkeit noch Fasem unterteilt, die Zwischenräume sind meist mit einzelne Verwitterungsprodukten des ehemaligen Biotit gefüllt (FORDHAM, 1990) (Abb. 96d). Die Lamellen zeigen – wie zu erwarten – zunehmend eine Volumenvergrößerung und, damit zusammenhängend, meist eine deutliche Verbiegung und Verwirbelung gegenüber ihrer ursprünglichen Lage. Mit zunehmender Auflösung des Gesteins können die so getrennten Einzelteile des ursprünglichen Biotits als selbständige Einheiten angesehen werden. Dies entspricht in etwa der Verwitterung von Biotit in Graniten (BISDOM et al., 1982; FORDHAM, 1990; JEONG & KIM, 2003). Der Unterschied zu der Verwitterung unter mehr sauren Bedingungen liegt darin, dass bei der Oxidation der Oktaederkationen meist kein Zwischenschichtion freigesetzt wird, sondern die Oberflächenladung des Gitters durch Anlagerung von Ionen aus der Lösung verringert wird (ISMAIL, 1969; NAGY, 1995). Außerdem dient der durch das verwitternde Mineral frei gewordene Raum nicht der Vergrößerung des Porenraumes im Gestein bzw. wird mit neu gebildeten Sekundärmineralen aus den Überresten der verwitterten Silikate gefüllt, die gänzlich andere physikalische Eigenschaften aufweisen wie die Minerale des ursprünglichen Gesteins. Im Falle eines Karbonatits wird der Raum zusätzlich zu den Verwitterungsprodukten von sekundärem Calcit aufgefüllt (RIES, 2008). Dies geschieht mehr oder weniger parallel zur Auflösung des Silikates, so dass der Porenraum nicht nennenswert erweitert wird und immer verhältnismäßig wenig Raum für die Verwitterungsneubildungen zur Verfügung steht. Durch diese Einengung des Porenraumes wird der Spielraum Verwitterungslösung mit fortschreitender Auflösung des Silikates nicht größer.

6. Glimmer

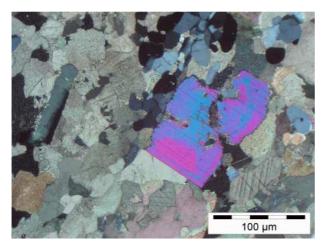


Abb. 96a: relativ frischer Biotit der weissen Karbonatitvariante von Sukulu / Uganda. Ränder sind bereits leicht buchtig und deuten auf Resorption hin. Leichte keilförmige Aufweitungen sind bereits vorhanden. XPL.

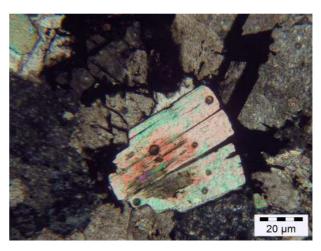


Abb. 96b: Biotit aus der weissen Karbonatitvariante von Sukulu / Uganda. Beginnende Umwandlung und Aufweitung von den Rändern her. Deutliche keilförmige Aufweitungen. XPL.



Abb. 96c: Verwitterter Biotit von Cave Hill / Uganda. Auflösung der einzelnen Lamellen entlang der Spaltbarkeit und Füllung der entstandenen Räume durch Calcit. LPL.

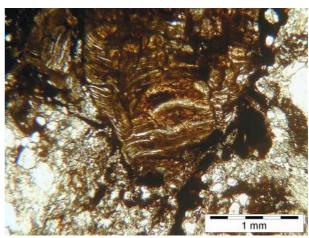


Abb. 96d: Fast vollständige Auflösung der einzelnen Biotitlamellen, die in diesem Fall durch sekundäre Produkte nachgezeichnet werden. LPL.

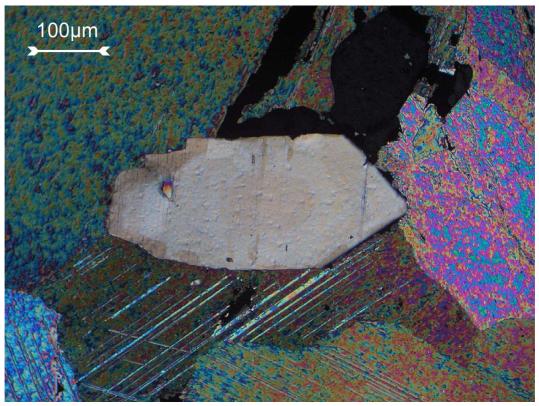
6. Glimmer ______

6.3 Befunde aus den untersuchten Karbonatiten

6.3.1 Frischer Biotit

Ein auffälliges Merkmal vieler Biotite aus den untersuchten Karbonatiten, hier insbesondere von Cave Hill (Tororo) und Sukulu (PASSE, 2004), ist eine im Dünnschliff und vor allem im Rückstreuelektronenbild deutlich sichtbare Zonierung (Abb. 97 und Abb. 98). Diese kann auf unterschiedliche Aluminium gehalte (Cave Hill, Abb. 99 und Abb. 100) oder auf den Ersatz von Kalium durch Barium (Sukulu, Abb. 101 und Abb. 102) zurück gehen. Diese deutliche Zonierung ist primärmagmatischen Ursprungs und nicht auf die Einflüsse postmagmatischer Veränderungen und Verwitterung zurückzuführen. Möglicherweise ist dies ein deutlicher Hinweis auf die Dynamik innerhalb der Magmenkammern der beiden Karbonatitkomplexe von Tororo und Sukulu, in denen sich die Biotite als früh kristallisierende Minerale gebildet haben. Die Unterschiede der Elementgehalte betragen oft nur wenige Atom-%, zeichnen sich aber aufgrund der stark unterschiedlichen Ordnungszahl von Al, Fe und vor allem K und Ba bereits im Rückstreuelektronenbild sehr deutlich ab (Tabelle 21 und Tabelle 22, S. 217 und S. 217). Zonierte Biotite aus dem Vorkommen von Sukulu werden auch von Mc CORMICK & LE BAS (1996) beschrieben, wobei aber eine Zonierung innerhalb der Phlogopitpopulation des Komplexes und nicht, wie in den vorliegenden Beispielen, eine Zonierung innerhalb eines Kristalls vorliegt. Welche Bedeutung die unterschiedlichen Aktivitäten der betreffenden Elemente in den Magmenkammern haben, kann im Rahmen der vorliegenden Studie nicht geklärt werden. Biotit als früh gebildetes Mineral im Karbonatit kommt hier sicher eine besondere Bedeutung zu.

6. Glimmer _____



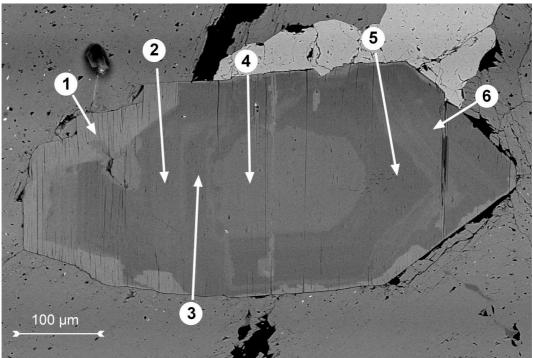


Abb. 97: Zonierter und vergleichsweise frischer Biotit des Karbonatits von Cave Hill (Tororo), oben XPL, unten Rückstreuelektronenbild. Die Zonierung ist unter dem optischen Mikroskop nicht besonders deutlich ausgeprägt, aber durchaus zu erkennen. Keine randliche Resorption. Punkte für die Spektren aus Tabelle 21 (S. 217).

6. Glimmer _____

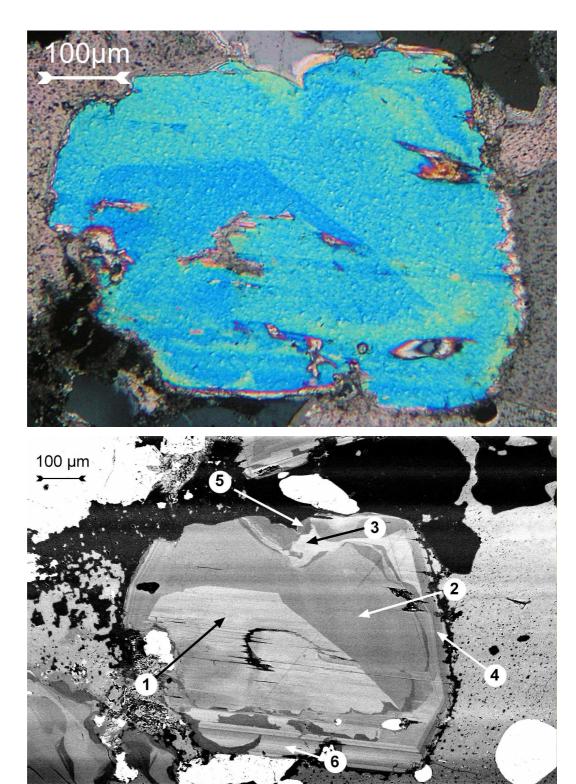


Abb. 98: Zonierter und relativ frischer Biotit aus dem Karbonatit der weißen Variante von Sukulu, oben XPL, unten Rückstreuelektronenbild Die Zonierung wird durch den Ersatz von Kalium durch Barium hervorgerufen. Leichte randliche Resorption führte zu buchtigen Rändern. Punkte für die Spektren aus Tabelle 22 (S. 217).

182 X

WD = 15 mm Signal A = QBSD EHT = 20.00 kV

6. Glimmer ______

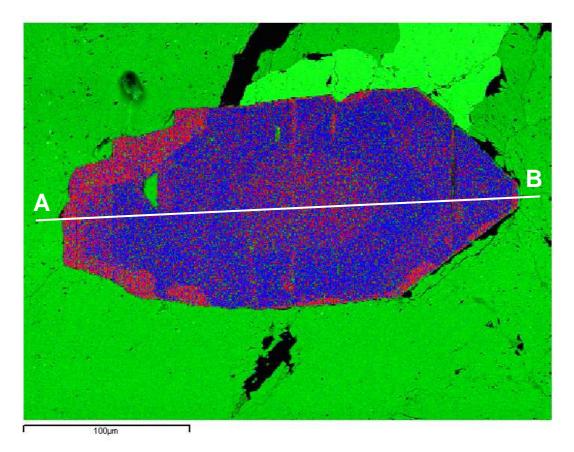


Abb. 99:Farbcodierte Rückstreuelektronenaufnahme des Biotits von Abb. 97 mit Fe = rot, Al = blau und Ca = grün. Die Zonierung wird durch verschiedene Gehalte an Aluminium und Eisen gekennzeichnet. Die Linie kennzeichnet das Linienspektrum aus Abb. 100.

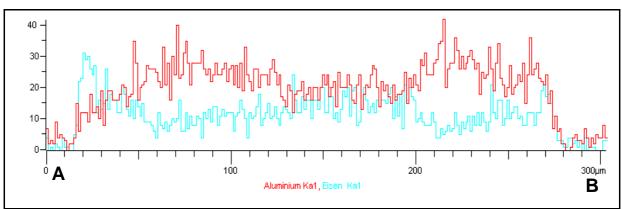


Abb. 100: Linescan aus Abb. 99. Deutlich sichtbar die Zonierung in den Gehalten an Al und Fe.

6. Glimmer

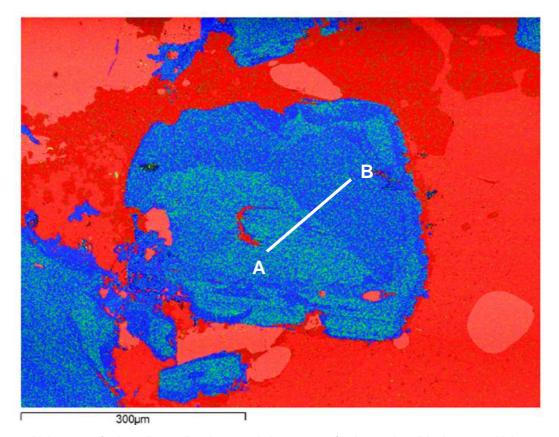


Abb. 101: farbcodierte Rückstreuelektronenaufnahme des Biotits von Abb. 98 mit Ca = rot, K = blau und Ba = grün. Die Bereiche mit den jeweilig unterschiedlichen Gehalten an Kalium und Barium sind deutlich zu unterscheiden. Die Linie zeigt den Ort des Linienspektrums aus Abb. 102. Verändert nach PASSE (2004).

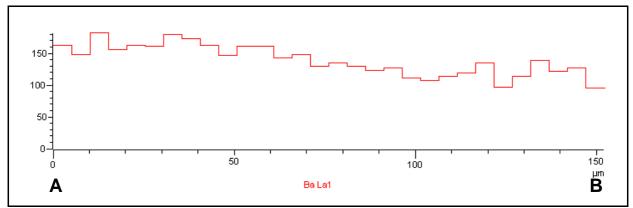


Abb. 102: Linienspektrum aus Abb. 101. Die Unterschiede im Bariumgehalt sind nur minimal.

6.3.2 Beginnende Verwitterung

Bei beginnender Verwitterung zeigt der Biotit in Dünnschliffen meist noch weitgehend gerade Kanten. Allerdings beginnen seine Lamellen sich langsam aufzubiegen und interne Spalten werden größer. Im Dünnschliff unter gekreuzten Polarisatoren (Abb. 96 b) zeigen sich die veränderten Bereiche oftmals durch stark anomale Interferenzfarben. Auch im Rückstreuelektronenbild lassen sich die betroffenen Regionen im Biotit gut identifizieren (Abb. 103). Hier zeichnen sich besonders deutlich Fe-reiche Anlagerungen an den Außenkanten des Minerals ab, die teilweise auch schon über die aufgebogenen Spalten ihren Weg in das Innere gefunden haben. Möglicherweise hat eine Fe³⁺-reiche Lösung hier als Elektronendonor für die Oxidation der Fe²⁺-Oktaederkationen des Biotits gewirkt. Im Zentrum hat Kalium gegenüber den anderen Elementen bereits sehr deutlich abgenommen, während im Gegenzug Eisen, Silizium und Magnesium angereichert wurden (Abb. 104, Abb. 105 a und b, Tabelle 23, S. 218). Das Si/K-Verhältnis ist hier deutlich gegenüber den anderen unalterierten Bereichen des Minerals um den Faktor 10 erhöht, das Si/Al-Verhältnis zeigt dagegen keine nennenswerten Veränderungen. Die Lamellen weiten sich bereits leicht und zeigen beginnende Verbiegung. Auch dieser Biotit der weißen Karbonatitvariante von Sukulu (Uganda) besitzt eine interne Zonierung im Bereich des Ba-K Gehalts auf, wenn auch nicht ganz so ausgeprägt wie in den Beispielen von Abb. 97 und Abb. 98.

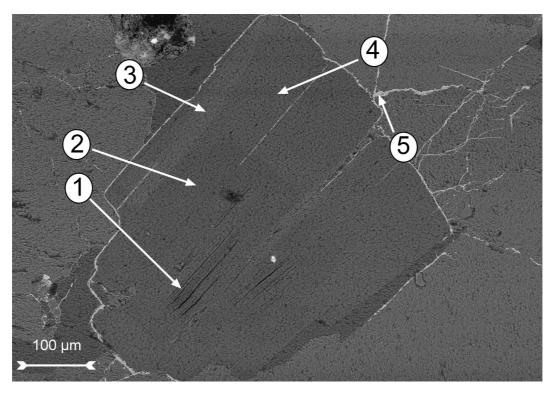


Abb. 103: Rückstreuelektronenbild von Biotit mit beginnender Alteration (vergl. Abb. 96 b) aus der weißen Karbonatitvariante von Sukulu (Uganda) und leichter Zonierung. Spektrenorte aus Tabelle 23 (S. 218).

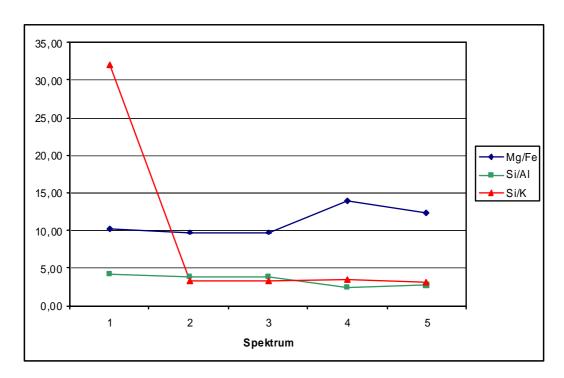
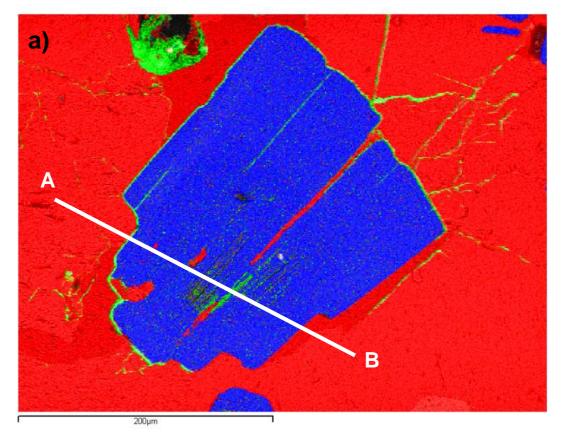


Abb. 104: Elementverhältnisse Mg/Fe, Si/Al und Si/K aus Tabelle 23 (S. 218). Deutlich die Abnahme von Kalium in Spektrum 1. Das Mg/Fe-Verhältnis sowie das leicht sinkende Si/Al-Verhältnis können eine primärmagmatische Zonierung widerspiegeln.

6. Glimmer



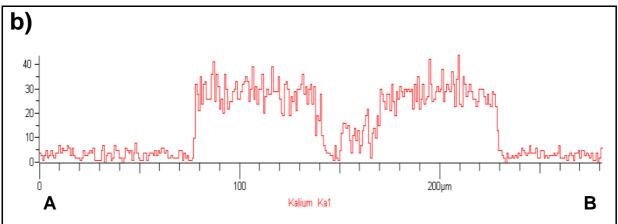


Abb. 105 a: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild mit Ca = rot, K = blau und Fe = grün. Deutlich zeigt sich der Verlust an Kalium im zentralen Bereich. Auffällig ist die Einlagerung von Eisen in dem verwitterten Bereich. Die Linie kennzeichnet den Ort des Linienspektrums 105 b.

Abb. 105 b: Linienspektrum aus 105 a. Im zentralen Bereich des Biotits findet sich fast kein Kalium mehr.

Die Barium-Zonierung ist vergleichsweise schwach ausgeprägt, wenn man sie mit der Zonierung des Biotits aus derselben Karbonatitvariante in Abb. 98 und Abb. 101 vergleicht. Dafür ist die Zonierung bezüglich des Aluminiumgehalts recht deutlich, vor allem in der farbcodierten Aufnahme Abb. 106. Hier ist fast im gesamten inneren Bereich Aluminium gegenüber den Randbereichen deutlich verringert. Dieselbe Zonierung spiegelt auch das Mg/Fe-Verhältnis wider (Tabelle 23, S. 218). Je nach CO₂-Angebot wird Silizium im neutralen bis basischen Milieu bevorzugt freigesetzt (MALMSTRÖM & BANWART, 1997). In diesem Fall würde die relativ zum Aluminium auftretende Anreicherung des Siliziums im zentralen Bereich des Minerals für eine primärmagmatische Zonierung sprechen und nicht für einen Effekt postmagmatischer Alteration.

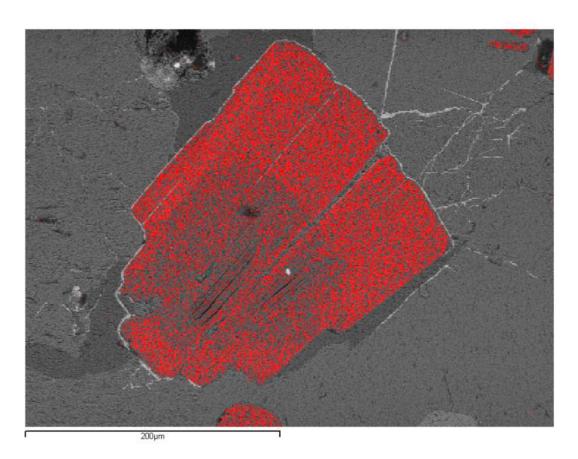


Abb. 106: Farbüberlagerte Rückstreuelektronenaufnahme mit der Verteilung des Elements Aluminium. Der zentrale Bereich des Minerals zeigt deutlich weniger Al-Gehalt als die Randzonen. Möglicherweise handelt es sich auch hier um eine primärmagmatische Zonierung.

Die in Abb. 105 a zu erkennende Einlagerung von Eisen in den alterierten Bereichen des Biotits zeigt auch der Biotit in Abb. 107 und Abb. 108, der ebenfalls aus dem weißen Karbonatit von Sukulu stammt. Die mit dem Verlust von Kalium und der verstärkten Aufnahme von Eisen einhergehende Auflösung der lamellaren Struktur des Glimmers schreitet fort und die einzelnen Lamellen beginnen, sich stärker zu verbiegen (Abb. 107 und Abb. 108). Noch aber bleibt die Form des Minerals erhalten und nur Kalium hat das Mineral bzw. das System verlassen. Es ist auch in den Restporen der umgebenden Calcite nicht mehr nachweisbar. Magnesium und auch Silizium sind in diesem Stadium der postmagmatischen Alteration nicht betroffen und nennenswerten und im Chemical Mapping beobachtbaren keine Veränderungen (Abb. 107). Auch hier steigt das Si/K-Verhältnis in den alterierten Bereichen deutlich an, während sich die Verhältnisse von Si/Al vergleichsweise unverändert zeigen (Abb. 109 und Tabelle 24, S. 218). Auffällig ist hier das Verhältnis von Mg/Fe, das sich gegenläufig zum Elementverhältnis Si/K verhält. Ob hier parallel zum Verlust von Kalium Eisen eingelagert wurde, ist fraglich. Möglicherweise zeigt sich auch hier eine primärmagmatische Zonierung, mit einem inneren annitischen (Fe-reichen) Bereich und einem äußeren, mehr phlogopitischen (Mg-reicheren) Bereich. Der annitische Bereich war gegenüber der Alteration weniger widerstandsfähig, weil das ursprünglich in den Oktaederstellen eingebaute zweiwertige Eisen zu dreiwertigem oxidiert wurde. Um den Ladungsausgleich wieder herzustellen musste das einfach positive Kation der Tetraederschicht, Kalium, das Gitter verlassen. Aus diesen Grund geht die Verwitterung in diesem Fall vom Zentrum des Minerals aus und hat nicht den einfacher zugänglichen Randbereich erfasst.

6. Glimmer

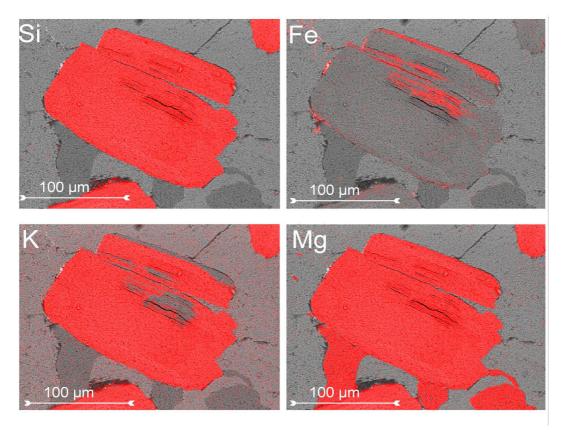


Abb. 107: Rückstreuelektronenbild mit überlagerten Elementverteilungen der Elemente Silizium, Eisen, Kalium und Magnesium. Auffällig ist die Einlagerung von Eisen aus dem Restporenraum mit gleichzeitigem Verlust von Kalium. Verlust von Kalium führt zu einer Verbiegung der Glimmerlamellen.

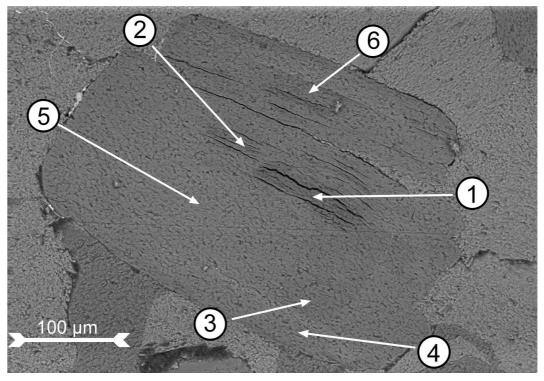


Abb. 108: Rückstreuelektronenbild mit Positionen der Punktspektren aus Tabelle 24 (S. 218).

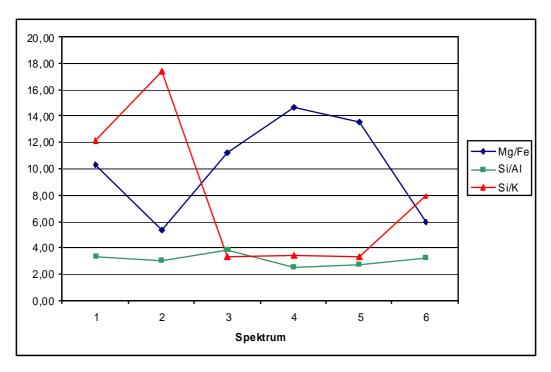


Abb. 109: Verhältnisse der Elemente Mg/Fe, Si/Al und Si/K aus Tabelle 24 (S. 218). Auffällige Veränderung im Si/K-Verhältnis durch beginnende Alterierung und Verlust des Kaliums als Zwischenschichtion. Auffällig auch das Mg/Fe-Verhältnis.

6.3.3. Fortschreitende Verwitterung: Rückzug des Biotits

Mit fortschreitender Umwandlung und Zerstörung des Biotit als Beispiel eines Silikates im karbonatitischen Muttergestein wird der Unterschied zur Verwitterung in rein silikatischen Gesteinen deutlich. In silikatischen Gesteinen werden während der chemischen Verwitterung Minerale umgewandelt, allmählich gelöst und in den entstehenden Hohlräumen eventuell Sekundärminerale (Silikate, Hydroxide, Oxide) abgeschieden. Das wesentliche dieser Prozesse ist die Abfuhr von Lösungsfracht und damit verbunden eine Zunahme der Porosität bei gleichzeitiger abnehmender mittlerer Gesteinsdichte. In Karbonatiten laufen dagegen 2 Prozessgruppen parallel: die Verkarstung primärer Karbonate führt im konstanten Verwitterungsraum automatis ch zur Neubildung sekundärer Karbonate. Daneben läuft Prozessgruppe silikatischer Verwitterung wegen der ständigen Blockade der Migrations wege stark behindert ab, das mittlere spezifische Gewicht des Karbonatits bleibt nahezu konstant. Der Vorgang wird in Abb. 110 und Abb. 111 verdeutlicht. Durch Umkristallisation der umgebenden Karbonate wurde auf den Biotit Druck ausgeübt und die Biotitlamellen verdrillt. Die ehemaligen Mineralgrenzen werden oft von Cortices aus Eisenoxiden oder -hydroxiden nachgezeichnet. Die Bildung eisenreicher Cortices wurde von KALINOWSKI & SCHWEDA (1996) auch experimentell unter sauren Bedingungen beobachtet. Dieser sekundäre Cortex entsteht nicht in Abhängigkeit vom pH-Wert, da im Karbonatit aufgrund des extremen Karbonatangebots meistens pH-Werte zwischen pH 7 bis 8 vorherrschen (BAR-MATTHEWS et al., 1996; HENDY, 1971). Ob die Cortexbildung, wie von WHITE & YEE (1985) gefordert, mit der Elektron-Kation Umwandlung im Glimmergitter zusammenhängt, ist fraglich, da die Verwitterung nicht auf ständige Lösungsgegenwart in phreatis chem Milieu beschränkt ist. Wesentlich wahrscheinlicher sind häufige Wechsel zwischen phreatisch und vados. Damit wären die Cortices im Wesentlichen verdunstungsgesteuerte Fällungsprodukte.

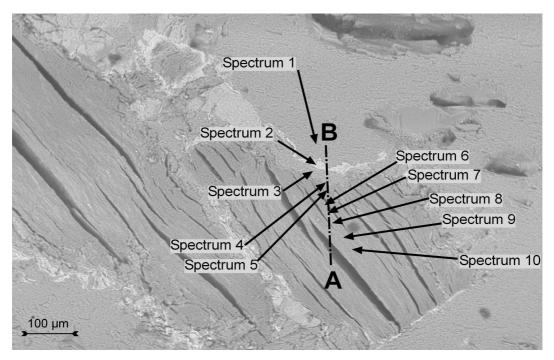


Abb. 110: Rückstreuelektronenbild eines verwitternden Biotits von Cave Hill, Tororo Karbonatitkomplex, Unganda. Die ehemalige Mineralgrenze wird durch Krusten aus Fe-Oxiden/Hydroxiden nachgezeichnet. Spektrenorte aus Tabelle 25 (S 219). Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf der Linienspektren aus Abb. 112.

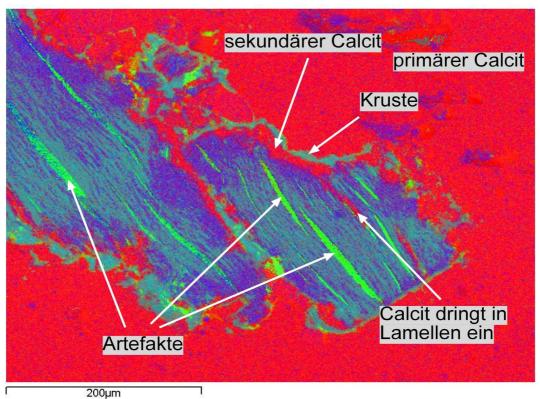


Abb. 111: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild von Abb. 110 mit Fe = grün, Si = blau und Ca = rot. Während der Eisen-Gehalt des ursprünglichen Biotits zum Rand hin deutlich abnimmt, bleibt Silizium schwerer löslich. Calcite füllen den frei werdenden Raum aus. Die Grünfärbung der Lamellenlücken sind Artefakte.

Dabei werden auch einige Glimmerschichten zunächst zu calcithaltigen Lamellen aufgeweitet. Restfeuchte im Glimmer mobilisiert weiterhin Eisen, das unter anderem den Lamellencalcit langsam durch Fe-Hydroxide verdrängt.

Sowohl EDX-Mikoanalysen (Tabelle 25, S. 219) als auch die Linienspektren in Abb. 112 zeigen die Abnahme von Eisen vom Zentrum des Biotits zum Rand hin. Unter atmosphärischen Sauerstoffpartialdrucken kann Biotit bei der Verwitterung Fe²⁺ an die Verwitterungslösung abgeben (ACKER & BRICKER, 1992). An der Bildung der Krusten kann auch Eisen aus der Verwitterungslösung beteiligt sein, da die Verwitterungsrate von Biotit unter anderem von dem Angebot von Fe beeinflusst wird. Ein gehäuftes Auftreten von Fe in der Verwitterungslösung kann auch durch die Auflösung von Illmenit / Hämatit / Magnetit bedingt sein und die Abgabe von Kalium in den Biotiten beschleunigen und damit deren Auflösung intensivieren (MALMSTRÖM & BANWART, 1997). Diese Deutung ist allerdings fraglich, da die Karbonatite nicht nach Art der Grundwasserlaterite verwittern. Nur bei derartigen Bedingungen, die deutliche Bleichungszonen produzieren, wird das Gesamt-Eisen des Gesteins mehr oder weniger gleichzeitig mobilisiert. Durch den Verlust von Kalium an den Zwischenschicht-Kationen, aber vor allem auch durch selektive Abfuhr der Oktaeder-Kationen wie Eisen wird das Kristallgitter des Biotits zunehmend geschwächt und instabil. Mit der Zeit lassen sich auch die schwerer löslichen Elemente wie Silizium und Aluminium aus dem Gitterverband herauslösen. Die in Lösung gehenden Al- und Si-lonen werden meist von sich neu bildendem Kaolinit aufgenommen. Allerdings dürfte die Verwitterungslösung in einem karbonatitischen Gestein erheblich ärmer an Aluminium sein, da hier nicht in derselben Größenordnung verwitternde Alumosilikate zur Verfügung stehen.

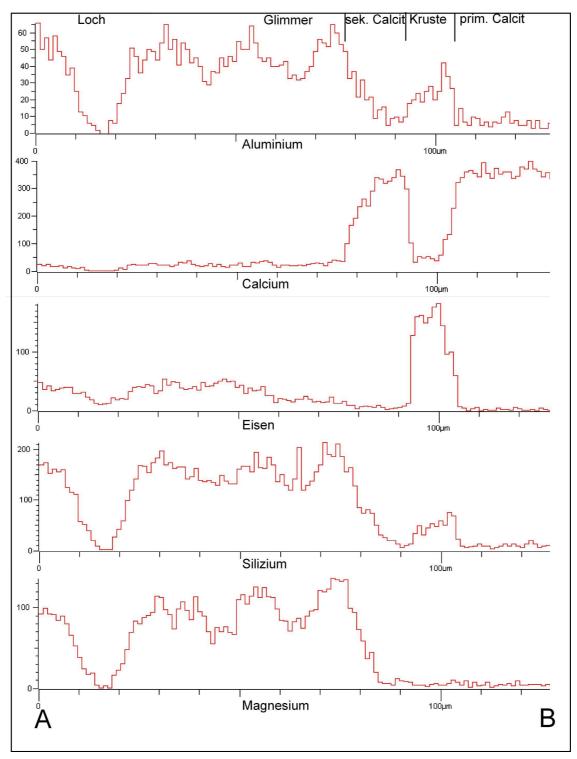


Abb. 112: Linienspektren aus Abb. 110 für die Elemente Aluminium, Calcium, Eisen, Silizium und Magnesium. Während Silizium, Aluminium, aber auch Magnesium vom Zentrum des Minerals bis zum Rand vergleichsweise konstant sind, nimmt Eisen zum Rand hin ab. Auch die neugebildeten Calcite zeichnen sich ebenso wie der eisenreiche Trauerrand deutlich ab. Die Schwankungen von Silizium, Aluminium und Magnesium werden durch eine Morphologie der Probe hervorgerufen. In den durch die Verbiegung der Lamellen hervorgerufenen Spaltrissen scheint nur das Eisen-Signal durch.

Die Verwitterung der Glimmer läuft in mehreren Stufen ab. In den Glimmerlamellen wird Eisen mobilisiert und wandert bei pH <7 aus dem Glimmer heraus, dabei geht Calcit in Lösung. Der entstehende Hohlraum wird unter vadosen Bedingungen mit Fe-Hydroxiden verfüllt. Die durch den Verlust von Eisen defekten Glimmerteile werden gelöst. Die Lösungsfracht wird weitgehend weggeführt, da aus den frei werdenden Ionen bestenfalls instabile amorphe Si/Fe/Al Bildungen entstehen können. Der sich bildende Hohlraum wird weitgehend durch sekundären Calcit eingenommen. Dabei werden auch einige Glimmerlamellen zunächst zu Calcithaltigen Lamellen aufgeweitet. Restfeuchte im Glimmer mobilisiert weiterhin Eisen, das unter anderem den Lamellencalcit langsam durch Eisenhydroxide verdrängt. Der ehemalige Glimmer wird auf diese Weise immer mehr in einzelne, voneinander getrennte Lamellen aufgeteilt.

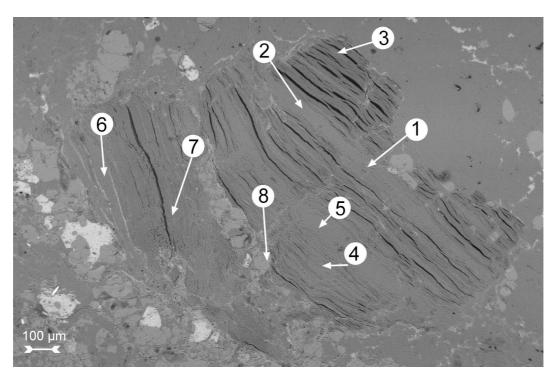


Abb. 113: Rückstreuelektronenbild eines verwitternden Glimmers von Sukulu, Uganda. Die einzelnen Lamellenpakete werden durch sekundären Calcit voneinander getrennt. Die Lamellen selber zeigen deutliche Verbiegungen, während das ursprüngliche Silikat immer mehr gegen sekundären Calcit ausgetauscht wird. Die Cortices sind in diesem Beispiel weniger ausgeprägt, möglicherweise wegen des geringeren Gehalts an Eisen in diesem Glimmer. Die Nummern stehen für die Punktspektren aus Tabelle 26 (S. 220).

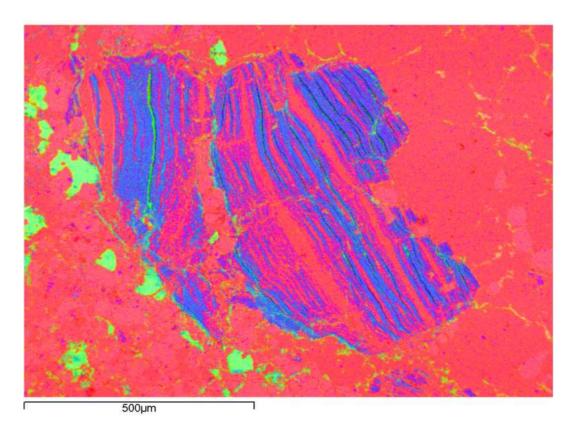


Abb. 114: Falschfarbene Rückstreuelektronenaufnahme mit den Farben blau für Silizium, grün für Eisen und rot für Calcium. Gut erkennbar die Verdrängung des Siliziums des Glimmers durch sekundären Calcit und die Aufspaltung des Glimmers in immer feinere Lamellen.

Der Austausch des silikatischen Minerals gegen sekundäre Karbonate geht schrittweise vor sich, so dass die betroffenen Minerale neben vergleichsweise ursprünglichen Zonen auch bereits teilweise oder sogar völlig durch Ausfällung sekundärer Karbonate verfüllte Zonen zeigen. Durch diesen relativ gleichmäßigen Ersatz bleibt für die Bildung sekundärer Minerale aus den Überresten des Silikats nur wenig freier Platz. Die feinen Lamellen, die sich durch die Volumenzunahme des ursprünglichen Glimmers während der Verwitterung immer mehr aufbiegen, werden durch die Ausfällung der sekundären Calcite gestützt, so dass die teilweise extrem feinen Lamellen auch über einen längeren Zeitraum deutlich erhalten bleiben und selbst durch die Präparation der Probe für die Mikroskopie oder Analytik nicht beschädigt werden (Abb. 114).

Der Biotit in Abb. 115 und Abb. 116, sowie der Vergleich der beiden Spektren 1 und 3 aus Tabelle 27 (S. 221) zeigen deutlich die von den sekundären Calciten fixierten Verwitterungsprodukte des ehemaligen Biotits. Eisen, aber vor allem auch Silizium und Aluminium sind in den sekundären Calciten noch deutlich vorhanden, wobei sich Aluminium als weniger mobil zeigt als das Silizium.

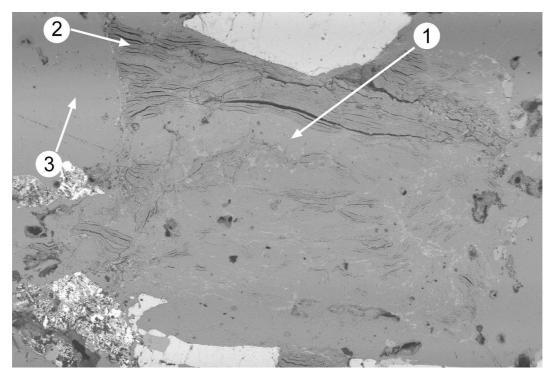


Abb. 115: Rückstreuelektronenbild eines Biotits von Cave Hill, Tororo Rock (Uganda) in der Auflösung. Orte der Punktspektren aus Tabelle 27 (S. 221).

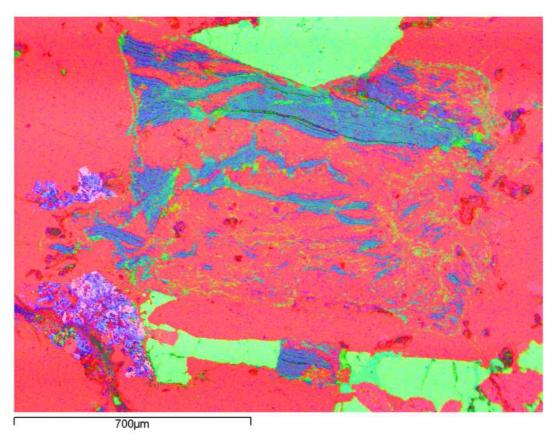


Abb. 116: Falschfarbene Rückstreuelektronenaufnahme mit den Farben rot für Calcium, grün für Eisen und blau für Silizium. Das Mineral ist bereits weitgehend in einzelne Lamellen aufgelöst, große Bereiche durch sekundäre Calcite verfüllt.

6. Glimmer

Die freigesetzten Ionen und ihre Verhältnisse zueinander reichen für Verwitterungsneubildungen wie Quarz, Gibbsit oder Kaolin nicht aus.

Stützung und Fixierung einzelner, teilverwitterter Lamellen des ehemaligen Glimmers zeigt ein weiteres Beispiel aus dem Karbonatit von Cave Hill, Tororo (Uganda). Hier sind nur noch wenige und deutlich verbogene ehemalige Glimmerlamellen vorhanden, während die Zwischenräume mit sekundärem Calcit verfüllt sind (Abb. 117). Die Ränder des ehemaligen Glimmers werden auch hier durch Eisenanreicherungen nachgezeichnet.

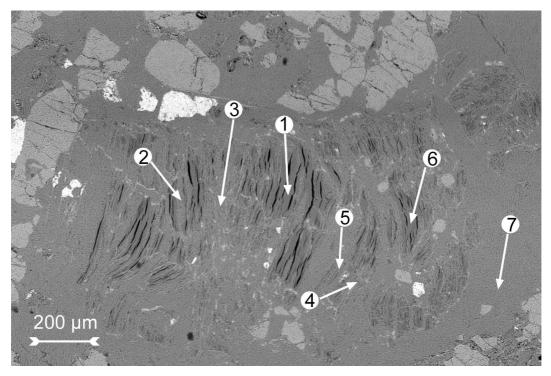


Abb. 117: Rückstreuelektronenaufnahme eines deutlich verwitterten Biotits von Cave Hill, Tororo (Uganda). Die einzelnen Lamellen sind durch sekundäre Calcite voneinander getrennt. Punktanalysen aus Tabelle 28 (S. 221).

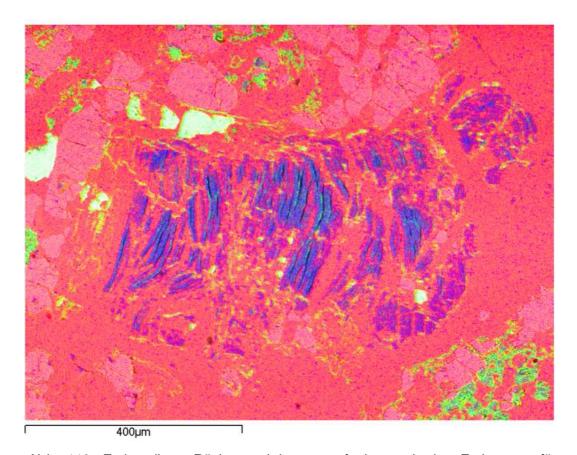


Abb. 118: Farbcodierte Rückstreuelektronenaufnahme mit den Farben rot für Calcium, blau für Silizium, und grün für Eisen. Die Auftrennung der einzelnen Lamellen ist weit fortgeschritten. Feinverteiltes Eisen zeichnet den ursprünglichen Biotit nach. Das Fe-Signal in den Löchern der Lamellen stellt ein Artefakt dar.

sich Die neu bildenden Calcite um wachs en und fixieren die Verwitterungsneubildungen ebenso wie die alterierten Reste des ehemaligen Glimmers. Dadurch wird die Auflösung der ursprünglichen Minerale verlangsamt. Der Abtransport mobilisierter Elemente wird verzögert, ebenso wie die Anlieferung von Elementen, die für die Neubildung verschiedener Minerale wie Gibbsit oder Kaolinit notwendig wären. Die Ausfüllung mit sekundären Calciten und Fe-Hydroxiden geht vollständigen Pseudomorphose, bei der noch bis zur nur verstreute Verwitterungsneubildungen den sekundären Calcit gegenüber den primären des Karbonatits "unrein" erscheinen lassen (Abb. 119 und Abb. 120 sowie Spektrum 2 in Tabelle 29, S. 222).

6. Glimmer

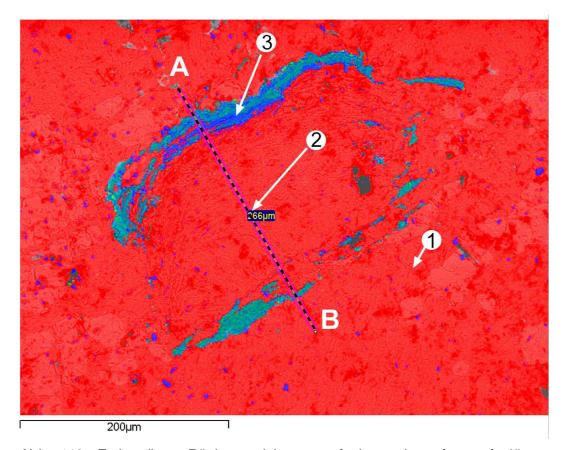


Abb. 119: Farbcodierte Rückstreuelektronenaufnahme eines fast aufgelösten Biotits von Sukulu, Uganda mit rot für Calcium, grün für Aluminium und blau für Silizium. Das ursprüngliche Mineral ist von der Mitte her fast vollständig durch sekundäre Calcite ersetzt. Die Linie repräsentiert den Ort des Linienspektrums aus Abb. 120 und die Punkte die Punktanalysen aus Tabelle 29 (S. 222). Der sekundäre Calcit versiegelt den Porenraum und erhält die mechanischen Eigenschaften des Karbonatits auch während der Verwitterung der Silikate.

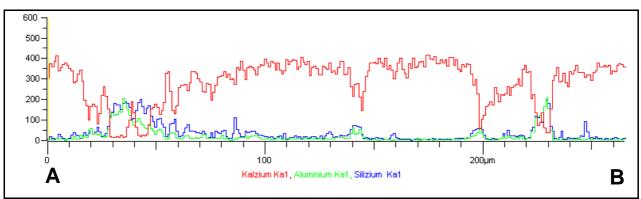


Abb. 120: Linienspektren der Elemente Silizium, Calcium und Aluminium aus Abb. 119. Die sekundären Calcite heben sich durch deutliche Gehalte an Silizium und Aluminium ab. Si und Al zeigen ein Ungleichgewicht, welches als Hinweis auf amorphe und instabile Si + Al + Fe Bildungen dienen kann.

6. Glimmer

Zeichnet sich der primäre Calcit des Karbonatits durch das Fehlen von Silizium, Aluminium und vor allem Eisen aus, so treten besonders diese Elemente quasi als "Konkursmasse" des ehemaligen Glimmers fein verteilt und unterhalb der Auflösung des Elektronenmikroskops im sekundären Calcit wieder auf. Mit fortschreitendem Einfluss der Verwitterung werden auch die weniger mobilen Elemente wie Aluminium und Silizium mobilisiert und wandem mit der Verwitterungslösung in die Bruchflächen der umgebenden Calcite des Karbonatits (Abb. 121). In diesem Fall deuten nur noch sehr schemenhafte Reste auf die Natur des Minerals hin, welches ursprünglich den Platz eingenommen hat. Mobilere Elemente wie die Alkalien haben das System bereits verlassen. Das Ende der Entwicklung zeigt Abb. 123. Der ursprüngliche Biotit ist komplett aufgelöst und nur noch durch letzte Reste an Eisenoxiden sowie Silikaten zu erkennen, welche die lamellare Struktur des aufgelösten Minerals nachzeichnen. Der Platz ist von sekundären Calciten besetzt, ein Hohlraum ist nicht entstanden. Die Stabilität des Gesteins ist durch die Auflösung des Silikats in seinen physikalischen Eigenschaften nicht nennenswert geschwächt worden.

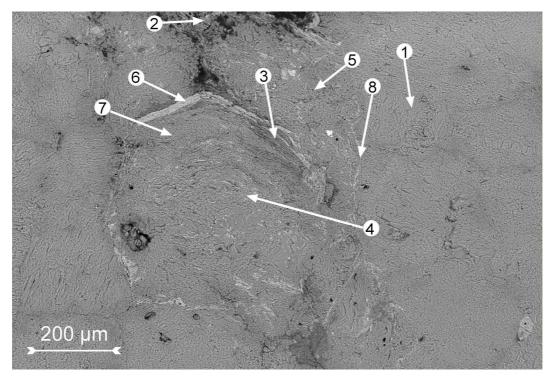


Abb. 121: Nahezu komplett aufgelöster Biotit aus dem Karbonatit von Cave Hill (Tororo, Uganda). Vom ursprünglichen Mineral sind nur noch Reste übrig geblieben. Die mobilisierten Elemente sind in die Restporen der umgebenden Calcite gewandert. Orte der Spektren aus Tabelle 30 (S. 222).

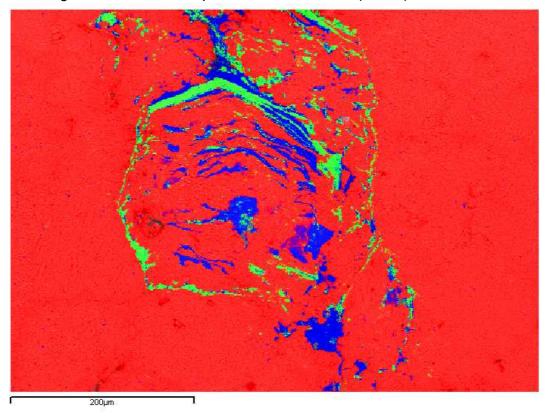


Abb. 122: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild mit blau für Silizium, grün für Eisen und rot für Calcium. Auch die immobileren Elemente wie Silizium wandern in die umgebenden Restporen ab. Aluminium würde ein vergleichbares Bild abgeben.

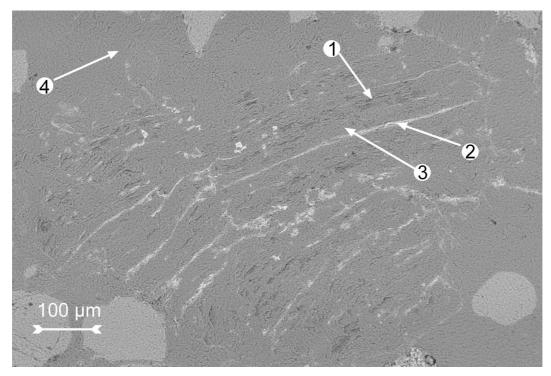


Abb. 123: Rückstreuelektronenbild eines komplett verwitterten Biotits von Sukulu (Uganda). Eisenoxide kennzeichnen als letzte Spuren die ehemaligen Lamellen des Glimmers. Orte der Punktspektren aus Tabelle 31 (S. 223).

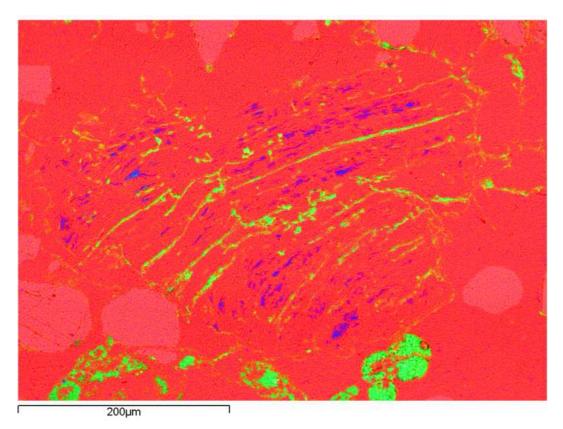


Abb. 124: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild eines komplett verwitterten Biotits von Sukulu (Uganda) mit blau für Silizium, grün für Eisen und rot für Calcium. Die ehemaligen Grenzen des aufgelösten Minerals sind durch einen erhöhten Gehalt an Fe-Oxiden gekennzeichnet.

6. Glimmer

6.3.4. Zusammenfassung

Das hohe Angebot an gelösten Karbonaten im Karbonatit führt zu einer jahreszeitlich bedingten Übersättigung der Verwitterungslösung. Während in der feuchten Regenzeit viel Karbonat an der Kontaktzone zwischen Biosphäre und Gestein gelöst wird und mit der versickemden Lösung in die Tiefe getragen wird, kann während der Trockenzeit die Bodenlösung übersättigen und Karbonat in entsprechenden Hohlräumen ausfällen. Dadurch wird die Porosität des Gesteins während der Verwitterung nicht, wie bei silikatischen Gesteinen, erweitert. Das führt dazu, dass ehemalige Minerale meist nur noch schemenhaft gegen den Hintergrund der primären und sekundären Calcite zu erkennen sind. Die Vorgänge spielen sich hauptsächlich im vadosen Bereich ab. Es entsteht keine für Grundwasserlaterite typische Bleichzone und keine Trennung von Al und Si. Aus diesem Grund kann auch kein Kaolin, kein Gibbsit und auch kein sekundärer Quarz als Mineralneubildung entstehen.

Auflösende Silikate schwächen den Widerstand des Gesteins gegenüber der Erosion nicht nennenswert, da sich die sekundären Calcite in ihrer Festigkeit kaum oder nicht von den primären unterscheiden. Der Karbonatit behält also seine Festigkeit und kann der Erosion länger standhalten als beispielsweise granitische Nachbargesteine. Hierin liegt mit einer der Gründe, warum die Karbonatite als Härtlinge durch die tropische Verwitterung herauspräpariert werden. Gleichzeitig werden verschiedene Stadien in der Verwitterung silikatischer Minerale von den sekundären Calciten fixiert.

7. Mineralumwandlungen durch Verwitterung weiterer akzessorischer Karbonatit-Minerale

7.1 Eisensulfide

7.1.1 Einleitung

Unter den Bedingungen der Erdoberfläche oxidieren Sulfide rasch und zerfallen unter Freisetzung von schwefeliger Säure und H₂SO₄. Bei diesem Prozess können auch Mikroorganismen wie *Thiobacillus ferroxidans* oder *Ferrobacillus ferroxidans* eine Rolle spielen (Colmer & Hinkle, 1947; Ferris et al., 1989; Schrenk et al., 1998; Sillitoe et al., 1996; Sillverman, 1967). Diese Freisetzung von Säure läßt die sulfidhaltigen Gesteine problematisch für die Umwelt werden. Wenn die Säuren in erheblichen Mengen in die Biosphäre gelangen, richten sie dort beträchtlichen Schaden an (Denicola & Stapleton, 2002; Gray, 1997). Das gilt auch für die Abraumhalden sulfidhaltiger Vererzungen, wie das Beispiel der ugandischen Kilembe Minen zeigt, die den stromabwärts gelegenen Queen Elizabeth Nationalpark und den Lake George gefährden (Hartwig et al., 2005; Owor et al., 2007). Derartige Sulfide gehören auch zu den häufigeren akzessorischen Mineralen in Karbonatit. Im Falle des Palabora-Karbonatits ist eine Anreicherung bis hin zu abbauwürdigen Vorkommen an Kupfersulfid erfolgt (Groves & Vielreicher, 2001; Heinrich, 1970).

Unter den akzessorischen Sulfiden in Karbonatiten sind Eisensulfide wie Pyrit und Pyrrhotin die häufigsten. Beide Minerale verwittern relativ rasch unter den Einflüssen oberfächennaher, oxidischer Verwitterung. Die Reaktion von Pyrit mit in der Verwitterungslösung befindlichem dreiwertigem Eisen, Sauerstoff oder anderen oxidierenden Stoffeni in Laborversuchen gerne durch Wasserstoffperoxid simuliert, produziert Schwefelsäure und setzt zweiwertiges Eisen frei. Die Reaktionen folgen den Gleichungen (MCKIBBEN & BARNES, 1986; MOSES et al., 1987):

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \Rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$$

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \Rightarrow 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+$$
(15)

Während der Verwitterung finden die angegebenen Reaktionen weit unterhalb eines Gleichgewichtszustands statt, so dass die Reaktion nur von links nach rechts verläuft.

Für die Oxidation von Pyrrhotin (FeS anstelle von FeS₂) gilt das ebenso, wobei entsprechend weniger Schwefelsäure gebildet wird.

Aufgrund der langsamen Diffusion von Sauerstoff in der Verwitterungslösung ist die Oxidation durch Fe³⁺ die schnellere Reaktion (NORDSTROM, 1982). Die Oxidation über dreiwertiges Eisen ist aber in hohem Maße vom pH-Wert der Lösung abhängig. Bei sehr niedrigen pH-Werten läuft die Oxidation von Fe²⁺ sehr langsam ab. Bei hohen pH-Werten hingegen wird Fe³⁺ unlöslich und durch Ausfällung aus der Lösung entfernt. Zusätzlich wird bei ca. neutralen pH Werten Fe(II) von der Lösung auf der Pyritoberfläche adsorbiert und schimt diese gegen die direkte Wirkung des gelösten Sauerstoffes oder aber Fe(III) ab. Es muss also erst ein Elektronentransfer vom adsorbierten Fe(II) in Richtung Sauerstoff stattfinden, bevor das jetzt dreiwertige Fe(III) seinerseits ein Elektron aus dem Pyrit erhält. Das adsorbierte Eisen durchläuft dabei zyklisch die Oxidationsstufen +II und +III (MOSES & HERMAN, 1991). Daher gilt die Oxidation von Fe²⁺ zu Fe³⁺ als der limitierende Faktor bei der Oxidation von Pyrit.

$$28Fe^{2+} + 7O_2 + 28H^+ => 28Fe^{3+} + 14H_2O$$
 (17)

Hier kommen möglicherweise die Aktivitäten von *Thiobacillus* als Katalysator ins Spiel. Besonders für den sauren pH-Bereich wird die bakterielle Katalyse als Hauptfaktor für die Oxidation von Fe³⁺ gesehen (NORDSTROM, 1982). Die verschiedenen Arten von *Thiobacillus* können über einen weiten pH-Bereich existieren. So wurden beispielsweise *T. intermedius* und *T. neopolitanus* im Grundwasser der Shullsburg Mine im oberen Mississippi Valley gefunden, welche in karbonatischen Gesteinen liegt (TORAN, 1987). Daher können auch in karbonatgepufferten Systemen neben der anorganischen Oxidation die Bakterien eine größere Rolle bei der Verwitterung von Sulfiden spielen.

Bei der Oxidation nach den Formeln (15) und (16) wird Säure frei, welche in sulfidischen Vererzungen zu Absenkung des pH-Wertes führen würde. Bei der Verwitterung der Sulfide in einem Karbonatit wird hingegen die Säure schnell neutralisiert und Sulfat freigesetzt.

$$2H^{+} + SO_{4}^{-} + 2CaCO_{3} = >SO_{4}^{-} + 2Ca^{2+} + 2HCO_{3}^{-}$$
 (18)

Dabei können verschiedene Verwitterungsprodukte auftreten (Abb. 125), die teilweise ausgefällt und den durch die Verwitterung freiwerdenden Platz einnehmen. Diese Verwitterungsprodukte können ihrerseits die weitere Oxidation des Pyrits verlangsamen, indem sie das Sulfid vor der oxidierenden Verwitterungslösung abschimen.

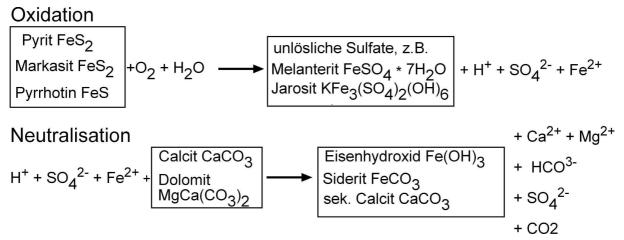


Abb. 125: Mögliche Reaktionspartner und Produkte bei der Verwitterung von Pyrit, Markasit und Pyrrhotin und der anschließenden Neutralisation der Säure in einem Karbonatit. Unlösliche Phasen sind in den Rechtecken aufgeführt. Nach TORAN (1987).

Vor allem haben die festen Verwitterungsprodukte eine Änderung der Volumina zur Folge. Besonders spielen hierbei die Oxidation des Pyrit, die Auflösung von Karbonat und die Ausfällung der Eisenhydroxide eine Rolle. Die in Tabelle 5 (S. 158) angegeben Werte zeigen deutlich, dass die Oxidation von Pyrit eine deutliche Zunahme des Porenraumes zur Folge hat und damit die Struktur des Gesteins gegenüber der Verwitterung schwächt. Dabei wird angenommen, dass die aufgelösten Phasen durch die Verwitterungslösungen entfernt werden. Zusätzlich wird das Gesteinsgefüge auch in den Bereichen geschwächt, in denen Eisenhydroxide ausfallen. Durch die Neutralisationsreaktion direkt am oxidierenden Sulfat wird auch die Zementation durch sekundäre Calcite nicht dieselbe Rolle übernehmen können, die sie bei der Verwitterung der silikatischen Akzessorien in einem Karbonatit spielt.

Tabelle 5: Volumenänderungen bei der Oxidation von Pyrit mit einem 1 I Wasser (VEAR & CURTIS, 2006).		
	Dichte g / cm ³	Volumenänderung in cm ³
1,4996 g Pyrit aufgelöst	5,0	- 0,2999
1,5684 g Dolomit aufgelöst	2,9	- 0,5408
1,1221 g Limonit aus gefallen	3,5	+ 0,3206
Unter den Bedingungen im Karbonatit entsteht zusätzlich noch Gips, das eine		
erhebliche Volumenzunahme zur Folge hat.		

7.1.2 Sulfidverwitterung im Karbonatit

Wenn Pyrrhotin oder Pyrit mit sauerstoffhaltigen Porenwässern in Kontakt kommen, verwittert das Mineral unter Abgabe von schwefeliger Säure nach Formel (15) und (16). Durch die Neutralisationsreaktion (18) wird zusätzlich zu dem Pyrit auch Karbonat verbraucht. Unter den vadosen Bedingungen im Karbonatit entsteht aus dem Calcium und dem Sulfat Gips, wobei die Volumenzunahme beträchtlich ist. Da dies in der direkten Nachbarschaft des Pyrit geschieht, wird das Porenvolumen dort durch diese zwei parallelen Vorgänge erweitert (Tabelle 5). Daher kommt es auch nicht zu einer Verfüllung des frei werdenden Raumes durch die Ausfällung sekundärer Karbonate, so wie es bei den Biotiten (Abschnitt 6) zu beobachten war. Dieser Unterschied führt daher bereits in der Frühphase der Verwitterung zu einer deutlichen Erweiterung des Porenraumes und zu einer Schwächung des gesamten Gesteinsgefüges (Abb. 126). Die umgebenden Calcite des Karbonatits sind bereits angelöst, der ursprüngliche Pyrit ist schon von Verwitterungsmaterial aus Eisenhydroxiden und Gips umgeben. Gips und möglicherweise auch Eisenhydoxide (Tabelle 5) üben einen erheblichen Kristallisationsdruck auf das umgebende Gestein aus und erweitern hierdurch nochmals den Porenraum. Der Gips wird später wieder gelöst und die entstehenden Reliktporen sind deutlich größer als die urpsünglichen Sulfidminerale und werden mit Fe-Hydroxiden gefüllt. Die Punktanalysen in Tabelle 32 (S. 224, Spektren 1, 4 und 5) zeigen ebenfalls, dass parallel zu den Eisenhydroxiden auch Silizium im unmittelbaren Umfeld des verwitternden Pyrits ausfällt. Verantwortlich ist hier das im Vergleich zu dem restlichen Karbonatit extrem saure Umfeld direkt am Pyrit, die Kieselsäure fällt durch Protonierung aus.

$$(HO)_3SiOH + (HO)_3Si(OH_2)^+ => (HO)_3Si-O(H)^+-Si(OH)_3 + H_2O$$

=> $(HO)_3Si-O-Si(OH)_3 + H_3O^+$ (19)

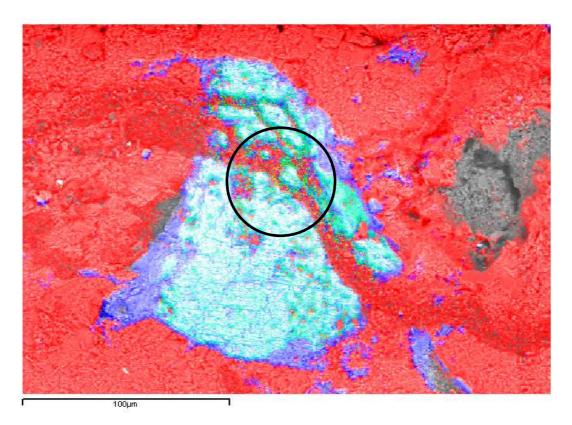


Abb. 126: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild eines Pyrrhotin von Cave Hill (Tororo, Uganda) mit beginnender Verwitterung. Ca = rot, Fe = dunkelblau und S = hell grün. Der helle bläulichgrüne Pyrit ist bereits von einem eisenreichen Rand umgeben. Der Kreis markiert Bruchzonen, in denen Schwefel-Signale bereits im Ca-Bereich liegen. Dies ist ein Hinweis auf das Vorhandensein von Gips. In den Fe dominierten Außenbereichen ist der Gips bereits wieder gelöst und abtransportiert worden.

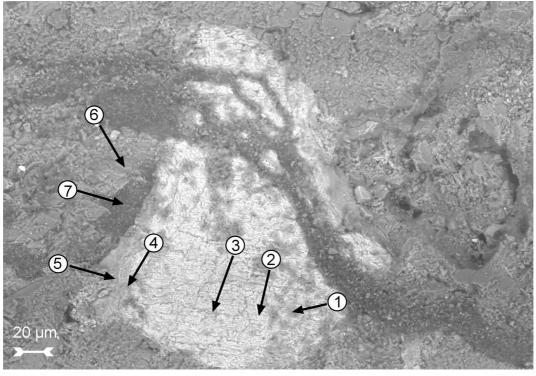


Abb. 127: Rückstreuelektronenbild mit den Orten der Punktspektren aus Tabelle 32 (S. 224).

Mit fortschreitender Oxidation des Sulfids werden die umgebenden Karbonatminerale zur Neutralisation der entstehenden Schwefelsäure aufgelöst. Der Kristallisationsdruck des dabei entstehenden Gipses vergrößert den Porenraum im Gestein (Abb. 128, Abb. 129 und Abb. 130). Dabei findet die Lösung zunächst direkt neben dem Sulfid statt. In weiteren Schritten dringt die Lösung auch in die Restporen der umgebenden Calcite und fällt dort zunehmend Gips und Fe-Oxide aus. Der dabei freiwerdende Kristallisationsdruck weitet den Porenraum auf. Dies schwächt den Gesteinszusammenhang und erleichtert gleichzeitig der Verwitterungslösung den Zutritt. Der erweiterte Porenraum dient später zur Ausfällung amorpher Kieselsäure, wie die einzelnen Punktspektren in Tabelle 33, Tabelle 34 und Tabelle 35 (S. 224 und 225) deutlich machen. Größere Mengen an Sulfiden manchen den Karbonatit also verwundbarer gegenüber der Verwitterung.

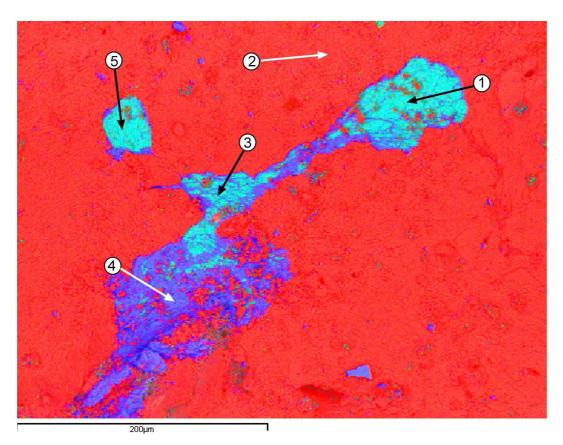


Abb. 128: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild eines Pyrrhotin von Cave Hill (Tororo, Uganda). Ca = rot, Fe = dunkelblau und S = hell grün. Im unteren Bereich zeigen sich bereits deutliche Lösungserscheinungen in den umgebenden Karbonaten. Pfeile markieren die Orte der Punktspektren aus Tabelle 33 (S. 224).

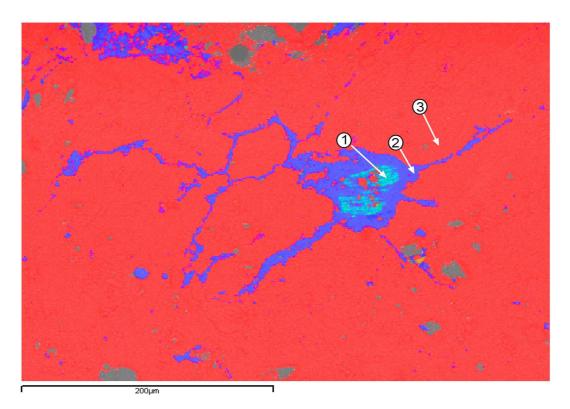


Abb. 129: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild eines Pyrrhotins von Cave Hill (Tororo, Uganda). Ca = rot, Fe = dunkelblau und S = hell grün. Die Fe-Oxide dringen in die Restporen der umgebenden Calcite ein und weiten diese zunehmend auf. Pfeile markieren die Orte der Punktspektren aus Tabelle 34 (S.224).

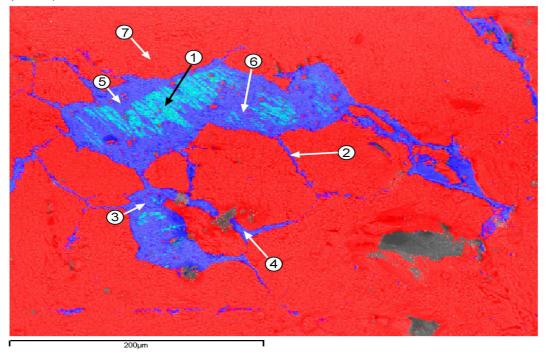


Abb. 130: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild eines Pyrrhotins von Cave Hill (Tororo, Uganda). Ca = rot, Fe = dunkelblau und S = hell grün. Die Fe-Oxide dringen in die Restporen der umgebenden Calcite ein und weiten diese zunehmend auf. Kreise markieren die Orte der Punktspektren aus Tabelle 35 (S.225).

7.2 Fe-Oxide

Auch ohne direkten Kontakt zu Sulfiden können Eisenhydroxide in den Restporen der Karbonatminerale ausgefällt werden. Der dabei entstehende Kristallisationsdruck erweitert das Porenvolumen (Abb. 131). Dabei wird das Gesteinsgefüge nachhaltig gelockert. Die erweiterten Restporen ermöglichen es der Verwitterungslösung, auch in tiefere Regionen des Gesteins eindringen zu können. Besonders häufig ist dies der Fall, wenn Eisen unmittelbar zur Verfügung steht und/oder, wenn die Restporen bereits in Folge von Verwitterung, Gips- und Karbonatlösung aufgeweitet sind. Die Anwesenheit von Eisenmineralen wie Pyrit (siehe Abschnitt 7.1) oder auch Magnetit (Abb. 132 und Abb. 133) kann also den Karbonatit in seiner Verwitterungsresistenz schwächen.

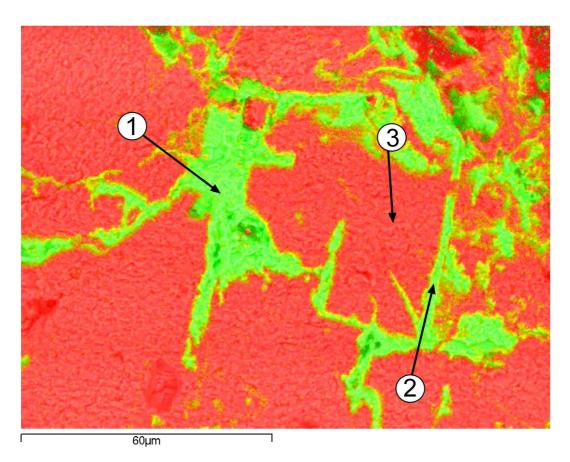


Abb. 131: Farbcodierte Rückstreuelektronenaufnahme mit Calcium (rot) und Eisen (grün). Ausfällung von Eisenhydroxiden in den Restporen der Calcite führt zu deren Aufweitung. Weicher Karbonatit (vergl. Abschnitt 4.2) von Cave Hill (Tororo / Uganda). Pfeile geben die Orte der Punktspektren aus Tabelle 36 (S. 225) an.

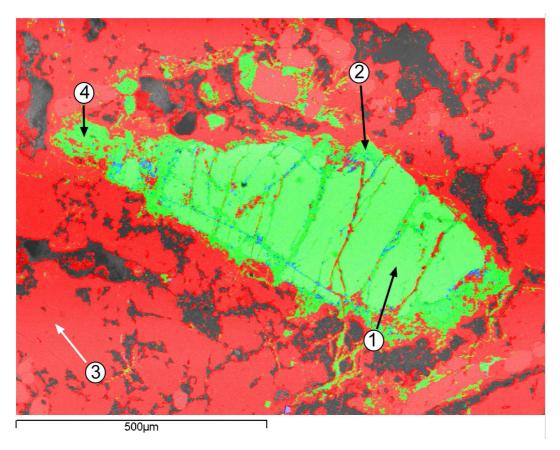


Abb. 132: Farbcodierte Rückstreuelektronenaufnahme eines Magnetits aus dem weichen Karbonatit von Cave Hill (Tororo / Uganda), vergl. auch Abschnitt 4.2) mit Calcium (rot), Eisen (grün) und Titan (blau). Eisen wird mobilisiert und beginnt, in die Restporen der umgebenden Calcite einzudringen. Kreise geben die Orte der Punktspektren aus Tabelle 37 (S. 225) an.

Bei der Ausfällung der Fe-Hydroxide tritt nach Tabelle 5 (S. 158) eine Volumenzunahme ein und die Restporen werden erweitert. Hierdurch wird der Porenraum größer und der Karbonatit insgesamt hygroskopischer. Der höhere Gehalt an eisenreichen Mineralen wie Magnetit ist daher einer der Gründe für die raschere Verwitterung des "weichen" Karbonatits von Cave Hill (Abschnitt 4.2)

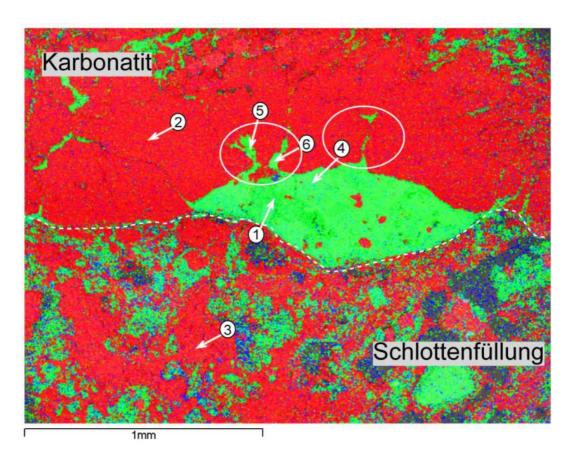


Abb. 133: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild mit Calcium rot, Eisen grün und Aluminium blau. Am Rand eines karbonatitischen Klasts (oben) in einer Schlottenfüllung (unten) befindet sich ein Magnetit, von dem aus Fe-reiche Lösungen in die Restporen der Calcite des Karbonatitklasts eindringen (Ellipsen sowie Spektren 5 und 6) und Fe-Hydroxide ausfällen. Dadurch erfolgt eine Erweiterung der Restporen und eine Lockerung der Calcite und ein erleichtertes Eindringen von Lösungen. Sukulu, Uganda. Nummerierte Kreise repräsentieren die Orte der Punktspektren aus Tabelle 38 (S.226).

7.3. Pseudomorphosen

Die im Verglich mit vielen Silikatmineralen hohe Beständigkeit der Karbonate unter den Bedingungen der tropischen Verwitterung und die hohe Verfügbarkeit von Calcit kann dazu führen, dass vielfach Pseudomorphosen von Calcit nach verschiedenen Silikatmineralen zu beobachten sind. Bei diesen Mineralresiduen kann auf das ursprüngliche Mineral, wenn überhaupt noch, nur nach der von Sekundärbildungen nachgezeichneten Form geschlossen werden. Selbst wenn kleinere Reste des ursprünglichen Minerals noch in Spuren zu erkennen sind, machen es die vielfältigen Umwandlungen und eventuelle Austauschreaktionen schwierig, das ursprüngliche Mineral zu bestimmen (Abb. 134).

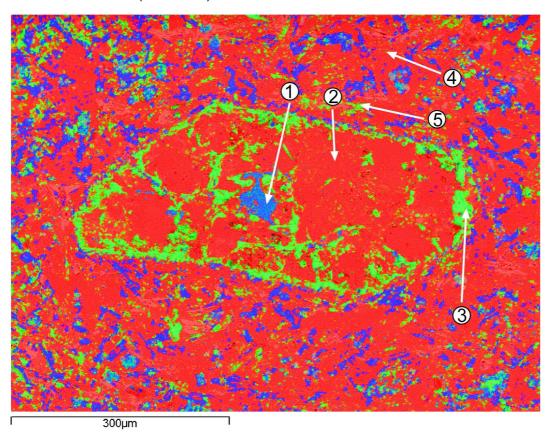


Abb. 134: Farbcodierte Rückstreuelektronenaufnahme mit rot für Calcium, grün für Eisen und blau für Silizium. Bis auf einen kleinen Rest ist im Zentrum das ursprüngliche Mineral komplett durch Calcit ausgetauscht worden und nur die Umrisse werden wie auch interne Spaltrisse durch Eisenhydroxide nachgezeichnet. Der Form nach handelte es sich hier vermutlich um einen Pyroxen. Die nummerierten Kreise geben die Orte der Punktanalysen in Tabelle 5 (S.158) wieder. Panda Hill, Tansania.

8. Pisoide

8. Pisoide

8.1 Einleitung

Pisoide sind erbsenförmige, im Submillimeter bis Millimeter-Bereich zonierte, mehrere mm große, rundliche Strukturen in Böden, welche zum größten Teil aus Aluminium-Hydroxiden, Fe-Hydroxiden oder entsprechenden Oxiden aufgebaut sind (HERBILLON & NAHON, 1988; SINGH & GILKES, 1996). Sie treten oft zusammen mit Eisenkrusten auf (Ferricretes). Nach MILLOT (1964) sind sie ein charakteristisches Produkt einer isovolumetrische lateritischen Verwitterung, bei der das Volumen einschliesslich der Poren bei gleichzeitig verringertem Raumgewicht erhalten bleibt. Beschrieben werden sie aus verschiedenen Teilen der wechselfeuchten Tropen, wie West Afrika (AMOURIC et al., 1986; BEAUVAIS & COLIN, 1993; BREUNING-MADSEN et al., 2007), Australien (ANAND & PAINE, 2002; SINGH & GILKES, 1996; TAYLOR & EGGLETON, 2008) oder auch Neuseeland (CHILDS, 1975).

Ihre exakte Entstehung wird kontrovers diskutiert und diverse Erklärungen stehen im Angebot. Die angebotenen Erklärungen reichen von erodierten Eisenkrusten, die sich in situ durch den Ersatz von Kaolinit und Quarz durch (hauptsächlich) Hämatit in höheren Bodenhorizonten, der "plasmic zone" oder der "mottled zone" (Fleckenzone) des lateritischen Verwitterungsprofils im tropisch-wechselfeuchten Klima gebildet haben (HERBILLON & NAHON, 1988; NAHON, 1986). Durch die Auflösung der Minerale und das Abführen ihrer mobilen Elemente durch die Verwitterungslösung kommt es in einem sich entwickelnden lateritischen Profil zu einem Verlust an Masse. Die dabei entstehenden Porenräume werden durch die Auflast des überlagernden Regoliths teilweise komprimiert, während gleichzeitig die wechselnden Grundwasserstände zu einer Ausdehnung oder Schrumpfung der im Profil enthaltenen quellfähigen Tonminerale führen. In einer Goethit - Kaolinit-reichen Matrix soll sich demnach Goethit in mehr oder weniger rundlichen Konkretionen anreichern. Im Laufe der Zeit differenzieren sich Goethit und Kaolinit und formen schließlich ein *Pisoid*.

Um dieses lagem sich Tonminerale parallel orientiert an. Unter vadosen Bedingungen der Regen- bzw. Trockenzeit dehnen sich die Tone um das *Pisoid* herum aus bzw. schrumpfen und formen so einen Hohlraum (NAHON, 1991). Als Kerne für die Entstehung dieser Pisoide können auch andere Minerale dienen. Wenn die Feuchtebedingungen im Regolith wechseln, können auch komplexe Pisoide gebildet werden (ANAND & PAINE, 2002). Risse oder auch Aktivitäten der Bodenfauna

8. Pisoide ______

erleichtern hier die Zirkulation von Wasser oder Sauerstoff. Während der Regenzeit kann dreiwertiges Eisen im temporären Grundwasserhorizont reduziert und gelöst werden. Durch die Reduzierung des dreiwertigen Eisens steigt der pH-Wert, was zu einer verstärkten Ausfällung von Kaolinit und Gibbsit führt, wenn ausreichend Silizium in der Porenlösung im Angebot ist. Durch mehr oder weniger quantitative Migration von Fe kommt es zur Bildung einer "pallid zone" (Bleichzone), die mit Absinken des Grundwassers duch Fe-Hydroxide gefüllt und damit überprägt wird. Während der Trockenzeit sinkt der Grundwasserspiegel und dreiwertiges Eisen wird ausgefällt. Andere Autoren sehen eine Akkumulation von Eisenoxiden in tieferen Bodenhorizonten (BROWN et al., 2003; FRITSCH et al., 2002).

8.2 Pisoide von Cave Hill und Sukulu

Bei den Pisoiden aus dem Gipfelbereich des Cave Hill (Tororo) und des Sukulu Karbonatits fällt der feinlaminierte Aufbau auf. Unter dem Elektronenmikroskop mit Rückstreuelektronendetektor lassen sich die feinlaminierten konzentrischen Säume am deutlichsten darstellen.

Diese Pisoide konnten sich nur in einer Umgebung bilden, die, entgegen ihrem jetzigen Standort, von wechselnden (z.B. saisonalen) Grundwasserständen geprägt wurde. Mehrere Proben von pisoidischem Material wurden in geschützten Lagen der Gipfelbereiche der Karbonatitvorkommen Cave Hill (Tororo) und Sukulu (beide SE Uganda) entnommen.

Die Pisoide selber haben sich als feinlaminierte, konzentrische Fe-Al Oxide meist um Kerne aus Magnetit oder Ilmenit gebildet und diese Minerale so weitgehend vor einer weiteren Verwitterung geschützt. Teilweise ziehen sich Risse durch die Pisoide, vermutlich aufgrund von Schrumpfungsprozessen bei der Bildung aus Gelen. Die Größe der Pisoide variiert zwischen 2 mm und 5 mm. Die einzelnen Pisoide oder auch die Klasten werden von einer calcitisch zementierten Matrix gestützt.

Bei den Pisoiden ohne einen Ilmenit/Magnetitkern zeigen sich deutliche Unterschiede im Chemismus zwischen den zentralen Bereichen des Pisoids, den laminierten Zonen und besonders gegenüber der Calcit-dominierten Matrix (Abb. 135). Der Chemismus der Kerne zeigt eine deutliche Vormacht von Fe mit über 80 % Fe₂O₃ sowie Spuren von Al, Si, P und mit rund einem 0,5 Gew.-% % nur sehr wenig CaO Tabelle 40 (S. 226). "Telescoping" der Grundwasserspiegel hat zu einer

8. Pisoide

Ferritisierung ehemals toniger Pisoide geführt. Dies legt den Schluss nahe, dass sich hier ältere Verwitterungsprodukte innerhalb des Pisoids erhalten haben.

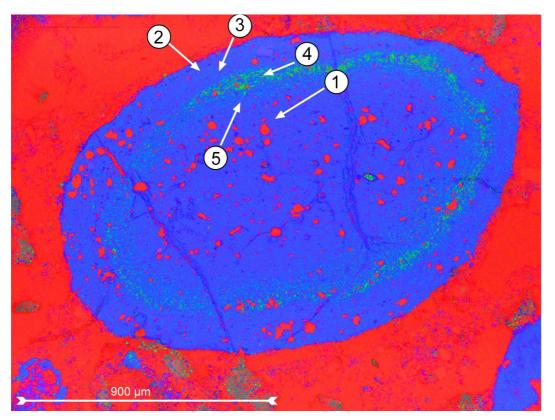


Abb. 135: Farbcodiertes Rückstreuelektronenbild eines Pisoids ohne Magnetit-/Ilmenitkern von Cave Hill (Tororo Uganda) mit Ca = rot, Fe = blau und Al = grün. Auffällige Anreicherung von Aluminium in einer ringförmigen Zone. Die Zahlen geben die Orte der Spektren aus Tabelle 40 (S. 226) wieder.

In den feinlaminierten Rändem der Pisoide vom Cave Hill (Tororo) fallen Zonen mit erhöhten Gehalten an Al auf (Abb. 135), oft von einem leicht erhöhten Gehalt an Si begleitet. Diese Zonen liegen nahe dem Kern des jeweiligen Pisoids, während die äußeren Zonen sich ämmer an Al zeigen. Inwieweit hier die Substitution von Al in Hämatit bzw. Goethit eine Rolle spielt, konnte nicht geklärt werden. Dabei können bei Hämatit 1/6 und bei Goethit 1/3 der Fe-Gitterplätze durch Al besetzt werden, da Al³⁺ lonen mit einem Ionenradius von 57 pm eine ähnlichen Durchmesser wie Fe³⁺ mit 67 pm besitzen. Nach SCHWERTMANN (1984) ist der Substitutionsgrad von Eisen durch Aluminium vom jeweiligen pedogenetischen Milieu abhängig. Daher kann Al in Eisenoxiden als Indikator für das Paläomilieu dienen. Bei frühen Bildungen ist viel Al aus Alumosilikaten prägnant, späte Bildungen entstanden nach Ende der Alumosilikat Destruktion.

8. Pisoide _____

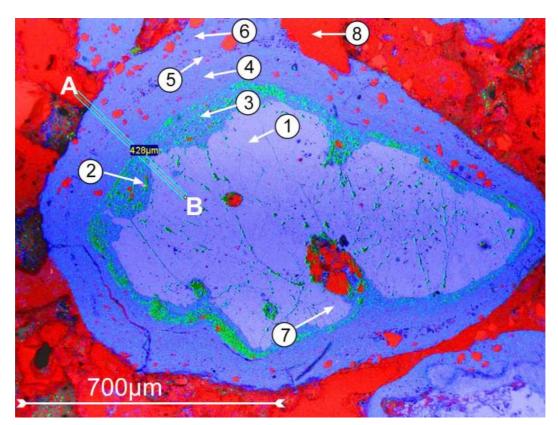


Abb. 136:Farbcodierte Rückstreuelektronenaufnahme eines Pisoids um einen Magnetit-/Ilmenitkern, Cave Hill (Tororo, Uganda). Ca = rot, Fe = blau und Al = grün. Direkt an dem bereits buchtig angewitterten Kern befindet sich eine Schicht mit hohen Aluminiumgehalten. Weiter außen dominiert Eisen. Zahlen stehen für die Spektrenorte aus Tabelle 41 (S., 227), die Linie zeigt den Ort des Linienspektrums aus Abb. 137.

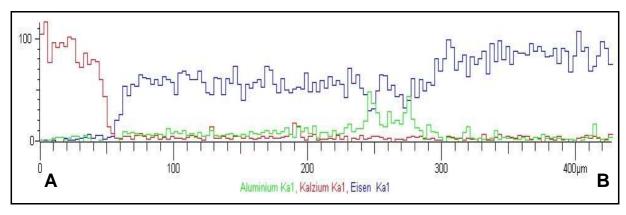


Abb. 137 Linienspektrum aus Abb. 136. Deutlich zeichnet sich der Bereich mit dem erhöhten Aluminiumgehalt ab.

8. Pisoide

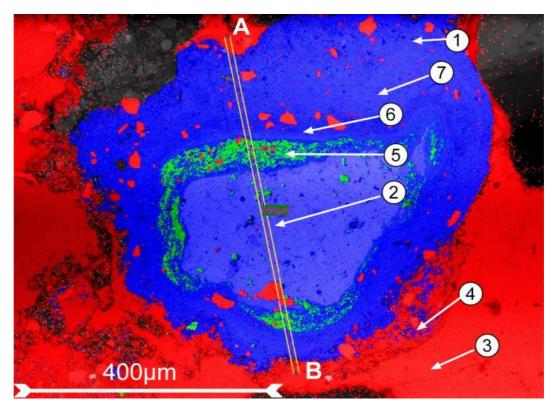


Abb. 138: Farbcodierte Rückstreuelektronenaufnahme eines Pisoids um einen Magnetit-/Ilmenitkern, Sukulu (Uganda). Ca = rot, Fe = blau und Al = grün. Direkt an dem Kern befindet sich eine Schicht mit hohen Aluminiumgehalten. Weiter außen dominiert Eisen. Zahlen stehen für die Spektrenorte aus Tabelle 42 (S. 227), die Linie zeigt den Ort des Linienspektrums aus Abb. 139.

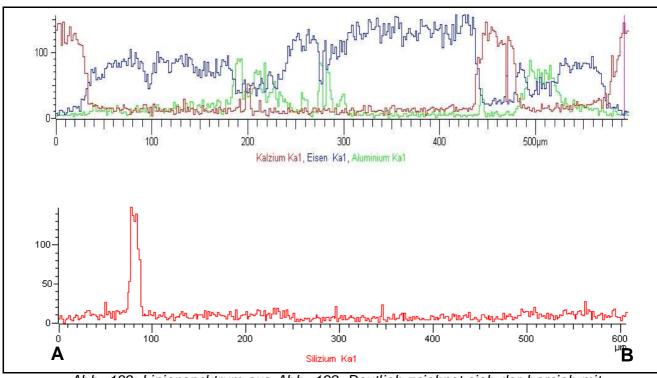


Abb. 139: Linienspektrum aus Abb. 138. Deutlich zeichnet sich der bereich mit dem erhöhten Aluminiumgehalt ab.

8. Pisoide

Niedrige Substitutionsraten sind für neutrale bis schwach saure Böden typisch und mittlere Raten für subtropisch mittelstark verwitterte Böden. Eine hohe Substitution von Eisen durch Aluminium kommt in stark desilifizierten und gibbsithaltigen Böden vor. Die Änderung des Al-Gehalts in den Pisoiden deutet also darauf hin, dass sich während der Bildung der Pisoide das Bodenmilieu deutlich änderte. Die Bildung muss also mehrphasig abgelaufen sein.

Ein ähnliches, wenn auch nicht ganz so deutlich ausgeprägtes Bild, zeigt sich auch bei den Pisoiden vom Sukulu-Karbonatit. Auch hier stellen meist Ilmenite oder Magnetite die zentralen Bereiche, während feinlaminierte Fe-Al Oxide die Randbereiche ausmachen. Dort, wo die Keme nicht von Ilmeniten oder Magnetiten gestellt werden, finden sich Verwitterungsprodukte mit einem im Vergleich zur Matrix unterschiedlichen Chemismus (Abb. 138).

Ebenso wie bei den Pisoiden von dem nur wenige Kilometer entfernten Cave Hill (Tororo) finden sich Zonen mit deutlichen Al-Gehalten (möglicherweise sogar Gibbsit) im inneren Bereich der laminierten Zonen, während die äußeren Zonen einen deutlich geringeren Gehalt an Al aufweisen. Die Änderung ist aber weniger stark ausgeprägt wie bei den Pisoiden vom Cave Hill (Tororo). Oft finden sich die Al-Anreicherungen nur in Einbuchtungen nahe am Kern. Si scheint den Trend nur in sehr abgeschwächter Form mitzumachen. Möglicherweise stellt dieses Al-haltige Material auch Reste ursprünglicheren Verwitterungsmaterials dar, in das die Ilmenite eingebettet waren, bevor die eigentliche Pisoidbildung einsetzte. Darauf würden auch Einschlüsse von anderen Schwermineralen wie beispielsweise Zirkonen deuten, die sich in dieser Art in den feinlaminierten Zonen nicht finden.

Somit scheinen die verantwortlichen pedogenetischen Änderungen zwar in gleicher Richtung, aber wohl nicht in derselben Stärke abgelaufen zu sein. Die deutlichen Unterschiede zwischen den Kernbereichen, sofem diese nicht von Ilmeniten gebildet wurden, und der Matrix zwischen den einzelnen Pisoiden legt den Schluss nahe, dass diese sich ursprünglich in einem anderen Milieu gebildet haben. Bei dem Überangebot von Calcit aus der direkten Nähe des Karbonatits wäre vermutlich mehr Calcit in die feinlaminierten Säume eingebaut worden.

8. Pisoide ______

Bei manchen Pisoiden beider Vorkommen (Tororo und Sukulu) nimmt der Al-Gehalt zum Rand wieder zu. Ob dies eventuell auf unterschiedliche Entstehungsorte und damit auf zwei oder mehr unterschiedliche Liefergebiete hindeutet, konnte bisher nicht geklärt werden. Möglicherweise existieren mehrere "pipes" mit unterschiedlichem Chemismus nebeneinander.

d.h. frühe bedeutet, dass sich bei den Pisoiden Dies es um ältere, Verwitterungsprodukte handelt, die nur in geschützten Lagen im Gipfelbereich Bildung überdauem konnten, da ihre in einem Milieu und unter Grundwasserbedingungen stattgefunden haben muss, die sich von den heutigen in der direkten Umgebung des Karbonatits und dem Relief deutlich unterschieden. Zumindest Teile der Pisoide stellen also Reste der ursprünglichen Überdeckung der subvulkanischen Karbonatite dar, beziehungsweise deren Verwitterungsprodukte.

9. Zusammenfassung und Diskussion

9.1 Verwitterung und Landschaftsgenese

Karbonatgesteine, darunter die Karbonatite, zeigen sich unter den Bedingungen der tropischen Verwitterung im Vergleich mit silikatischen Gesteinen scheinbar als verwitterungsbeständiger. Einer der Gründe dafür ist die Temperaturabhängigkeit der Lösung des Kohlendioxids. Fallende Regentropfen, die auch in den Tropen meist eine niedrigere Temperatur aufweisen als die Luft in Bodennähe, nehmen nach dem Auftreffen auf den warmen Boden rasch die Umgebungstemperatur an und geben dabei Kohlendioxid ab. Dadurch verliert das Wasser sehr rasch seine Kalkaggressivität. Der dabei ausgeschiedene Calcit versiegelt den Karbonatit gegen ein rasches Eindringen der Verwitterungslösung und schützt auf diese Weise auch empfindlichere Minerale gegen Verwitterungseinflüsse.

Daher sind viele Phänomene, wie man sie aus den Karstgebieten des gemäßigten Klimas her kennt, zwar auch bei den Karbonatitvorkommen unter tropischem Klima zu beobachten, aber meist in erheblich kleinerem Maßstab. Hierfür ist die geringe Ausdehnung der einzelnen Karbonatitvorkommen nur zum Teil ausschlaggebend. Ihre gegenüber den umgebenden Gesteinen des Basement Complex Gneis erhöhte Widerstandsfähigkeit hat im Laufe der Zeit die Karbonatite als Härtlinge herauspräpariert.

Die ausgeprägte Morphologie führt wieder zu einem raschen Ablaufen des Regenwassers an der Oberfläche und verhindert auf diese Weise zusätzlich die Bildung deutlicher Karstphänomene. Daher sind wichtige Zeitmarken der Verwitterungs- und Erosionsgeschichte in der Regel nicht überliefert und nur selten in wenigen geschützten Orten zu finden. Die Ausprägung der heutigen Morphologie hat sich, besonders bei den jüngeren eozänen bis oligozänen Karbonatiten Ugandas, erst seit dem jüngeren Paläogen bzw. dem älteren Neogen vollzogen, zumal wenn man die zusätzliche Abtragung des über den subvulkanischen Karbonatitkomplexen liegenden ehemaligen Vulkangebäudes mit in Betracht zieht. Die tiefgründig verwitterten Basement Gneise hingegen sind schon längere Zeit, mindestens seit dem Jura (KING, 1962), spätestens aber seit der mittleren Kreide der intensiven tropischen Verwitterung ausgesetzt (MC FARLANE, 1970; MC FARLANE, 1991; TAYLOR & HOWARD, 1998).

Das bedeutet, dass sich die ursprünglichen Stratovulkane im Eozän bzw. Oligozän bereits über die damals bereits tiefgründig verwitterten Böden der ostafrikanischen Peneplain erhoben haben und diese teilweise vor der Abtragung schützten. Eine Hauptphase der Erosion und Verwitterung wird für den Zeitraum seit der späten Kreide bis zum mittleren Miozän postuliert, als sich in Folge der Öffnung des Südatlantiks entlang des heutigen Kongo ein weitläufiges, bis ins heutige Kenia reichendes Drainagesystem herausbildete (BISHOP & TRENDALL, 1967; TAYLOR & HOWARD, 1998). Im Bereich Ugandas soll dieser Prozess bereits im frühen Miozän weitgehend beendet gewesen sein. Für das südlichere Zentralafrika und Südafrika war dies bereits im Oligozän erfolgt (PARTRIDGE & MAUD, 1987). Demnach wären die eozänen und oligozänen Alkalivulkane der Karbonatitkomplexe Tororo und Sukulu zeitlich in die letzte Erosionsphase einzuordnen (CAHEN et al., 1984; KING et al., 1972). Ab dem mittleren Miozän wurden die klimatischen Bedingungen im Bereich Ostafrikas für eine tiefgründige Verwitterung wieder günstiger (PICKFORD, 1995). Spätestens ab diesem Zeitpunkt dürften auch die Vulkangebäude der Alkalivulkane der Verwitterung anheimgefallen sein. Möglicherweise war dies der Zeitpunkt für die Akkumulation des Aluminiums in den Pisoiden. Die verwitternden Phonolithe und Nephelinite des Vulkangebäudes kommen als Quelle von Aluminium in Frage. Ab dem mittleren Miozän führten tektonische Bewegungen im Rahmen des sich herausbildenden Ostafrikanischen Riftsystems und der Entstehung des Lake Obweruka, eines Vorgängers des heutigen Lake Albert, emeut zu einer verstärkten Abtragung (PICKFORD et al., 1993; VAN DAMME & PICKFORD, 1995), der eventuell auch der größte Teil der ehemaligen Vulkankomplexe zum Opfer fiel. Im Becken des heutigen Lake Albert haben sich seit dem mittleren Miozän rund 4000 m mächtige Sedimente abgelagert (SCHLÜTER, 1997). Eine letzte Stufe der Abtragung soll sich dann parallel zu der verstärkten Reliefbildung des Grabensystems abgespielt haben, bei der sich auch das heutige Drainagesystem Ugandas herausgearbeitet hat. Zu diesem Zeitpunkt dürften die subvulkanischen Karbonatite im Bereich Tororo und Sukulu bereits weitgehend freigelegt worden sein, einhergehend mit einer Abtragung des Verwitterungsmantels der umgebenden Basement Gneise. Zu diesem Zeitpunkt war die Anlieferung von Al-reicher Verwitterungslösung an die Pisoide nach Umlagerung bereits beendet und der weitere Zuwachs konnte nur noch aus Fereichen Verwitterungslösungen erfolgen. Im Pleistozän erfolgten dann die Herausbildung der Karstphänomene sowie die Evolution der Spalten.

9.2 Mineralverwitterung

Während der Verwitterung von einzelnen Mineralen wird der Porenraum nicht parallel erweitert, sondern mit sekundärem Calcit ausgefüllt. Dadurch wird das betreffende Mineral sowohl vor einem raschen Zugriff der Verwitterungslösung geschützt als auch die entstandenen Verwitterungsneubildungen fixiert. Die mechanischen Eigenschaften und die Permeabilität des Gesamtgesteins verändem sich hierbei, anders als bei silikatischen Gesteinen im selben Klima, nur unwesentlich.

Diese Fixierung der Verwitterungsprodukte bei gleichzeitiger Einengung der Mobilität der Porenlösung auf definierte Pfade in den Restporen der Calcite, bietet für den Einsatz bildgebender analytischer Verfahren in Kombination mit flächenhaften Röntgenanalysen sehr gute Vorraussetzungen. Verwitterungserscheinungen der verschiedenen Minerale lassen sich im Kontrast mit den umgebenden Calciten gut detektieren und abbilden. Das gilt insbesondere für Minerale mit schweren Elementen wie beispielsweise Pyrochlor. Der Austausch von leichten A-Stellen Elementen wie Calcium gegen deutlich schwere Elemente, wie beispielsweise Barium und Eisen, lassen sich mit der energiedispersiven Röntgenanalytik gut detektieren und sind bereits im Rückstreuelektronenbild deutlich erkennbar.

Auf diese Weise konnten verschiedene Stufen des Übergangs von Pyrochlor in Richtung Ferrocolumbit (im Falle des Austausches gegen Eisen) und/oder Pandait (Bariopyrochlor) dargestellt werden. Der Verlust und der Austausch der Elemente der A-Stellen der Pyrochlor-Struktur markiert den Beginn der Veränderung des Minerals unter dem Einfluss der Verwitterung. Deren Einfluss kann auch zu einem Verlust der B-Stellen Elemente wie Niob, Titan und Tantal führen. Von diesen drei Elementen zeigen sich Niob und Titan als deutlich mobiler als Tantal.

Die Mobilität der Hauptelemente wird auch durch den Gehalt an radioaktiven Elementen wie Uran und/oder Thorium beeinflusst. Der radioaktive Zerfall und die daraus resultierende Störung des Mineralgitters erleichtert die Migration der Elemente aus dem Mineral heraus. Diese unterschiedliche Mobilität der Hauptelemente der B-Stellen kann zu Interpretationsproblemen führen, wenn man die primärmagmatische Varianz des relativ verwitterungsbeständigen Minerals Pyrochlors innerhalb eines bestimmten Vorkommens als Tracer für die Zuordnung von Verwitterungsbildungen zu exakten Ausgangsgesteinen nutzen will. Umgekehrt können primärmagmatische Zonierung und Varianz innerhalb des Vorkommens auch unterschiedliche Mobilitäten der betreffenden Elemente vortäuschen. Die beiden

Effekte, primämagmatische Varianz im Chemismus und das chemische Verwitterungsverhalten sind nicht immer einfach voneinander zu trennen und können sich in ihrer Auswirkung überlagem und beeinflussen. Beide Unterschiede im Chemismus von Pyrochlor können aber im Einzelfall helfen, unterschiedliche Pyrochlorpopulationen, beispielsweise aus einer einen Karbonatit überlagernden Kruste oder aus einem Spaltensediment und den unterlagernden oder umgebenden unverwitternden Karbonatiten abzugrenzen. Damit ist eine Aussage über die Herkunft, eventuelle Liefergebiete und ehemaligen Quellen möglich, selbst wenn diese heute abgetragen sind. Denn die heute in den Schlotten und Spalten der Karbonatite aufgeschlossenen Sedimente wurden zu Zeiten abgelagert, als diese Spalten und Schlotten aktiv waren und das Erosionsniveau des ehemaligen Vulkangebäudes noch höher lag.

Minerale, die sowohl in silikatischen Gesteinen häufig sind als auch in Karbonatiten oft akzessorisch vorkommen, können den Unterschied im Verwitterungsverhalten dieser beiden Gesteinstypen unter den Bedingungen der tropisch-wechselfeuchten Verwitterung verdeutlichen. Die Minerale der Biotit-Mischkristallreihe erfüllen die Voraussetzung, da sie sowohl in silikatischen Mineralen als auch in Karbonatiten vorkommen. Zusätzlich ist ihr Verhalten während der Verwitterung in silikatischen Gesteinen gut untersucht (FANNING et al., 1989). Im Gegensatz zu den silikatischen Gesteinen zeigen die Karbonatite während der Verwitterungsstufen der Biotite keine Erweiterung des Porenraumes. Vielmehr wird der, durch die Auflösung des Silikats, frei werdende Raum im Gestein durch die Ausfällung sekundärer Calcite ausgefüllt. Während sich also der Porenraum im Verlauf der Verwitterung in silikatischen Gesteinen erweitert, der Zutritt der Verwitterungslösung erleichtert wird und der Neubildung von Sekundärmineralen aus der Lösung zur Verfügung steht, werden die mechanischen Eigenschaften des Gesteins drastisch verändert und die Erosion begünstigt.

Dies ist bei den Karbonatiten nicht der Fall. Die Ausfällung sekundärer Calcite schränkt den zur Verfügung stehenden Raum für die Neubildung von Mineralen ein, fixiert die Überreste des verwitternden Silikats und verhindert einen verstärkten Zutritt der Porenlösung im Laufe der Verwitterung. Anders sieht es dort aus, wo durch die Verwitterung der Minerale Stoffe freigesetzt werden, die ihrerseits zu einer Lösung der umgebenden Karbonate führen und durch Mineralneubildungen mit Kristallisationsdruck den Porenraum erweitern, wie es bei Sulfiden der Fall ist. Ihre

Oxydation setzt Schwefelsäure frei, zu deren Neutralisation Karbonatminerale aus der direkten Umgebung des sich auflösenden Sulfids verbraucht werden. Dies verstärkt einerseits die Bildung von Porenraum und verhindert auf der anderen Seite die Ausfüllung durch sekundäre Karbonatminerale.

Setzen die oxydierenden Minerale zusätzlich Sekundärprdukte frei, wie beispielsweise die Pyrrhotine Eisenhydroxide und Gips, deren Kristallisationsdruck die Restporen erweitert, werden auch die Transportwege der Verwitterungslösung verbessert. Dies kann auch geschehen, wenn eisenhaltige Minerale wie Magnetit oder Hämatit im Karbonatit verwittern und die neugebildeten Eisenhydroxide im Gestein ausgefällt werden.

Im Gelände zeigen sich die entsprechenden Karbonatite dann als erheblich stärker von der Verwitterung betroffen als benachbarte Varianten des Karbonatits. Es kommt zu der Herausbildung von Abris und kleineren Höhlen. Derartige kleinräumige Unterschiede im Verwitterungsverhalten können zu einer Zerklüftung des jeweiligen Karbonatitvorkommens führen und die Erosion beschleunigen. Gleichzeitig entstehen Sedimentfallen, in denen der Abtragungsschutt höherer Stockwerke abgelagert wird.

10. Summary and Conclusion

10.1 Weathering and landscape evolution

Seemingly carbonate rocks and therefore carbonatites are more resistant to tropical weathering than the surrounding silicate rocks of the basement gneisses. The main reason for this behaviour is due to the temperature dependency of the solubility of CO_2 . Even in the tropical climate droplets of rain show a significant lower temperature as the near surface air or the soil. Therefore they will lose their carbonate solution potential very soon after hitting the ground as they level up temperature and eventually precipitate carbonates. Thus, the carbonate precipitation on the carbonatite surface may seal the rock as it protects minerals more vulnerable to weathering from the intrusion of the weathering solution. Many of the karst phenomena common in the cold to temperate dimates are also visible in tropical carbonatites, but smaller in scale not only due to the smaller dimensions of the carbonatitic complexes.

This morphology on the other hand had also slowed down the weathering and the growth of karst phenomena significantly by increasing the surface runoff. This may explain the scarcity of weathering products, which are mostly found only in protected areas such as fractures and small caves. The evolution of the todays morphology, especially within the eocene to oligocene carbonatite complexes of south eastern Uganda, took place since the upper paleogene / lower neogene first with the removal of the volcanic edifice of the alkaline stratovolcano above the subvolcanic carbonatite complex. The deeply weathered basement gneisses on the other hand are affected by tropical weathing since the Jurassic, at least since the middle Creataceous. The former alkaline stratovolcanoes must therefore have been erected well above an african peneplain that was already deeply weathered at that time (KING, 1962; MC FARLANE, 1970; Mc FARLANE, 1991; TAYLOR & HOWARD, 1998). Thus the volcanic edifice may have protected these deeply weathered basement from being eroded during the end cretaceous to mid miocene, when following the opening of the south atlantic a drainage system developed along the today Congo basin up to Kenya (BISHOP & TRENDALL, 1967; TAYLOR & HOWARD, 1998). For southern central Africa and southern Africa this process is proposed to be finished in the Oligocene, for Uganda mostly during mid Miocene (PARTRIDGE & MAUD, 1987). This means that the eocene and oligocene alkaline stratovolcanoes above the Tororo and Sukulu carbonatite complex erupted into the last erosional phases (CAHEN et al., 1984; KING et al., 1972). The climatic conditions became again favourable for deep weathering during Miocene (PICKFORD, 1995). This might also be the time when the volcanic edifices of the stratovolcanoes became affected by weathering and erosion. This was most probably the time of formation for the Pisoids Al-rich layers, as the decaying alkaline rocks provided a good source for Aluminium. From mid Miocene tectonic forces from the developing East African Rift lead to the formation of Lake Obweruka as a predecessor of today's Lake Albert and therefore increasing erosion (PICKFORD et al., 1993; VAN DAMME & PICKFORD, 1995), accumulating more than 4000 m thick sediments in the Lake Albert basin (SCHLÜTER, 1997). The largest part of the volcanic edifices might be eroded during that time. The last stage of erosion of the edifice had most probably taken place during the increasing development of the Rift System and the today's drainage System of East Africa, removing the cover from the carbonatites and the surrounding, deeply weathered basement. The weathering solution at that time became less Al- and more Fe-dominated, leading to the iron-rich outer layers of the Pisoids. From this time, mostly during the pleistocene, most of the observable karst features have evolved, especially the fractures from the top of Cave Hill.

10.2 Mineral weathering

During the weathering of individual noncarbonate minerals, the porespace of the carbonatites will not be extended but filled with secondary carbonate minerals, thus protecting the decaying silicate mineral as well from the access from the weathering solution as separating and fixing the secondary weathering products, leaving the physical and mechanical properties of the rock mostly unchanged. Silicate rocks under the same dimatic conditions show a complete different behaviour. Fixing the secondary weathering products and narrowing down the pore space are almost ideal for the use of imaging techniques in combination with the energy dispersive X-ray analyzing tool of the SEM. Weathering stages of silicates and oxides show a good contrast against the carbonate minerals of the carbonatite, especially if containing heavier elements like, for, example Pyrochlor. The exchange of light A-site kations like sodium or calcium against heavier barium or iron are easily detectable by EDX and even visible using the back scattered electron detector. Thus, different stages of replacement from pure Pyrochlore up to ferrocolumbite (exchange of Ca against Fe)

or Pandaite (exchange of Ca against Ba) could be pictured out. The loss of these A-site kations marks the beginning influence of weathering. Intense weathering can also lead to the loss of B-site kations such as niobium, tantalum or titanium. Within these three elements titanium and niobium are shown to be more mobile than tantalum. The decay of radioactive elements such as uranium and thorium destroys the crystal lattice and therefore facilitates the migration of other elements out of the mineral.

Using primary magmatic chemical variances in pyrochlore populations to distinguish between different sources for certain sediments these different mobilities of the B-site kations can lead to problems. On the other hand these primary magmatic chemical variances may superimpose postmagmatic mineral alterations. Studying both may enable to distinguish between different Pyrochlore populations of different sediments and their possible source rocks. This is especially important as many of the original source rocks of the sediments found today in fractures may be already completly lost due to weathering and erosion.

Minerals common in silicate rocks as well as accessory in carbonatites clarify the different behaviour of these rock types under tropical weathering conditions. The minerals of the biotite family meet these requirements. In addition, their weathering behaviour in silicate rocks is well understood (FANNING et al., 1989).

In contrast to silicate rocks during weathering the carbonatites show no enhancement of porespace but filling it by precipitation of secondary carbonates. Thus sealing the rock and the decaying silicate from the weathering solution. While in silicate rocks the porespace increases and the physical properties of the rock change significantly, enhancing the mobility of solutions and minerals, in carbonatites the secondary products of silicate weathering are fixed, the carbonatite rock is sealed narrowing the mobility of solutions and elements as well as keeping the physical properties of the unweathered rock. Thus makes weathered silicate rocks easier to be eroded than carbonatites even with weathered silicates.

This self sealing ability meets its margin where either weathering silicates are abundand and the developing porespace exceeds the carbonate available for precipitation, or where the decaying mineral produces solutions that increase carbonate solubility and crystallization pressure of secondary minerals enhances porespace. This is the case for sulphide minerals such as pyrite or pyrrhotite. The weathering of these minerals produces sulphuric acid, which consumes carbonates for neutralization and therefore increases the porespace and the accessibility for the weathering solution. Next to that the precipitation of ironhydroxides and gypsum from the weathering solution apply crystallization pressure and therefore weakening the carbonatite rock. The same applies for other ironhydroxides producing minerals such as magnetite or hematite. If these minerals are abundand within the carbonatite, the rock may show enhanced response to weathering, forming rock shelters or abris in the field when overlain by more resistant carbonatite varieties. Sometimes these features trapping sediments from higher regions of the carbonatite, conserving them during further erosion.

11 Literatur

Acker, J. G. & Bricker, O. P., 1992. The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature. *Geochimica Cosmochimica Acta* **56**, 3073 – 3092.

- Amouric, M., Baronnet, A., Nahon, D. & Didier, P., 1986. Electron Microscopic Investigations of Iron Oxyhydroxides and accompaniying phases in lateritic Iron-Crust Pisolites. *Clay and Clay Minerals* **34**, 45-52.
- Anand, R. R. & Paine, M., 2002. Regolith geology of the Yilgarn Craton, Western Australia: implications for exploration. *Australian Journal of Earth Sciences* **49**, 3-162.
- Atkinson, T. C. & Smith, D. I., 1976. The Erosion of Limestones. In: Ford, T. D. & Cullingford, C. H. D. Eds.), *The Science of Speleoglogy*. Academic Press, London.
- Bagdasarov, Y. A., 1974. Types of tantalum-niobium ore and some characteristics of their distribution in carbonatites. *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenii* **16**, 15-24.
- Baker, B. H., Williams, L. A. J., Miller, J. A. & Fitch, F. J., 1971. Sequence and geochronology of the Kenya rift volcanics. *Tectonophysics* **11**, 191-215.
- Baker, B. H. & Wohlenberg, J., 1971. Structure and evolution of the Kenya Rift Valley. *Nature* **229**.
- Banfield, J. F. & Eggleton, R. A., 1988. Transmission electron microscope study of biotite weathering. *Clay and Clay Minerals* **36**, 47 60.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Matthews, A., Sass, E. & Halicz, L., 1996. Carbon and oxygen isotope study of the active water-carbonate system in a karstic Mediterranean cave: Implications for paleoclimate research in semiarid regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 337-347.
- Barifaijo, E., 2001. The Petrology of the Volcanic Rocks of Uganda. *GSU Newsletter* **1**, 42 49.
- Barker, D. S., 1989. Field relations of carbonatites. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites-Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London.
- Barker, P. & Gasse, F., 2003. New evidence for a reduced water balance in East Africa during the Last Glacial Maximum: implication for model-data comparison *Quarternary Science Reviews* **22**, 823-837.
- Barker, P., Telford, R., Gasse, F. & Thevenon, F., 2002. Late Pleistocene and Holocene palaeohydrology of Lake Rukwa, Tanzania, inferred from diatom analysis. *Paleogeography, Paleodimatology, Paleoecology* **187**, 295-305.
- Baron, I., 2001. Morphogenesis of the Garlika Shaft in conditions of the contact karst. *Acta Carsologica* **30(2)**, 175-180.
- Baron, I., 2003. Speleogenesis along sub vertical joints: A model of plateau karst shaft development: A case study: The Dolny Vrch Plateau (Slovak Republic). Speleogenesis and Evolution of Kars Aquifers 1, 5-12.
- Basu, N. K. & Mayila, A., 1986. Petrographic and chemical characteristics of the Panda Hill carbonatite complex, Tanzania. *Journal of African Earth Sciences* **5**, 589 598.
- Baumann, J., Buhmann, D., Dreybrodt, W. & Schulz, H. D., 1985. Calcite Dissolution Kinetics in Porous Media. *Chemical Geology* **53**, 219 228.
- Beauvais, A. & Colin, F., 1993. Formation and transformation processes of iron duricrust systems in tropical humid environment. *Chemical Geology* **106**, 77-101.

Bell, K. & Blenkinsop, J., 1987. Nd and Sr isotopic compositions of East African carbonatites, implications for mantle heterogeneity. *Geology* **15**, 99 - 102.

- Beuning, K. R. M., Talbot, M. R. & Kelts, K., 1997. A revised 30,000 year paleoclimatic and paleohydrologic history of Lake Albert, East Africa. *Paleogeography, Paleodimatology, Paleoecology* **136**, 259-279.
- Bisdom, E. B. A., Stoops, G., Delvigne, J., Curmi, P. & Altemuller, H.-J., 1982. Micromorphology of weathering biotite and its secondary products. *Pédologie* 33, 225 252.
- Bisdom, E. B. A. H., 1981. *Submicroscopy of weathered rocks*. PUDOC, Centre for Agricultural Publishing and Documentation, Wageningen, The Netherlands.
- Bishop, W. W., Miller, J. A. & Fitch, F. J., 1969. New potassium argon age determination relevant to the Miocene fossil mammal sequence in East Africa. *Amer. J. Sci* **267**, 669 699.
- Bishop, W. W. & Trendall, A. F., 1967. Erosion-surfaces, tectonics and volcanic activity in Uganda. *Quarterly Journal of the Geological Society London* **122**, 385-420.
- Bläß, U., 2004. Austausch von Silizium durch die dreiwertigen Kationen von Eisen und Aluminium in CaSiO3-Perowskiten: Mechanismen und Auswirkungen auf die Mineralogie der Übergangszone., Universität Bayreuth.
- Bloomfield, K., 1969. Notes on the tertiary alkaline volcanoes of Eastern Uganda., 50 Anniversary Uganda Geological Survey and Mines Department, Entebbe.
- Bonnefille, R., Roeland, J. C. & Guiot, J., 1990. Temperature and rainfall estimates for the past 40 000 years. *Nature* **346**, 347-349.
- Breuning-Madsen, H., Awadzi, T. W., Koch, C. b. & Borggaard, O. K., 2007. Characteristics and genesis of pisolithic soil layers in a tropical moist semi-deciduous forest of Ghana. *Geoderma* **141**, 130 138.
- Breuning, C. R. M., Talbot, M. R. & Kelts, K., 1997. A revised 30,000-year paleoclimatic and paleohydrologic history of Lake Albert, East Africa. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* **136**, 259-279.
- Brögger, W. G., 1921. Die Eruptivgesteine des Kristianiagebietes IV. Das Fengebiet in Telemark, Norwegen. *Viedensk. Skr. I, Mat-Naturv.* **1920**.
- Brown, D. J., Helmke, P. A. & Clayton, M. K., 2003. Robust geochemical indices for redox and weathering on a granitic laterite landscape in Central Uganda *Gechimica et Cosmochimica Acta* 67, 2711-2723
- Buhmann, D. & Dreybrodt, W., 1985. The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas 1. Open System. *Chemical Geology* **48**, 189-211.
- Burke, K. C. & Dewey, J. F., 1972. Orogeny in Africa. In: Dessauvagie, J. F. J. & Whiteman, A. J. Eds.), *Orogeny in Africa*. University of Ibadan, Ibadan, Nigeria.
- Bustin, R. M. & Mathews, W. H., 1979. Selective weathering of granitic clasts. *Can. J. Earth Sci.* **16**, 215 223.
- Cahen, L., Snelling, N. J., Delhal, J. & Vail, J. R., 1984. The Geochronology and Evolution of Africa. *Clarendon Press, Oxford*, 512.
- Cannon, R. T., Simiyu-Siambi, W. M. N. & Karanja, F. M., 1981. The Proto-Indian Ocean and a probable paleozoic/mesozoic triradial rift system in East Africa. *Earth and Planetary Science Letters* **52**, 419-426.
- Casanova, J. & Hillaire-Marcel, C., 1992. Chronology and paleohydrology of late Quaternary high lake levels in the Manyara basin (Tanzania) from isotopic data (¹⁸O, ¹³C, ¹⁴C, Th/U) on fossil stromatolites *Qartemary Research* **38**, 205-226.

Castaing, C., 1991. Post-Pan-African tectonic evolution of South Malawi in relation to the Karroo and recent East African rift systems. *Tectonophysics* **191**, 55-73.

- Chakoumakos, B. C., 1984. Systematics of the pyrochlore structure type, ideal $A_2B_2X_6Y$. *Journal of Solid State Chemistry* **53**, 120-129.
- Childs, C. W., 1975. Composition of iron-manganese concretions from some New Zealand soils. *Geoderma* **13**, 141-152.
- Chorowicz, J., 1989. Transfer and transform fault zones in continental rift systems: Example in the Afro-Arabian Rift System. Implications of crust breaking. Journal of African Earth Sciences 8, 203-214.
- Chorowicz, J., 2005. The East African rift system. *Journal of African Earth Sciences* **43**, 379-410.
- Colmer, A. R. & Hinkle, M. E., 1947. The Role of Microorganisms in Acid Mine Drainage: A Preliminary Report. *Science* **106**, 253 256.
- Cooper, A. F., Gittins, J. & Tuttle, O. F., 1975. The system Na₂CO₃. K₂CO₃-CaCO₃, at 1 kilobar and its significance in carbonatite petrogenesis. *American Journal of Science* **275**, 534-560.
- Croal, L. R., 2005. Fe(II) Oxidation by anaerobic phototrophic bacteria: molecular mechanisms and geological implications, California Institute of Technology.
- Davies, K. A., 1956. The geology of part of south-east Uganda. *Memoirs Geol. Survey of Uganda* **7**.
- Deans, T., 1966. Economic mineralogy of African carbonatites. In: Tuttle, O. F. & Gittins, J. Eds.), *Carbonatites*. John Wiley, New York.
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J., 1992. *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. Longman Group, Burnt Mill, Harlow.
- Deines, P., 1989. Stable isotope variations in carbonatites. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London.
- DeNicola, D. M. & Stapleton, M. G., 2002. Impact of acid mine drainage on benthic communities in streams: the relative roles of substratum vs. aqueous effects *Environmental Pollution* **119**, 303-315.
- Diniz Pinto, H. S., 2000. Pyrochlore der Pegmatit-Provinz Nazareno / Brasilien. Modellvorstellungen uzu Mineralisation Alteration Kristallchemie, Johannes Gutenberg-Universität.
- Downie, C. & Wilkinson, P., 1972. *The Geology of Kilimanjaro*. Department of Geology, University of Sheffield, Sheffield.
- Dreybrodt, W., 1981. Kinetics of the dissolution of calcite and its applications to karstification. *Chemical Geology* **31**, 245-269.
- Dreybrodt, W., Lauckner, J., Zaihua, L., Svensson, U. & Buhmann, D., 1996. The kinetics of the reaction $CO_2 + H_2O \rightarrow H+ + HCO_3-$ as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system $H_2O---CO_2---CaCO_3$. *Gechimica et Cosmochimica Acta* **60**, 3375-3381.
- Dunham, A. C. & Wilkinson, F. C. F., 1978. Accuracy, precision and detection limits of energy dispersive electron microprobe analysis of silicates. *X-ray Spectrometry* **7**, 50-56.
- Eckermann, H. v., 1948. The alkaline district of Alnö Island. Sveriges Geologiska Undersokning **36**, 1-166.
- Ewing, R. C., 1975. Alteration of metamict, rare-earth, AB₂O₆-type Nb---Ta---Ti oxides. *Geochimica Cosmochimica Acta* **39**, 521 530.
- Ewing, R. C., Haaker, R. F. & Lutze, W., 1982. Leachability of zircon as a function of alpha dose. In: Lutze, W. (Ed.), *Scientific Basis for Radioactive Waste Management V.* Elsevier.

Ewing, R. C., Weber, W. J. & Lian, J., 2004. Nuclear waste disposal_pyrochlore. A₂B₂O₇: Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and "minor" actinides. *Journal of Applied Physics* **95**, 1-23.

- Eyal, Y. & Fleischer, R. L., 1985. Preferential leaching and the age of radiation damage from alpha decay in minerals. *Gechimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1155-1164.
- Fanning, D. S., Keramidas, V. Z. & El-Desoky, M. A., 1989. Micas. In: Dixon, J. B. & Weed, S. B. Eds.), *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Soc. of America, Madison, Wisconsin.
- Fawley, A. P. & James, T. C., 1955. A pyrochlor carbonatite, southern Tanganyika. *Econ. Geol.* **50**, 571-585.
- Ferris, F. G., Tazaki, K. & Fyfe, W. S., 1989. Iron oxides in acid mine drainage environments and their association with bacteria *Chemical Geology* **74**, 321-330.
- Fick, L. J. & van der Heyde, C., 1959. Additional data on the geology of the Mbeya carbonatite. *Econ. Geol.* **54**, 842 872.
- Fischer, T. P., Burnard, P., Marty, B., Hilton, D. R., Füri, E., Palhol, F., Sharp, Z. D. & Mangasini, F., 2009. Upper-mantle volatile chemistry at Oldoinyo Lengai volcano and the origin of carbonatites. *Nature* **459**, 77-80.
- Fordham, A. W., 1990. Formation of trioctahedral illite from biotite in a soil profile over granite gneiss. *Clay and Clay Minerals* **38**, 187 195.
- Fritsch, E., Montes-Lauar, C. R., Boulet, R., Melfi, A. J., Balan, E. & Magat, P., 2002. Lateritic and redoximorphic features in a faulted landscape near Manaus, Brazil. *European Journal of Soil Science* **53**, 203-217.
- Garcin, Y., Vincens, A., Williamson, D., Buchet, G. & Guiot, J., 2007. Abrupt resumption of the African Monsoon at the Younger Dryas—Holocene climatic transition *Quarternary Science Reviews* **26**, 690-704.
- Gaulon, R., Chorowicz, J., Vidal, G., Romanowicz, B. & Rouit, G., 1992. Regional geodynamic implications of the May-July 1990 earthquake sequence in southern Sudan. *Tectonophysics* **209**, 87-103.
- Geisler, T., Berndt, J., Meyer, H.-W., Pollok, K. & Putnis, A., 2004. Low-temperature aqueous alteration of crystalline pyrochlore: correspondence between nature and experiment. *Mineralogical Magazine* **68**, 905–922.
- Geisler, T., Pidgeon, R. T., van Bronswijk, W. & Kurtz, R., 2002. Transport of uranium, thorium, and lead in metamict zircon under low-temperature hydrothermal conditions. *Chemical Geology* **191**, 141 154.
- Genise, J. F., 1997. A fossil termite nest from the Marplatan stage (late Pliocene) of Argentina: palaeoclimatic indicator. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* **136**, 139-144.
- Gilkes, R. J. & Suddhiprakam, A., 1979. Biotite alteration in deeply weathered granite. 1. Morphological, mineralogical, and chemical properties. *Clays and Clay Minerals* **27**, 349 360.
- Goyet, C. & Poisson, A., 1989. New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* **36**, 1635-1654
- Gray, N. F., 1997. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem *Environmental Geology* **30**, 62-71.
- Grins, J., 1980. Studies on some pyrochlore type solid electrolytes. *Chemical Communications* **8**, 1-70.
- Groves, D. I. & Vielreicher, N. M., 2001. The Phalabowra (Palabora) carbonatite-hosted magnetite-copper sulfide deposit, South Africa: an end-member of the

iron-oxide copper-gold-rare earth element deposit group? . *Mineralium Deposita* **36**, 189-194.

- Haas, U., 1988. *Physik für Pharmazeuten und Mediziner* Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart.
- Habaryan, K. A. & Hecky, R. E., 1987. The late Pleistocene and Holocene stratigraphy and paleolimnology of Lakes Kivu and Tanganyika *Paleogeography, Paleodimatology, Paleoecology* **61**, 169-197.
- Hachmann, W. & Tietz, G. F., 1998. Chemical Mapping of Weathering Stages in Laterites. *Mikrochim. Acta (Suppl.)* **15**, 237 246.
- Hachmann, W., Tietz, G. F. & Victor, J., 1996. Chemical Mapping a Modern Tool Combining Chemical Composition of Minerals / Rocks with Petrographic Features.. *Geociencias, Re. Univ. Aveiro* **10**, 63 87.
- Hamer, R. E., 2001. A review of the geology of the dolomite-dominated carbonatite complexes of the Kalahari Craton, southern Africa *Journal of African Earth Sciences* **32**, A17-A18.
- Harris, P. M., 1965. Pandaite from the Mrima niobium deposit (Kenya). *Min. Mag.* **35**, 277 290.
- Hartwig, T., Owor, M., Muwanga, A., Zachmann, D. & Pohl, W., 2005. Lake George as a Sink for Contaminants Derived from the Kilembe Copper Mining Area, Western Uganda *Mine Water and the Environment* **24**, 114-123.
- Hasiotis, S. T., 2003. Complex ichnofossils of solitary and social soil organisms: understanding their evolution and roles in terrestrial paleoecosystems. Paleogeography, Paleodimatology, Paleoecology 192, 259-320.
- Hastenrath, S. & Kutzbach, J. E., 1983. Paleodimatic estimates from water and energy budgets of East African Lakes *Qarternary Research* **19**, 141-153.
- Haynes, C. V. J. & Mead, A. R., 1987. Radiocarbon Dating and Paleodimatic Significance of Subfossil Limicolaria in Northwestern Sudan. *Qarternary Research* **28**, 86-99.
- Heinrich, E. W., 1970. The Palabora carbonatitic complex; a unique copper deposit *Canadian Mineralogist* **10**, 585-598.
- Heinrich, E. W., 1980. The Geology of Carbonatites. Krieger, Huntington, New York.
- Heinrich, E. W. & Shappirio, J. R., 1966. Alkali Rocks and Carbonatites of the Arkansas River Canyon, Fremeont County, Colorado. 3. The Amethyst Carbonatites. *American Mineralogist* **51**, 1088-1106.
- Hendy, C. H., 1971. The isotopic geochemistry of speleothems—I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. *Gechimica et Cosmochimica Acta* **35**, 801-824.
- Herbillon, A. J. & Nahon, D., 1988. Laterites and laterization processes. In: Stucki, J. W., Goodman, B. A. & Schwertmann, U. Eds.), *Iron in Soils and Clay Minerals*. Reidel Publishing Company, Dordrecht.
- Hoffman, P. F., 1991. Did the breakout of Laurentia turn Gondwanaland inside out? *Science* **252**, 1409-1411.
- Hogarth, D. D., 1959. A mineralogical study of pyrochlore and betafite, McGill University.
- Hogarth, D. D., 1977. Classification and nomendature of the pyrochlore group. *American Mineralogist* **62**, 403 410.
- Hogarth, D. D., 1989. Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites*. Unwin Hyman, Boston.

Ismail, F. T., 1969. Role of ferrous iron oxidation in the alteration of biotite and its effect on the type of clay minerals formed in soils of arid and humid regions. . *American Mineralogist* **54**.

- Jäger, J. E., Niggli, E. & van der Veen, A. H., 1959. A hydrated barium strontium pyrochlor in a biotite rock from Panda Hill, Tanganyika. *Min. Mag.* **32**.
- James, T. C., 1954. Preliminary report on geological investigations at Panda Hill, Mbeya district. *Geological Survey of Tanganyika*.
- James, T. C. & McKie, D., 1958. The alteration of pyrochlore to columbite in carbonatites in Tanganyika. . *Min. Mag.* **31**, 889 900.
- Jeong, G. Y. & Kim, H. B., 2003. Mineralogy, chemistry, and formation of oxidized biotite in a weathering profile of granitic rocks. . *American Mineralogist* **88**, 352 364.
- Jolicoeur, S., Ildefonse, P. & Bouchard, M., 2000. Kaolinite and Gibbsite Weathering within Saprolites and Soils of Central Virginia. *Soil Sci. Am. J.* **64**, 1118 1129.
- Kalinowski, B. E. & Schweda, P., 1996. Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 367 385.
- Kampunzu, A. B. & Mohr, P., 1991. Magmatic evolution and petrogenesis in the East African Rift Sytem. In: Kampunzu, A. B. & Lubala R.T Eds.), *Magmatism in extensional structural settings.* Springer, Berlin.
- Keller, J. & Hoefs, J., 1995. Stable isotope characteristics of recent natrocarbonatites from Oldoinyo Lengai. In: Bell, K. & Keller, J. Eds.), Carbonatite Volcanism: Oldoinyo Lengai and the Petrogenesis of Natrocarbonatites. IAVCEI Procedings in Volcanology 4. Springer, Berlin.
- Key, R. M., 1992. An Introduction to the crystalline basement of Africa. In: Wright, E.P. & Burgess, W. G. Eds.), Hydrogeology of crystalline basement aquifers in Africa. Geological Society Special Publication London.
- Kharton, V. V., Marques, F. M. B. & Atkinson, A., 2008. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review *Solid State Ionics* **174**, 135-149.
- Kilembe, E. A. & Rosendahl, B. R., 1992. Structure and stratigraphy of the Rukwa rift. *Tectonophysics* **209**. 143-258.
- King, B. C., 1949. The Napak area of southern Karamoja, Uganda. *Memoir Geological Survey Uganda* **5**, 1-57.
- King, B. C., Le Bas, M. J. & Sutherlands, D. S., 1972. The history of the alkaline volcanoes and intrusive complexes of eastern Uganda and western Kenya. *J.Geol.Soc. London* **128**, 173-205.
- King, B. C. & Sutherland, D. S., 1966. The Carbonatite Complexes of Eastern Uganda. In: Tuttle & Gittins Eds.), *Carb onatites*. Wiley and Sons.
- King, L. C., 1962. The morphology of the earth: a study and synthesis of world scenery. Oliver and Boyd, Edinburgh.
- Kinnard J.A. & Bowden, P., 1991. Magmatism and mineralization associated with Phanerozoic anorogenic plutonic complexes of the African plate. In: Kampunzu, A. B., & Lubala R.T. (Hrsg) (Ed.), *Magmatism in extensional structural settings*. Springer, Berlin.
- Kogarko, L. N., 1993. Geochemical characteristics of oceanic carbonatites from the Cape Verde Islands. *South African Journal of Geology* **96**, 119-125.
- KRISP-Arbeitsgruppe, 1991. Large-scale variation in lithospheric structure along and across the Kenya rift. *Nature* **325**, 223-227.

Kulyanyingi, P. K. & Schumann, A., 2001. A Comparative Study of the Geochemistry and Origin of "Granite Gneisses" of the "Basement Complex" from Central and Eastern Uganda. *Geological Society of Uganda Newsletter* 1, 33-34.

- Kurtanjek, M. P. & Tandy, B. C., 1983. The potential development of phosphate rock resources in tropical Africa. In: Moore, A., I, (Ed.), Fertilizer 83: Proceedings of the Concference held in London. The British Sulphur Corporation, London.
- Lambiase, J. J., 1989. The framework of african rifting during the phanerozoic. Journal of African Earth Sciences 8, 183-190.
- Laplante, R., 1980. Etude de la minéralisation en Nb-Ta-U du complexe igné alcalin de Crevier, Compté Roberval, Lac St. Jean, P.Q., M. Sc Thesis, Ecole Polytechnique.
- Le Bas, M. J., 1977. Carbonatite—naphelinite volcanism An African case history Wiley & Sons, Chichester.
- Logatchev, N. A., Beloussov, V. V. & Milanovsky, E. E., 1972. East african rift development. *Tectonophysics* **15**, 71-81.
- Longo, J. M., Raccah, P. M. & Goodenough, J. B., 1969. Pb₂M₂O₇–x (M = Ru, Ir, Re) Preparation and properties of oxygen deficient pyrochlores. *Materials Research Bulletin* **4**, 191-202.
- Lottermoser, B. G. & England, B. M., 1988. Compositional Variation in Pyrochlores from the Mt Weld Carbonatite Laterite, Western Australia. *Mineralogy and Petrology* **38**, 37-51.
- Lumpkin, G. R., 2001. Alpha-decay damage and aqueous durability of actinide host phases in natural systems. *Journal of Nuclear Materials* **289**, 136 166.
- Lumpkin, G. R. & Ewing, R. C., 1992. Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Microlite subgroup. *American Mineralogist* **77**, 179-188.
- Lumpkin, G. R. & Ewing, R. C., 1995. Geochemical alteration of pyrochlore minerals: Pyrochlore subgroup. *American Mineralogist* **80**, 732 743.
- Lumpkin, G. R., Foltyn, E. M. & Ewing, R. C., 1986. Thermal recrystallization of alpha-recoil damaged minerals of the pyrochlore structure type. *Journal of Nuclear Materials* **139**, 113-120.
- Lumpkin, G. R. & Mariano, A. N., 1996. Natural occurrence and stability of pyrochlore in carbonatites, related hydrothermal systems, and weathering environments. In: Murphy, W. M. & Knecht, D. A. Eds.), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX* MRS Symposium Proceedings.
- Lutze, W. & Ewing, R. C., 1988. *Radioactive Waste Forms for the Future.Radioactive Waste Forms for the Future*. North Holland Physics Publishing, Amsterdam.
- Macias Vazquez, F., 1981. Formation of gibbs ite in soils and saprolites of temperatehumid zones. *Clay Miner.* **16**, 43 – 52.
- Mahaney, W. C., 1988. Holocene glaciations and paleoclimate of mount Kenya and other East African mountains *Quarternary Science Reviews* **7**, 211-225.
- Malmström, M. & Banwart, S., 1997. Biotite dissolution at 25℃: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2779 2799.
- Malmström, M., Banwart, S., Lewenhagen, J., Duro, L. & Bruno, J., 1996. The dissolution of biotite and chlorite at 25℃ in the near-neutral pH region *Journal of Contaminant Hydrology* **21**, 201-213.
- Maravic, H. v., Morteani, G. & Roethe, G., 1989. The cancrinite-syenite/carbonatite complex of Lueshe, Kivu/NE-Zaire: petrographic and geochemical studies and its economic significance. *Journal of African Earth Sciences* **9**, 341-355.

Martin, L. D. & West, D. L., 1995. The recognition and use of demestid (Insecta, Coleoptera) pupation chambers in paleoecology. *Paleogeography, Paleoecology*, *Paleoecology*, *Paleoecology*

- Mc Cormick, G. R. & Le Bas, M. J., 1996. Phlogopite Crystallization in carbonatitic magmas from Uganda. *Canadian Mineralogist* **34**, 469-478.
- Mc Farlane, M. J., 1970. Lateritization and landscape development in Kyagwe, Uganda. Quarterly Journal of the Geological Society London 126, 501-534.
- Mc Farlane, M. J., 1991. Some sedimentary aspects of lateritic weathering profile development in major biodimatic zones of tropical Africa. *Journal of African Earth Sciences* **12**, 267 282.
- McConnel, R. B., 1972. Geological development of the rift system of Eastern Africa. Geological Society of America Bulletin 83, 2549-2572.
- McKibben, M. A. & Barnes, H. L., 1986. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures *Gechimica et Cosmochimica Acta* **50**, 1509-1520
- Mead, A. R., 1961. The Giant African Snail: AProblem in Economic Malacology. The University of Chicago Press.
- Meißner, B., 2001. Tektonometamorphe Entwicklung von Scherzonen im Präkambrischen Basement Südindiens: Sm-Nd-, Rb-Sr- und U-Pb-Isotopenuntersuchungen an den Moyar-, Bhavani-, Palghat- und Kollegal-Scherzonen., LMU München.
- Millot, G., 1964. Géologie des argiles. Masson ed., Paris.
- Mitchell, R. H., 2005. Carbonatites and Carbonatites and Carbonatites. *Canadian Mineralogist* **43**, 2049-2068.
- Möller, A., 2004. Geochemische Untersuchungen an Gesteinen aus Karbonatit-Pyroxenit-Syenit-Komplexen in Tamil Nadu, Südindien – Wechselbeziehungen und Stoffaustauschprozesse. PhD Thesis, Universität Hamburg.
- Morogan, V. & Martin, R. F., 1985. Mineralogy and partial melting of fenitized crustal xenoliths in the Oldoinyo Lengai carbonatitic volcano, Tanzania. *American Mineralogist* **70**, 1114 1126.
- Morse, J. W., 1983. The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation In: Reeder, R. J. (Ed.), *Carbonates; mineralogy and chemistry*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry.
- Moses, C. O. & Herman, J. S., 1991. Pyrite oxidation at circumneutral pH *Gechimica* et Cosmochimica Acta **55**, 471-482
- Moses, C. O., Nordstrom, D. K., Herman, J. S. & Mills, A. L., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron *Gechimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1561-1571.
- Nagy, K. L., 1995. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In: White, A. F., & Brantley, S.L. (Hrsg) (Ed.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Reviews in Mineralogy.
- Nahon, D., 1991. Introduction to the Petrology of Soils and Chemical Weathering. John Wiley & Sons, New York.
- Nahon, D. B., 1986. Evolution of iron crusts in tropical landscapes. In: Colman, S. M. & Dethier, D. P. Eds.), *Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals.*Academic Press, Orlando.
- Nasraoui, M., 1996. Le gisement de niobium de Lueshe (Nord Est du Zaire): Evolutions geochimique et mineralogique d'un complexe carbonatitique en contextes hydrothermal et supergene, Ecole des Mines

Nasraoui, M. & Bilal, E., 2000. Pyrochlores from the Lueshe carbonatite complex (Democratic republic of Congo): a geochemical record of different alteration stages. *Journal of Asian Earth Sciences* **18**, 237-251.

- Nasraoui, M., Bilal, E. & Gibert, R., 1999. Fresh and weathered pyrochlore studies by Fourier transform infrared spectroscopy coupled with thermal analysis. *Min. Mag.* **63**, 567 578.
- Nelson, D. R., Chivas, A., Chappell, B. W. & McCulloch, M. T., 1988. Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of oceanisland sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1-17.
- Nordstrom, D. K., 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: Kittrick, J. A., Fanning D.S. & Hossner, L. R. Eds.), *Acid sulfate weathering*. Soil Science Society of America, Madison WI.
- Ojanuga, A. G., 1973. Weathering of biotite in soils of a humid tropical climate. . *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **37**, 644 646.
- Owor, M., Hartwig, T., Muwanga, A., Zachmann, D. & Pohl, W., 2007. Impact of tailings from the Kilembe copper mining district on Lake George, Uganda *Environmental Geology* **51**, 1065-1075.
- Partridge, T. C. & Maud, R. R., 1987. Geomorphic evolution of southern Africa since the Mesozoic. *South African Journal of Geology* **90**, 179-208.
- Passe, I., 2004. Petrologische, geochemische und mineralchemische Untersuchungen an Karbonatiten aus Uganda und Tansania unter Einbeziehung der Elektronenstrahl-Mikrosonde, Unveröffentlichte Diplomarbeit, Universität Hamburg.
- Passe, I. & Ries, G., 2008. Kartierung von Verwitterungsphänomenen an einem tropischen Karbonatit am Beispiel Tororo Rocks, Uganda, Ost Afrika. *Zentralb I. Geol. Paläont. Teil I in print.*
- Passe, I. & Schleicher, H., 2006. Synchrotron-micropobe analysis of mineral phases in carbontatites from Uganda and Tanzania. *Zentralb1. Geol. Paläont. Teil 1* **2004**, 39 46.
- Pfeiffer, K.-H., 1968. Charakter der Verwitterungsresiduen im tropischen Kegelkarst und ihre Beziehung zum Formenschatz *Geologische Rundschau* **58**, 408-426.
- Philippo, S., Naud, J., Declercq, J. & Feneau-Dupont, J. P., 1995. Structure refinement and X-ray powder diffraction data for kalipyrochlore $(K,Sr,Na,Ca,H20)_{2-m}$ $(Nb,Ti)2.xO_6$ $_wY_{1-n}$ with (0,m,O.8, x+-0.2, w=0) and 0.2< n<1). Powder Diffraction **10**, 180 184.
- Pickford, M., 1995. Fossil land snails of East Africa and their paleoecological significance. *Journal of African Earth Sciences* **20**, 167-226.
- Pickford, M., Senut, B. & Hadoto, D., 1993. Geology and Paleobiology of the Albertine Rift Valley, Uganda-Zaire, Vol. 1: Geology. *Publication Occaisonelle* **24**, 1-190.
- Plummer, L. N., Wigley, T. M. L. & Parkhurst, D. L., 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5-60 C and 0. 0-1.0 atm CO₂. *American Journal of Science* **278**, 179-216.
- Potts, P. J., Bowles, F. W., Reed, S. J. B. & Cave, M. R., 1995. *Microprobe techniques in the earth sciences*. Chapman and Hall, London.
- Reed, S. J. B., 1996. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Reed, S. J. B. & Ware, N. G., 1975. Quantitative electron microprobe analysis of silicates using energy-dispersive X-ray spectrometer. *Journal of Petrology* **16**, 499-519.

Reedman, J. H., 1984. Resources of phosphate, niobium, iron, and other elements in residual soils over sukulu carbonatite complex, Southern Uganda. *Economic Geology* **79**, 716-724.

- Reedman, J. H., 1987. Resources of Phosphates, Niobium, Iron, and other Elements in Residual Soils over the Sukulu Carbonatite Complex, Southeastern Uganda. *Econ. Geol.* **79**.
- Reimer, L. & Pfefferkorn, G., 1977. Raster-Elektronenmikroskopie. Springer, Berlin.
- Reuning, E., 1933. Varieties of microlite from Donkerhuk, Southwest Africa. *Chemie der Erde* **8**, 186-217.
- Ries, G., 2008. Chemical Mapping von Verwitterungsvorgängen an Biotiten aus Karbonatiten Ugandas und Tansanias,. In: Löwner, R., Wächter, J. & Horsfield, B. Eds.), Vom All bis zum Kern Geowissenschaften in Afrika. Zentalblatt für Geologie Paläontologie Teil I.
- Ries, G., Passe, I. & Schumann, A., 2001. Preliminary Field Results of the Weathering of the Cave Hill Carbonatite, Tororo, Eastern Uganda. *Geological Society of Uganda Newsletter* **1**, 50 52.
- Ries, G., Passe, I. & Tietz, G. F., 2004. Erste Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen über das Verwitterungsverhalten von Karbonatiten unter warm-humiden Klimabedingungen am Beispiel der Karbonatite Ostugandas. Zentalblatt für Geologie Paläontologie Teil I 2003, 419-428.
- Ries, G. & Tietz, G., 2004. Pyrochlore from a fracture filling of the Panda Hill, S-W Tanzania. Zentralb latt Geol. Paläont. Teil I, 61-68.
- Ries, G. & Tietz, G., 2007a. Pyrochlore as a marker mineral for the weathering of carbonatite under warm-humid conditions. Part B: Sukulu Complex, E. Uganda. In: Ries, G. & Tietz, G. Eds.), Geowissenschaftliche Afrikaforschung ein Abenteuer? Zentralbl, Geol. Paläont. Teil 1.
- Ries, G. & Tietz, G., 2007b. Pyrochlore as a marker mineral for the weathering of carbonatite under warm-humid conditions. Part C: A Crust from Panda Hill Carbonatite, Mbeya Region, S-W Tanzania. In: Ries, G. & Tietz, G. Eds.), Geowissenschaftliche Afrikaforschung ein Abenteuer? Zentralbl. Geol. Paläont. Teil 1.
- Ries, G. & Tietz, G., 2007c. Pyrochlore as a marker mineral for the weathering of carbonatite under warm-humid conditions. Part A: Cave Hill, Tororo Carbonatite, E. Uganda. In: Ries, G. & Tietz, G. Eds.), Geowissenschaftliche Afrikaforschung ein Abenteuer? Zentralbl. Geol. Paläont. Teil 1.
- Rimsaite, J., 1967. Biotites intermediate between dioctahedral and trioctahedral micas. *Clay and Clay Minerals* **15**, 375 393.
- Sanchez, P. A., Shepherd, K. D., Soule, M. J., Place, F. M., Buresh, R. J., Izac, A.-M. N., Mokwunye, A. U., Kwesiga, F. R., Ndiritu, C. G. & Woomer, P. L., 1997. Soil Fertility Replenishment in Africa: An Investment in Natural Resource Capital. In: Buresh, R. J., Sanchez, P. A. & Calhoun, F. Eds.), *Replenishing soil fertility in Africa*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin.
- Schleicher, H., Keller, J. & Kramm, U., 1990. Isotope studies on alkaline volcanics and carbonatites from the Kaiserstuhl, Federal Republic of Germany, *Lithos* **26**, 21-35.
- Schlüter, T., 1997. Geology of East Africa. Bornträger, Berlin.
- Scholz, C. A., Johnson, T. C., Cohen, A. S., King, J. W., Peck, J. A., Overpeck, J. T., Talbot, M. R., Brown, E. T., Kalindekafe, L., Amaoko, P. Y. O., Lyons, R. P., Shanahan, T. M., Castaneda, I., F., Heil, C. W., Forman, S. L., McHargue, L. R., Beuning, K. R. M., Gomez, J. & Pierson, J., 2007. East African

megadroughts between 135 and 75 thousand years ago and bearing on early-modern human origins. *PNAS* **104**, 16416-16421

- Schrenk, M. O., Edwards, K. J., Goodman, R. M., Hamers, R. J. & Banfield, J. F., 1998. Distribution of Thiobacillus ferrooxidans and Leptospirillum ferrooxidans: Implications for Generation of Acid Mine Drainage *Science* **279**, 1519-1522.
- Schulz, M. S. & White, A. F., 1999. Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico III: Quartz dissolution rates. *Gechimica et Cosmochimica Acta* **63**, 337-350.
- Schumann, A. & Muwanga, A., 2003. Geotope in Uganda,. Aufschluß 54, 89-94.
- Schumann, H. M. E., Aten, A. H. W., Boerboom, A. J. H., Bot, A. C. W. C., Conwenberg, G., Dance, D. F., Hurley, P. M., Ledent, D., Stauffer, H., Steensma, J. J. S. & Suringa, R., 1960. Fourth preliminary note on age determinations of magmatic rocks by means of radioactivity. *Geologie en Mijnbouw* 22, 93-104.
- Schwertmann, U., 1984. Aluminiumsubstitution in pedogenen Eisenoxiden Eine Übersicht. Z. Pflanzenemährung Bodenkunde 147, 385 399.
- Shackleton, R. M., 1978. Structural development of the East African Rift System. In: Bishop, W. W. (Ed.), *Geological background to fossil man*. Scottish Academic Press, Edinburgh.
- Sherlock, E. J., Lawrence, R. W. & Poulin, R., 1995. On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals *Environmental Geology* **25**, 43-54.
- Shimizu, Y. & Maeda, K., 1998. Solid electrolyte NOx sensor using pyrochlore-type oxide electrode. Sensors and Actuators B: Chemical **52**, 84-89.
- Sillitoe, R. H., Folk, R. L. & Saric, N., 1996. Bacteria as Mediators of Copper Sulfide Enrichment During Weathering. *Science* **272**, 1153-1155.
- Silverman, M. P., 1967. Mechanism of Bacterial Pyrite Oxidation *Journal of Bacteriology* **94**, 1046-1051.
- Singh, B. & Gilkes, R. J., 1996. Nature and properties of iron rich glaebules and mottles from some south-west Australian soils. *Geoderma* **71**, 95 120.
- Snelling, N. J., 1965. Age determination on three African carbonatites. *Nature* **205**, 491.
- Stager, J. C., Cumming, B. F. & Meeker, D. L., 2003. A 10,000-year high-resolution diatom record from Pilkington Bay, Lake Victoria, East Africa *Qarternary Research* **59**, 172-181.
- Streckeisen, A. L., 1980. Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyres, carbonatites and melilitic rocks, IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks, recommendations and suggestions. *Geol. Rdsch.* **69**, 194-207.
- Stumm, W. & Morgan, J. J., 1970. Aquatic Chemistry, An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. Wiley-Interscience, New York.
- Sun, C. & Stimming, U., 2007. Recent anode advances in solid oxide fuel cells Journal of Power Sources 171, 247-260.
- Sutherland, D. S., 1965a. Nomenclature of the potassic-feldspathic rocks associated with carbonatite. *Geological Society of America Bulletin* **76**, 1409-1412.
- Sutherland, D. S., 1965b. Potash trachytes and ultrapossasic rocks associated with the carbonatite complex of the Tororo Hills, Uganda. *Mineralogical Magazine* **35**.
- Suwa, K., Osaki, S., Oana, S., Shida, I. & Miyakawa, K., 1969. Isotope geochemistry and petrology of the Mbe ya carbonatite, south-western Tanzania, East Africa. *The Journal of Earth Sciences, Nagoya University* **17**, 125-168.

Taylor, A. S., Blum, J. D., Lasaga, A. C. & MacInnes, I. N., 2000. Kinetics of dissolution and Sr release during biotite and phloopite weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 1191-1208.

- Taylor, G. & Eggleton, R. A., 2008. Genesis of pisoliths and of the Weipa Bauxite deposit, northern Australia. *Australian Journal of Earth Sciences* **55**, 87-103.
- Taylor, R. G. & Howard, K. W. F., 1998. Post-Palaeozoic evolution of weathered landsurfaces in Uganda by tectonically controlled deep weathering and stripping. *Geomorphology* **25**, 173-192.
- Tiberindwa, J. V., 2000. The Petrology, Geochemistry and Petrogenesis of the Tororo Carbonatite Complex, Eastern Uganda., University of Vienna.
- Tiberindwa, J. V., 2001. Towards a petrogenetic model for the genesis of the carbonatite complexes of Eastern Uganda: Inferences from geochemical and isotopic characteristics of the Tororo Carbonatite Complex. Regional Conference on Basement Geology, Groundwater, Mineral Resources, and Mining Related Environmental Problems in Eastern Africa,. Abstract Volume, GSU Newsletter 1(2), 58-59, Kampala, Uganda.
- Tipler, P. A., 1994. Physik. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Toran, L., 1987. Sulfate contamination in groundwater from a carbonate-hosted mine Journal of Contaminant Hydrology 2, 1-29.
- Tröger, W. E., Bambauer, H., Taborszky, F. & Trochim, H. D., 1971. *Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale Teil 1: Bestimmungstabellen.* Schweizerbart, Stuttgart.
- Usdowski, E., 1982. Reactions and Equilibria in the systems CO₂ H₂O and CaCO,-CO₂-H₂O. . *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen* **144**, 148 171.
- van Damme, D. & Pickford, M., 1995. The late Cenozoic ampullariidae (mollusca, gastropoda) of the Albertine Rift Valley (Uganda-Zaire). . *Hydrobiologia* **316**, 1-32.
- van der Veen, A. H., 1960. The alteration of pyrochlore to fersmite in the Mbeya carbonatite. *Geologie en Mijnbouw* **39**, 512 515.
- van der Veen, A. H., 1963. A study of pyrochlore. Verhandelingen van het Koninklijk Nederlands geologisch mijnbouwkundig genootschap, Geologische serie **22**, 1 88.
- van Straaten, P., 1989. Nature and structural relationships of carbonatites from Southwest and West Tanzania. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites*. Unwin Hyman, London.
- van Straaten, P., 2002. Rocks for Crops: Agrominerals of sub-Saharan Africa. ICRAF, Nairobi, Kenya.
- van Warmbeke, L., 1970. The alteration process of the complex titano-niobotantalates and their consequences. . *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen* **112**, 117 149.
- van Warmbeke, L., 1978. Kalipyrochlore, a new mineral of the pyrochlore group. *American Mineralogist* **63**, 528 530.
- Vear, A. & Curtis, C. D., 2006. A quantitative evaluation of pyrite weathering. *Earth Surface Processes and Landforms* **6**, 191-198.
- Velbel, M. A., 1984. Weathering processes of rock-forming minerals. In: Fleet, M. E. H. (Ed.), *Short Course in Environmental Geochemistry*. Mineralogical Association of Canada, Ontario.
- Velbel, M. A., 1988. Weathering and soil-forming processes. In: Swank, W. T., & D.A. Crossley Jr. (Hrsg.) (Ed.), Forest hydrology and ecology at Coweeta. Ecol. Studies.

Wall, F., Williams, C. T., Woolley, A. R. & Nasraoui, M., 1996. Pyrochlore from weathered carbonatite at Lueshe, Zaire. *Min. Mag.* **60**, 731 – 750.

- Walsh, P. & Morawiecka-Zacharz, I., 2001. A dissolution pipe palaeokarst of mid-Pleistocene age preserved in Miocene limestones near Staszów, Poland Paleogeography, Paleodimatology, Paleoecology 174, 327-350.
- Weber, W. J., Catlow, C. R. A., Diaz de la Rubia, T., H., L.W.,, Kinoshita, C., Matzke, H., Motta, A. T., Nastasi, M., Salje, E. K. H., Vance, E. R. & Zinkle, S. J., 1998. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. *Journal of Materials Research* 13, 1434 1484.
- Weiss, R. F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas *Marine Chemistry* **2**, 203-215.
- White, A. F. & Yee, A., 1985. Aqueous oxidation-reduction kinetics associated with coupled electron-cation transfer from iron-containing silicates at 25 degrees C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1263 1275.
- Wicks, F. J. & Plant, A. G., 1983. The accuracy and precision of routine energy dispersive-electron microprobe analysis of serpentine. *X-ray Spectrometry* **12**, 59-66.
- Widdel, F., Schnell, S., Heising, S., Ehrenreich, A., Assmus, B. & Schink, B., 1993. Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria. *Nature* **362**, 834-836.
- Williams, C. E. F., 1952. Carbonatite structure: Tororo Hills, eastern Uganda. *Geol. Mag.* **89**, 286-292.
- Williams, P. W., 1987. Geomorphic inheritance and the development of tower karst. *Earth Surface Processes and Landforms* **12**, 453-465.
- Wilson, M. J., 1966. The weathering of biotite in some Aberdeen soils. *Min. Mag.* **35**, 1080 1093.
- Winchell, A. N. & Winchell, H., 1951. *Elements of Optical Mineralogy. Part II. Descriptions of Minerals*. Wiley, New York.
- Wöhler, F., 1826. Über den Pyrochlor, eine neue Mineral Species. *Pogg. Ann. Phys. Chem.* **7**, 417-428.
- Wood, T. G., 1988. Termites and the soil environment. *Biology and fertility of Soils* **6**, 228-236.
- Woolley, A. R., 1987. Lithosphere metasomatism and the petrogenesis of the Chilwa Province of alkaline igneous rocks and carbonatites, Malawi *Journal of African Earth Sciences* **6**, 891-898.
- Woolley, A. R., 1989. The spatial and temporal distribution of carbonatites. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites*. Unwin Hyman, Boston.
- Woolley, A. R. & Kempe, D. R. C., 1989. Carbonatites: Nomenclature, average chemical compositions, and element distribution. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London.
- Wyllie, P. J., 1989. Origin of carbonatites: evidence from phase equilibrium studies. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites*. Unwin Hyman, Boston.
- Zake, J. Y. K., 1988. Research on the application of Tororo Rock phosphates as a fertilizer in Uganda soils. *agrominerals workshop*, Arusha Tanzania.

Anhang _____

Anhang

A 1 Tabellen

A 1.1 Calcite

Tabelle 6: Analysen verschiedener Calcite des harten und des weichen Karbonatits von Cave Hill. Angaben in Atom-%.

weichen K	arbonalis vo	n Cave Hill. At	igaben in Alc)111-70.
	Harter	Harter	Weicher	Weicher
	Karbonatit	Karbonatit	Karbonatit	Karbonatit
Na	0	1,00	0	0,96
Mg	0	0	0	0
Si	0,64	1,29	0	0
Ca	96,18	97,00	98,30	98,38
Ti	0	0	0,42	0
Mn	0	0	0	0
Fe	1,72	0	0,86	0,46
Sr	0	0	0,42	0
W	0	0	0	0,20
Sn	0,59	0,50	0	0
Sc	0,70	0	0	0
Y	0,16	0,21	0	0
Summe	100	100	100	100

Anhang _____

A 1.2 Pyrochlore

Tabelle 7: Analysen verschiedener Pyrochlore der weißen und der gelben Karbonatitvariante dem Lesestein und aus Pisoidischem Material vom Sukulu Karbonatit. Sowie der Analyse von DAVIES (1956)

Karbonati	t. Sowie	der Anal	yse von	DAVIES ((1956)				
Farbe	w hite	w hite	w hite	w hite	w hite	w hite	w hite	w hite	w hite
Na ₂ O	0	5,01	5	3,69	4,47	0	2,82	3,11	0
SiO ₂	5,87	1,27	0	1,97	0	0	0	1,25	0
K ₂ O	0,56	0	0	0	0	0	0	0,77	0
CaO	3,75	6,43	7,34	4,75	5,21	3,08	4,23	3,8	3,03
TiO ₂	0,7	0	0,61	0	0,7	1,26	0,33	0,51	0
MnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	3,54	1,94	2,45	2,48	2,61	2,71	3,64	2,02	2,33
BaO	0,42	0	0	0	0	0	2,44	1,55	1,38
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nb ₂ O ₅	64,16	58,36	68,91	65,42	60,18	68,51	65,83	62,91	77,22
ThO ₂	0	0	0	2,03	2,35	0	3,02	4,53	0
Ce ₂ O ₅	0,65	0	0	0	1,6	1,94	0	0	0
Ta2O5	16,71	21,52	11,55	11,55	11,37	17,53	12,62	13,76	11,55
W_2O_5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
UO ₂	3,64	4,74	4,14	8,15	11,53	4,97	5,05	5,79	4,49
F	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Summe	100	99,27	100	100,04	100,02	100	99,98	100	100
Farbe	white	white	white	white	white	yellow	yellow	yellow	yellow
Farbe	3,53	w hite 4,28	w hite 2,39	2,94	3,9	4	yellow 3,04	yellow 9,87	yellow 0,31
				2,94 0	3,9 2,34	•	3,04		
Na ₂ O	3,53	4,28	2,39 0 0	2,94 0 0	3,9	4	3,04	9,87	0,31
Na ₂ O SiO ₂	3,53 2,25	4,28 0	2,39 0	2,94 0	3,9 2,34	4 2,13	3,04	9,87 0,34	0,31 2,6
Na ₂ O SiO ₂ K ₂ O	3,53 2,25 0	4,28 0 0 3,64 0	2,39 0 0	2,94 0 0	3,9 2,34 0,76	4 2,13 0 3,97 0,37	3,04 0 0	9,87 0,34 0	0,31 2,6 0,35
Na ₂ O SiO ₂ K ₂ O CaO	3,53 2,25 0 3,39 0,84 0	4,28 0 0 3,64 0	2,39 0 0 5,15 0	2,94 0 0 5,75 0	3,9 2,34 0,76 4,45 0,94 0	4 2,13 0 3,97 0,37	3,04 0 0 9,45 0,88 0,24	9,87 0,34 0 7,7 0,39 0,34	0,31 2,6 0,35 5,59 0 1,19
$\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{SiO}_2 \\ \text{K}_2\text{O} \\ \text{CaO} \\ \text{TiO}_2 \\ \text{MnO} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{array}$	3,53 2,25 0 3,39 0,84 0 1,75	4,28 0 0 3,64 0 0 2,24	2,39 0 0 5,15 0 0 5,49	2,94 0 0 5,75 0 0 2,96	3,9 2,34 0,76 4,45 0,94 0 2,59	4 2,13 0 3,97 0,37 0 14,79	3,04 0 0 9,45 0,88	9,87 0,34 0 7,7 0,39 0,34 1,47	0,31 2,6 0,35 5,59 0 1,19 11,52
Na ₂ O SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂ MnO Fe ₂ O ₃ BaO	3,53 2,25 0 3,39 0,84 0 1,75 1,42	4,28 0 0 3,64 0 0 2,24 1,75	2,39 0 0 5,15 0 0 5,49	2,94 0 0 5,75 0 0 2,96 1,54	3,9 2,34 0,76 4,45 0,94 0 2,59 1,68	4 2,13 0 3,97 0,37 0 14,79	3,04 0 0 9,45 0,88 0,24 1,79	9,87 0,34 0 7,7 0,39 0,34 1,47	0,31 2,6 0,35 5,59 0 1,19 11,52 1,16
Na ₂ O SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂ MnO Fe ₂ O ₃ BaO SrO	3,53 2,25 0 3,39 0,84 0 1,75 1,42	4,28 0 0 3,64 0 0 2,24 1,75 0	2,39 0 0 5,15 0 0 5,49 0	2,94 0 0 5,75 0 0 2,96 1,54 0	3,9 2,34 0,76 4,45 0,94 0 2,59 1,68 0	4 2,13 0 3,97 0,37 0 14,79 0	3,04 0 0 9,45 0,88 0,24 1,79 0	9,87 0,34 0 7,7 0,39 0,34 1,47 0	0,31 2,6 0,35 5,59 0 1,19 11,52 1,16
$\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{SiO}_2 \\ \text{K}_2\text{O} \\ \text{CaO} \\ \text{TiO}_2 \\ \text{MnO} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{BaO} \\ \text{SrO} \\ \text{ZrO}_2 \end{array}$	3,53 2,25 0 3,39 0,84 0 1,75 1,42 0	4,28 0 0 3,64 0 0 2,24 1,75 0	2,39 0 0 5,15 0 0 5,49 0 0	2,94 0 0 5,75 0 0 2,96 1,54 0	3,9 2,34 0,76 4,45 0,94 0 2,59 1,68 0	4 2,13 0 3,97 0,37 0 14,79 0 0	3,04 0 0 9,45 0,88 0,24 1,79 0 0	9,87 0,34 0 7,7 0,39 0,34 1,47 0	0,31 2,6 0,35 5,59 0 1,19 11,52 1,16 0
$\begin{array}{c} \operatorname{Na_2O} \\ \operatorname{SiO_2} \\ \operatorname{K_2O} \\ \operatorname{CaO} \\ \operatorname{TiO_2} \\ \operatorname{MnO} \\ \operatorname{Fe_2O_3} \\ \operatorname{BaO} \\ \operatorname{SrO} \\ \operatorname{ZrO_2} \\ \operatorname{Nb_2O_5} \end{array}$	3,53 2,25 0 3,39 0,84 0 1,75 1,42 0 0 62,47	4,28 0 0 3,64 0 0 2,24 1,75 0 0 68,92	2,39 0 0 5,15 0 0 5,49 0 0 0 62,2	2,94 0 0 5,75 0 0 2,96 1,54 0 0 74,24	3,9 2,34 0,76 4,45 0,94 0 2,59 1,68 0 0 62,16	4 2,13 0 3,97 0,37 0 14,79 0 0 0 40,33	3,04 0 0 9,45 0,88 0,24 1,79 0 0 0 67,32	9,87 0,34 0 7,7 0,39 0,34 1,47 0 0 0 68,02	0,31 2,6 0,35 5,59 0 1,19 11,52 1,16 0 0 62,72
$\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{SiO}_2 \\ \text{K}_2\text{O} \\ \text{CaO} \\ \text{TiO}_2 \\ \text{MnO} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{BaO} \\ \text{SrO} \\ \text{ZrO}_2 \\ \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ \text{ThO}_2 \\ \end{array}$	3,53 2,25 0 3,39 0,84 0 1,75 1,42 0 0 62,47	4,28 0 0 3,64 0 0 2,24 1,75 0 0 68,92 0	2,39 0 0 5,15 0 0 5,49 0 0 0 62,2 4,7	2,94 0 0 5,75 0 0 2,96 1,54 0 0 74,24 2,38	3,9 2,34 0,76 4,45 0,94 0 2,59 1,68 0 0 62,16 5,38	4 2,13 0 3,97 0,37 0 14,79 0 0 40,33	3,04 0 0 9,45 0,88 0,24 1,79 0 0 67,32 0	9,87 0,34 0 7,7 0,39 0,34 1,47 0 0 0 68,02	0,31 2,6 0,35 5,59 0 1,19 11,52 1,16 0 0 62,72
$\begin{array}{c} \operatorname{Na_2O} \\ \operatorname{SiO_2} \\ \operatorname{K_2O} \\ \operatorname{CaO} \\ \operatorname{TiO_2} \\ \operatorname{MnO} \\ \operatorname{Fe_2O_3} \\ \operatorname{BaO} \\ \operatorname{SrO} \\ \operatorname{ZrO_2} \\ \operatorname{Nb_2O_5} \end{array}$	3,53 2,25 0 3,39 0,84 0 1,75 1,42 0 0 62,47 0	4,28 0 0 3,64 0 0 2,24 1,75 0 0 68,92 0	2,39 0 0 5,15 0 0 5,49 0 0 0 62,2 4,7 0	2,94 0 0 5,75 0 0 2,96 1,54 0 0 74,24 2,38 0,76	3,9 2,34 0,76 4,45 0,94 0 2,59 1,68 0 0 62,16 5,38 2	4 2,13 0 3,97 0,37 0 14,79 0 0 0 40,33 0	3,04 0 0 9,45 0,88 0,24 1,79 0 0 67,32 0	9,87 0,34 0 7,7 0,39 0,34 1,47 0 0 0 68,02 0	0,31 2,6 0,35 5,59 0 1,19 11,52 1,16 0 62,72 0
$\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{SiO}_2 \\ \text{K}_2\text{O} \\ \text{CaO} \\ \text{TiO}_2 \\ \text{MnO} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{BaO} \\ \text{SrO} \\ \text{ZrO}_2 \\ \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ \text{ThO}_2 \\ \end{array}$	3,53 2,25 0 3,39 0,84 0 1,75 1,42 0 0 62,47 0 0 17,07	4,28 0 0 3,64 0 0 2,24 1,75 0 0 68,92 0 0 14,38	2,39 0 0 5,15 0 0 5,49 0 0 62,2 4,7 0 13,49	2,94 0 0 5,75 0 0 2,96 1,54 0 0 74,24 2,38 0,76 7,13	3,9 2,34 0,76 4,45 0,94 0 2,59 1,68 0 0 62,16 5,38	4 2,13 0 3,97 0,37 0 14,79 0 0 40,33 0 0 19,88	3,04 0 0 9,45 0,88 0,24 1,79 0 0 67,32 0 0 6,17	9,87 0,34 0 7,7 0,39 0,34 1,47 0 0 0 68,02 0	0,31 2,6 0,35 5,59 0 1,19 11,52 1,16 0 0 62,72 0 0 2,73
$\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{SiO}_2 \\ \text{K}_2\text{O} \\ \text{CaO} \\ \text{TiO}_2 \\ \text{MnO} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{BaO} \\ \text{SrO} \\ \text{ZrO}_2 \\ \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ \text{ThO}_2 \\ \text{Ce}_2\text{O}_5 \\ \end{array}$	3,53 2,25 0 3,39 0,84 0 1,75 1,42 0 0 62,47 0 0 17,07	4,28 0 0 3,64 0 0 2,24 1,75 0 0 68,92 0 0 14,38 0	2,39 0 0 5,15 0 0 5,49 0 0 62,2 4,7 0 13,49 0	2,94 0 0 5,75 0 0 2,96 1,54 0 0 74,24 2,38 0,76 7,13 0	3,9 2,34 0,76 4,45 0,94 0 2,59 1,68 0 0 62,16 5,38 2 8,9 0	4 2,13 0 3,97 0,37 0 14,79 0 0 40,33 0 19,88 3,03	3,04 0 0 9,45 0,88 0,24 1,79 0 0 67,32 0 6,17 4,49	9,87 0,34 0 7,7 0,39 0,34 1,47 0 0 0 68,02 0	0,31 2,6 0,35 5,59 0 1,19 11,52 1,16 0 62,72 0 2,73 6,63
$\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{SiO}_2 \\ \text{K}_2\text{O} \\ \text{CaO} \\ \text{TiO}_2 \\ \text{MnO} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{BaO} \\ \text{SrO} \\ \text{ZrO}_2 \\ \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ \text{ThO}_2 \\ \text{Ce}_2\text{O}_5 \\ \text{Ta2O5} \\ \text{W}_2\text{O}_5 \\ \text{UO}_2 \\ \end{array}$	3,53 2,25 0 3,39 0,84 0 1,75 1,42 0 0 62,47 0 0 17,07 0 7,28	4,28 0 0 3,64 0 0 2,24 1,75 0 0 68,92 0 0 14,38 0 4,79	2,39 0 0 5,15 0 0 5,49 0 0 62,2 4,7 0 13,49 0 6,58	2,94 0 0 5,75 0 0 2,96 1,54 0 0 74,24 2,38 0,76 7,13 0 2,31	3,9 2,34 0,76 4,45 0,94 0 2,59 1,68 0 0 62,16 5,38 2 8,9 0 3,54	4 2,13 0 3,97 0,37 0 14,79 0 0 40,33 0 0 19,88 3,03 9,75	3,04 0 0 9,45 0,88 0,24 1,79 0 0 67,32 0 0 6,17 4,49 1,15	9,87 0,34 0 7,7 0,39 0,34 1,47 0 0 68,02 0 0 0,77	0,31 2,6 0,35 5,59 0 1,19 11,52 1,16 0 62,72 0 0 2,73 6,63 1,08
$\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{SiO}_2 \\ \text{K}_2\text{O} \\ \text{CaO} \\ \text{TiO}_2 \\ \text{MnO} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{BaO} \\ \text{SrO} \\ \text{ZrO}_2 \\ \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ \text{ThO}_2 \\ \text{Ce}_2\text{O}_5 \\ \text{Ta2O5} \\ \text{W}_2\text{O}_5 \\ \end{array}$	3,53 2,25 0 3,39 0,84 0 1,75 1,42 0 0 62,47 0 0 17,07 0 7,28	4,28 0 0 3,64 0 0 2,24 1,75 0 0 68,92 0 0 14,38 0 4,79 0	2,39 0 0 5,15 0 0 5,49 0 0 62,2 4,7 0 13,49 0 6,58 0	2,94 0 0 5,75 0 0 2,96 1,54 0 0 74,24 2,38 0,76 7,13 0 2,31 0	3,9 2,34 0,76 4,45 0,94 0 2,59 1,68 0 0 62,16 5,38 2 8,9 0 3,54 0	4 2,13 0 3,97 0,37 0 14,79 0 0 40,33 0 0 19,88 3,03 9,75 0	3,04 0 0 9,45 0,88 0,24 1,79 0 0 67,32 0 0 6,17 4,49 1,15 4,93	9,87 0,34 0 7,7 0,39 0,34 1,47 0 0 0 68,02 0 0 0,77 0	0,31 2,6 0,35 5,59 0 1,19 11,52 1,16 0 0 62,72 0 0 2,73 6,63 1,08 0
$\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{SiO}_2 \\ \text{K}_2\text{O} \\ \text{CaO} \\ \text{TiO}_2 \\ \text{MnO} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{BaO} \\ \text{SrO} \\ \text{ZrO}_2 \\ \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ \text{ThO}_2 \\ \text{Ce}_2\text{O}_5 \\ \text{Ta2O5} \\ \text{W}_2\text{O}_5 \\ \text{UO}_2 \\ \end{array}$	3,53 2,25 0 3,39 0,84 0 1,75 1,42 0 0 62,47 0 0 17,07 0 7,28	4,28 0 0 3,64 0 0 2,24 1,75 0 0 68,92 0 0 14,38 0 4,79	2,39 0 0 5,15 0 0 5,49 0 0 62,2 4,7 0 13,49 0 6,58	2,94 0 0 5,75 0 0 2,96 1,54 0 0 74,24 2,38 0,76 7,13 0 2,31	3,9 2,34 0,76 4,45 0,94 0 2,59 1,68 0 0 62,16 5,38 2 8,9 0 3,54	4 2,13 0 3,97 0,37 0 14,79 0 0 40,33 0 0 19,88 3,03 9,75	3,04 0 0 9,45 0,88 0,24 1,79 0 0 67,32 0 0 6,17 4,49 1,15	9,87 0,34 0 7,7 0,39 0,34 1,47 0 0 68,02 0 0 0,77	0,31 2,6 0,35 5,59 0 1,19 11,52 1,16 0 62,72 0 0 2,73 6,63 1,08

Anhang

Farbe	w hite	w hite	w hite	w hite	w hite	yellow	yellow	yellow	yellow
Na ₂ O	8,06	5,66	7,06	6,86	7,01	0,79	0	0,94	4,78
SiO ₂	2,46	0,7	0,3	0	0,42	0,48	4,57	0	0
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO	9,83	7,93	9,55	9,13	9,58	9,1	5,36	4,67	8,45
TiO ₂	1,43	1,29	0,74	1,04	0,79	1,09	1,77	2,12	2,12
MnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	1,03	12,15	1,04	1,14	1,9	2,85	4,68	3,05	2,01
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	1,23	2,38	2,28	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nb ₂ O ₅	63,39	65,82	76,76	72,27	76,59	82,71	62,95	72,57	69,34
ThO ₂	0	0	0,58	0	0	0,81	0	0	0
Ce ₂ O ₅	0	0	0	0	0	0,95	0	0	0
Ta2O5	11,76	5,33	0	3,9	0	0	11,15	10,36	13,31
W_2O_5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
UO ₂	2,04	0	3,96		0	0	7,14	4,01	0
F	0	0		5,67	3,71	0	0	0	0
Summe	100	98,88	99,99	100,01	100	100,01	100	100	100,01
Farbe	Clast	Clast	yellow	yellow	yellow	yellow	yellow	Davies (1956)	
Farbe	Clast 2,18	0	4,18	0,58	1,68	2,65	7,72	(1956) 7,24	
			4,18 0	0,58 0,55	1,68	2,65 0	7,72 1,23	(1956) 7,24 0	
Na ₂ O	2,18	0	4,18	0,58	1,68	2,65	7,72	(1956) 7,24	
Na ₂ O SiO ₂	2,18 3,05	0 6,64 0,61 4,18	4,18 0 0 9,88	0,58 0,55	1,68	2,65 0 0 6,39	7,72 1,23	(1956) 7,24 0	
Na ₂ O SiO ₂ K ₂ O	2,18 3,05 1,55 3,33 0,36	0 6,64 0,61 4,18	4,18 0 0	0,58 0,55 0 9,28 0,66	1,68 0 0 10,6 0,54	2,65 0 0	7,72 1,23 0	(1956) 7,24 0 0,07 14,82 0,56	
Na ₂ O SiO ₂ K ₂ O CaO	2,18 3,05 1,55 3,33 0,36 0	0 6,64 0,61 4,18 0 0,33	4,18 0 0 9,88 3,25 0	0,58 0,55 0 9,28 0,66	1,68 0 0 10,6 0,54 0	2,65 0 0 6,39 1,54 0	7,72 1,23 0 10,91 0,58	(1956) 7,24 0 0,07 14,82 0,56 0	
Na ₂ O SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂	2,18 3,05 1,55 3,33 0,36 0	0 6,64 0,61 4,18 0 0,33 2,06	4,18 0 0 9,88 3,25 0 1,24	0,58 0,55 0 9,28 0,66 0	1,68 0 0 10,6 0,54 0	2,65 0 0 6,39 1,54 0	7,72 1,23 0 10,91 0,58 0	(1956) 7,24 0 0,07 14,82 0,56 0	
Na ₂ O SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂ MnO	2,18 3,05 1,55 3,33 0,36 0 1,78 1,73	0 6,64 0,61 4,18 0 0,33 2,06 2,84	4,18 0 0 9,88 3,25 0 1,24 0	0,58 0,55 0 9,28 0,66 0 1,27	1,68 0 0 10,6 0,54 0 0,76	2,65 0 0 6,39 1,54 0 0	7,72 1,23 0 10,91 0,58 0 0	(1956) 7,24 0 0,07 14,82 0,56 0 0,48	
Na ₂ O SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂ MnO Fe ₂ O ₃ BaO SrO	2,18 3,05 1,55 3,33 0,36 0 1,78 1,73	0 6,64 0,61 4,18 0 0,33 2,06 2,84	4,18 0 0 9,88 3,25 0 1,24 0	0,58 0,55 0 9,28 0,66 0 1,27 0	1,68 0 0 10,6 0,54 0 0,76 0	2,65 0 0 6,39 1,54 0 0	7,72 1,23 0 10,91 0,58 0 0	(1956) 7,24 0 0,07 14,82 0,56 0 0,48 0	
Na ₂ O SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂ MnO Fe ₂ O ₃ BaO	2,18 3,05 1,55 3,33 0,36 0 1,78 1,73 0	0 6,64 0,61 4,18 0 0,33 2,06 2,84 0	4,18 0 0 9,88 3,25 0 1,24 0 0	0,58 0,55 0 9,28 0,66 0 1,27 0	1,68 0 0 10,6 0,54 0 0,76 0 0	2,65 0 0 6,39 1,54 0 0 0	7,72 1,23 0 10,91 0,58 0 0 0	(1956) 7,24 0 0,07 14,82 0,56 0 0,48 0 1,91	
Na ₂ O SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂ MnO Fe ₂ O ₃ BaO SrO	2,18 3,05 1,55 3,33 0,36 0 1,78 1,73 0 0 51,95	0 6,64 0,61 4,18 0 0,33 2,06 2,84 0 0 55,11	4,18 0 0 9,88 3,25 0 1,24 0 0 0 78,71	0,58 0,55 0 9,28 0,66 0 1,27 0 0 0 85,87	1,68 0 0 10,6 0,54 0 0,76 0 0 85,63	2,65 0 0 6,39 1,54 0 0 0 0 81,15	7,72 1,23 0 10,91 0,58 0 0 0 0 78,93	(1956) 7,24 0 0,07 14,82 0,56 0 0,48 0 1,91 68,72	
$\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{SiO}_2 \\ \text{K}_2\text{O} \\ \text{CaO} \\ \text{TiO}_2 \\ \text{MnO} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{BaO} \\ \text{SrO} \\ \text{ZrO}_2 \\ \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ \text{ThO}_2 \end{array}$	2,18 3,05 1,55 3,33 0,36 0 1,78 1,73 0 0 51,95	0 6,64 0,61 4,18 0 0,33 2,06 2,84 0 0 55,11	4,18 0 0 9,88 3,25 0 1,24 0 0 78,71	0,58 0,55 0 9,28 0,66 0 1,27 0 0 0 85,87	1,68 0 0 10,6 0,54 0 0,76 0 0 85,63	2,65 0 0 6,39 1,54 0 0 0 0 81,15	7,72 1,23 0 10,91 0,58 0 0 0 0 78,93	(1956) 7,24 0 0,07 14,82 0,56 0 0,48 0 1,91 68,72 0	
$\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{SiO}_2 \\ \text{K}_2\text{O} \\ \text{CaO} \\ \text{TiO}_2 \\ \text{MnO} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{BaO} \\ \text{SrO} \\ \text{ZrO}_2 \\ \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ \text{ThO}_2 \\ \text{Ce}_2\text{O}_5 \\ \end{array}$	2,18 3,05 1,55 3,33 0,36 0 1,78 1,73 0 0 51,95 0	0 6,64 0,61 4,18 0 0,33 2,06 2,84 0 0 55,11	4,18 0 0 9,88 3,25 0 1,24 0 0 78,71 0 2,73	0,58 0,55 0 9,28 0,66 0 1,27 0 0 85,87 0	1,68 0 0 10,6 0,54 0 0,76 0 0 85,63 0	2,65 0 0,39 1,54 0 0 0 0 81,15 0 4,51	7,72 1,23 0 10,91 0,58 0 0 0 0 78,93	(1956) 7,24 0 0,07 14,82 0,56 0 0,48 0 1,91 68,72 0 2	
$\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{SiO}_2 \\ \text{K}_2\text{O} \\ \text{CaO} \\ \text{TiO}_2 \\ \text{MnO} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{BaO} \\ \text{SrO} \\ \text{ZrO}_2 \\ \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ \text{ThO}_2 \\ \text{Ce}_2\text{O}_5 \\ \text{Ta2O5} \\ \end{array}$	2,18 3,05 1,55 3,33 0,36 0 1,78 1,73 0 0 51,95 0	0 6,64 0,61 4,18 0 0,33 2,06 2,84 0 0 55,11 0	4,18 0 0 9,88 3,25 0 1,24 0 0 78,71 0 2,73 0	0,58 0,55 0 9,28 0,66 0 1,27 0 0 0 85,87 0 0 1,79	1,68 0 0 10,6 0,54 0 0,76 0 0 85,63 0 0 0,79	2,65 0 0,6,39 1,54 0 0 0 0 0 81,15 0 4,51 3,05	7,72 1,23 0 10,91 0,58 0 0 0 0 78,93 0 0	(1956) 7,24 0 0,07 14,82 0,56 0 0,48 0 1,91 68,72 0 2 0,2	
$\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{SiO}_2 \\ \text{K}_2\text{O} \\ \text{CaO} \\ \text{TiO}_2 \\ \text{MnO} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{BaO} \\ \text{SrO} \\ \text{ZrO}_2 \\ \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ \text{ThO}_2 \\ \text{Ce}_2\text{O}_5 \\ \text{Ta2O5} \\ \text{W}_2\text{O}_5 \\ \end{array}$	2,18 3,05 1,55 3,33 0,36 0 1,78 1,73 0 0 51,95 0 0 25,81	0 6,64 0,61 4,18 0 0,33 2,06 2,84 0 0 55,11 0 0 26,81	4,18 0 0 9,88 3,25 0 1,24 0 0 0 78,71 0 2,73 0	0,58 0,55 0 9,28 0,66 0 1,27 0 0 0 85,87 0 0 1,79	1,68 0 0 10,6 0,54 0 0,76 0 0 85,63 0 0,79	2,65 0 0,6,39 1,54 0 0 0 0 0 81,15 0 4,51 3,05 0	7,72 1,23 0 10,91 0,58 0 0 0 0 78,93 0 0 0,64	(1956) 7,24 0 0,07 14,82 0,56 0 0,48 0 1,91 68,72 0 2 0,2 0	
$\begin{array}{c} Na_2O \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ ZrO_2 \\ Nb_2O_5 \\ ThO_2 \\ Ce_2O_5 \\ Ta2O5 \\ W_2O_5 \\ UO_2 \\ \end{array}$	2,18 3,05 1,55 3,33 0,36 0 1,78 1,73 0 0 51,95 0 0 25,81 0 8,26	0 6,64 0,61 4,18 0 0,33 2,06 2,84 0 0 55,11 0 0 26,81 0	4,18 0 0 9,88 3,25 0 1,24 0 0 0 78,71 0 2,73 0 0	0,58 0,55 0 9,28 0,66 0 1,27 0 0 85,87 0 0 1,79 0	1,68 0 0 10,6 0,54 0 0,76 0 0 85,63 0 0 0,79 0	2,65 0 0 6,39 1,54 0 0 0 0 0 81,15 0 4,51 3,05 0 0,72	7,72 1,23 0 10,91 0,58 0 0 0 0 78,93 0 0 0,64 0	(1956) 7,24 0 0,07 14,82 0,56 0 0,48 0 1,91 68,72 0 2 0,2 0 0	
$\begin{array}{c} Na_2O \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ ZrO_2 \\ Nb_2O_5 \\ ThO_2 \\ Ce_2O_5 \\ Ta2O5 \\ W_2O_5 \end{array}$	2,18 3,05 1,55 3,33 0,36 0 1,78 1,73 0 0 51,95 0 0 25,81	0 6,64 0,61 4,18 0 0,33 2,06 2,84 0 0 55,11 0 0 26,81	4,18 0 0 9,88 3,25 0 1,24 0 0 0 78,71 0 2,73 0	0,58 0,55 0 9,28 0,66 0 1,27 0 0 0 85,87 0 0 1,79	1,68 0 0 10,6 0,54 0 0,76 0 0 85,63 0 0,79	2,65 0 0,6,39 1,54 0 0 0 0 0 81,15 0 4,51 3,05 0	7,72 1,23 0 10,91 0,58 0 0 0 0 78,93 0 0 0,64	(1956) 7,24 0 0,07 14,82 0,56 0 0,48 0 1,91 68,72 0 2 0,2 0	

Tabelle	8: Pyroch	ılor Analysei	n verschied	lener Pyrocl	hlorpopulatio	nen von Ca	ve Hill		
	"Harter" Karbonatit fresh Carbonatite	"Harter" Karbonatit fresh Carbonatite	"Harter" Karbonatit fresh Carbonatite	"Harter" Karbonatit fresh Carbonatite	"blauer" Karbonatit fresh Carbonatite	"blauer" Karbonatit fresh Carbonatite	"blauer" Karbonatit fresh Carbonatite	"blauer" Karbonatit fresh Carbonatite	"blauer" Karbonatit fresh Carbonatite
	lower region	lower region	lower region	lower region	lower region	lower region	lower region	lower region	Lower region
Na₂O	0,48	8,56	3,11	0,53	5,86	5,38	5,15	5,13	5,39
SiO ₂	1,34	0,73	0	3,14	0	0		1,09	0
K ₂ O	0	0	0	0,28	0	0		0	0
CaO	19,57	9,22	9,79	4,67	10,28	10, 1	10, 13	10,87	9,49
TiO ₂	2,02	1,13	2,15	1,93	4,14	5,17	5,25	5,66	5,28
MnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	2,7	0	0	4,66	0,97	1,81	1,49	2,76	1,9
SrO	3,62	0	0	5,06	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nb ₂ O ₅	53,33	73,9	76,56	73,83	58, 27	55, 27	54,3	59,69	51,73
ThO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ce ₂ O ₅	13,69	0	0	1,31	0	0	0	0	0
Ta ₂ O ₅	2,76	2,02	3,93	3,54	11,79	12,82	14,44	9,39	15, 95
W_2O_5									0
UO ₂	0			0	4,91	5,67	5,53	5,42	6,97
F		4,44	2,16	1,02	3,78	3,78	3,71	0	3,3
Summe	99,51	100	97,7	99,97	100	100	100	100,01	100,01
	Spalte	Karbonatit, benachbart	Spalte	Karbonatit, benachbart	Karbonatit, benachbart	Karbonatit, benachbart	Karbonatit, benachbart	Karbonatit, benachbart	Karbonatit, benachbart
	fracture	fresh Carbonatite	fracture	fresh Carbonatite	fresh Carbonatite	fresh Carbonatite	fresh Carbonatite	fresh Carbonatite	fresh Carbonatite
		neighbouring (1)		neighbouring (1)	neighbouring (1)	neighbouring (1)	neighbouring (1)	neighbouring (1)	neighbouring (1)
Na2O	1,19	0,76				` '			
SiO2	0		6,95	5,58	6,21	0	0	0,88	2,49
	· ·	6,2	6,95 0	5,58 1,66	6,21 0		0 7,59	0,88 1,6	2,49 3,38
K20	0	6,2 0				0			
K2O CaO			0	1,66	0	0 3,23	7,59	1,6	3,38
	0	0	0	1,66 0	0	0 3,23 0	7,59 0	1,6 0	3,38 0
CaO	0 9,42	0 4,72	0 0 10,63	1,66 0 11,16	0 0 9,3	0 3,23 0 4,17	7,59 0 8,85	1,6 0 6,2	3,38 0 18,11
CaO TiO2	0 9,42 3,4	0 4,72 6,67	0 0 10,63 1,98	1,66 0 11,16 3,76	0 0 9,3 3,49	0 3,23 0 4,17 4,64	7,59 0 8,85 4,62	1,6 0 6,2 4,13	3,38 0 18,11 4,45
CaO TiO2 MnO	0 9,42 3,4 0	0 4,72 6,67 0	0 0 10,63 1,98 0	1,66 0 11,16 3,76	0 0 9,3 3,49 0	0 3,23 0 4,17 4,64 0	7,59 0 8,85 4,62 0	1,6 0 6,2 4,13	3,38 0 18,11 4,45 0
CaO TiO2 MnO Fe2O3	0 9,42 3,4 0 1,23	0 4,72 6,67 0 6,85	0 0 10,63 1,98 0	1,66 0 11,16 3,76 0 0,87	0 0 9,3 3,49 0	0 3,23 0 4,17 4,64 0 0,65	7,59 0 8,85 4,62 0 5,36	1,6 0 6,2 4,13 0	3,38 0 18,11 4,45 0 3,07
CaO TiO2 MnO Fe2O3 SrO	0 9,42 3,4 0 1,23	0 4,72 6,67 0 6,85	0 0 10,63 1,98 0 1,94	1,66 0 11,16 3,76 0 0,87	0 0 9,3 3,49 0 0	0 3,23 0 4,17 4,64 0 0,65	7,59 0 8,85 4,62 0 5,36	1,6 0 6,2 4,13 0 0,96	3,38 0 18,11 4,45 0 3,07
CaO TiO2 MnO Fe2O3 SrO ZrO2	0 9,42 3,4 0 1,23 0	0 4,72 6,67 0 6,85 0	0 0 10,63 1,98 0 1,94 0	1,66 0 11,16 3,76 0 0,87 0	0 0 9,3 3,49 0 0 0	0 3,23 0 4,17 4,64 0 0,65 0	7,59 0 8,85 4,62 0 5,36 0	1,6 0 6,2 4,13 0 0,96 0	3,38 0 18,11 4,45 0 3,07 0
CaO TiO2 MnO Fe2O3 SrO ZrO2 Nb2O5	0 9,42 3,4 0 1,23 0 0 70,59	0 4,72 6,67 0 6,85 0 0 28,81	0 0 10,63 1,98 0 1,94 0 0	1,66 0 11,16 3,76 0 0,87 0 0 63,44	0 0 9,3 3,49 0 0 0 0	0 3,23 0 4,17 4,64 0 0,65 0 0 65,3	7,59 0 8,85 4,62 0 5,36 0 0	1,6 0 6,2 4,13 0 0,96 0	3,38 0 18,11 4,45 0 3,07 0 0 60,82
CaO TiO2 MnO Fe2O3 SrO ZrO2 Nb2O5 ThO2	0 9,42 3,4 0 1,23 0 0 70,59	0 4,72 6,67 0 6,85 0 0 28,81	0 0 10,63 1,98 0 1,94 0 0 74,5	1,66 0 11,16 3,76 0 0,87 0 0 63,44 0	0 0 9,3 3,49 0 0 0 0 63,3	0 3,23 0 4,17 4,64 0 0,65 0 0 65,3	7,59 0 8,85 4,62 0 5,36 0 0 62,11	1,6 0 6,2 4,13 0 0,96 0 73,55	3,38 0 18,11 4,45 0 3,07 0 0 60,82 0
CaO TiO2 MnO Fe2O3 SrO ZrO2 Nb2O5 ThO2 Ce2O5	0 9,42 3,4 0 1,23 0 0 70,59 0 2,43	0 4,72 6,67 0 6,85 0 0 28,81	0 0 10,63 1,98 0 1,94 0 0 74,5	1,66 0 11,16 3,76 0 0,87 0 0 63,44 0	0 0 9,3 3,49 0 0 0 0 63,3 0	0 3,23 0 4,17 4,64 0 0,65 0 0 65,3 0 2,39	7,59 0 8,85 4,62 0 5,36 0 0 62,11 0 2,12	1,6 0 6,2 4,13 0 0,96 0 0 73,55 0	3,38 0 18,11 4,45 0 3,07 0 0 60,82 0
CaO TiO2 MnO Fe2O3 SrO ZrO2 Nb2O5 ThO2 Ce2O5 Ta2O5	0 9,42 3,4 0 1,23 0 0 70,59 0 2,43 2,87	0 4,72 6,67 0 6,85 0 0 28,81 0 0	0 0 10,63 1,98 0 1,94 0 0 74,5	1,66 0 11,16 3,76 0 0,87 0 0 63,44 0 0 5,07	0 0 9,3 3,49 0 0 0 0 63,3 0 0,88	0 3,23 0 4,17 4,64 0 0,65 0 0 65,3 0 2,39 13,9	7,59 0 8,85 4,62 0 5,36 0 0 62,11 0 2,12 6,58	1,6 0 6,2 4,13 0 0,96 0 0 73,55 0 1,39 6,5	3,38 0 18,11 4,45 0 3,07 0 0 60,82 0 0 3,28
CaO TiO2 MnO Fe2O3 SrO ZrO2 Nb2O5 ThO2 Ce2O5 Ta2O5 W 2O5	0 9,42 3,4 0 1,23 0 0 70,59 0 2,43 2,87 6,52	0 4,72 6,67 0 6,85 0 0 28,81 0 0 29,03 4,56	0 0 10,63 1,98 0 1,94 0 0 74,5 0 0	1,66 0 11,16 3,76 0 0,87 0 0 63,44 0 0 5,07	0 0 9,3 3,49 0 0 0 0 63,3 0 0,88 8,03	0 3,23 0 4,17 4,64 0 0,65 0 0 65,3 0 2,39 13,9 2,91	7,59 0 8,85 4,62 0 5,36 0 0 62,11 0 2,12 6,58 0	1,6 0 6,2 4,13 0 0,96 0 0 73,55 0 1,39 6,5	3,38 0 18,11 4,45 0 3,07 0 0 60,82 0 0 3,28 0

	Karbonatit, benachbart	Karbonatit, benachbart		Karbonatit, benachbart	Karbonatit, benachbart	Karbonatit, benachbart	Karbonatit, benachbart	Karbonatit, benachbart	Karbonatit, benachbart
	fresh Carbonatite	fresh Carbo	natite	fresh Carbonatite	fresh Carbonatite	fresh Carbonatite	fresh Carbonatite	fresh Carbonatite	fresh Carbonatite
	neighbouring (1)	neighbourii	ng (1)	neighbouring (1)	neighbouring (1)	neighbouring (1)	neighbouring (1)	neighbouring (1)	neighbouring (1)
Na₂O	1,25	1,3	7	6,27	1,66	0,37	0	8,26	0,54
SiO ₂	0,81	0		0,7	2,54	2,59	2,94	1,18	5,51
K ₂ O	0	0		0	0	0	0	0	0
CaO	7,38	6,0	5	10,98	6,19	4,87	8,91	9,37	5,9
TiO ₂	4,89	3,3	55	3,46	4,31	4,82	4,24	3,23	6,92
MnO	0	0,2	.8	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	0,94	0		0,79	10, 24	0,68	2,22	0,3	3,21
SrO	0	0		0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0		0	0	0	0	0	0
Nb ₂ O ₅	72,22	59,	96	62,59	64,56	62,5	53, 19	62,53	54,37
ThO ₂	0	0		0	0	0	0	0	0
Ce ₂ O ₅	2,52	4,8	1	1,1	0	1,92	1,67	0	0
Ta ₂ O ₅	5,89	9,4	-6	5,59	8,1	11,1	16,79	4,59	17,89
W_2O_5	2,53	9,5	4	1,66	0	2,21	8,27	0	3,4
UO ₂	1,57	1,5	7	1,78	2,39	2,15	1,76	3,53	2,25
F	0	0		5,09	0	3,39	0	5,73	
Summe	100	96,	39	100,01	99, 99	96,6	99, 99	98,72	99,99
	Magnetit Spalten- füllung	Magnetit Spalten- füllung	Magnetit Spalten- füllung	Magnetit Spalten- füllung	Magnetit Spalten- füllung	Spalte mittelhart	Spalte mittelhart	Spalte mittelhart	Spalte mittelhart
	Matrix	Matrix	Matrix	Matrix	Matrix	Matrix	Clast	Clast	Clast
	pocket filling (6)	pocket filling (6)	pocket filling (6)	pocket filling (6)	pocket filling (6)	medium cemented (2)	medium cemented (2)	medium cemented (2)	medium cemented (2)
Na ₂ O	6,57	8,15	4,15	0	4,37	0	4,91	0	0
SiO ₂	1,02	0,35	0,19	1,88	0	0	1,11	4,33	6,5
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO	10,95	10,82	11, 11	4,54	9,07	4,73	10,41	5,08	4,73
TiO ₂	3,54	1,08	2,3	3,17	2,97	1,78	7,96	17,2	10,76
MnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	1,48	0,58	1,54	5,53	0,78	11,87	1,96	7,52	6,23
SrO	0	0	0	1,47	0	3,68	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nb ₂ O ₅	65,8	70	78,64	55, 45	67,81	65, 99	47,21	23,48	22,21
ThO ₂	0	0	0	0	0	0	0	6,25	0
Ce ₂ O ₅	1,45	0	0	2,59	1,11	0	0	0	0
Ta ₂ O ₅	1,54	0	0	13,7	3,48	6,9	11,97	27,44	35,63
W_2O_5	0	0	1,48	8,36	3,27	0	2,07	3,97	4,27
UO ₂	0,58	0	0	1,36	0,48	0,91	12,4	0	2,34
F	5,58	6,29	0	0	4,54	0	0	0	0
Summe	98,51	97,27	99,41	98,05	97,88	95,86	100	95,27	92,67

Anhang

	Spalte mittelhart	Spalte mittelhart	Spalte mittelhart	Spalte mittelhart	Spalte mittelhart	Spalte mittelhart	Spalte mittelhart	Spalte hart	Spalte hart
	Clast	Clast	Clast	Clast	Clast	Matrix	Matrix	Clast	Clast
	medium cemented (2)	medium cemented (2)	medium cemented (2)	medium cemented (2)	medium cemented (2)	medium cemented (2)	medium cemented (2)	cemented (3)	cemented (3)
Na ₂ O	0	0	1,12	0	0	8,32	0	0,72	3,73
SiO ₂	5,06	5,35	5,88	6,78	7	0,7	0,86	2,8	2,2
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO	4,81	4,8	2,77	5,13	4,8	8,59	5,49	6,58	7,37
TiO ₂	19,27	9,34	10,91	11, 13	10,55	1,64	2,32	6,38	4,09
MnO	0	0	4,38	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	7,81	5,61	32,75	2,35	2,5	0,98	3,22	3,63	4,33
SrO	0	0	0	0	0	0	3,9	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nb ₂ O ₅	22,3	17, 19	13,82	30	17,8	74, 39	80,96	57,04	50,42
ThO ₂	4,1	7,32	4,36	8,85	10,02		0	0	0
Ce ₂ O ₅	0	0	3,41	0	2,93		0	2,14	0
Ta₂O₅	28,37	30,43	18,35	32,6	38, 35		2,39	14, 15	16,71
W_2O_5	7,31	3,54	0	0	3,84			0	3,07
UO ₂	0	2,04	0	2,28	1,1			6,57	8,09
F	0	0	0			4,98		0	
Summe	99,03	85,62	97,75	99, 12	98,89	99,6	99, 14	100,01	100,01
		,		,	,	,-	,		,
		,		,	,	7, -	,	,	
	Spalte hart	Spalte hart	Spalte	Spalte	Spalte hart	Spalte	Spalte hart	Spalte hart	"weich er"
	Spalte hart Clast	Spalte hart	Spalte hart	,	Spalte hart	,	Spalte hart Clast	Spalte hart	
	hart	hart	Spalte	Spalte hart	hart .	Spalte hart	hart	hart	"weich er"
Na2O	hart Clast cemented	hart Clast cemented	Spalte hart Clast cemented	Spalte hart Clast cemented	hart Clast cemented	Spalte hart Clast cemented	hart Clast cemented	hart Clast cemented	"weich er"
	hart Clast cemented (3)	hart Clast cemented (3)	Spalte hart Clast cemented (3)	Spalte hart Clast cemented (3)	hart Clast cemented (3)	Spalte hart Clast cemented (3)	hart Clast cemented (3)	hart Clast cemented (3)	"weich er" Karbonatit
Na2O	hart Clast cemented (3) 4,25	Clast cemented (3) 5,38	Spalte hart Clast cemented (3)	Spalte hart Clast cemented (3) 4,62	Clast cemented (3) 2,53	Spalte hart Clast cemented (3) 1,97	hart Clast cemented (3) 5,82	hart Clast cemented (3) 7,37	"weich er" Karbonatit
Na2O SiO2	hart Clast cemented (3) 4,25	Clast cemented (3) 5,38 1,65	Spalte hart Clast cemented (3) 0	Spalte hart Clast cemented (3) 4,62 2,62	Clast cemented (3) 2,53 1,26	Spalte hart Clast cemented (3) 1,97	hart Clast cemented (3) 5,82 2,88	hart Clast cemented (3) 7,37	"weich er" Karbonatit
Na2O SiO2 K2O	hart Clast cemented (3) 4,25 0	Clast cemented (3) 5,38 1,65	Spalte hart Clast cemented (3) 0 0	Spalte hart Clast cemented (3) 4,62 2,62 0	Clast cemented (3) 2,53 1,26 0	Spalte hart Clast cemented (3) 1,97 0	hart Clast cemented (3) 5,82 2,88 0	hart Clast cemented (3) 7,37 0	"weich er" Karbonatit 0,76 1,22 1,44
Na2O SiO2 K2O CaO	hart Clast cemented (3) 4,25 0 0 8,86	hart Clast cemented (3) 5,38 1,65 0 8,97	Spalte hart Clast cemented (3) 0 0 4,11	Spalte hart Clast cemented (3) 4,62 2,62 0 8,73	Clast cemented (3) 2,53 1,26 0 7,4	Spalte hart Clast cemented (3) 1,97 0 0 13,36	hart Clast cemented (3) 5,82 2,88 0 8,9	hart Clast cemented (3) 7,37 0 0 8,77	"weich er" Karbonatit 0,76 1,22 1,44 4,28
Na2O SiO2 K2O CaO TiO2	hart Clast cemented (3) 4,25 0 0 8,86 4,86	hart Clast cemented (3) 5,38 1,65 0 8,97 4,62	Spalte hart Clast cemented (3) 0 0 4,11 6,26	Spalte hart Clast cemented (3)	Clast cemented (3) 2,53 1,26 0 7,4 4,15	Spalte hart Clast cemented (3) 1,97 0 0 13,36 10,54	hart Clast cemented (3) 5,82 2,88 0 8,9 4,14	hart Clast cemented (3) 7,37 0 0 8,77 3,2	"weich er" Karbonatit 0,76 1,22 1,44 4,28 2,5
Na2O SiO2 K2O CaO TiO2 MnO	hart Clast cemented (3) 4,25 0 0 8,86 4,86 0	hart Clast cemented (3) 5,38 1,65 0 8,97 4,62 0	Spalte hart Clast cemented (3) 0 0 4,11 6,26 0	Spalte hart Clast cemented (3)	hart Clast cemented (3) 2,53 1,26 0 7,4 4,15 0	Spalte hart Clast cemented (3) 1,97 0 13,36 10,54 0	hart Clast cemented (3) 5,82 2,88 0 8,9 4,14 0	hart Clast cemented (3) 7,37 0 0 8,77 3,2 0	"weich er" Karbonatit 0,76 1,22 1,44 4,28 2,5 0
Na2O SiO2 K2O CaO TiO2 MnO Fe2O3	hart Clast cemented (3) 4,25 0 0 8,86 4,86 0 1,92	hart Clast cemented (3) 5,38 1,65 0 8,97 4,62 0 1,21	Spalte hart Clast cemented (3) 0 0 4,11 6,26 0 2,88	Spalte hart Clast cemented (3) 4,62 2,62 0 8,73 5,02 0 1,91	hart Clast cemented (3) 2,53 1,26 0 7,4 4,15 0 2,19	Spalte hart Clast cemented (3) 1,97 0 13,36 10,54 0 6,64	hart Clast cemented (3) 5,82 2,88 0 8,9 4,14 0 1,49	hart Clast cemented (3) 7,37 0 0 8,77 3,2 0 1,84	"weich er" Karbonatit 0,76 1,22 1,44 4,28 2,5 0 3,24
Na2O SiO2 K2O CaO TiO2 MnO Fe2O3 SrO	hart Clast cemented (3) 4,25 0 0 8,86 4,86 0 1,92 0	hart Clast cemented (3) 5,38 1,65 0 8,97 4,62 0 1,21 0	Spalte hart Clast cemented (3) 0 0 4,11 6,26 0 2,88 0	Spalte hart Clast cemented (3)	hart Clast cemented (3) 2,53 1,26 0 7,4 4,15 0 2,19 0	Spalte hart Clast cemented (3) 1,97 0 0 13,36 10,54 0 6,64	hart Clast cemented (3) 5,82 2,88 0 8,9 4,14 0 1,49 0	hart Clast cemented (3) 7,37 0 0 8,77 3,2 0 1,84 0	"weich er" Karbonatit 0,76 1,22 1,44 4,28 2,5 0 3,24 4,49
Na2O SiO2 K2O CaO TiO2 MnO Fe2O3 SrO ZrO2	hart Clast cemented (3) 4,25 0 0 8,86 4,86 0 1,92 0 0	hart Clast cemented (3) 5,38 1,65 0 8,97 4,62 0 1,21 0 0	Spalte hart Clast cemented (3) 0 0 4,11 6,26 0 2,88 0 0	Spalte hart Clast cemented (3)	hart Clast cemented (3) 2,53 1,26 0 7,4 4,15 0 2,19 0	Spalte hart Clast cemented (3) 1,97 0 13,36 10,54 0 6,64 0	hart Clast cemented (3) 5,82 2,88 0 8,9 4,14 0 1,49 0	hart Clast cemented (3) 7,37 0 0 8,77 3,2 0 1,84 0 0	"weich er" Karbonatit 0,76 1,22 1,44 4,28 2,5 0 3,24 4,49 0
Na2O SiO2 K2O CaO TiO2 MnO Fe2O3 SrO ZrO2 Nb2O5	hart Clast cemented (3) 4,25 0 0 8,86 4,86 0 1,92 0 0 47,7	hart Clast cemented (3) 5,38 1,65 0 8,97 4,62 0 1,21 0 0 48,84	Spalte hart Clast cemented (3) 0 0 4,11 6,26 0 2,88 0 0 51,32	Spalte hart Clast cemented (3) 4,62 2,62 0 8,73 5,02 0 1,91 0 0 48,95	hart Clast cemented (3) 2,53 1,26 0 7,4 4,15 0 2,19 0 0 55,15	Spalte hart Clast cemented (3) 1,97 0 0 13,36 10,54 0 6,64 0 0 46,7	hart Clast cemented (3) 5,82 2,88 0 8,9 4,14 0 1,49 0 0 46,77	hart Clast cemented (3) 7,37 0 0 8,77 3,2 0 1,84 0 0 49,74	"weich er" Karbonatit 0,76 1,22 1,44 4,28 2,5 0 3,24 4,49 0 68,34
Na2O SiO2 K2O CaO TiO2 MnO Fe2O3 SrO ZrO2 Nb2O5 ThO2	hart Clast cemented (3) 4,25 0 0 8,86 4,86 0 1,92 0 0 47,7 0	hart Clast cemented (3) 5,38 1,65 0 8,97 4,62 0 1,21 0 0 48,84 0	Spalte hart Clast cemented (3) 0 0 4,11 6,26 0 2,88 0 0 51,32 0	Spalte hart Clast cemented (3)	hart Clast cemented (3) 2,53 1,26 0 7,4 4,15 0 2,19 0 0 555,15	Spalte hart Clast cemented (3) 1,97 0 0 13,36 10,54 0 6,64 0 0 46,7 0	hart Clast cemented (3) 5,82 2,88 0 8,9 4,14 0 1,49 0 0 46,77 0	hart Clast cemented (3) 7,37 0 0 8,77 3,2 0 1,84 0 0 49,74 0	"weich er" Karbonatit 0,76 1,22 1,44 4,28 2,5 0 3,24 4,49 0 68,34 2,52
Na2O SiO2 K2O CaO TiO2 MnO Fe2O3 SrO ZrO2 Nb2O5 ThO2 Ce2O5	hart Clast cemented (3) 4,25 0 0 8,86 4,86 0 1,92 0 0 47,7 0 1,5	hart Clast cemented (3) 5,38 1,65 0 8,97 4,62 0 1,21 0 0 48,84 0 0	Spalte hart Clast cemented (3) 0 0 4,11 6,26 0 2,88 0 0 51,32 0 1,96	Spalte hart Clast cemented (3)	hart Clast cemented (3) 2,53 1,26 0 7,4 4,15 0 2,19 0 0 55,15 0	Spalte hart Clast cemented (3) 1,97 0 13,36 10,54 0 6,64 0 46,7 0	hart Clast cemented (3) 5,82 2,88 0 8,9 4,14 0 1,49 0 0 46,77 0 0	hart Clast cemented (3) 7,37 0 0 8,77 3,2 0 1,84 0 0 49,74 0 0	"weich er" Karbonatit 0,76 1,22 1,44 4,28 2,5 0 3,24 4,49 0 68,34 2,52 2,06
Na2O SiO2 K2O CaO TiO2 MnO Fe2O3 SrO ZrO2 Nb2O5 ThO2 Ce2O5 Ta2O5	hart Clast cemented (3) 4,25 0 0 8,86 4,86 0 1,92 0 0 47,7 0 1,5 16,26	hart Clast cemented (3) 5,38 1,65 0 8,97 4,62 0 1,21 0 0 48,84 0 0 12,58	Spalte hart Clast cemented (3) 0 0 4,11 6,26 0 2,88 0 0 51,32 0 1,96 27,53	Spalte hart Clast cemented (3) 4,62 2,62 0 8,73 5,02 0 1,91 0 0 48,95 0 0 12,23	hart Clast cemented (3) 2,53 1,26 0 7,4 4,15 0 2,19 0 0 55,15 0 0 14,77	Spalte hart Clast cemented (3) 1,97 0 13,36 10,54 0 6,64 0 0 46,7 0 0 9,5	hart Clast cemented (3) 5,82 2,88 0 8,9 4,14 0 1,49 0 0 46,77 0 0 13,9	hart Clast cemented (3) 7,37 0 0 8,77 3,2 0 1,84 0 0 49,74 0 0 18,54	"weich er" Karbonatit 0,76 1,22 1,44 4,28 2,5 0 3,24 4,49 0 68,34 2,52 2,06 5,65
Na2O SiO2 K2O CaO TiO2 MnO Fe2O3 SrO ZrO2 Nb2O5 ThO2 Ce2O5 Ta2O5 W 2O5	hart Clast cemented (3) 4,25 0 0 8,86 4,86 0 1,92 0 47,7 0 1,5 16,26 0	hart Clast cemented (3) 5,38 1,65 0 8,97 4,62 0 1,21 0 0 48,84 0 0 12,58 1,86	Spalte hart Clast cemented (3) 0 0 0 4,11 6,26 0 2,88 0 0 51,32 0 1,96 27,53 0	Spalte hart Clast cemented (3)	hart Clast cemented (3) 2,53 1,26 0 7,4 4,15 0 2,19 0 0 555,15 0 0 14,77 3,03	Spalte hart Clast cemented (3) 1,97 0 13,36 10,54 0 6,64 0 0 46,7 0 9,5 3,26	hart Clast cemented (3) 5,82 2,88 0 8,9 4,14 0 1,49 0 0 46,77 0 0 13,9 2,37	hart Clast cemented (3) 7,37 0 0 8,77 3,2 0 1,84 0 0 49,74 0 0 18,54 0	"weich er" Karbonatit 0,76 1,22 1,44 4,28 2,5 0 3,24 4,49 0 68,34 2,52 2,06 5,65 3,22

Tabelle	9: Punktspe	ektren aus A	<i>bb. 49</i> . Anga	aben in Gev	v %, Verhält	nisse in Ator	n %
	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4	Spektrum 5	Spektrum 6	Spektrum 7
F	5,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	8,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,27	0,32	0,48	0,50
Al_2O_3	0,00	0,00	0,00	20,31	21,45	22,26	24,42
SiO ₂	0,00	28,61	99,29	23,78	24,02	30,34	26,69
P_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00	1,11	0,00	1,17
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,44	0,58	0,71	0,56
CaO	8,71	8,45	0,00	1,16	1,54	1,02	1,36
TiO ₂	1,93	3,19	0,00	1,11	1,42	0,85	1,02
MnO	0,00	0,00	0,00	1,73	0,94	1,06	1,46
Fe ₂ O ₃	0,00	6,83	0,71	47,70	48,62	41,86	40,74
Nb_2O_5	73,94	52,92	0,00	2,27	0,00	1,44	2,07
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	1,23	0,00	0,00	0,00
ThO	1,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Nb/Ca	1,79	1,32	0,00	0,41	0,00	0,30	0,32
Fe/Si	0,000	0,090	0,003	0,755	0,761	0,519	0,574

<u>Anhang</u>

Tabelle 10: Analysen der Pyrochlore von der Schlotte, der Kruste und des darunter liegenden Karbonatits. Angaben in Gew-%.

			gaben in			r	ı	
Gew-%	Schlotte		Schlotte		Schlotte	Schlotte	Schlotte	Schlotte
F	7,49	3,45	0,00	0,00	5,46	4,55	5,28	5,35
Na ₂ O	9,18	6,55	6,95	6,23	6,44	4,45	5,73	5,53
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,27	0,00
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	1,28	0,00	1,29	1,28	0,98
SiO ₂	1,04	0,00	1,09	3,53	0,90	3,39	1,92	1,91
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	8,72	9,07	10,29	10,05	10,70	8,38	9,75	9,11
TiO ₂	1,73	1,91	2,93	2,99	2,96	3,44	3,05	2,69
MnO	0,00	0,00	0,00	1,19	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	1,13	1,10	1,17
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SrO	0,00	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,34	1,02
Nb ₂ O ₅	71,84	77,38	78,70	74,50	72,21	68,70	67,60	69,58
W_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,40	2,07	1,87
Ta ₂ O ₅	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ThO	0,00	0,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
UO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,83	1,03	0,62	0,78
Rh ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					,	-		·
Cow 9/	Cablaga	Cablatta	Cablatta					
Gew-%	Schlotte		Schlotte	Schlotte	Schlotte	Schlotte	Schlotte	Karbonatit
F	0,00	4,02	5,74	Schlotte 3,61	Schlotte 6,08	Schlotte 5,33	Schlotte 3,63	Karbonatit 3,27
F Na ₂ O	0,00 0,94	4,02 6,33	5,74 6,71	Schlotte 3,61 6,69	Schlotte 6,08 6,63	Schlotte 5,33 6,96	Schlotte 3,63 6,53	Karbonatit 3,27 3,21
F Na ₂ O MgO	0,00 0,94 0,00	4,02 6,33 0,00	5,74 6,71 0,00	Schlotte 3,61 6,69 0,00	Schlotte 6,08 6,63 0,00	Schlotte 5,33 6,96 0,00	Schlotte 3,63 6,53 0,00	Karbonatit 3,27 3,21 0,00
F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃	0,00 0,94 0,00 1,07	4,02 6,33 0,00 0,00	5,74 6,71 0,00 0,00	Schlotte 3,61 6,69 0,00 0,00	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00	Schlotte 5,33 6,96 0,00 0,00	Schlotte 3,63 6,53 0,00 0,00	Karbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00
F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31	4,02 6,33 0,00 0,00 0,61	5,74 6,71 0,00 0,00 0,85	Schlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00	Schlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00	Schlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00	Karbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00
F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31 0,00	4,02 6,33 0,00 0,00 0,61 0,00	5,74 6,71 0,00 0,00 0,85 0,00	Schlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88 0,00	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00 0,00	Schlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	Schlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	Karbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00
F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O CaO	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31 0,00 2,72	4,02 6,33 0,00 0,00 0,61 0,00 9,48	5,74 6,71 0,00 0,00 0,85 0,00 10,03	Schlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88 0,00 11,10	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 9,69	Schlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00 0,00 10,96	Schlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00 0,00 11,63	Karbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 8,92
F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31 0,00 2,72 3,19	4,02 6,33 0,00 0,00 0,61 0,00 9,48 2,74	5,74 6,71 0,00 0,00 0,85 0,00 10,03 2,99	Schlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88 0,00 11,10 3,09	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00 0,00 9,69 2,68	Schlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00 0,00 10,96 3,27	Schlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00 0,00 11,63 3,36	Karbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 8,92 3,31
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ \end{array}$	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31 0,00 2,72 3,19 0,00	4,02 6,33 0,00 0,00 0,61 0,00 9,48 2,74 0,00	5,74 6,71 0,00 0,00 0,85 0,00 10,03 2,99 0,00	Schlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88 0,00 11,10 3,09 0,00	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00 0,00 9,69 2,68 0,00	\$chlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00 0,00 10,96 3,27 0,00	Schlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00 0,00 11,63 3,36 0,00	Karbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 8,92 3,31 0,00
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \end{array}$	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31 0,00 2,72 3,19 0,00 1,49	4,02 6,33 0,00 0,00 0,61 0,00 9,48 2,74 0,00 0,59	5,74 6,71 0,00 0,00 0,85 0,00 10,03 2,99 0,00 0,59	Schlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88 0,00 11,10 3,09 0,00 0,60	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00 0,00 9,69 2,68 0,00 0,63	\$chlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00 0,00 10,96 3,27 0,00 0,00	Schlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00 0,00 11,63 3,36 0,00 0,00	Karbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 8,92 3,31 0,00 0,66
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ \end{array}$	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31 0,00 2,72 3,19 0,00 1,49 6,02	4,02 6,33 0,00 0,00 0,61 0,00 9,48 2,74 0,00 0,59 0,00	5,74 6,71 0,00 0,00 0,85 0,00 10,03 2,99 0,00 0,59 0,00	\$chlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88 0,00 11,10 3,09 0,00 0,60 0,00	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00 0,00 9,69 2,68 0,00 0,63 0,00	\$chlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00 0,00 10,96 3,27 0,00 0,00 0,00 0,00	Schlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00 11,63 3,36 0,00 0,00 0,00 0,00	Xarbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00 8,92 3,31 0,00 0,66 0,00
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ \end{array}$	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31 0,00 2,72 3,19 0,00 1,49	4,02 6,33 0,00 0,00 0,61 0,00 9,48 2,74 0,00 0,59 0,00	5,74 6,71 0,00 0,00 0,85 0,00 10,03 2,99 0,00 0,59	Schlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88 0,00 11,10 3,09 0,00 0,60 0,00 0,00	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00 0,00 9,69 2,68 0,00 0,63	\$chlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00 0,00 10,96 3,27 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	Schlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00 0,00 11,63 3,36 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	Xarbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00 8,92 3,31 0,00 0,66 0,00 0,00
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \end{array}$	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31 0,00 2,72 3,19 0,00 1,49 6,02 2,64 0,00	4,02 6,33 0,00 0,00 0,61 0,00 9,48 2,74 0,00 0,59 0,00 0,00 1,10	5,74 6,71 0,00 0,00 0,85 0,00 10,03 2,99 0,00 0,59 0,00 0,00	\$chlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88 0,00 11,10 3,09 0,00 0,60 0,00	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00 0,00 9,69 2,68 0,00 0,63 0,00 0,00 0,00 0,00	\$chlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00 10,96 3,27 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	Schlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00 0,00 11,63 3,36 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	Xarbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00 8,92 3,31 0,00 0,66 0,00 0,00 1,80
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ \end{array}$	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31 0,00 2,72 3,19 0,00 1,49 6,02 2,64	4,02 6,33 0,00 0,00 0,61 0,00 9,48 2,74 0,00 0,59 0,00	5,74 6,71 0,00 0,00 0,85 0,00 10,03 2,99 0,00 0,59 0,00	Schlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88 0,00 11,10 3,09 0,00 0,60 0,00 0,00 0,00	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00 0,00 9,69 2,68 0,00 0,63 0,00 0,00	\$chlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00 0,00 10,96 3,27 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	Schlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00 0,00 11,63 3,36 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	Xarbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00 8,92 3,31 0,00 0,66 0,00 0,00
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \\ Nb_2O_5 \end{array}$	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31 0,00 2,72 3,19 0,00 1,49 6,02 2,64 0,00 78,60	4,02 6,33 0,00 0,00 0,61 0,00 9,48 2,74 0,00 0,59 0,00 0,00 1,10 72,72	5,74 6,71 0,00 0,00 0,85 0,00 10,03 2,99 0,00 0,59 0,00 0,00 0,00 72,10	\$chlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88 0,00 11,10 3,09 0,00 0,60 0,00 0,00 72,79	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00 9,69 2,68 0,00 0,63 0,00 0,00 0,00 73,37	\$chlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00 10,96 3,27 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 72,81	Schlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00 11,63 3,36 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 73,68	Xarbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00 8,92 3,31 0,00 0,66 0,00 0,00 1,80 69,37
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \\ Nb_2O_5 \\ W_2O_5 \end{array}$	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31 0,00 2,72 3,19 0,00 1,49 6,02 2,64 0,00 78,60 0,00	4,02 6,33 0,00 0,61 0,00 9,48 2,74 0,00 0,59 0,00 1,10 72,72 1,35	5,74 6,71 0,00 0,00 0,85 0,00 10,03 2,99 0,00 0,59 0,00 0,00 0,00 72,10 0,00	Schlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88 0,00 11,10 3,09 0,00 0,60 0,00 0,00 72,79 0,00	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00 0,00 9,69 2,68 0,00 0,63 0,00 0,00 0,00 73,37 0,00	\$chlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00 10,96 3,27 0,00 0,00 0,00 0,00 72,81 0,00	Schlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00 0,00 11,63 3,36 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 73,68 0,00	Xarbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00 8,92 3,31 0,00 0,66 0,00 0,00 1,80 69,37 5,96
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ AI_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \\ Nb_2O_5 \\ W_2O_5 \\ Ta_2O_5 \\ \end{array}$	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31 0,00 2,72 3,19 0,00 1,49 6,02 2,64 0,00 78,60 0,00 0,00	4,02 6,33 0,00 0,00 0,61 0,00 9,48 2,74 0,00 0,59 0,00 1,10 72,72 1,35 0,00	5,74 6,71 0,00 0,85 0,00 10,03 2,99 0,00 0,59 0,00 0,00 72,10 0,00	Schlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88 0,00 11,10 3,09 0,00 0,60 0,00 0,00 72,79 0,00 0,00	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00 0,00 9,69 2,68 0,00 0,63 0,00 0,00 73,37 0,00 0,00	\$chlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00 0,00 10,96 3,27 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 72,81 0,00 0,00	Schlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00 0,00 11,63 3,36 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 73,68 0,00 0,00	Xarbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00 8,92 3,31 0,00 0,66 0,00 0,00 1,80 69,37 5,96 0,00
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \\ Nb_2O_5 \\ W_2O_5 \\ Ta_2O_5 \\ ThO \\ \end{array}$	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31 0,00 2,72 3,19 0,00 1,49 6,02 2,64 0,00 78,60 0,00 0,00 0,00	4,02 6,33 0,00 0,00 0,61 0,00 9,48 2,74 0,00 0,59 0,00 1,10 72,72 1,35 0,00 1,07	5,74 6,71 0,00 0,85 0,00 10,03 2,99 0,00 0,59 0,00 0,00 72,10 0,00 0,00 0,00	Schlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88 0,00 11,10 3,09 0,00 0,60 0,00 0,00 72,79 0,00 0,00 1,24	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00 0,00 9,69 2,68 0,00 0,63 0,00 0,00 0,00 73,37 0,00 0,00 0,00 0,	\$chlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00 10,96 3,27 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 72,81 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	\$chlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00 11,63 3,36 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 73,68 0,00 0,00 1,17	Xarbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00 8,92 3,31 0,00 0,66 0,00 0,00 1,80 69,37 5,96 0,00 0,00
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \\ Nb_2O_5 \\ W_2O_5 \\ Ta_2O_5 \\ ThO \\ UO2 \\ \end{array}$	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31 0,00 2,72 3,19 0,00 1,49 6,02 2,64 0,00 78,60 0,00 0,00 0,00 0,00	4,02 6,33 0,00 0,61 0,00 9,48 2,74 0,00 0,59 0,00 1,10 72,72 1,35 0,00 1,07 0,00	5,74 6,71 0,00 0,85 0,00 10,03 2,99 0,00 0,59 0,00 0,00 72,10 0,00 0,00 0,00	\$chlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88 0,00 11,10 3,09 0,00 0,60 0,00 0,00 72,79 0,00 0,00 1,24 0,00	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00 0,00 9,69 2,68 0,00 0,63 0,00 0,00 73,37 0,00 0,00 0,00 0,00 0,	\$chlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00 10,96 3,27 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 72,81 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0	\$chlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00 11,63 3,36 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 73,68 0,00 0,00 1,17 0,00	Xarbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00 8,92 3,31 0,00 0,66 0,00 0,00 1,80 69,37 5,96 0,00 0,00 3,50
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ AI_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \\ Nb_2O_5 \\ W_2O_5 \\ Ta_2O_5 \\ ThO \\ UO2 \\ AgO \\ \end{array}$	0,00 0,94 0,00 1,07 2,31 0,00 2,72 3,19 0,00 1,49 6,02 2,64 0,00 78,60 0,00 0,00 0,00 1,02	4,02 6,33 0,00 0,00 0,61 0,00 9,48 2,74 0,00 0,59 0,00 1,10 72,72 1,35 0,00 1,07 0,00	5,74 6,71 0,00 0,85 0,00 10,03 2,99 0,00 0,59 0,00 0,00 72,10 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	Schlotte 3,61 6,69 0,00 0,00 0,88 0,00 11,10 3,09 0,00 0,60 0,00 0,00 72,79 0,00 0,00 1,24 0,00 0,00	Schlotte 6,08 6,63 0,00 0,00 0,00 0,00 9,69 2,68 0,00 0,63 0,00 0,00 73,37 0,00 0,00 0,00 0,00 0,	\$chlotte 5,33 6,96 0,00 0,00 0,00 0,00 10,96 3,27 0,00 0,00 0,00 0,00 72,81 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0	Schlotte 3,63 6,53 0,00 0,00 0,00 0,00 11,63 3,36 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 73,68 0,00 0,00 1,17 0,00 0,00	Karbonatit 3,27 3,21 0,00 0,00 0,00 0,00 8,92 3,31 0,00 0,66 0,00 1,80 69,37 5,96 0,00 0,00 0,00 3,50 0,00

<u>Anhang</u>

Gew-%	Karbonatit		Karbonatit	Karbonatit		Karbonatit	Karbonatit	Karbonatit
F	0,00	3,68	4,49	0,00	4,73	4,93	0,00	4,60
Na ₂ O	2,09	2,24	1,66	1,64	0,00	3,47	1,71	2,97
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,00	1,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	0,00	1,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	2,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	7,12	13,04	14,29	7,59	10,21	8,32	8,60	9,57
TiO ₂	3,70	3,16	2,72	3,26	2,82	2,66	3,87	3,15
MnO	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	3,25	5,81	0,80	2,29	0,91	2,04	3,09	1,56
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SrO	0,00	0,00	1,55	1,27	0,00	0,00	0,00	0,60
Ce ₂ O ₃	1,90	0,00	1,61	1,77	1,57	1,39	2,56	0,00
Nb ₂ O ₅	62,36	52,08	55,94	60,37	65,39	68,38	61,34	66,60
W_2O_5	0,00	7,71	3,34	5,73	4,65	5,64	0,00	0,00
Ta ₂ O ₅	14,82	6,34	10,97	12,34	7,73	3,17	13,84	10,96
ThO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
UO ₂	4,24	0,00	2,62	3,74	1,99	0,00	4,98	0,00
AgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Rh ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
I -		•			·			
		,			,			
Gew-%	Karbonatit	Karbonatit	Karbonatit	Karbonatit	Karbonatit	Karbonatit	Karbonatit	Karbonatit
	0,00	Karbonatit	Karbonatit	Karbonatit 0,00	Karbonatit 0,00	Karbonatit 0,00	Karbonatit 0,00	Karbonatit 3,65
Gew-%								
Gew-%	0,00	0,00	1,74	0,00	0,00	0,00	0,00	3,65
Gew-% F Na ₂ O	0,00 1,31	0,00 1,25	1,74 1,60	0,00 0,82	0,00 1,07	0,00	0,00 2,82	3,65 2,28
Gew-% F Na ₂ O MgO	0,00 1,31 0,00	0,00 1,25 0,48	1,74 1,60 0,00	0,00 0,82 0,00	0,00 1,07 0,00	0,00 0,00 0,00	0,00 2,82 0,00	3,65 2,28 0,00
Gew-% F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂	0,00 1,31 0,00 0,78	0,00 1,25 0,48 1,47	1,74 1,60 0,00 0,00	0,00 0,82 0,00 0,00	0,00 1,07 0,00 0,37	0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 2,82 0,00 0,00	3,65 2,28 0,00 1,90
Gew-% F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃	0,00 1,31 0,00 0,78 1,55	0,00 1,25 0,48 1,47 5,78	1,74 1,60 0,00 0,00 0,00	0,00 0,82 0,00 0,00 0,00	0,00 1,07 0,00 0,37 0,00	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 2,82 0,00 0,00 0,00	3,65 2,28 0,00 1,90 1,84
Gew-% F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O	0,00 1,31 0,00 0,78 1,55 0,00	0,00 1,25 0,48 1,47 5,78 0,85	1,74 1,60 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 0,82 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 1,07 0,00 0,37 0,00 0,00	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 2,82 0,00 0,00 0,00 0,00	3,65 2,28 0,00 1,90 1,84 2,14
Gew-% F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O CaO	0,00 1,31 0,00 0,78 1,55 0,00 7,83	0,00 1,25 0,48 1,47 5,78 0,85 7,11	1,74 1,60 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 6,09	0,00 0,82 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 3,49	0,00 1,07 0,00 0,37 0,00 0,00 7,58	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 5,86	0,00 2,82 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 6,72	3,65 2,28 0,00 1,90 1,84 2,14 12,95
Gew-% F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂	0,00 1,31 0,00 0,78 1,55 0,00 7,83 3,24	0,00 1,25 0,48 1,47 5,78 0,85 7,11 0,00	1,74 1,60 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 6,09 2,36	0,00 0,82 0,00 0,00 0,00 0,00 3,49 2,59	0,00 1,07 0,00 0,37 0,00 0,00 7,58 2,94	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 5,86 3,24	0,00 2,82 0,00 0,00 0,00 0,00 6,72 1,36	3,65 2,28 0,00 1,90 1,84 2,14 12,95 3,14
Gew-% F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂ MnO	0,00 1,31 0,00 0,78 1,55 0,00 7,83 3,24 0,00	0,00 1,25 0,48 1,47 5,78 0,85 7,11 0,00 0,00	1,74 1,60 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 6,09 2,36 0,00	0,00 0,82 0,00 0,00 0,00 0,00 3,49 2,59 0,00	0,00 1,07 0,00 0,37 0,00 0,00 7,58 2,94 0,00	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 5,86 3,24 0,00	0,00 2,82 0,00 0,00 0,00 0,00 6,72 1,36 0,00	3,65 2,28 0,00 1,90 1,84 2,14 12,95 3,14 0,00
Gew-% F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂ MnO Fe ₂ O ₃	0,00 1,31 0,00 0,78 1,55 0,00 7,83 3,24 0,00 2,51	0,00 1,25 0,48 1,47 5,78 0,85 7,11 0,00 0,00 1,96	1,74 1,60 0,00 0,00 0,00 0,00 6,09 2,36 0,00 1,54	0,00 0,82 0,00 0,00 0,00 0,00 3,49 2,59 0,00 3,54	0,00 1,07 0,00 0,37 0,00 0,00 7,58 2,94 0,00 3,00	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 5,86 3,24 0,00 6,41	0,00 2,82 0,00 0,00 0,00 0,00 6,72 1,36 0,00 8,24	3,65 2,28 0,00 1,90 1,84 2,14 12,95 3,14 0,00 5,77
Gew-% F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂ MnO Fe ₂ O ₃ BaO SrO	0,00 1,31 0,00 0,78 1,55 0,00 7,83 3,24 0,00 2,51 0,00	0,00 1,25 0,48 1,47 5,78 0,85 7,11 0,00 0,00 1,96 8,20	1,74 1,60 0,00 0,00 0,00 0,00 6,09 2,36 0,00 1,54 0,00	0,00 0,82 0,00 0,00 0,00 0,00 3,49 2,59 0,00 3,54 0,00	0,00 1,07 0,00 0,37 0,00 0,00 7,58 2,94 0,00 3,00 0,00	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 5,86 3,24 0,00 6,41 0,00	0,00 2,82 0,00 0,00 0,00 0,00 6,72 1,36 0,00 8,24 0,00	3,65 2,28 0,00 1,90 1,84 2,14 12,95 3,14 0,00 5,77 0,00
Gew-% F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂ MnO Fe ₂ O ₃ BaO	0,00 1,31 0,00 0,78 1,55 0,00 7,83 3,24 0,00 2,51 0,00 3,51	0,00 1,25 0,48 1,47 5,78 0,85 7,11 0,00 0,00 1,96 8,20 0,00	1,74 1,60 0,00 0,00 0,00 0,00 6,09 2,36 0,00 1,54 0,00 4,60	0,00 0,82 0,00 0,00 0,00 0,00 3,49 2,59 0,00 3,54 0,00 8,39	0,00 1,07 0,00 0,37 0,00 0,00 7,58 2,94 0,00 3,00 0,00 4,81	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 5,86 3,24 0,00 6,41 0,00 3,89	0,00 2,82 0,00 0,00 0,00 0,00 6,72 1,36 0,00 8,24 0,00 1,67	3,65 2,28 0,00 1,90 1,84 2,14 12,95 3,14 0,00 5,77 0,00 0,00
$\begin{array}{c} \text{Gew-}\%\\ \text{F}\\ \text{Na}_2\text{O}\\ \text{MgO}\\ \text{Al}_2\text{O}_3\\ \text{SiO}_2\\ \text{K}_2\text{O}\\ \text{CaO}\\ \text{TiO}_2\\ \text{MnO}\\ \text{Fe}_2\text{O}_3\\ \text{BaO}\\ \text{SrO}\\ \text{Ce}_2\text{O}_3\\ \text{Nb}_2\text{O}_5 \end{array}$	0,00 1,31 0,00 0,78 1,55 0,00 7,83 3,24 0,00 2,51 0,00 3,51 2,60	0,00 1,25 0,48 1,47 5,78 0,85 7,11 0,00 0,00 1,96 8,20 0,00 0,00	1,74 1,60 0,00 0,00 0,00 0,00 6,09 2,36 0,00 1,54 0,00 4,60 1,34	0,00 0,82 0,00 0,00 0,00 0,00 3,49 2,59 0,00 3,54 0,00 8,39 1,04	0,00 1,07 0,00 0,37 0,00 0,00 7,58 2,94 0,00 3,00 0,00 4,81 1,65	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 5,86 3,24 0,00 6,41 0,00 3,89 2,58	0,00 2,82 0,00 0,00 0,00 0,00 6,72 1,36 0,00 8,24 0,00 1,67 0,00	3,65 2,28 0,00 1,90 1,84 2,14 12,95 3,14 0,00 5,77 0,00 0,00 0,00
Gew-% F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂ MnO Fe ₂ O ₃ BaO SrO Ce ₂ O ₃	0,00 1,31 0,00 0,78 1,55 0,00 7,83 3,24 0,00 2,51 0,00 3,51 2,60 71,87	0,00 1,25 0,48 1,47 5,78 0,85 7,11 0,00 0,00 1,96 8,20 0,00 0,00 55,08	1,74 1,60 0,00 0,00 0,00 0,00 6,09 2,36 0,00 1,54 0,00 4,60 1,34 67,39	0,00 0,82 0,00 0,00 0,00 0,00 3,49 2,59 0,00 3,54 0,00 8,39 1,04 72,92	0,00 1,07 0,00 0,37 0,00 0,00 7,58 2,94 0,00 3,00 0,00 4,81 1,65 70,67	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 5,86 3,24 0,00 6,41 0,00 3,89 2,58 55,96	0,00 2,82 0,00 0,00 0,00 0,00 6,72 1,36 0,00 8,24 0,00 1,67 0,00 54,63	3,65 2,28 0,00 1,90 1,84 2,14 12,95 3,14 0,00 5,77 0,00 0,00 0,00 51,71
Gew-% F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂ MnO Fe ₂ O ₃ BaO SrO Ce ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅	0,00 1,31 0,00 0,78 1,55 0,00 7,83 3,24 0,00 2,51 0,00 3,51 2,60 71,87 0,00	0,00 1,25 0,48 1,47 5,78 0,85 7,11 0,00 0,00 1,96 8,20 0,00 0,00 55,08 9,43	1,74 1,60 0,00 0,00 0,00 0,00 6,09 2,36 0,00 1,54 0,00 4,60 1,34 67,39 0,00	0,00 0,82 0,00 0,00 0,00 0,00 3,49 2,59 0,00 3,54 0,00 8,39 1,04 72,92 0,00	0,00 1,07 0,00 0,37 0,00 0,00 7,58 2,94 0,00 3,00 0,00 4,81 1,65 70,67 0,00	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 5,86 3,24 0,00 6,41 0,00 3,89 2,58 55,96 5,86	0,00 2,82 0,00 0,00 0,00 0,00 6,72 1,36 0,00 8,24 0,00 1,67 0,00 54,63 6,22	3,65 2,28 0,00 1,90 1,84 2,14 12,95 3,14 0,00 5,77 0,00 0,00 0,00 51,71 7,66
Gew-% F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂ MnO Fe ₂ O ₃ BaO SrO Ce ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅ W ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅	0,00 1,31 0,00 0,78 1,55 0,00 7,83 3,24 0,00 2,51 0,00 3,51 2,60 71,87 0,00 2,17	0,00 1,25 0,48 1,47 5,78 0,85 7,11 0,00 0,00 1,96 8,20 0,00 0,00 55,08 9,43 6,26	1,74 1,60 0,00 0,00 0,00 0,00 6,09 2,36 0,00 1,54 0,00 4,60 1,34 67,39 0,00 11,57	0,00 0,82 0,00 0,00 0,00 0,00 3,49 2,59 0,00 3,54 0,00 8,39 1,04 72,92 0,00 5,60	0,00 1,07 0,00 0,37 0,00 0,00 7,58 2,94 0,00 3,00 0,00 4,81 1,65 70,67 0,00 6,98	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 5,86 3,24 0,00 6,41 0,00 3,89 2,58 55,96 5,86 11,01	0,00 2,82 0,00 0,00 0,00 0,00 6,72 1,36 0,00 8,24 0,00 1,67 0,00 54,63 6,22 18,34	3,65 2,28 0,00 1,90 1,84 2,14 12,95 3,14 0,00 5,77 0,00 0,00 0,00 51,71 7,66 6,30
$\begin{array}{c} \text{Gew-}\%\\ \text{F}\\ \text{Na}_2\text{O}\\ \text{MgO}\\ \text{Al}_2\text{O}_3\\ \text{SiO}_2\\ \text{K}_2\text{O}\\ \text{CaO}\\ \text{TiO}_2\\ \text{MnO}\\ \text{Fe}_2\text{O}_3\\ \text{BaO}\\ \text{SrO}\\ \text{Ce}_2\text{O}_3\\ \text{Nb}_2\text{O}_5\\ \text{Ta}_2\text{O}_5\\ \text{ThO}\\ \text{UO}_2\\ \end{array}$	0,00 1,31 0,00 0,78 1,55 0,00 7,83 3,24 0,00 2,51 0,00 3,51 2,60 71,87 0,00 2,17 1,63	0,00 1,25 0,48 1,47 5,78 0,85 7,11 0,00 0,00 1,96 8,20 0,00 0,00 55,08 9,43 6,26 0,00	1,74 1,60 0,00 0,00 0,00 0,00 6,09 2,36 0,00 1,54 0,00 4,60 1,34 67,39 0,00 11,57 1,21	0,00 0,82 0,00 0,00 0,00 0,00 3,49 2,59 0,00 3,54 0,00 8,39 1,04 72,92 0,00 5,60 0,00	0,00 1,07 0,00 0,37 0,00 0,00 7,58 2,94 0,00 3,00 0,00 4,81 1,65 70,67 0,00 6,98 0,00	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 5,86 3,24 0,00 6,41 0,00 3,89 2,58 55,96 5,86 11,01 0,00	0,00 2,82 0,00 0,00 0,00 0,00 6,72 1,36 0,00 8,24 0,00 1,67 0,00 54,63 6,22 18,34 0,00	3,65 2,28 0,00 1,90 1,84 2,14 12,95 3,14 0,00 5,77 0,00 0,00 0,00 51,71 7,66 6,30 0,00
Gew-% F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O CaO TiO ₂ MnO Fe ₂ O ₃ BaO SrO Ce ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ ThO UO ₂ AgO	0,00 1,31 0,00 0,78 1,55 0,00 7,83 3,24 0,00 2,51 0,00 3,51 2,60 71,87 0,00 2,17 1,63 0,00	0,00 1,25 0,48 1,47 5,78 0,85 7,11 0,00 0,00 1,96 8,20 0,00 0,00 55,08 9,43 6,26 0,00 2,14	1,74 1,60 0,00 0,00 0,00 0,00 6,09 2,36 0,00 1,54 0,00 4,60 1,34 67,39 0,00 11,57 1,21 0,00	0,00 0,82 0,00 0,00 0,00 0,00 3,49 2,59 0,00 3,54 0,00 8,39 1,04 72,92 0,00 5,60 0,00 0,80	0,00 1,07 0,00 0,37 0,00 0,00 7,58 2,94 0,00 3,00 0,00 4,81 1,65 70,67 0,00 6,98 0,00	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 5,86 3,24 0,00 6,41 0,00 3,89 2,58 55,96 5,86 11,01 0,00 3,30	0,00 2,82 0,00 0,00 0,00 0,00 6,72 1,36 0,00 8,24 0,00 1,67 0,00 54,63 6,22 18,34 0,00 0,00	3,65 2,28 0,00 1,90 1,84 2,14 12,95 3,14 0,00 5,77 0,00 0,00 0,00 51,71 7,66 6,30 0,00 0,00
$\begin{array}{c} \text{Gew-}\%\\ \text{F}\\ \text{Na}_2\text{O}\\ \text{MgO}\\ \text{Al}_2\text{O}_3\\ \text{SiO}_2\\ \text{K}_2\text{O}\\ \text{CaO}\\ \text{TiO}_2\\ \text{MnO}\\ \text{Fe}_2\text{O}_3\\ \text{BaO}\\ \text{SrO}\\ \text{Ce}_2\text{O}_3\\ \text{Nb}_2\text{O}_5\\ \text{Ta}_2\text{O}_5\\ \text{ThO}\\ \text{UO}_2\\ \end{array}$	0,00 1,31 0,00 0,78 1,55 0,00 7,83 3,24 0,00 2,51 0,00 3,51 2,60 71,87 0,00 2,17 1,63 0,00 0,00	0,00 1,25 0,48 1,47 5,78 0,85 7,11 0,00 0,00 1,96 8,20 0,00 0,00 55,08 9,43 6,26 0,00 2,14 0,00	1,74 1,60 0,00 0,00 0,00 0,00 6,09 2,36 0,00 1,54 0,00 4,60 1,34 67,39 0,00 11,57 1,21 0,00 0,00	0,00 0,82 0,00 0,00 0,00 0,00 3,49 2,59 0,00 3,54 0,00 8,39 1,04 72,92 0,00 5,60 0,00 0,80 0,82	0,00 1,07 0,00 0,37 0,00 0,00 7,58 2,94 0,00 3,00 0,00 4,81 1,65 70,67 0,00 6,98 0,00 0,00 0,00 0,92	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 5,86 3,24 0,00 6,41 0,00 3,89 2,58 55,96 5,86 11,01 0,00 3,30 0,73	0,00 2,82 0,00 0,00 0,00 0,00 6,72 1,36 0,00 8,24 0,00 1,67 0,00 54,63 6,22 18,34 0,00 0,00 0,00	3,65 2,28 0,00 1,90 1,84 2,14 12,95 3,14 0,00 5,77 0,00 0,00 0,00 51,71 7,66 6,30 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00

Gew-%	Karbonatit	Karbon	atit Karb	onatit	Karbonatit	Karbonati	t Karbo	onatit	Kark	onatit	Karbonatit
F	3,87	0,00	4,	,49	0,00	4,87	2,	96	0	,00	0,00
Na ₂ O	1,43	1,63	3	,92	1,61	3,43	1,	62	3	,74	1,15
MgO	0,00	0,00	0	,00	0,00	0,00	0,	00	0	,00	0,70
Al_2O_3	0,00	0,00	0	,00	0,00	0,00	0,	00	1	,56	0,00
SiO ₂	0,00	0,00	0	,00	0,00	0,00	0,	00	3	,45	2,82
K ₂ O	0,00	0,00	0	,00	0,00	0,00	0,	00	0	,51	0,00
CaO	12,31	7,54	9	,68	6,13	8,22	7,	04	1	1,49	26,72
TiO ₂	2,34	3,24	2	,67	3,40	2,62	2,	53	2	,98	3,81
MnO	0,00	0,00	0	,00	0,00	0,00	0,	00	0	,00	0,28
Fe ₂ O ₃	0,69	2,28	0	,86	3,20	1,33	1,	51	2	.,78	16,50
BaO	0,00	0,00	0	,00	0,00	0,00	0,	00	0	,00	0,00
SrO	1,34	1,26		,00	2,22	0,00	0,			,00	1,85
Ce ₂ O ₃	1,39	1,77		,48	2,30	1,37	1,		1	,41	2,49
Nb ₂ O ₅	48,18	59,95		,95	60,00	67,55	69			5,43	42,25
W_2O_5	2,87	5,68		,42	5,64	5,57	6,		0	,00	0,00
Ta ₂ O ₅	9,45	12,25		,33	11,50	3,13	3,		4	,85	0,00
ThO	0,00	0,00		,00	0,00	0,00	0,			,00	0,00
UO ₂	2,26	3,72		,88	3,29	1,19	0,			,03	1,42
AgO	0,50	0,69		,66	0,70	0,71	0,			,76	0,00
Rh ₂ O ₃	0,00	0,00		,69	0,00	0,00	2,			,00	0,00
P_2O_5	13,37	0,00		,00	0,00	0,00	0,			,00	0,00
Summe	100,00	100,0	0 10	0,00	100,00	100,00	100),00	10	0,00	100,00
Gew-%	Kruste	Kruste	Kruste	Krust		Kruste	Kruste	Krus		Kruste	Kruste
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,45	3,85	0,0	0	0,00	0,00
F Na₂O	0,00 0,00	0,00 4,76	0,00 6,99	0,00 7,46	0,00 7,53	3,45 6,29	3,85 7,34	0,0 4,4	0 2	0,00 6,31	0,00 7,47
F Na ₂ O MgO	0,00 0,00 0,28	0,00 4,76 0,42	0,00 6,99 0,00	0,00 7,46 0,00	0,00 7,53 0,00	3,45 6,29 0,00	3,85 7,34 0,00	0,0 4,4 0,0	0 2 0	0,00 6,31 0,00	0,00 7,47 0,00
F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃	0,00 0,00 0,28 0,00	0,00 4,76 0,42 0,00	0,00 6,99 0,00 0,00	0,00 7,46 0,00 0,00	0,00 7,53 0,00 0,00	3,45 6,29 0,00 0,00	3,85 7,34 0,00 0,00	0,0 4,4 0,0 0,0	0 2 0 0	0,00 6,31 0,00 0,00	0,00 7,47 0,00 0,00
F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00	0,00 7,46 0,00 0,00 0,41	0,00 7,53 0,00 0,00 0,24	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23	0,0 4,4 0,0 0,0 11,7	0 2 0 0 71	0,00 6,31 0,00 0,00 0,67	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63
F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 7,46 0,00 0,00 0,41 0,00	0,00 7,53 0,00 0,00 0,24 0,00	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00	0,0 4,4 0,0 0,0 11,7 0,0	0 2 0 0 71 0	0,00 6,31 0,00 0,00 0,67 0,29	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00
F Na ₂ O MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ K ₂ O CaO	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00 6,71	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00 15,17	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 0,00 10,75	0,00 7,46 0,00 0,00 0,41 0,00 9,82	0,00 7,53 0,00 0,00 0,24 0,00 10,50	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00 9,92	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00 10,27	0,0 4,4 0,0 0,0 11,7 0,0 7,8	0 2 0 0 71 0	0,00 6,31 0,00 0,00 0,67 0,29 10,77	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00 10,37
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \end{array}$	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00 6,71 2,95	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00 15,17 2,82	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 0,00 10,75 2,58	0,00 7,46 0,00 0,00 0,41 0,00 9,82 2,68	0,00 7,53 0,00 0,00 0,24 0,00 10,50 2,89	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00 9,92 2,31	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00 10,27 2,68	0,0 4,4 0,0 0,0 11,7 0,0 7,8 2,0	0 2 0 0 71 0 9	0,00 6,31 0,00 0,00 0,67 0,29 10,77 2,43	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00 10,37 2,83
$\begin{array}{c} \textbf{F} \\ \textbf{Na}_2\textbf{O} \\ \textbf{MgO} \\ \textbf{Al}_2\textbf{O}_3 \\ \textbf{SiO}_2 \\ \textbf{K}_2\textbf{O} \\ \textbf{CaO} \\ \textbf{TiO}_2 \\ \textbf{MnO} \end{array}$	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00 6,71 2,95 0,36	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00 15,17 2,82 0,00	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 0,00 10,75 2,58 0,00	0,00 7,46 0,00 0,00 0,41 0,00 9,82 2,68 0,00	0,00 7,53 0,00 0,00 0,24 0,00 10,50 2,89 0,00	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00 9,92 2,31 0,00	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00 10,27 2,68 0,00	0,0 4,4 0,0 0,0 11,7 0,0 7,8 2,0 0,0	0 2 0 0 71 0 9 0	0,00 6,31 0,00 0,00 0,67 0,29 10,77 2,43 0,00	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00 10,37 2,83 0,00
$\begin{array}{c} \textbf{F} \\ \textbf{Na}_2\textbf{O} \\ \textbf{MgO} \\ \textbf{Al}_2\textbf{O}_3 \\ \textbf{SiO}_2 \\ \textbf{K}_2\textbf{O} \\ \textbf{CaO} \\ \textbf{TiO}_2 \\ \textbf{MnO} \\ \textbf{Fe}_2\textbf{O}_3 \end{array}$	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00 6,71 2,95 0,36 27,81	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00 15,17 2,82 0,00 1,94	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 0,00 10,75 2,58 0,00 2,04	0,00 7,46 0,00 0,00 0,41 0,00 9,82 2,68 0,00 1,33	0,00 7,53 0,00 0,00 0,24 0,00 10,50 2,89 0,00 0,00	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00 9,92 2,31 0,00 1,49	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00 10,27 2,68 0,00 0,00	0,00 4,44 0,00 0,00 11,7 0,00 7,88 2,00 0,00 3,44	0 2 0 0 71 0 9 0 0 0	0,00 6,31 0,00 0,00 0,67 0,29 10,77 2,43 0,00 1,68	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00 10,37 2,83 0,00 0,74
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ \end{array}$	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00 6,71 2,95 0,36 27,81 0,00	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00 15,17 2,82 0,00 1,94 0,00	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 10,75 2,58 0,00 2,04 0,00	0,00 7,46 0,00 0,41 0,00 9,82 2,68 0,00 1,33 0,00	0,00 7,53 0,00 0,00 0,24 0,00 10,50 2,89 0,00 0,00 0,00	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00 9,92 2,31 0,00 1,49 0,00	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00 10,27 2,68 0,00 0,00	0,00 4,44 0,00 0,00 11,7 0,00 7,8 2,00 0,00 3,44 0,00	0 2 0 0 71 0 9 0 0 0 4	0,00 6,31 0,00 0,00 0,67 0,29 10,77 2,43 0,00 1,68 0,00	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00 10,37 2,83 0,00 0,74 0,00
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ \end{array}$	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00 6,71 2,95 0,36 27,81 0,00 0,00	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00 15,17 2,82 0,00 1,94 0,00 1,02	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 10,75 2,58 0,00 2,04 0,00	0,00 7,46 0,00 0,41 0,00 9,82 2,68 0,00 1,33 0,00	0,00 7,53 0,00 0,00 0,24 0,00 10,50 2,89 0,00 0,00 0,00	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00 9,92 2,31 0,00 1,49 0,00 0,00	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00 10,27 2,68 0,00 0,00 0,00	0,0 4,4 0,0 0,0 11,7 0,0 7,8 2,0 0,0 3,4 0,0 0,0	0 2 0 0 71 0 9 0 0 4 0	0,00 6,31 0,00 0,00 0,67 0,29 10,77 2,43 0,00 1,68 0,00	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00 10,37 2,83 0,00 0,74 0,00
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \end{array}$	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00 6,71 2,95 0,36 27,81 0,00 0,00 0,00	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00 15,17 2,82 0,00 1,94 0,00 1,02 1,40	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 10,75 2,58 0,00 2,04 0,00 0,00 1,46	0,00 7,46 0,00 0,00 0,41 0,00 9,82 2,68 0,00 1,33 0,00 0,00 1,57	0,00 7,53 0,00 0,00 0,24 0,00 10,50 2,89 0,00 0,00 0,00 0,00 1,40	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00 9,92 2,31 0,00 1,49 0,00 0,00 1,27	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00 10,27 2,68 0,00 0,00 0,00 0,00 1,26	0,0 4,4 0,0 0,0 11,7 0,0 7,8 2,0 0,0 3,4 0,0 0,0 0,0	0 2 0 0 71 0 9 0 0 4 0 0	0,00 6,31 0,00 0,67 0,29 10,77 2,43 0,00 1,68 0,00 0,00 1,34	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00 10,37 2,83 0,00 0,74 0,00 0,00 2,14
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \\ Nb_2O_5 \end{array}$	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00 6,71 2,95 0,36 27,81 0,00 0,00 0,00 58,83	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00 15,17 2,82 0,00 1,94 0,00 1,02 1,40 68,18	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 10,75 2,58 0,00 2,04 0,00 0,00 1,46 76,18	0,00 7,46 0,00 0,41 0,00 9,82 2,68 0,00 1,33 0,00 0,00 1,57 76,73	0,00 7,53 0,00 0,24 0,00 10,50 2,89 0,00 0,00 0,00 0,00 1,40 3 77,43	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00 9,92 2,31 0,00 1,49 0,00 0,00 1,27 74,29	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00 10,27 2,68 0,00 0,00 0,00 0,00 1,26 74,38	0,00 4,44 0,00 0,00 11,7 0,00 7,88 2,00 0,00 3,44 0,00 0,00 1,11 67,0	0 2 0 0 0 71 0 9 0 0 4 0 0 0 4	0,00 6,31 0,00 0,67 0,29 10,77 2,43 0,00 1,68 0,00 0,00 1,34 75,98	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00 10,37 2,83 0,00 0,74 0,00 0,00 2,14 75,81
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \\ Nb_2O_5 \\ W_2O_5 \end{array}$	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00 6,71 2,95 0,36 27,81 0,00 0,00 0,00 58,83 0,00	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00 15,17 2,82 0,00 1,94 0,00 1,02 1,40 68,18 0,00	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 10,75 2,58 0,00 2,04 0,00 0,00 1,46 76,18 0,00	0,00 7,46 0,00 0,41 0,00 9,82 2,68 0,00 1,33 0,00 0,00 1,57 76,73 0,00	0,00 7,53 0,00 0,00 0,24 0,00 10,50 2,89 0,00 0,00 0,00 1,40 3 77,43 0,00	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00 9,92 2,31 0,00 1,49 0,00 0,00 1,27 74,29 0,00	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00 10,27 2,68 0,00 0,00 0,00 1,26 74,38 0,00	0,0 4,4 0,0 0,0 11,7 0,0 7,8 2,0 0,0 0,0 0,0 1,1 67,0 2,3	0 2 0 0 0 71 0 9 0 0 4 0 0 0 6	0,00 6,31 0,00 0,00 0,67 0,29 10,77 2,43 0,00 1,68 0,00 0,00 1,34 75,98 0,00	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00 10,37 2,83 0,00 0,74 0,00 0,00 2,14 75,81 0,00
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \\ Nb_2O_5 \\ W_2O_5 \\ Ta_2O_5 \\ \end{array}$	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00 6,71 2,95 0,36 27,81 0,00 0,00 0,00 58,83 0,00 0,00	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00 15,17 2,82 0,00 1,94 0,00 1,02 1,40 68,18 0,00 0,00	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 10,75 2,58 0,00 2,04 0,00 0,00 1,46 76,18 0,00	0,00 7,46 0,00 0,00 0,41 0,00 9,82 2,68 0,00 1,33 0,00 0,00 1,57 76,73 0,00	0,00 7,53 0,00 0,00 0,24 0,00 10,50 2,89 0,00 0,00 0,00 1,40 3 77,43 0,00	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00 9,92 2,31 0,00 1,49 0,00 0,00 1,27 74,29 0,00 0,00	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00 10,27 2,68 0,00 0,00 0,00 1,26 74,38 0,00 0,00	0,0 4,4 0,0 0,0 11,7 0,0 7,8 2,0 0,0 3,4 0,0 0,0 1,1 67,0 2,3 0,0	0 2 0 0 71 0 9 0 0 4 0 0 6 0 77 2	0,00 6,31 0,00 0,00 0,67 0,29 10,77 2,43 0,00 1,68 0,00 0,00 1,34 75,98 0,00	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00 10,37 2,83 0,00 0,74 0,00 0,00 2,14 75,81 0,00 0,00
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \\ Nb_2O_5 \\ W_2O_5 \\ Ta_2O_5 \\ ThO \\ \end{array}$	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00 6,71 2,95 0,36 27,81 0,00 0,00 0,00 58,83 0,00 0,00 0,00	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00 15,17 2,82 0,00 1,94 0,00 1,02 1,40 68,18 0,00 0,00 0,00	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 10,75 2,58 0,00 2,04 0,00 0,00 1,46 76,18 0,00 0,00	0,00 7,46 0,00 0,00 0,41 0,00 9,82 2,68 0,00 1,33 0,00 0,00 1,57 76,73 0,00 0,00 0,00	0,00 7,53 0,00 0,00 0,24 0,00 10,50 2,89 0,00 0,00 0,00 1,40 3 77,43 0,00 0,00 0,00 0,00	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00 9,92 2,31 0,00 1,49 0,00 0,00 1,27 74,29 0,00 0,00 0,00	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00 10,27 2,68 0,00 0,00 0,00 1,26 74,38 0,00 0,00 0,00	0,00 4,44 0,00 0,00 11,7 0,00 7,88 2,00 0,00 3,44 0,00 1,11 67,0 2,33 0,00 0,00	0 2 0 0 0 71 0 9 0 0 4 0 0 0 6 0 07 2 0	0,00 6,31 0,00 0,67 0,29 10,77 2,43 0,00 1,68 0,00 0,00 1,34 75,98 0,00 0,00 0,00	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00 10,37 2,83 0,00 0,74 0,00 0,00 2,14 75,81 0,00 0,00 0,00 0,00
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \\ Nb_2O_5 \\ W_2O_5 \\ Ta_2O_5 \\ ThO \\ UO_2 \\ \end{array}$	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00 6,71 2,95 0,36 27,81 0,00 0,00 0,00 58,83 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00 15,17 2,82 0,00 1,94 0,00 1,02 1,40 68,18 0,00 0,00 0,00 0,84 0,00	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 10,75 2,58 0,00 2,04 0,00 0,00 1,46 76,18 0,00 0,00 0,00	0,00 7,46 0,00 0,41 0,00 9,82 2,68 0,00 1,33 0,00 0,00 1,57 76,73 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 7,53 0,00 0,00 0,24 0,00 10,50 2,89 0,00 0,00 0,00 1,40 3 77,43 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00 9,92 2,31 0,00 1,49 0,00 0,00 1,27 74,29 0,00 0,00 0,00 0,00	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00 10,27 2,68 0,00 0,00 0,00 1,26 74,38 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	0,0 4,4 0,0 0,0 11,7 0,0 7,8 2,0 0,0 0,0 1,1 67,0 2,3 0,0 0,0 0,0	0 2 0 0 0 71 0 9 0 0 4 0 0 0 6 0 07 2 2	0,00 6,31 0,00 0,67 0,29 10,77 2,43 0,00 1,68 0,00 0,00 1,34 75,98 0,00 0,00 0,53 0,00	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00 10,37 2,83 0,00 0,74 0,00 0,00 2,14 75,81 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \\ Nb_2O_5 \\ W_2O_5 \\ Ta_2O_5 \\ ThO \\ UO_2 \\ AgO \\ \end{array}$	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00 6,71 2,95 0,36 27,81 0,00 0,00 0,00 58,83 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00 15,17 2,82 0,00 1,94 0,00 1,02 1,40 68,18 0,00 0,00 0,00 0,84 0,00	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 10,75 2,58 0,00 2,04 0,00 0,00 1,46 76,18 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 7,46 0,00 0,00 0,41 0,00 9,82 2,68 0,00 1,33 0,00 0,00 1,57 76,73 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 7,53 0,00 0,00 0,24 0,00 10,50 2,89 0,00 0,00 0,00 1,40 3 77,43 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00 9,92 2,31 0,00 1,49 0,00 0,00 1,27 74,29 0,00 0,00 0,00 0,00	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00 10,27 2,68 0,00 0,00 0,00 1,26 74,38 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0	0,0 4,4 0,0 0,0 11,7 0,0 7,8 2,0 0,0 3,4 0,0 67,0 2,3 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0	0 2 0 0 71 0 9 0 0 4 0 0 6 0 7 2 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0,00 6,31 0,00 0,67 0,29 10,77 2,43 0,00 1,68 0,00 0,00 1,34 75,98 0,00 0,00 0,53 0,00	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00 10,37 2,83 0,00 0,74 0,00 0,00 2,14 75,81 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \\ Nb_2O_5 \\ W_2O_5 \\ Ta_2O_5 \\ ThO \\ UO_2 \\ AgO \\ Rh_2O_3 \\ \end{array}$	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00 6,71 2,95 0,36 27,81 0,00 0,00 0,00 58,83 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00 15,17 2,82 0,00 1,94 0,00 1,02 1,40 68,18 0,00 0,00 0,84 0,00 0,00 0,90	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 10,75 2,58 0,00 2,04 0,00 0,00 1,46 76,18 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 7,46 0,00 0,00 0,41 0,00 9,82 2,68 0,00 1,33 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 7,53 0,00 0,00 0,24 0,00 10,50 2,89 0,00 0,00 0,00 1,40 3,77,43 0,00 0,	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00 9,92 2,31 0,00 1,49 0,00 0,00 1,27 74,29 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00 10,27 2,68 0,00 0,00 0,00 1,26 74,38 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0	0,0 4,4 0,0 0,0 11,7 0,0 7,8 2,0 0,0 0,0 1,1 67,0 2,3 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0	0 2 0 0 71 0 9 0 0 4 0 0 0 6 0 7 7 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0,00 6,31 0,00 0,67 0,29 10,77 2,43 0,00 1,68 0,00 0,00 1,34 75,98 0,00 0,00 0,53 0,00 0,00 0,00	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00 10,37 2,83 0,00 0,74 0,00 0,00 2,14 75,81 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0
$\begin{array}{c} F \\ Na_2O \\ MgO \\ Al_2O_3 \\ SiO_2 \\ K_2O \\ CaO \\ TiO_2 \\ MnO \\ Fe_2O_3 \\ BaO \\ SrO \\ Ce_2O_3 \\ Nb_2O_5 \\ W_2O_5 \\ Ta_2O_5 \\ ThO \\ UO_2 \\ AgO \\ \end{array}$	0,00 0,00 0,28 0,00 2,24 0,00 6,71 2,95 0,36 27,81 0,00 0,00 0,00 58,83 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 4,76 0,42 0,00 2,54 0,00 15,17 2,82 0,00 1,94 0,00 1,02 1,40 68,18 0,00 0,00 0,00 0,84 0,00	0,00 6,99 0,00 0,00 0,00 10,75 2,58 0,00 2,04 0,00 0,00 1,46 76,18 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 7,46 0,00 0,00 0,41 0,00 9,82 2,68 0,00 1,33 0,00 0,00 1,57 76,73 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	0,00 7,53 0,00 0,24 0,00 10,50 2,89 0,00 0,00 0,00 1,40 3 77,43 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00	3,45 6,29 0,00 0,00 0,98 0,00 9,92 2,31 0,00 1,49 0,00 0,00 1,27 74,29 0,00 0,00 0,00 0,00	3,85 7,34 0,00 0,00 0,23 0,00 10,27 2,68 0,00 0,00 0,00 1,26 74,38 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0	0,0 4,4 0,0 0,0 11,7 0,0 7,8 2,0 0,0 3,4 0,0 67,0 2,3 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0	0 2 0 0 0 71 0 9 0 0 4 0 0 0 6 0 0 7 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0,00 6,31 0,00 0,67 0,29 10,77 2,43 0,00 1,68 0,00 0,00 1,34 75,98 0,00 0,00 0,53 0,00	0,00 7,47 0,00 0,00 0,63 0,00 10,37 2,83 0,00 0,74 0,00 0,00 2,14 75,81 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0

<u>Anhang</u>

Gew-%	Kruste						
F	0,00	4,45	0,00	0,00	4,45	0,00	1,51
Na ₂ O	7,73	0,00	7,18	0,00	0,00	0,00	2,38
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	0,51	2,68	1,63	1,46	0,49	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,37	0,00	0,00	0,00
CaO	10,47	11,96	9,89	10,51	13,11	6,81	8,59
TiO ₂	2,82	2,69	2,71	2,21	2,79	2,03	3,34
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,28	0,00
Fe ₂ O ₃	0,54	0,82	1,79	1,64	1,00	5,35	2,50
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,40	0,00
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	0,92	1,43	1,25	1,26	1,53	8,60	0,00
Nb ₂ O ₅	76,66	74,28	74,12	80,49	76,63	49,27	67,97
W_2O_5	0,00	1,70	1,43	2,05	0,00	11,34	7,21
Ta₂O₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,27	6,49
ThO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,70	0,00
UO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,95	0,00
AgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Rh ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabelle 11: F	unktanal	ys en aus	Abb. 5	57 in Ge	w-% der	Oxide			
Spektrum	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na ₂ O	0	0	0	0	1,05	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	2,63	0	4,26	0	0,99	1,71	0	0,33	0
MgO	0	0	0	0	0	0,26	0,28	0,35	1,79
K ₂ O	0,66	0	0	0	0	4,23	0,24	0	0
CaO	2,77	2,51	3,34	93,91	24,87	39,34	5,27	6,56	96,72
TiO2	0,24	0	0	0	0,71	0,82	0	0	0
MnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	2,88	9,6	8,59	4,62	22,16	35,86	57,48	54,8	1,48
BaO	0,79	7,16	0	0	0	0	0	0	0
Ce ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nb ₂ O ₅	50,49	54,8	62,21	0	48,43	17,79	0	0	0
Ta2O5	22,83	14,01	13,58	0	1,78	0	0	0	0
ThO	5,46	0	0	0	0	0	0	0	0
W_2O_5	9,79	6,53	0	0	0	0	0	0	0
UO ₂	1,48	5,4	8,01	0	0	0	0	0	0
SO ₃	0	0	0	1,47	0	0	36,73	37,95	0
F	0	0	0	0	0	0		0	0
Summe	100,02	100,01	99,99	100	99,99	100,01	100	99,99	99,99
Nb/Ta	2,21	3,91	4,58		27,21				
Stöchiometrien									
Si ₂	0,153	0,000	0,243	0	0	0	0	0	
K	0,049	0,000	0,000	0	0	0	0	0	
Ca	0,173	0,159	0,204	0	0	0	0	0	
Ti	0,011	0,000	0,000	0	0	0	0	0	
Fe	0,126	0,428	0,368	0	0	0	0	0	
Ва	0,018	0,166	0,000	0	0	0	0	0	
Nb	1,328	1,469	1,601	0	0	0	0	0	
Та	0,361	0,226	0,210	0	0	0	0	0	
Th	0,072	0,000	0,000	0	0	0	0	0	
W	0,372	0,253	0,000	0	0	0	0	0	
U	0,022	0,081	0,115	0	0	0	0	0	
A site	0,334	0,407	0,319	0	0	0	0	0	
B site	2,198	2,376	2,180	0	0	0	0	0	

Tabelle 12: Sp	ektrenorte	e aus A	bb. 62.	Angab	en in G	ew-%.	
Oxid/Spektrum	1	2	3	4	5	6	7
Na ₂ O	0,00	1,46	8,09	2,24	1,56	0,00	0,00
MgO	0,28	0,49	0,00	0,19	0,00	0,92	0,00
Al ₂ O ₃	0,00	2,12	0,00	0,00	1,11	0,00	0,00
SiO ₂	2,24	2,61	2,85	1,46	0,00	2,21	83,27
CaO	6,71	5,98	14,39	8,80	10,44	91,77	13,53
TiO ₂	2,95	0,43	1,98	2,09	1,93	0,28	0,00
MnO	0,35	0,09	0,09	0,07	0,13	0,74	0,00
Fe ₂ O ₃	27,81	74,84	2,92	4,58	24,35	3,79	2,34
SrO	0,00	0,00	0,00	8,39	0,00	0,29	0,86
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	0,59	0,00	0,57	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	58,84	11,98	67,83	68,51	47,94	0,00	0,00
W2O5	0,00	0,00	0,00	0,00	7,60	0,00	0,00
Ta ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	1,92	3,40	0,00	0,00
ThO	0,00	0,00	0,00	0,91	0,00	0,00	0,00
AgO	0,00	0,00	0,51	0,00	0,40	0,00	0,00
Rh ₂ O ₃	0,56	0,00	0,75	0,85	0,59	0,00	0,00
V ₂ O ₅	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
No of lons in							
Formel							
Na	0,000	0,146	0,832	0,242	0,158		
Mg	0,022	0,038	0,000	0,016	0,000		
Al	0,000	0,129	0,000	0,000	0,068		
Si	0,116	0,135	0,151	0,081	0,000		
Ca	0,373	0,331	0,818	0,526	0,584		
П	0,115	0,017	0,079	0,088	0,076		
Mn	0,015	0,004	0,004	0,003	0,006		
Fe	1,087	2,906	0,117	0,192	0,956		
Sr	0,000	0,000	0,000	0,271	0,000		
Се	0,000	0,000	0,011	0,000	0,011		
Nb	1,382	0,280	1,627	1,727	1,131		
W	0,000	0,000	0,000	0,000	0,259		
Та	0,000	0,000	0,000	0,029	0,048		
Th	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000		
Ag	0,000	0,000	0,013	0,000	0,010		
Rh	0,014	0,000	0,019	0,022	0,015		
V ₂	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000		
	0.447	0.7:0	4.055	1.0==	. =		
A site	0,411	0,518	1,666	1,070	0,758		
B site	2,606	3,332	1,842	2,059	2,553		

Tabelle 13: F	unkana	alysen	aus Abl	b. 66 ir	า Gew	-% der	Oxid	e.			
Spektrum	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	SrO	Nb ₂ O ₅	Rh ₂ O	ВаО	Ce ₂ O ₃
1	0,00	0,85	0,81	0,00	0,12	16,69	3,56	65,52	0,92	11,54	0,00
2	0,00	3,90	0,61	0,00	0,16	15,87	4,56	62,55	1,09	11,25	0,00
3	0,00	1,02	0,00	0,00	0,11	3,48	3,25	79,66	1,14	11,35	0,00
4	0,00	18,74	1,45	12,40	0,17	26,78	3,79	30,43	0,00	6,24	0,00
5	0,00	1,68	1,07	0,00	0,09	24,50	2,98	60,27	1,06	8,36	0,00
6	0,00	2,57	0,00	0,00	0,09	25,17	3,13	60,57	0,75	7,36	0,00
7	0,00	0,72	0,77	0,00	0,08	38,04	2,20	49,25	0,67	8,29	0,00
8	0,00	0,54	0,00	0,00	0,10	3,36	2,47	79,02	0,94	13,58	0,00
9	0,00	1,00	0,00	0,00	0,11	4,43	3,36	78,15	1,21	11,74	0,00
10	0,00	29,83	1,30	19,92	0,12	36,12	4,19	0,00	0,00	2,63	5,89
11	0,00	7,52	0,74	6,43	0,16	19,83	3,41	52,10	0,73	7,92	1,16
12	0,00	1,77	0,78	0,00	0,11	24,37	3,73	60,05	0,99	8,20	0,00
13	0,41	0,00	0,00	0,00	0,12	2,87	4,42	80,56	1,28	10,34	0,00
14	0,00	0,63	0,00	0,00	0,12	3,29	5,41	79,89	1,70	8,45	0,00

Tabelle 14: Gew-	-% der C	xide. Spe	ktrenorte au	ıs Abb. 71			
Spektrum	1	2	3	4	5	6	7
	dunkel	hell	hell	hell	dunkel	Matrix	Matrix
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,48
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,68	0,00	1,48
SiO ₂	0,42	0,32	0,00	0,00	0,59	98,80	6,48
CaO	6,13	0,31	0,00	0,23	8,67	0,32	0,19
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	1,80	0,00	0,16
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21
Fe ₂ O ₃	4,38	1,35	0,49	1,26	2,17	0,87	89,61
BaO	5,02	13,93	14,16	22,29	0,00	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	83,63	80,73	81,74	73,76	84,73	0,00	0,91
W ₂ O ₅	0,00	2,87	2,19	2,46	0,00	0,00	0,00
ThO	0,42	0,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,37	0,00	0,00
Rh ₂ O ₃	0,00	0,00	0,82	0,00	0,00	0,00	0,00
V_2O_5	0,00	0,00	0,60	0,00	0,00	0,00	0,46
Summe	100	100	100	100	100	100	100
Ca+Ba+Fe+Si	35,81	26,09	23,03	35,73	33,46		
(Atom-%) Nb (Atom-%)	63,85	71,93	74,22	63,02	59,92		
ND (Atom-70)	00,00	71,50	7 - 7,22	00,02	00,02		
No. Of lons pro Formel							
Na	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
Al	0,000	0,000	0,000	0,000	0,131		
Si	0,074	0,071	0,000	0,000	0,096		
Ca	1,159	0,074	0,000	0,055	1,518		
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,221		
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
Fe	0,582	0,225	0,083	0,210	0,267		
Ва	0,347	1,209	1,254	1,936	0,000		
Се	0,000	0,000	0,000	0,000	0,059		
Nb	1,334	1,616	1,671	1,478	1,252		
W	0,048	0,069	0,000	0,000	0,000		
Та	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
Th	0,017	0,024	0,000	0,000	0,000		
Ag	0,000	0,000	0,000	0,000	0,029		
Rh	0,000	0,000	0,146	0,000	0,000		
V	0,000	0,000	0,090	0,000	0,000		
					ļ		
A site	1,523	1,306	1,254	1,990	1,578		
B site	1,964	1,911	1,990	1,688	1,872		

Tabelle 15: Punl	kt- und Flächensp	ektren aus	Abb. 75. A	ngaben in	Gew-%	
	Sammelspektrum	Inkluse	Inkluse	Py hell	Py hell	Py hell
Nummer	1	2	3	4	5	6
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,43	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,00	1,02	0,65	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	2,05	14,92	86,01	0,00	0,00	0,42
CaO	1,75	0,13	0,44	0,00	0,00	0,17
TiO ₂	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	5,78	81,55	12,90	0,00	0,00	0,00
BaO	11,03	0,00	0,00	14,13	13,68	14,31
SrO	0,75	0,00	0,00	1,11	1,07	1,13
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb_2O_5	76,90	1,33	0,00	83,99	84,47	83,03
P_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
V_2O_5	1,06	0,42	0,00	0,77	0,77	0,93
Sc ₂ O ₅	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Ca+Ba+Si+Fe+Mg (Atom-%)	36,09	97,51	99,58	21,78	21,16	23,96
Nb (Atom-%)	60,17	0,63	0,00	74,69	75,37	72,33
No of lons pro Formel						
Na	0,000			0,000	0,000	0,000
Mg	0,000			0,000	0,000	0,000
Α	0,000			0,000	0,000	0,000
Si	0,116			0,000	0,000	0,025
Ca	0,106			0,000	0,000	0,011
Ti	0,000			0,000	0,000	0,000
Mn	0,000			0,000	0,000	0,000
Fe	0,247			0,000	0,000	0,000
Ва	0,245			0,324	0,312	0,327
Sr	0,074			0,113	0,108	0,115
Се	0,000			0,000	0,000	0,000
Nb	1,974			2,219	2,226	2,192
٧	0,008			0,006	0,006	0,007
Sc	0,011			0,000	0,000	0,000
A-Site	0,437			0,437	0,421	0,453
B-Site	2,345			2,225	2,232	2,224

Noch Tab 13	Py dunkel	Py dunkel	Py dunkel	Apatit	Apatit	Matrix Silikat
Nummer	7	8	9	10	11	12
F	0,00	0,00	0,00	3,36	2,90	0,00
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,38	0,44	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,45
SiO ₂	0,69	1,47	0,40	0,00	0,00	98,28
CaO	7,13	4,49	1,81	38,54	38,35	0,00
TiO ₂	2,45	5,28	3,96	0,00	0,00	0,00
MnO	0,00	0,00	1,31	0,00	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	13,61	22,47	19,25	0,00	0,00	1,26
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	1,66	0,00	0,00	0,00	0,70	0,00
Nb ₂ O ₅	74,46	66,29	73,26	0,00	0,00	0,00
P_2O_5	0,00	0,00	0,00	57,73	57,62	0,00
V_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sc ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Ca+Ba+Si+Fe+Mg	44.47	40.74	04.74			
(Atom-%)	41,47	43,74	31,71			
Nb (Atom-%)	51,90	44,47	54,77			
No of lons pro Formel						
Na	0,000	0,000	0,000			
Mg	0,000	0,000	0,000			
Α	0,000	0,000	0,000			
Si	0,037	0,076	0,021			
Ca	0,407	0,249	0,102			
Ti	0,098	0,205	0,156			
Mn	0,000	0,000	0,058			
Fe	0,546	0,875	0,760			
Ва	0,000	0,000	0,000			
Sr	0,000	0,000	0,000			
Ce	0,011	0,000	0,000			
Nb	1,795	1,550	1,738			
V	0,000	0,000	0,000			
Sc	0,000	0,000	0,000			
A-Site	0,418	0,249	0,160			
B-Site	2,476	2,707	2,676			

Spektrum Nummer	1	2	3	4	5	6
Oxid/ Bereich	Sammelspektrum	Dunkel	Hell	Hell	Rand	Bruchstück
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,75	0,00
SiO ₂	4,94	0,00	0,00	0,00	48,85	8,25
CaO	2,57	0,00	0,00	0,00	0,32	3,32
Fe ₂ O ₃	6,68	0,40	0,40	0,00	48,75	7,05
BaO	11,13	13,67	13,67	14,07	0,00	7,16
SrO	0,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	72,23	81,58	81,58	82,47	0,00	72,69
W ₂ O ₅	0,00	3,32	3,32	2,60	0,00	0,00
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	1,12	0,00
V ₂ O ₅	1,66	1,03	1,03	0,86	0,00	1,52
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Ca+Ba+Fe+Si (Atom-%)	45,66	46,07	22,27	22,24	98,23	50,49
Nb (Atom-%)	51,18	50,48	74,55	75,21	0,00	48,04
No of lons Pro Formeleinheit						
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
Al	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
Si	0,27	0,00	0,00	0,00		0,43
Ca	0,15	0,00	0,00	0,00		0,18
Fe	0,28	0,02	0,02	0,00		0,28
Ва	0,24	0,31	0,31	0,32		0,15
Sr	0,15	0,00	0,00	0,00		0,18
Nb	1,79	2,10	2,10	2,14		1,71
W	0,00	0,12	0,12	0,10		0,00
P	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
V	0,06	0,04	0,04	0,03		0,05
A-Site	0,54	0,31	0,31	0,32		0,52
B-Site	2,07	2,25	2,25	2,24		1,98
A-Site + Si			1			0,94

Tabelle 17.: Punktanalysen aus Abb. 82. Angaben in Gew-% der Oxide											
Gew-% / Spektrum	1 Sammelanalyse	2	3	4							
SiO ₂	1,86	1,04	1,62	2,08							
CaO	4,91	0,81	6,41	0,82							
TiO ₂	1,92	1,83	3,44	1,56							
MnO	0,00	0,00	0,19	0,00							
Fe ₂ O ₃	3,26	1,32	5,47	1,24							
BaO	5,95	11,15	0,00	11,59							
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	3,38	0,00							
Nb ₂ O ₅	78,99	80,20	77,43	78,86							
W2O5	2,25	3,41	1,61	3,20							
AgO	0,27	0,25	0,00	0,00							
Rh ₂ O ₃	0,58	0,00	0,46	0,65							
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00							
Ca+Ba+Si+Fe (Atom-%)	34,96	25,20	33,21	28,93							
Nb (Atom-%)	58,44	67,51	55,14	64,70							
No of Ions in Formel											
Si	0,100	0,058	0,085	0,115							
Ca	0,283	0,048	0,362	0,049							
Ti	0,078	0,076	0,136	0,065							
Mn	0,000	0,000	0,008	0,000							
Fe ₃	0,132	0,055	0,217	0,052							
Ba	0,125	0,243	0,000	0,252							
Се	0,000	0,000	0,065	0,000							
Nb ₅	1,922	2,014	1,843	1,978							
W	0,119	0,186	0,083	0,174							
Ag	0,014	0,013	0,000	0,000							
Rh ₃	0,015	0,000	0,011	0,017							
A Site	0,423	0,291	0,447	0,318							
B-Site	2,250	2,331	2,279	2,269							

Tabelle 1	18: Punkta	nalysen de	es Pyrochlo	ors von <i>Ab</i>	b. 85.		
Spektrum	1	2	3	4	5	6	7
Na ₂ O	0,00	0,00	0,45	0,00	0,60	0,63	0,00
Al ₂ O ₃	0,00	0,63	0,56	0,75	0,75	0,00	
SiO ₂	0,00	7,46	8,43	7,04	2,73	2,24	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	37,05	4,36	6,19	5,11	22,51	23,12	55,49
TiO ₂	7,98	13,13	12,22	12,72	24,46	24,24	12,33
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	6,67	3,90	2,86	3,40	12,64	14,63	6,73
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZrO ₂	9,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	0,00	19,26	29,71	20,73	17,19	20,69	9,12
ThO ₂	0,00	8,77	8,43	9,91	0,00	1,62	0,00
Ce2O5	0,00	2,58	2,65	0,00	0,00	0,00	0,00
Ta ₂ O ₅	39,19	35,65	26,20	36,31	16,74	11,13	12,51
W_2O_5	0,00	3,49	0,00	4,04	2,39	1,70	3,21
UO ₂	0,00	0,77	2,30	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
No of lons in Formel							
Na	0,000	0,000	0,059	0,000			
Al	0,000	0,055	0,045	0,065			
Si	0,000	0,553	0,573	0,521			
K	0,000	0,000	0,000	0,000			
Ca	3,243	0,346	0,451	0,405			
Ti	0,490	0,732	0,625	0,708			
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000			
Fe	0,410	0,217	0,146	0,189			
Sr	0,000	0,000	0,000	0,000			
Zr	0,363	0,000	0,000	0,000			
Nb	0,000	0,645	0,914	0,694			
Th	0,000	0,074	0,065	0,083			
Се	0,000	0,070	0,066	0,000			
Та	0,174	0,144	0,097	0,146			
W	0,000	0,169	0,000	0,195			
U	0,000	0,014	0,039	0,000			
A-Site	3,243	0,434	0,615	0,489			
B-Site	1,437	1,962	1,827	1,998			

Oxid/Spektrum	1	2	3	4	Dxide 5
Na ₂ O	0,00	4,87	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	2,12
SiO2	10,94	3,99	10,80	8,49	1,66
K ₂ O	0,59	0,00	0,34	0,43	0,00
R ₂ O CaO	3,33	7,87	3,77	4,64	92,90
TiO ₂	2,38	1,74	3,14	1,42	0,00
MnO	0,59	0,00	0,78	0,47	0,52
Fe ₂ O ₃	2,82	0,32	4,47	2,73	1,72
BaO	0,00	0,00	0,00	2,79	0,00
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00	1,08
Ce ₂ O ₃	2,16	1,05	2,98	0,47	0,00
	52,35	77,72	44,71	64,25	0,00
Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅	24,84	1,47	28,41	13,45	0,00
UO ₂	0,00	0,97	0,00	1,01	0,00
AgO	0,00	0,00	0,62	0,00	0,00
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Julillie	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
No of lons in					
Formel Na	0,000	0,128	0,000	0,000	
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	
Si	0,381	0,127	0,384	0,287	
K	0,070	0,000	0,041	0,031	
Ca	0,211	0,457	0,244	0,285	
Ti	0,106	0,071	0,143	0,061	1
Mn	0,030	0,000	0,040	0,023	
Fe	0,125	0,013	0,203	0,118	
Ba	0,000	0,000	0,000	0,063	1
Sr Sr	0,000	0,000	0,000	0,000	
Ce	0,047	0,021	0,066	0,010	1
Nb	1,398	1,904	1,221	1,668	1
Ta	0,399	0,022	0,467	0,210	1
U	0,000	0,013	0,000	0,015	1
Ag	0,000	0,000	0,018	0,000	1
<u> </u>	*		1	·	
A-Site	0,357	0,619	0,391	0,427	
B-Site	2,028	2,009	2,034	2,057	1
A Site mit Si	0,738	0,746	0,775	0,714	1

Tabelle 20: \$ Oxide.	Spektre	n aus	Abb. 9	1. Ang	aben i	n Gew	-% der
Oxid/Spektrum	1	2	3	4	5	6	7
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,78
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	1,50	0,00	0,00
SiO ₂	7,84	9,33	0,00	2,80	2,92	0,94	3,51
K ₂ O	0,67	0,75	0,42	0,73	0,00	0,00	0,00
CaO	3,28	5,38	2,72	4,39	10,70	6,66	15,87
TiO ₂	0,00	0,00	0,93	1,18	0,00	1,03	0,19
MnO	0,00	0,76	0,19	0,23	0,34	0,00	0,25
Fe ₂ O ₃	1,82	2,50	1,92	1,77	73,07	45,44	69,61
BaO	2,91	2,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	1,00	0,84	0,00	0,77	0,00
Nb ₂ O ₅	48,54	49,18	57,78	69,39	11,48	41,01	9,79
W_2O_5	2,10	0,00	5,34	1,70	0,00	2,01	0,00
Ta ₂ O ₅	32,84	29,15	25,57	15,71	0,00	2,14	0,00
UO ₂	0,00	0,00	4,12	0,93	0,00	0,00	0,00
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
No of Ions in Formel							
Na	0,000	0,000	0,000	0,035			
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000			
Al	0,000	0,000	0,000	0,000			
Si	0,467	0,534	0,000	0,159			
K	0,051	0,055	0,034	0,053			
Ca	0,209	0,330	0,186	0,267			
Ti	0,000	0,000	0,045	0,050			
Mn	0,000	0,037	0,010	0,011			
Fe	0,082	0,108	0,092	0,076			
Ва	0,068	0,066	0,000	0,000			
Се	0,000	0,000	0,023	0,017			
Nb	1,308	1,271	1,668	1,782			
W	0,016	0,000	0,045	0,013			
Та	0,532	0,453	0,444	0,243			
U	0,000	0,000	0,066	0,013			
A Site	0,328	0,487	0,320	0,397			
B-Site	1,938	1,832	2,293	2,163			
A Site mit Si							

A.1.3 Analysen von Biotiten

Tabelle 2	21: Spekt	ren aus Ab	b. 97. Ana	lysen in G	ew %.		
	gesamt	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4	Spektru m 5	Spektrum 6
Bereich		Hell	Dunkel	Dunkel	Hell	Dunkel	hell
Na ₂ O	0,51	0,50	0,43	0,40	0,00	0,66	0,53
MgO	15,51	14,47	15,38	15,70	15,63	15,50	15,39
Al ₂ O ₃	12,01	5,85	12,27	11,98	9,78	14,28	12,07
SiO ₂	29,94	27,03	29,38	30,00	30,20	29,43	29,04
K ₂ O	14,91	13,37	14,81	15,20	14,72	14,96	14,44
CaO	13,64	15,06	13,61	12,54	12,35	13,81	14,52
TiO ₂	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,27	0,21
MnO	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18
Fe ₂ O ₃	11,54	21,13	10,94	11,65	14,35	8,39	10,96
W ₂ O ₅	1,95	2,38	2,99	2,54	2,97	2,71	2,65
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Mg/Fe	1,34	0,68	1,41	1,35	1,09	1,85	1,40
AI/Si	0,40	0,22	0,42	0,40	0,32	0,49	0,42

Tabelle 2	Tabelle 22: Spektren aus Abb. 98							
	gesamt	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4	Spektrum 5	Spektrum 6	
Bereich		hell	dunkel	hell	dunkel	dunkel	hell	
Na ₂ O	0,57	0,63	0,63	0,56	0,00	0,56	0,52	
MgO	15,92	15,98	16,04	15,96	20,90	16,29	15,69	
Al ₂ O ₃	21,64	21,97	21,37	22,64	8,39	20,04	21,29	
SiO ₂	30,28	30,22	30,65	29,19	9,77	30,99	29,68	
K ₂ O	15,21	15,03	15,53	14,61	4,28	15,96	14,87	
CaO	6,39	5,38	5,78	6,54	46,42	7,26	7,32	
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	0,00	0,00	
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,39	0,00	0,00	
Fe ₂ O ₃	4,70	5,10	4,99	4,55	7,67	5,71	5,11	
BaO	2,71	3,28	2,27	3,06	0,00	1,04	2,54	
W_2O_5	2,57	2,43	2,76	2,89	1,84	2,15	2,98	
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	
Mg/Fe	3,39	3,13	3,21	3,51	2,72	2,85	3,07	
Al/Si	0,71	0,73	0,70	0,78	0,86	0,65	0,72	
K/Ba	5,62	4,58	6,84	4,77	-	15,38	5,85	

Tabelle 23. Punktspektren von Abb. 103 und Elementverhältnisse. Analysen in Gew %. Spektrum 1 | Spektrum 2 | Spektrum 3 | Spektrum 4 | Spektrum 5 Gew-% 0,00 0,57 0,70 0,56 0,00 Na₂O 21,17 17,26 16,56 16,49 0,40 MgO 17,23 Al_2O_3 19,53 24,18 22,23 0,27 48,17 38,88 34,81 35,71 0,48 SiO₂ 0,00 0,00 0,00 0,00 34,57 SO₃ 2,36 18,62 15,77 17,41 0,24 K_2O 0,45 0,32 0,00 0,45 12,00 CaO TiO₂ 0,12 0,10 0,00 0,00 0,00 8,20 7,03 4,68 5,28 51,81 Fe₂O₃ 0,00 0,00 3,31 1,87 0,00 BaO 0,00 0,00 0,23 SrO 0,00 0,00 100,00 100,00 100,00 100,00 100,00 Summe Mg/Fe 10,23 9,73 9,73 14,01 12,36 4,19 3,83 3,83 2,44 2,73 Si/Al 32,03 3,27 3,27 3,46 3,22 Si/K

Tabelle 24: Punktspektren aus Abb. 108 sowie Elementverhältnisse. Analysen in Gew %.									
-									
Gew-%	Spektrum 1	Spekirumz	•	Spektrum 4	Spekirum 5	Spektrum 6			
Na ₂ O	0,00	0,00	0,62	0,72	0,67	0,00			
MgO	19,59	18,91	17,38	16,50	16,61	17,35			
Al ₂ O ₃	22,73	22,40	17,34	23,30	22,69	21,51			
SiO ₂	43,97	40,52	39,15	35,03	36,10	40,85			
K ₂ O	5,69	3,66	18,53	16,12	16,97	8,09			
CaO	0,45	0,49	0,35	0,52	0,28	0,62			
Fe ₂ O ₃	7,58	14,02	6,17	4,47	4,85	11,59			
BaO	0,00	0,00	0,00	2,90	1,83	0,00			
SrO	0,00	0,00	0,47	0,44	0,00	0,00			
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00			
					·				
Mg/Fe	10,24	5,34	11,16	14,64	13,58	5,93			
Si/AI	3,28	3,07	3,83	2,55	2,70	3,22			
Si/K	12,12	17,37	3,31	3,41	3,33	7,92			

Tabelle 25: Punktanalysen aus Abb. 110. Analysen in Gew %.							
	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4	Spektrum 5		
MgO	0,00	0,31	0,60	19,97	21,63		
Al_2O_3	0,00	9,80	3,03	19,34	20,61		
SiO ₂	0,66	7,94	6,49	38,61	41,17		
P ₂ O ₅	0,00	0,75	0,00	0,00	0,00		
CaO	94,25	2,97	73,33	8,73	4,61		
Fe ₂ O ₃	0,00	78,23	15,41	13,35	11,98		
SnO ₂	1,72		1,13	0,00	0,00		
W_2O_5	2,40		0,00	0,00	0,00		
Summe	99,03	100,00	99,99	100,00	100,00		
Si/AI		0,81	2,14	2,00	2,00		
Si/Fe		0,10	0,42	2,89	3,44		
Ca/Fe		0,04	4,76	0,65	0,38		
Si/Ca		2,67	0,09	4,42	8,93		
Ca/Mg		9,70	122,22	0,44	0,21		
0.15							
Si/Mg		25,91	10,82	1,93	1,90		
Si/Mg	Spektrum	25,91 Spektrum	10,82 Spektrum	1,93 Spektrum	1,90 Spektrum		
Si/Mg	Spektrum 6		•				
MgO	18,78	Spektrum 7 16,95	Spektrum 8 19,50	Spektrum 9 17,86	Spektrum		
MgO Al ₂ O ₃	6	Spektrum 7	Spektrum 8	Spektrum 9	Spektrum 10		
MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂	18,78 19,85 39,60	Spektrum 7 16,95 16,02 30,74	Spektrum 8 19,50 18,35 36,61	Spektrum 9 17,86 19,74 37,82	Spektrum 10 18,73 0,00 44,22		
MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ P ₂ O ₅	18,78 19,85 39,60 0,00	Spektrum 7 16,95 16,02 30,74 0,00	Spektrum 8 19,50 18,35 36,61 0,00	Spektrum 9 17,86 19,74 37,82 0,00	Spektrum 10 18,73 0,00		
MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ P ₂ O ₅ CaO	18,78 19,85 39,60 0,00 4,27	Spektrum 7 16,95 16,02 30,74 0,00 3,39	Spektrum 8 19,50 18,35 36,61 0,00 3,42	Spektrum 9 17,86 19,74 37,82 0,00 3,75	Spektrum 10 18,73 0,00 44,22 0,00 4,90		
MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ P ₂ O ₅ CaO Fe ₂ O ₃	18,78 19,85 39,60 0,00 4,27 17,50	Spektrum 7 16,95 16,02 30,74 0,00 3,39 32,90	\$\frac{19,50}{18,35}\\ 36,61\\ 0,00\\ 3,42\\ 22,12	\$pektrum 9 17,86 19,74 37,82 0,00 3,75 20,83	Spektrum 10 18,73 0,00 44,22 0,00 4,90 32,16		
MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ P ₂ O ₅ CaO Fe ₂ O ₃ SnO ₂	18,78 19,85 39,60 0,00 4,27 17,50 0,00	Spektrum 7 16,95 16,02 30,74 0,00 3,39 32,90 0,00	Spektrum 8 19,50 18,35 36,61 0,00 3,42 22,12 0,00	Spektrum 9 17,86 19,74 37,82 0,00 3,75 20,83 0,00	Spektrum 10 18,73 0,00 44,22 0,00 4,90 32,16 0,00		
MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ P ₂ O ₅ CaO Fe ₂ O ₃ SnO ₂ W ₂ O ₅	18,78 19,85 39,60 0,00 4,27 17,50 0,00 0,00	\$pektrum 7 16,95 16,02 30,74 0,00 3,39 32,90 0,00 0,00	\$pektrum 8 19,50 18,35 36,61 0,00 3,42 22,12 0,00 0,00	\$pektrum 9 17,86 19,74 37,82 0,00 3,75 20,83 0,00 0,00	Spektrum 10 18,73 0,00 44,22 0,00 4,90 32,16 0,00 0,00		
MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ P ₂ O ₅ CaO Fe ₂ O ₃ SnO ₂	18,78 19,85 39,60 0,00 4,27 17,50 0,00	Spektrum 7 16,95 16,02 30,74 0,00 3,39 32,90 0,00	Spektrum 8 19,50 18,35 36,61 0,00 3,42 22,12 0,00	Spektrum 9 17,86 19,74 37,82 0,00 3,75 20,83 0,00	Spektrum 10 18,73 0,00 44,22 0,00 4,90 32,16 0,00		
MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ P ₂ O ₅ CaO Fe ₂ O ₃ SnO ₂ W ₂ O ₅ Summe	18,78 19,85 39,60 0,00 4,27 17,50 0,00 0,00 100,00	Spektrum 7 16,95 16,02 30,74 0,00 3,39 32,90 0,00 0,00 100,00	\$pektrum 8 19,50 18,35 36,61 0,00 3,42 22,12 0,00 0,00 100,00	Spektrum 9 17,86 19,74 37,82 0,00 3,75 20,83 0,00 0,00 100,00	Spektrum 10 18,73 0,00 44,22 0,00 4,90 32,16 0,00 0,00		
MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ P ₂ O ₅ CaO Fe ₂ O ₃ SnO ₂ W ₂ O ₅ Summe	18,78 19,85 39,60 0,00 4,27 17,50 0,00 0,00 100,00	Spektrum 7 16,95 16,02 30,74 0,00 3,39 32,90 0,00 0,00 100,00	Spektrum 8 19,50 18,35 36,61 0,00 3,42 22,12 0,00 0,00 100,00	Spektrum 9 17,86 19,74 37,82 0,00 3,75 20,83 0,00 0,00 100,00	Spektrum 10 18,73 0,00 44,22 0,00 4,90 32,16 0,00 0,00 100,01		
MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ P ₂ O ₅ CaO Fe ₂ O ₃ SnO ₂ W ₂ O ₅ Summe	18,78 19,85 39,60 0,00 4,27 17,50 0,00 0,00 100,00 1,99 2,26	Spektrum 7 16,95 16,02 30,74 0,00 3,39 32,90 0,00 0,00 100,00 1,92 0,93	\$pektrum 8 19,50 18,35 36,61 0,00 3,42 22,12 0,00 0,00 100,00 2,00 1,66	Spektrum 9 17,86 19,74 37,82 0,00 3,75 20,83 0,00 0,00 100,00	Spektrum 10 18,73 0,00 44,22 0,00 4,90 32,16 0,00 0,00 100,01		
MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ P ₂ O ₅ CaO Fe ₂ O ₃ SnO ₂ W ₂ O ₅ Summe	18,78 19,85 39,60 0,00 4,27 17,50 0,00 0,00 100,00 1,99 2,26 0,24	\$pektrum 7 16,95 16,02 30,74 0,00 3,39 32,90 0,00 100,00 1,92 0,93 0,10	\$\frac{19,50}{18,35} \\ 36,61 \\ 0,00 \\ 3,42 \\ 22,12 \\ 0,00 \\ 0,00 \\ 100,00 \\ 2,00 \\ 1,66 \\ 0,15	\$pektrum 9 17,86 19,74 37,82 0,00 3,75 20,83 0,00 0,00 100,00 1,92 1,82 0,18	Spektrum 10 18,73 0,00 44,22 0,00 4,90 32,16 0,00 0,00 100,01		
MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂ P ₂ O ₅ CaO Fe ₂ O ₃ SnO ₂ W ₂ O ₅ Summe	18,78 19,85 39,60 0,00 4,27 17,50 0,00 0,00 100,00 1,99 2,26	Spektrum 7 16,95 16,02 30,74 0,00 3,39 32,90 0,00 0,00 100,00 1,92 0,93	\$pektrum 8 19,50 18,35 36,61 0,00 3,42 22,12 0,00 0,00 100,00 2,00 1,66	Spektrum 9 17,86 19,74 37,82 0,00 3,75 20,83 0,00 0,00 100,00	Spektrum 10 18,73 0,00 44,22 0,00 4,90 32,16 0,00 0,00 100,01		

Tabelle 26: Punktanalysen aus Abb. 113. Analysen in Gew /.								
Spektrum	1	2	3	4	5	6	7	8
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,83
MgO	5,32	15,92	16,61	9,04	0,77	1,33	12,69	0,00
Al ₂ O ₃	11,44	21,91	19,81	11,09	1,52	2,03	18,36	0,41
SiO ₂	10,02	39,19	37,42	16,60	1,72	2,57	27,17	0,42
K ₂ O	1,08	1,94	0,00	3,55	0,00	1,11	7,62	0,00
CaO	54,40	3,68	8,18	48,97	92,39	85,95	10,83	40,50
TiO ₂	0,39	0,61	0,41	0,50	0,00	0,00	0,77	0,00
MnO	4,97	0,22	1,21	0,48	0,00	4,15	0,17	0,19
Fe ₂ O ₃	12,37	16,54	16,36	9,76	3,61	2,87	22,40	0,60
W_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,82
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	49,22
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Si/Al	1,49	3,04	3,21	2,54	1,92	2,15	2,51	1,71
Si/Fe	2,15	6,30	6,08	4,52	1,26	2,38	3,22	1,85
Ca/Fe	12,52	0,63	1,42	14,28	72,91	85,16	1,38	191,12
Si/Ca	0,17	9,93	4,27	0,32	0,02	0,03	2,34	0,01
Ca/Mg	7,34	0,17	0,35	3,89	86,29	46,62	0,61	-
Si/Mg	1,26	1,65	1,51	1,23	1,50	1,30	1,44	-

Tabelle 27: Punktspektren aus Abb. 115. Analysen in Gew %						
Spektrum	1	2	3			
	Sekundärer Caldit	Biotit	Primärer Caldt			
Na ₂ O	0,00	0,00	0,90			
MgO	0,00	16,21	0,38			
Al ₂ O ₃	8,50	19,78	0,00			
SiO2	5,20	37,90	0,51			
CaO	55,55	4,59	95,76			
TiO ₂	0,68	0,29	0,00			
MnO	0,00	0,21	0,00			
Fe ₂ O ₃	30,08	21,03	0,00			
W_2O_5	0,00	0,00	2,45			
Summe	100,00	100,00	100,00			
Si/Al	3,25	1,04	-			
Si/Fe	0,46	4,79	-			
Ca/Fe	5,26	0,62	-			
Si/Ca	0,09	7,70	0,00			
Ca/Mg	-	0,20	179,11			
Si/Mg	-	1,57	0,89			

Tabelle 2	8: Punktspe	ktren aus A	bb. 117. An	alysen in G	ew %.		
				alterierter	alterierter		primärer
	Biotit	sek Calcit	sek Calcit	Biotit	Biotit	Biotit	Calcit
	Spektrum	Spektrum	Spektrum	Spektrum	Spektrum	Spektrum	Spektrum
	1	2	3	4	5	6	7
Na ₂ O	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49	0,00
MgO	17,04	0,31	0,22	8,03	4,29	17,12	0,00
Al ₂ O ₃	20,82	1,12	4,07	11,17	9,97	21,13	0,00
SiO ₂	40,57	2,86	1,59	15,31	9,22	41,95	1,32
K ₂ O	1,93	0,00	0,00	2,38	1,01	2,07	0,00
CaO	3,39	92,70	68,31	44,76	45,68	3,99	93,04
TiO ₂	0,37	0,00	0,41	0,64	0,39	0,17	0,00
MnO	0,16	0,00	0,00	0,23	0,19	0,19	0,00
Fe ₂ O ₃	15,20	3,01	25,41	17,49	29,25	12,89	0,00
SnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,44
Sb ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,51
Yb ₂ O ₃	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,69
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Si/Al	3,31	4,33	0,66	2,33	1,57	3,37	
Si/Fe	7,10	2,53	0,17	2,33	0,84	8,65	
Ca/Fe	0,64	0,00	7,66	7,29	4,45	0,88	
Si/Ca	11,16	!	0,02	0,32	0,19	9,81	0,01
Ca/Mg	0,14	0,00	224,51	4,01	7,65	0,17	
Si/Mg	1,60	6,15	4,86	1,28	1,44	1,64	

Tabelle 29: Punktanalysen aus Abb. 119.									
Analysen i	Analysen in Gew %.								
	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3						
	primärer	se kundärer							
	Caldt	Caldt	Biotit						
Na ₂ O	0,00	1,53	0,00						
MgO	1,82	1,03	6,93						
Al_2O_3	0,00	7,64	36,76						
SiO ₂	0,00	6,97	40,38						
K ₂ O	0,00	0,73	0,92						
CaO	94,40	75,58	2,87						
TiO ₂	0,00	0,00	0,00						
MnO	0,64	0,00	0,17						
Fe ₂ O ₃	0,00	6,52	11,98						
W_2O_5	2,29	0,00	0,00						
SnO	0,86	0,00	0,00						
	100,00	100,00	100,00						
Si/Al	-	1,55	1,86						
Si/Fe	-	2,84	8,96						
Ca/Fe	-	32,99	0,68						
Si/Ca	0,00	0,09	13,14						
Ca/Mg	37,28	52,91	0,30						
Si/Mg	0,00	4,55	3,91						

Tabelle	Tabelle 30: Punktanalysen aus Abb. 121., in Gew %.								
	Spektrum	Spektrum	Spektrum	Spektrum	Spektrum	Spektrum	Spektrum	Spektrum	Spektrum
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MgO	0,37	0,61	14,44	8,92	0,00	7,31	0,84	0,85	0,00
Al_2O_3	0,00	11,27	17,86	13,30	0,00	10,38	13,56	1,11	2,39
SiO ₂	0,00	4,51	30,57	15,83	4,96	14,69	6,29	2,57	0,75
K ₂ O	0,00	0,66	10,08	0,00	0,00	3,36	0,58	1,22	0,21
CaO	93,78	11,08	0,40	61,95	95,04	44,30	0,77	90,47	11,87
TiO ₂	0,00	1,34	0,80	0,00	0,00	0,87	1,70	0,00	1,72
MnO	0,00	0,36	0,21	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	1,98	69,69	25,66	0,00	0,00	17,89	76,14	1,74	83,05
W_2O_5	2,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P ₂ O ₅	0,00	0,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SnO	1,25	0,00	0,00	0,00	0,00	1,20	0,00	2,03	0,00
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Si/Al	-	0,68	2,90	2,02	-	2,40	0,79	3,94	0,53
Si/Fe	0,00	0,17	3,17	-	-	2,18	0,22	3,94	0,02
Ca/Fe	135,03	0,45	0,04	-	-	7,05	0,03	148,26	0,41
Si/Ca	0,00	0,38	71,95	0,24	0,05	0,31	7,63	0,03	0,06
Ca/Mg	180,04	12,95	0,02	4,99	-	4,36	0,66	76,60	-
Si/Mg	0,00	4,93	1,42	1,19	-	1,35	5,00	2,03	-

Anhang

Tabelle 31: Punktspektren aus Abb. 123. Angaben in Gew %.

Gew %.				
	Spektrum	Spektrum	Spektrum	Spektrum
	1	2	3	4
MgO	16,44	0,35	1,65	0,54
Al_2O_3	17,25	8,17	1,17	0,00
SiO ₂	30,29	3,88	1,57	0,00
K₂O	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	27,29	8,73	93,20	92,54
TiO ₂	0,00	0,89	0,00	0,00
MnO	0,65	0,63	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	7,72	77,35	1,18	3,11
W_2O_5	0,00	0,00	0,00	2,22
SnO	0,37	0,00	1,23	1,59
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00
Si/AI	2,98	0,81	2,28	1
Si/Fe	10,42	0,13	3,52	0,00
Ca/Fe	10,06	0,32	224,64	84,62
Si/Ca	1,04	0,42	0,02	0,00
Ca/Mg	1,19	18,06	40,49	123,68
Si/Mg	1,24	7,50	0,64	0,00

A.1.4 Sonstige Minerale

Tabelle	Tabelle 32: Punktspektren aus Abb. 127. Angaben in Gew-% der Oxide.								
	Spektrum	Spektrum	Spektrum	Spektrum	Spektrum	Spektrum	Spektrum		
	1	2	3	4	5	6	7		
Na ₂ O	7,01	0,00	0,00	1,30	0,69	0,00	1,87		
MgO	1,35	0,00	0,00	0,29	0,00	1,37	0,93		
Al ₂ O ₃	0,62	0,00	0,00	0,37	0,00	0,00	0,00		
SiO ₂	17,64	0,15	0,42	3,64	5,31	1,29	18,91		
SO ₃	25,42	34,03	32,57	8,64	0,36	0,00	0,00		
K ₂ O	0,26	0,00	0,00	0,17	0,42	0,00	1,13		
CaO	3,14	0,53	0,31	2,13	0,71	94,96	54,49		
Fe ₂ O ₃	44,43	65,30	66,71	83,47	92,33	1,66	22,66		
CoO	0,13	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00		
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71	0,00		
Summe	100	100	100	100	100	100	100		

Tabelle 33: Punktspektren	aus Abb.	128. Angaben in	Gew-%	der
Oxide		_		

Oxide	Oxide								
	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4	Spektrum 5				
Na₂O	0,00	0,00	0,98	0,00	0,00				
MgO	0,00	1,12	0,00	0,00	0,00				
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	1,19	0,00	0,00				
SiO ₂	0,15	0,00	3,58	1,54	0,29				
SO ₃	33,44	0,00	26,25	7,90	37,18				
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
CaO	0,19	97,10	0,55	0,53	0,16				
Fe ₂ O ₃	66,22	1,78	67,45	90,03	62,23				
CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14				
Summe	100	100	100	100	100				

Tabelle 34: Punktspektren aus Abb. 129. Angaben in Gew-% der Oxide

	Spektrum	Spektrum	Spektrum
Oxid	1	2	3
Na₂O	0,59	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,83
SiO ₂	1,02	3,91	0,00
SO ₃	17,53	0,28	0,00
CaO	0,34	1,64	95,00
Fe ₂ O ₃	80,39	94,01	1,62
CoO	0,14	0,17	0,00
SrO	0,00	0,00	0,89
SnO	0,00	0,00	1,67
	100	100	100

Tabelle	Tabelle 35: Punktspektren aus Abb. 130. Angaben in Gew-% der Oxide						
	Spektrum	Spektrum	ektrum Spektrum Spektrum S		Spektrum	Spektrum	Spektrum
	1	2	3	4	5	6	7
Na₂O	0,00	0,00	0,00	5,39	0,98	0,61	0,00
MgO	0,00	0,41	0,00	1,20	0,40	0,55	0,97
SiO ₂	0,28	6,38	1,16	12,10	5,90	3,95	0,00
SO ₃	29,96	0,00	20,07	0,00	0,41	0,00	0,00
CaO	0,49	3,77	0,59	2,74	1,06	2,70	96,15
Fe ₂ O ₃	69,27	89,23	78,18	78,58	91,25	92,18	1,80
CoO	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,08
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabelle 36: Punktspektren aus Abb. 131. Angaben in Gew-% der Oxide.

OCW 70 GC	i Omao.		
	Restporen	Restporen	Karbonatit
	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3
MgO	0,28	1,78	0,00
Al_2O_3	2,11	2,93	0,00
SiO ₂	8,52	7,71	0,00
SO ₃	0,00	0,21	0,00
K ₂ O	1,69	1,30	0,00
CaO	0,99	1,78	95,85
Fe ₂ O3	86,18	84,29	2,77
CoO	0,23	0,00	0,00
SnO	0,00	0,00	1,38
Summe	100,00	100,00	100,00

Tabelle 37: Punktspektren aus Abb. 132. Angaben in Gew-% der Oxide.

	Magnotit	Rand	Calcit	Rand
	Magnetit Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4
	•		•	•
MgO	0,21	0,60	0,39	1,12
Al_2O_3	0,36	3,61	0,00	4,24
SiO ₂	0,71	20,95	0,88	20,74
SO ₃	0,00	0,00	0,00	0,22
K₂O	0,00	2,42	0,00	1,39
CaO	0,08	1,01	93,13	5,88
TiO ₂	1,97	2,86	0,00	0,80
MnO	0,29	0,62	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	96,20	67,93	1,10	65,62
CoO	0,19	0,00	0,00	0,00
W_2O_5	0,00	0,00	2,84	0,00
SnO	0,00	0,00	1,66	0,00
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabelle 38: Punktspektren aus Abb. 133. Angaben in Gew-% der Oxide						
	Spektrum	Spektrum	Spektrum	ektrum Spektrum Spektrum Spe		Spektrum
	1	2	3	4	5	6
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	7,85	4,94	0,00	0,00
SiO ₂	2,39	1,08	2,58	1,92	0,00	0,00
CaO	3,55	97,80	59,50	3,79	41,33	2,49
TiO2	0,00	0,00	0,43	0,00	0,00	0,00
MnO	0,00	0,00	0,37	0,00	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	94,07	0,00	25,02	81,81	58,67	97,51
P_2O_5	0,00	0,00	4,24	7,53	0,00	0,00
SnO	0,00	1,12	0,00	0,00	0,00	0,00
Summe	100	100	100	100	100	100

A.1.5 Pseudomorphosen

Tabelle 39: Punktspektren aus Abb. 134. Angaben in Gew-% der Oxide							
	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4	Spektrum 5		
Mgm	2,21	25,60	1,65	15,74	3,71		
Al2O3	18,05	0,00	3,89	14,45	2,00		
SiO2	39,82	1,82	2,03	16,50	3,88		
K20	14,58	0,00	0,00	5,10	0,30		
CaO	0,33	52,49	1,79	33,73	23,03		
TiO2	0,61	0,00	0,28	1,25	5,66		
MnO	0,00	0,38	0,00	0,76	0,20		
Fe2O3	24,40	19,13	89,84	11,42	32,66		
W2O5	0,00	0,00	0,00	0,00	1,80		
P2O5	0,00	0,00	0,00	0,00	26,76		
So	0,00	0,58	0,00	1,06	0,00		
V2O5	0,00	0,00	0,52	0,00	0,00		
Summe	100	100	100	100	100		

A1.6 Pisoide

Tabelle 40: Punktspektren aus Abb. 135. Angaben in Gew-% der Oxide						
	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4	Spektrum 5	Spektrum 6
MgO	0,22	0,36	0,29	0,38	0,29	0,26
Al2O3	6,63	8,30	8,28	22,25	18,98	10,72
SiO2	1,38	2,24	2,30	2,66	4,70	1,79
P2O5	2,86	1,11	1,18	3,70	1,11	2,31
K20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00
CaO	0,42	0,51	0,47	2,12	0,53	0,50
TiO2	0,00	0,18	0,47	0,36	0,47	0,00
MnO	0,12	0,14	0,14	0,22	0,00	0,00
Fe2O3	87,99	86,82	86,64	67,70	73,79	84,07
SrO	0,00	0,00	0,00	0,33	0,00	0,00
V2O5	0,38	0,33	0,24	0,28	0,00	0,34
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Anhang

Tabelle 41. Punktspektren aus Abb. 136. Angaben in Gew-% der Oxide								
	Spek 1	Spek 2	Spek 3	Spek 4	Spek 5	Spek 6	Spek 7	Spek 8
MgO	0,97	0,00	0,27	0,00	0,00	0,28	0,63	0,00
Al ₂ O ₃	0,80	3,35	13,07	3,84	5,84	10,99	0,00	0,00
SiO ₂	0,82	2,27	2,43	1,30	1,38	2,99	0,00	0,00
P ₂ O ₅	0,00	0,00	1,01	0,67	0,93	1,21	0,00	0,00
CaO	0,09	16,86	0,51	0,50	0,49	0,48	0,00	98,73
TiO ₂	1,53	0,00	0,23	0,00	0,21	0,21	1,99	0,00
MnO	0,45	0,73	0,33	0,49	0,00	0,33	0,58	0,00
Fe ₂ O ₃	95,33	38,43	82,15	93,21	90,61	83,51	96,28	1,27
ZrO ₂	0,00	34,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AgO	0,00	4,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
V ₂ O ₅	0,00	0,00			0,53		0,52	
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabelle 42: Punktspektren aus Abb. 138. Angaben in Gew-% der Oxide							
	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4	Spektrum 5	Spektrum 6	Spektrum 7
Na ₂ O	1,00	0,00	0,00	0,68	0,00	0,60	1,11
MgO	0,72	1,61	0,00	0,68	0,00	0,52	0,69
Al ₂ O ₃	18,58	2,61	1,23	17,46	48,74	16,97	21,09
SiO ₂	5,21	2,03	0,98	8,09	4,56	3,74	4,97
P_2O_5	3,31	0,66	0,00	3,16	1,68	2,76	1,90
K ₂ O	0,22	0,14	0,00	0,50	0,13	0,19	0,30
CaO	4,52	2,37	92,43	26,23	2,55	3,83	3,23
TiO ₂	0,97	5,07	0,37	1,50	1,17	0,68	0,73
MnO	0,47	1,18	0,00	0,56	0,29	0,65	0,38
FeO	64,58	83,40	4,76	40,74	40,88	70,07	64,98
SrO	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00
V ₂ O ₅	0,43	0,93	0,00	0,40	0,00	0,00	0,61
Summe	100	100	100	100	100	100	100

Anhang
Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel oder Quellen verwendet habe. Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.
Hamburg, den (Gunnar Ries)
,