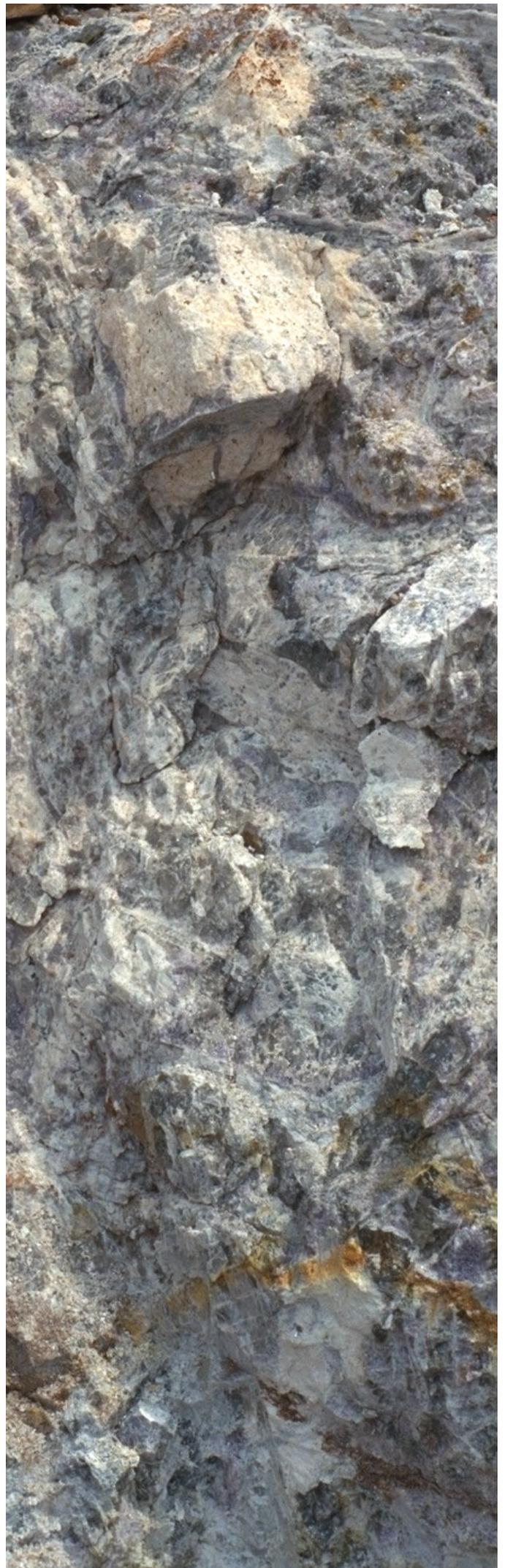


Pyrochlore der Pegmatit-Provinz Nazareno/Brasilien

Modellvorstellungen
zu Mineralisation -
Alteration -
Kristallchemie

Dissertation zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaft
am Fachbereich Geowissenschaften"
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Henrique Senna Diniz Pinto



Pyrochlore der Pegmatit-Provinz Nazareno/Brasilien
- Modellvorstellungen zu Mineralisation - Alteration - Kristallchemie

Dissertation zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaft"
am Fachbereich Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Henrique Senna Diniz Pinto
geb. in Curvelo, MG., Brasilien

Mainz, 2000.

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

26.04.2000

Ich versichere hiermit, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und zu ihrer Anfertigung keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Mainz, den 29. Februar 2000

*Keine noch so verführerische Wahrscheinlichkeit
schütze vor Irrtum; selbst wenn alle Teile eines
Problems sich einzuordnen scheinen wie die Stücke
eines Zusammenlegenspiels, müßte man daran
denken, daß das Wahrscheinliche nicht notwendig
das Wahre sei und die Wahrheit nicht immer
wahrscheinlich.*

SIGMUND FREUD (1939)

Der Mann Moses und die monotheistische Religion.
Schriften über die Religion.
Frankfurt (Fischer Taschenbuchverlag), 1997

gewidmet

Dr. Fernando A. Peixoto

Vorwort

Die Autoren PEIXOTO und GUIMARÃES (1950) und VAN DER VEEN (1963) haben als erste die Pyrochlore der Pegmatit-Provinz Nazareno untersucht und zwei Mikrolith-Varietäten beschrieben: Djalmit bzw. Rijkeboerit, der U- bzw. der Ba-Mikrolith. Der Anlaß dafür, diese Arbeit über Pyrochlore dieser Lagerstätte zu schreiben, war die Existenz noch vieler offener Fragen, insbesondere in Bezug auf die Vielfältigkeit ihrer Chemismen und ihrer äußerlichen Merkmale.

Die ersten Pegmatite der Provinz von Nazareno wurden während des Baus einer Eisenbahnlinie entdeckt. Dank ihrer Lage am Ufer einer großen Biegung des Flusses "Rio das Mortes", einem Nebenfluß des "Rio Grande" haben sie die Bezeichnung Volta Grande bekommen. Wirtschaftliche Bedeutung erlangten sie durch ihre Mineralisation: anfänglich durch Kassiterit und später durch Tantalit und Mikrolith (die Ta-haltige Varietät des Pyrochlors). Dieses Gebiet ist das einzige in Brasilien, das seit mehreren Jahrzehnten regelmäßig Ta-Oxide liefert. Dennoch schränkt der gegenwärtig niedrige Preis von Ta eine ökonomische Gewinnung dort ein.

Um repräsentative Proben von Mikrolithen für diese Arbeit zu erhalten, wurden sowohl Proben aus dem elektrostatischen Konzentrat der Companhia Industrial Fluminense als auch alte Probensammlungen der Mine verwendet. Letztere erlauben nachträglich die Untersuchung von Aufschlüssen, die nach so vielen Jahren der Förderung komplett erschöpft sind.

Ziele der vorliegenden Arbeit sind:

- die chemische Charakterisierung der Mikrolithe aus der Pegmatit-Provinz von Nazareno, Minas Gerais;
- die Herstellung einer kristallchemischen Gliederung für alle analysierten Mikrolith-Varietäten dieser Lagerstätte;
- die Strukturuntersuchung der rosafarbenen Ba-haltigen Phase;
- die Untersuchung des Zonarbaus und der Farbverläufe einiger analysierter Mikrolithe;
- der Entwurf eines Modells für auslösende Faktoren und Mechanismen, die für die Mikrolithe dieser Lagerstätte von Bedeutung sein könnten.

Die damit einhergehende Konzentration auf eine überwiegend kristallchemische Problemstellung war das Grundprinzip bei der Wahl der Inhalte und für die Gliederung des Stoffes. Im Kapitel 1 werden die relevanten geologischen Hintergründe nachgezeichnet. Da die Pegmatit-Provinz von Nazareno in einem *Grünsteingürtel* am südlichen Rand des São Francisco Kratons liegt, wurden die polyzyklischen tektonischen Ereignisse des südlichen Teils des São Francisco Kratons detailliert dargestellt, nach den aktuellen Kenntnissen überarbeitet und für ein besseres Verständnis zum Teil ergänzt. Im Kapitel 1 sind auch die Ergebnisse meiner Geländearbeit vom 02.03.1995 bis 04.05.1995 in den Pegmatit-aufschlüssen der Companhia Industrial Fluminense beschrieben. Das Kapitel 2 behandelt kristallchemische Diskussionen der Mikrolithanalysen basierend auf den im Anhang aufgelisteten chemischen Untersuchungen. Die Grundlage dafür bietet zum einen die umfassende Diskussion der Struktur des Pyrochlors und die daraus entwickelte mineralogische und kristallchemische Klassifizierung. Außerdem werden hierfür die am Ende des Kapitels angeführten morphologischen Merkmale der Proben herausgezogen. Im Kapitel 3 wird eine Gliederung für die Mikrolithe im pegmatitischen Stadium vorgeschlagen und die mögliche Beziehung zwischen Mikrolithen und den tektonischen Ereignissen des südlichen Teils des São Francisco Kratons wird diskutiert.

KAPITEL 1

GEOLOGISCHE, PETROLOGISCHE UND TEKTONISCHE MERKMALE	1
1.1. GEOGRAPHISCHER UND GEOLOGISCHER ÜBERBLICK.....	1
1.2. REGIONALE GEOLOGIE.....	2
1.2.1 Überblick und Geodynamik des São Francisco Kratons (SKF) - <i>Archaikum bis Frühes Proterozoikum</i>	2
1.2.2 Entstehungsmodell für den südlichen Teil des SFK.....	3
1.2.3 Die Pegmatit-Provinz von Nazareno.....	9
1.2.3.1 <i>Das Grundgebirge - Archaikum (3,4 – 2,6 Ga) und Frühes Proterozoikum (2,4 – 2,0 Ga)</i> ..	9
1.2.3.2 <i>Die mittelproterozoischen Becken - (1,8 – 0,6 Ga)</i>	11
1.3. DIE PEGMATITE.....	14
1.3.1 Die Pegmatite von Volta Grande.....	14

KAPITEL 2

MIKROLITHE.....	21
2.1. ÜBERSICHT ÜBER PYROCHLORE.....	21
2.2. MINERALOGISCHE KLASSIFIZIERUNG.....	22
2.2.1 Physikalische Eigenschaften von natürlichen Pyrochloren.....	24
2.2.2 Beschreibung der Proben.....	25
2.2.3 Vorkommen.....	30
2.3. STRUKTUR DES PYROCHLORS	32
2.3.1 Struktur und Struktur-Formel im <i>Idealfall</i>	32
2.3.1.1 <i>Strukturbeschreibung basierend auf der Fluorit-Struktur</i>	35
2.3.1.2 <i>Strukturbeschreibung basierend auf einer Durchdringung zwischen B₂X₆- und A₂Y- Netzwerken</i>	37
2.3.1.3 <i>Strukturbeschreibung in Anlehnung an die (001)-Topologie hexagonaler Wolfram-Bronze ("HTB")</i>	37
2.3.1.4 <i>Strukturbeschreibung basierend auf gegenseitiger Durchdringung von B'₄• - und A₄Y- Tetraedern</i>	38
2.3.1.5 <i>Strukturbeschreibung basierend auf der Perowskit-Struktur</i>	39
2.3.2 <i>Defektstrukturen und inverser Pyrochlor</i>	39
2.3.2.1 <i>A • B₂X₆ • und A₂B₂X₆ • :</i>	39
2.3.2.2 <i>•₂B₂X₆A', inverser Pyrochlor:</i>	40
2.3.3 <i>Idealer oder Inverser Pyrochlor?</i>	41
2.3.4 <i>Grenzen des Einbaus von H₂O</i>	41
2.3.5 <i>Die X-Position: Besetzung mit O und OH - Die Rolle der Bindungsstärke</i>	42
2.3.6 <i>Chemische Analysen der Mikrolithe</i>	44
2.3.6.1 <i>Einführung</i>	44
2.3.6.2 <i>Analytik</i>	45

2.3.6.3	<i>Diskussion der EMS-Analysen</i>	46
2.3.6.3.1	Na-Ca-Mikrolithe.....	47
2.3.6.3.2	Ba-haltige Mikrolithe: Ba-, Pb-Ba-, Pb- und Fe-Mikrolithe.....	51
2.3.6.4	<i>Kristallchemie der Mikrolithe</i>	55
2.3.6.4.1	Einführung.....	55
2.3.6.4.2	Allgemeine Formel für Minerale der Pyrochlor-Gruppe basierend auf allen in Frage kommenden Kombinationen der Kationen.....	57
2.3.6.4.2.1	<i>Spezialfall 1: In der A-Position befindet sich nur Me^{1+}</i>	57
2.3.6.4.2.2	<i>Spezialfall 2: In der A-Position befindet sich nur Me^{2+}</i>	58
2.3.6.4.2.3	<i>Spezialfall 3: In der A-Position befindet sich nur Me^{4+}</i>	59
2.3.6.4.2.4	<i>Der allgemeine Fall: In der A-Position sitzen Me^{1+}, Me^{2+} und Me^{4+}</i>	60
2.3.6.4.3	Analyse der Proben mit Hilfe der allgemeinen Formel.....	62
2.3.6.4.3.1	Na-Ca-Mikrolithe.....	62
2.3.6.4.3.2	Ba-haltige Mikrolithe.....	66
2.3.7	Nachweis und Berechnung von H ₂ O-Molekülen	73
2.3.7.1	<i>Qualitative Wasserbestimmung</i>	73
2.3.7.2	<i>Berechnung des Wassers</i>	76
2.3.8	Strukturuntersuchungen	77
2.3.8.1	<i>Die Rietveldmethode</i>	78
2.3.8.2	<i>Rietveldverfeinerung einer Ba-Mikrolith-Probe</i>	80
2.4.	MORPHOLOGISCHE MERKMALE	88
2.4.1	Einleitung	88
2.4.2	Die PBC (Periodic Bond Chain)-Theorie (HARTMAN,1987).....	88
2.4.3	Der theoretische Habitus von Pyrochloren	90
2.4.4	Zonarbau und Farbverläufe in analysierten Mikrolithen	92

KAPITEL 3

GLIEDERUNG DER MIKROLITHE IM PEGMATITISCHEN STADIUM	99
3.1. ENTSTEHUNG VON PEGMATITEN: EIN THEORETISCHER ÜBERBLICK	99
3.2. KRUSTENBILDUNG UND TA-FRAKTIONIERUNG	100
3.3. TA-MINERALISATOREN: BEZIEHUNG ZW. MUTTERPLUTON UND PEGMATIT	104
3.4. BEZIEHUNG ZWISCHEN GRANITISCHEN INTRUSIONEN UND PEGMATITEN IN DER PROVINZ VON NAZARENO	111
3.4.1 Zirkon-Datierung	111
3.4.2 Mutterplutone und ihre derivativen Pegmatite.....	114
3.4.3 Datierung der Pyrochlore	121

ZUSAMMENFASSUNG	127
------------------------------	-----

LITERATUR	128
------------------------	-----

ANHANG - EMS-ANALYSEN VON MIKROLITHEN AUS DER LAGERSTÄTTE NAZARENO, MG, BRASILIEN	140
--	-----

Geologische, Petrologische und Tektonische Merkmale

1.1. Geographischer und Geologischer Überblick

Die Pegmatit-Provinz von Nazareno liegt ungefähr 200 km nordwestlich von Rio de Janeiro und ca. 150 km südwestlich von Belo Horizonte. Die Entfernung zur nächsten größeren Stadt, São João Del Rei, beträgt 50 km (Abb. 1).



Abb. 1 - Lage der Pegmatit-Provinz von Nazareno.

Die Provinz liegt in einem *Grünsteingürtel* (*greenstone belt*) am südlichen Rand des São Francisco Kratons. Ursprünglich wurde der *Grünsteingürtel* von DOOR (1969) als Rio das Velhas-Serie gekennzeichnet und später als Rio das Velhas-Supergruppe von MENEZES FILHO *et al.* (1977) und als *Grünsteingürtel Barbacena* von PIRES (1978) genannt. Die Bezeichnung *Grünsteingürtel* wurde erstmals von ALMEIDA (1976) und SCHORSCHER (1976) eingeführt.

Granite, Gneise und Migmatite umgeben die Rio das Velhas-Supergruppe und bilden den Minas Gerais Gneis-Migmatit-Granulit-Komplex (INDA, 1982), auch Barbacena und Divinópolis Komplex (MACHADO FILHO *et al.*, 1983) oder Gneis-Migmatit-Granulit Komplex (ALMEIDA und LITWINSKI, 1984) genannt. Zum Hangenden folgen die metasedimentären Sequenzen der Minas-, Espinhaço- und Bambuí-Supergruppe.

Südlich des São Francisco Kratons in unmittelbarer Nähe der Pegmatit-Provinz von Nazareno schließen sich zwei mobile Gürtel an, von rechts der Ribeira- und von links der Brasília-Gürtel.

1.2. Regionale Geologie

1.2.1 Überblick und Geodynamik des São Francisco Kratons - Archaikum bis Frühes Proterozoikum

Der São Francisco Kraton (SFK) wird als eine Fortsetzung des West-Kongo-Kratons (WKK) bezeichnet (Abb. 2). Präkambrischer Untergrund (*basement*) beißt hauptsächlich nördlich und südlich des SFK aus und wird teilweise von spätproterozoischen und phanerozoischen Sedimentgesteinen bedeckt. Der Großteil dieses archaischen und frühproterozoischen kristallinen Sockels beinhaltet *Grünsteingürtel* und hochgradig metamorphe Terranes, in die granitische Plutone eindringen.

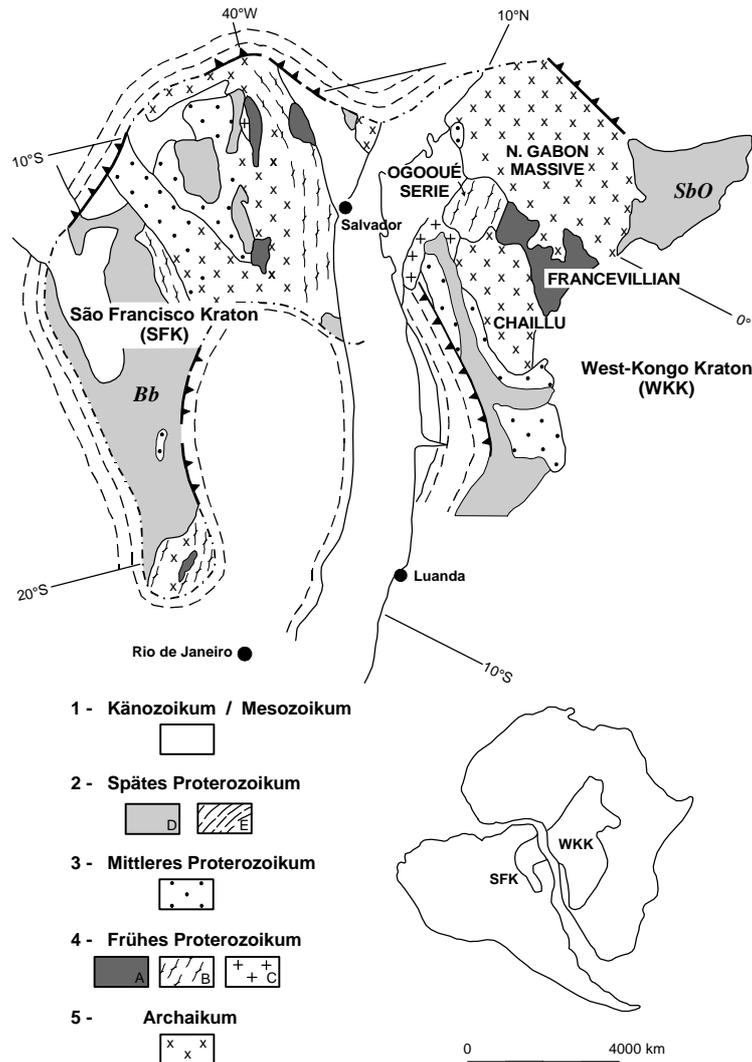


Abb. 2 – Korrelation zwischen dem São Francisco Kraton (SFK) und dem West-Kongo Kraton (WKK) (nach TEIXEIRA und FIGUEIREDO, 1991).

- 1- Känozoikum / Mesozoikum.
- 2- Spätes Proterozoikum: D- sedimentäre Hüllgesteine (Plattform), wobei *Bb* für die Bambuí Gruppe und *SbO* für die Sembé-Ouessou Serie steht, E- Faltengürtel (Randbecken).
- 3- Mittleres Proterozoikum: Espinhaço/Mayubien.
- 4- Frühes Proterozoikum: A- niedriggradige suprakrustale Terrane, B- mittel bis hochgradige Terrane, C- Granit-Komplexe.
- 5- Archaische Terranes, die zum Teil während des frühen Proterozoikums wieder umgearbeitet wurden.

Struktur-geologische und geochronologische Daten deuten auf polyzyklische tektonische Ereignisse innerhalb des São Francisco Kratons hin, die eine Zeitspanne von 3,4-2,6 Ga bzw. 2,4-1,8 Ga umfassen. Häufungen bei den bisherigen geochronologischen Daten (3,7-3,6, 3,4-3,0 und 2,9-2,6 Ga) werden auf die sukzessive Bildung der archaischen Kruste zurückgeführt (TEIXEIRA und FIGUEIREDO, 1991). Die ursprüngliche Dimension dieses Kontinents bleibt wegen mittel- und spätproterozoischer Überdeckung noch ungewiß.

Grünsteingürtel kommen in den nordöstlichen und südlichsten Teilen des São Francisco Kratons vor. Sie sind durch komplexe isoklinale Falten gekennzeichnet, welche häufig überkippt vorkommen. Die Grenzen zwischen *Grünsteingürteln* und deren umgebenden Para- bzw. Orthogneisgürteln sind meist steile Scherzonen. Spät-orogene granitische Plutone haben sowohl die Vergenz dieser isoklinalen Faltengürtel gestört, als auch Kluftsysteme und Gangspalten in Nebengesteinen verursacht. Zu den heutigen regionalen tektonischen Strukturen des Kratons haben nicht nur die sich am Ende des Archaikums ereignete Deformation (**Jequié Orogenese**, 2,7-2,4 Ga, CORDANI *et al.*, 1985) beigetragen, sondern auch viel spätere Ereignisse, die hauptsächlich zwischen 2,0 und 0,6 Ga stattfanden. Die Granit-Gneis-Areale, welche die *Grünsteingürtel* umgrenzen, bestehen hauptsächlich aus Biotit-Gneisen, Amphiboliten, Migmatiten und auto- und allochthonen¹ Granitoiden, deren Zusammensetzung von Quarzdiorit bis zu Granit reicht. In den Abfolgen der *Grünsteingürtel* treten untergeordnet auch quarzitisches Eisenerz-Formationen, kalksilikatische Gesteine, Dolomitmarmore, Schiefer und Cordierit-Sillimanit-Kyanit-haltige Gneise auf (KHAIN und BOZHKO, 1996).

Frühproterozoische tektonomagmatische Ereignisse (2,5-1,8 Ga) lassen sich nördlich und südlich des Kratons erkennen. Die Aktivität zwischen 2,5 und 2,2 Ga kündigt die **transamazonische Orogenese** (2,15-1,8 Ga) an (TEIXEIRA und FIGUEIREDO, 1991). Diese Orogenese gilt als das wichtigste Ereignis für die Entwicklung des SFK hinsichtlich Gesteinsbildung, Tektonomagmatismus und Deformation. Sie hat sich anscheinend zuerst als eine Phase der Deformation geäußert, innerhalb der die jüngere Phase hauptsächlich mit Plutonismus verbunden war. Die meisten Plutonite (Granite, Alkali-Gesteine) und Pegmatite zeigen hier ein Alter zwischen 1,9-1,8 Ga.

1.2.2 Entstehungsmodell für den südlichen Teil des SFK

Für den Zeitraum zwischen 4,0 und 2,5 Ga bleibt es immer noch unklar, welche tektonische Umgebung für die Entstehung von Granit-Gneis-*Grünstein*-Terranes und für die voluminöse Produktion von TTG- (Tonalit-Trondhjemit-Granodiorite) Magmen spricht. KRÖNER (1991) hat z.B. sowohl Plattenrand- als auch Intraplatten-Szenarien für möglich gehalten.

Die Bildung der protokontinentalen Kruste wird zwischen 4,0 und 3,5 Ga durch *graue Gneise*², eine vulkanoplutonische Assoziation mit Sedimentanteil, gekennzeichnet. Die

¹ Autochthon - Bez. für Gesteinsmaterial, das sich noch am Ort seiner Bildung befindet. Allochthon - Bez. für Gestein aus ortsfremdem Material.

² In Bezug auf die ersten Veröffentlichungen stellen sie einen extrem verallgemeinerten Begriff dar. Außer den rein externen Merkmalen (graue Farbe und die typischen Gneisgefüge) sind ihre charakteristischen Merkmale, wie folgt (KHAIN und BOZHKO, 1996):

- eine Zusammensetzung, die im Durchschnitt der von Andesiten, Tonaliten, Trondhjemiten oder Plagiograniten entspricht;
- der Na- ist dem K-Gehalt gegenüber deutlich höher;
- und im Vergleich zur normalen granitoiden Zusammensetzung zeigen sie einen niedrigeren Gehalt an Rb, U, Th, Ti, F, Zr, Nb, Ba und B, eine Anreicherung an Ni, Cr und V und ein sehr niedriges ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnis (0,699-0,701).

Ursprünglich konnte sich dieser Gesteinskomplex intrusiv, extrusiv, pyroklastisch und manchmal sedimentär entwickeln. Ziemlich oft wird als Hauptkriterium, um sie zu klassifizieren, die Tatsache verwendet, daß sie das Grundgebirge für *Grünsteingürtel* bilden oder wenn ihr Alter 3,2-3,3 Ga überschreitet. Später wurde die Bezeichnung *graue Gneise* häufiger für hochgradig metamorphe Tonalit-Trondhjemit-Granodiorit (TTG) oder Tonalit-Trondhjemit-Dazit (TTD) Gneise verwendet.

Geodynamik aus dieser Zeit kann nur erahnt werden, aber alle diese melanokraten Gesteine deuten auf eine mögliche Aufteilung der Erdoberfläche in einen protokontinentalen und einen protoozeanischen Bereich hin. Am Beginn dieses Stadiums war die Temperatur der Erdoberfläche genug gefallen, um Wasser in flüssigem Zustand zuzulassen, was die Bildung einer Hydrosphäre erst dann möglich machte (KHAIN und BOZHKO, 1996).

Aus dieser Periode sind früharchaische Formationen nordöstlich des SFK erhalten geblieben, welche in Anbetracht ihres Alters die Bezeichnung *graue Gneise* rechtfertigen. Sie zeigen das größte bisher ermittelte Alter im SFK und wurden in Bahia bei Charnockiten der Mutuipe Region ($\sim 3,5$ Ga, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_1 = 0,7015$) und Tonalit-Trondhjemit-Granodioriten der Boa Vista Region ($3,43 \pm 0,06$ Ga, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_1 = 0,7006$) gefunden (CORDANI und BRITO DE NEVES, 1982). Südlich des SFK sind die ältesten früharchaischen Formationen im **Minas Gerais Gneis-Migmatit-Granulit-Komplex** vertreten, welcher im Eisenviereck in der Nähe von Formiga maximal ein Alter von 3,1-3,2 Ga aufweist (U-Pb-Datierung; TEIXEIRA, 1993).

Für den Zeitraum zwischen 3,5 und 2,5 Ga stellen die *Grünsteingürtel* die typischsten Strukturen dar. Obwohl archaische *Grünsteingürtel* als Terranes beschrieben werden können, bleibt ihr tektonisches Modell ein Thema lebhafter Debatte unter den Forschern des Archaikums (CONDIE, 1997). Allgemein akzeptierte Lehrmeinung ist jedoch, daß ein Übergang von einer durch Manteldiapiren zu einer durch Plattentektonik gesteuerten Kinematik zwischen 3,0 und 2,8 Ga stattfand. Vulkanitassoziationen der *Grünsteingürtel* aus dieser Zeit deuten auf wiederholte Differenzierung hin (KHAIN und BOZHKO, 1996). Prinzipiell wurde die aus *grauen Gneisen* bestehende protokontinentale Kruste von *Grünsteingürteln* überlagert, in welchen sich mehrere Riftsysteme infolge einer Extension gebildet hatten. Die protokontinentale Kruste soll sich während ihrer Ausdehnung eher plastisch verhalten haben. Infolge der hohen Dichte und der mechanisch schwächeren darunterliegenden Asthenosphäre (weniger verarmt als heute) verlor die Lithosphäre ihre Auftriebskraft im Archaikum rasch und erlebte eine totale Subduktion (KHAIN und BOZHKO, 1996). Dieser Ablauf erklärt die relativ kurze Zeitdauer für die Entwicklung der *Grünsteingürtel*: in der Größenordnung von mehreren zehn anstatt Hunderten von Ma. In ihrer Endphase erlebten sie eine äußerst intensive Deformation, welche Überschiebungen kristalliner Decken verursacht hat und auf eine horizontale Kompression zurückzuführen ist. Die Zusammensetzung der granitoiden Intrusiva wird dann zunehmend K-reicher bzw. Na-ärmer, da sich partielle Schmelzen aus dem tiefsten Teil der subduzierten protokontinentalen Kruste einmengen (KHAIN und BOZHKO, 1996).

Im südlichsten Teil des Kratons ist die **Rio das Velhas-Supergruppe** für den *Grünsteingürtel* anzutreffen, welche in drei Einheiten eingeteilt werden kann: (1) die Quebra Osso Gruppe, stratigraphisch der unterste Faziesbereich, hat eine Mächtigkeit von 1 km und besteht vorwiegend aus ultramafischen Laven, welche peridotitische Komatiite mit Spinifexstruktur enthalten (SCHORSCHER *et al.*, 1982; JAHN und SCHRANK, 1983); (2) die Nova Lima Gruppe in der Mitte, mit Phyllithen, die Linsen und Lagen von karbonatischen gebänderten Eisenerz-Formationen (BIFs), Grauwacken, Quarziten, Konglomeraten, Graphitschiefern und metavulkanischen Assoziationen enthalten, welche eine Mächtigkeit von 4 km und ein Alter von ca. 2,78 Ga aufweist (MACHADO *et al.*, 1989). Diese Gruppe enthält nicht nur Fe-, sondern auch Mn^3 - und Gold^4 -Lagerstätten; (3) die Maquiné Gruppe, stratigraphisch der oberste Faziesbereich mit einer Mächtigkeit von 2 km, besteht aus gröberklastischen Gesteinen, unter denen basale Konglomerate, Quarzite und Grauwacken

³ Die Mn-haltigen Protolithen (Lafaiete Distrikt, inklusive São João Del Rei und Saúde), welche mit der Nova Lima Gruppe in Beziehung stehen, bestehen aus Mn-haltigen Karbonaten und Silikaten in einer metasedimentär-amphibolithischen Abfolge.

⁴ Gold ist in der Nova Lima Gruppe mit Sulfiden (Pyrrhotine, Pyrite, Arsenopyrite und Chalcopyrite) assoziiert, welche in Karbonat-Sulfid- und Sulfid-haltigen BIFs vorkommen (SCHORSCHER *et al.*, 1982).

vorherrschen mit Einschaltungen von Phylliten. Eine Winkeldiskordanz kann zwischen den beiden letzten Gruppen stellenweise beobachtet werden.

Zwischen 2,7 und 2,5 Ga erfolgte die große Periode der kontinentalen Kratonisation, welche die Entwicklung einer stabilen kontinentalen Plattform und die entsprechende Entstehung von Algen-Vergesellschaftungen ermöglicht hat (GOODWIN, 1996). Hinweise für eine flachliegende Faziesabfolge eines kontinentalen Plattformmilieus werden durch die **Minas-Supergruppe** geliefert (CORDANI *et al.*, 1980; CORDANI und BRITO NEVES, 1982; TEIXEIRA *et al.*, 1987; MARSHAK und ALKMIN, 1989; TEIXEIRA und FIGUEIREDO, 1991). Sie überlagert mit ausgeprägter Winkeldiskordanz die Rio das Velhas-Supergruppe und läßt sich aufgrund sedimentärer Merkmale stratigraphisch aufsteigend in drei Faziesbereiche unterscheiden: klastisch (Caraça Gruppe), klastisch-chemisch (Itabira Gruppe) und chemisch-klastisch (Piracicaba Gruppe). Nach BABINSKI *et al.* (1993) soll die Sedimentation der basalen Einheiten der Minas-Supergruppe gegen 2,6 Ga angefangen und die Sedimentation der obersten Einheiten um ca. 2,15 Ga geendet haben. Das Sedimentationsalter der BIFs der Minas-Supergruppe im Eisenviereck wird auf ca. 2,5 Ga geschätzt (BABINSKI *et al.*, 1993).

Schelf-Lagerstätten der Minas-Supergruppe z.B. gebänderte Eisenerz-Formationen (BIFs) und Mn-reiche Metamorphite der Nova Lima Gruppe im Eisenviereck (Quadrilátero Ferrífero) sind Beleg für eine Ablagerung in relativ flachem Wasser entlang präkambrischer kratonischer Ränder, eventuell auch in lokalen Lagunen und abgeschnürten Meeresbecken. TEIXEIRA und FIGUEIREDO (1991) haben vorgeschlagen, daß die Region zuerst eine Riftbildung erfuhr, während der sich ein breites Becken entwickelte, das mit Sedimenten der kontinentalen Kruste verfüllt wurde (Abb. 3-I). In diesem Modell ist kein passives Randbecken für die Ablagerung der Minas-BIFs erforderlich, wie es häufig in der Literatur für die Entstehung gebänderter Eisenerz-Formationen angenommen wird (KLEIN und BEUKES, 1992; ERIKSSON und FEDO, 1994; CONDIE, 1997). Die Minas-BIFs könnten sich epirogenetisch in einem flachen Intraplattensee entwickelt haben, wie es z.B. für die Griquatown-Gruppe in Südafrika vorgeschlagen wurde.

Die verfügbaren isotopischen Daten (hohe $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t$ und $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ -Werte) sowie Struktur-geologische und petrologische Untersuchungen an Gesteinen des Eisenvierecks unterstützen ein genetisches Modell, in dem eine weitgehend archaische Kruste während frühproterozoischer Ereignisse intensiv umgearbeitet wurde (TEIXEIRA und FIGUEIREDO, 1991). Einige archaische Blöcke (z.B. Barbacena) könnten als interne Hochländer die nachfolgende frühproterozoische Entwicklung überstanden haben.

Die Entstehung felsischer Magmen während des mittleren Entwicklungsstadiums des *Grünsteingürtels* (Abb. 3-II) wurde offensichtlich durch eine Aufschmelzung der protokontinentalen Kruste verursacht, wobei ihr hoher K-Gehalt durch Einmengen von partiellen Schmelzen aus dem tiefsten Teil der subduzierten protokontinentalen Kruste erklärt werden könnte (KHAIN und BOZHKO, 1996).

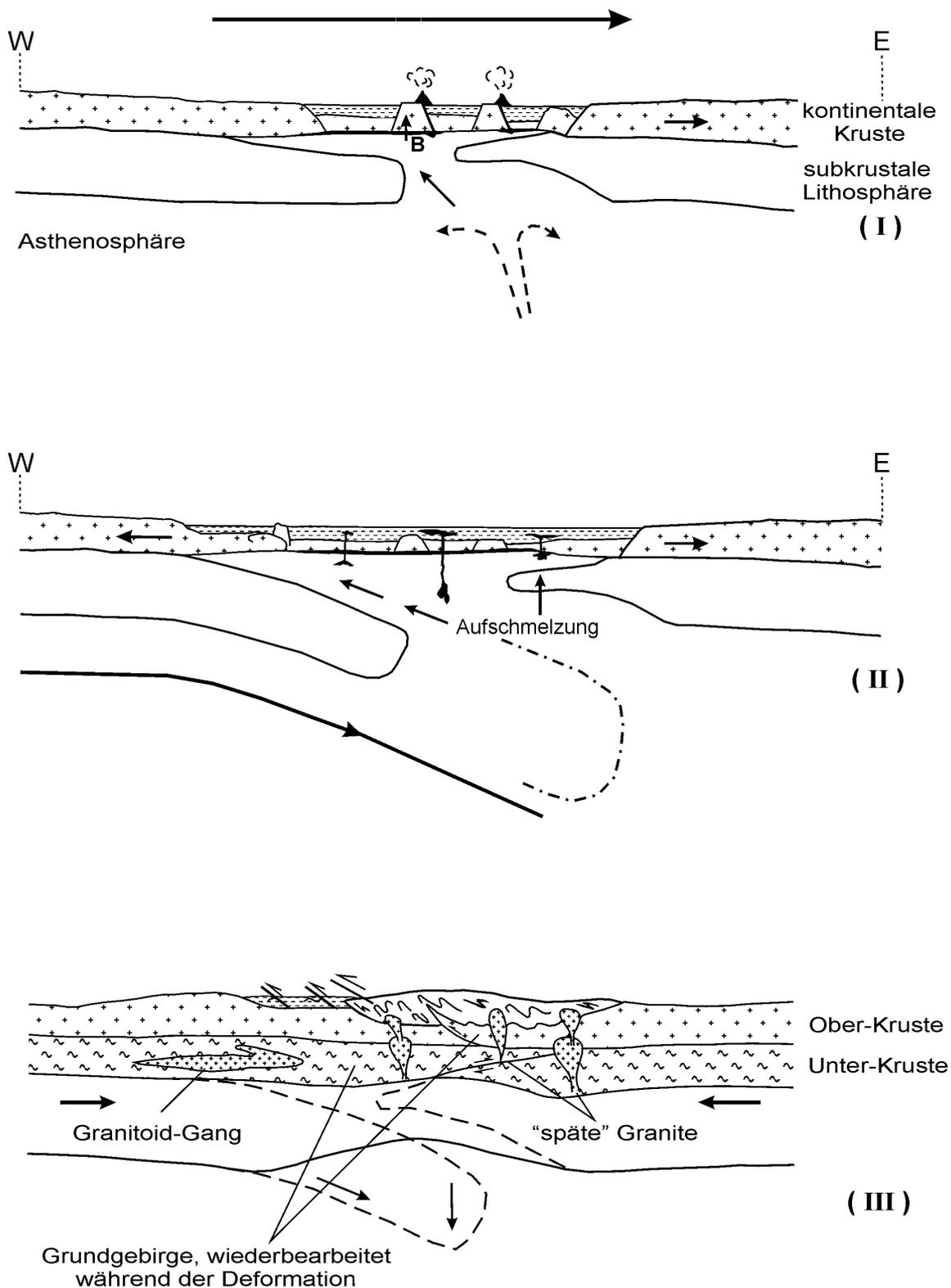


Abb. 3- Entwicklungsmodell für den südlichen Teil des SFK (verändert nach KRÖNER, 1981 und 1991; TEIXEIRA und FIGUEIREDO, 1991). Die gestrichelten Linien stehen für die klastischen und Karbonat-Sedimente der Schelf-Bereiche und B für aufgeschobenen Horst (interne Hochländer, z.B. Barbacena). Phase (I): krustale Streckung und Riftbildung. Phase (II): Ausdünnung der kontinentalen Kruste; die Lithosphäre verliert ihre Auftriebskraft; bimodaler Magmatismus; Entstehung felsischer Magmen ("frühe" Granitoide). Phase (III): Subduktion; Becken-Schließungen; Stapelung; Metamorphose und Plutonismus ("späte" Granite).

Später gab es eine horizontale Stauchung der vorher ausgedünnten kontinentalen Kruste, während der die subkrustale Lithosphäre (nicht ozeanische Kruste) subduziert wurde (Abb. 3-III). In dieser kompressiven Phase (das sogenannte D-1 Ereignis) intrudierte der Bação-Komplex, wie eine Rb-Sr-Datierung, die ein Alter von 2,1 Ga ($(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_I = 0,705$) ergab, und eine U-Pb-Datierung in Titaniten der amphibolithischen Xenolithe dieses Granitoids, die ein Alter von 2,06 Ga ergab, bestätigen (TEIXEIRA und FIGUEIREDO, 1991). Die Mylonitisierung und die darauffolgende Bildung der domalen Struktur des Caeté-Granitoids geschahen im gleichen Zeitraum.

Die verdichtete Kruste, die während des frühproterozoischen ensialischen Ereignisses entstand (Abb. 3-III), wurde teilweise geschmolzen und von Graniten durchdrungen, die weitgehend krustalen Ursprung haben, worauf die Rb/Sr-Isotopenanalyse hindeutet (hohe $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_I$, über 0,712; TEIXEIRA und FIGUEIREDO, 1991). Haupt- und Spurenelementdaten der Granitoide, die zwischen Ponte Nova und Barbacena liegen, zeigen einen Trend wie bei syn- und postkollisionalen Kalkalkaligesteinen. Insbesondere südlich scheint dieser Plutonismus einen Anteil von jungen transamazonischen Komponenten zu haben, während die Körper in der Nähe des Eisenvierecks einen Anteil von krustalen Komponenten aufweisen (TEIXEIRA, 1993) (Abb. 4 und Abb. 5). Die jüngsten Granite (1,8 Ga) sind chemisch vergleichbar mit jenen der K-reichen Kalkalkalisuite. Während der Becken-Schließung und der krustalen Kontraktion (ca. 2,2-1,9 Ga) wurden die Sedimente der Minas-Supergruppe deformiert und überschoben (das sogenannte D-2 Ereignis). Das D-2 Ereignis verursachte eine Hebung der Gesteine des Grundgebirges und ebenso eine Nebeneinanderstellung der hoch- und mittelgradigen Gesteine, wie es hauptsächlich zwischen Mariana und der Moeda-Synklinale auf dem heutigen Erosionsoberflächen-Niveau zu sehen ist. Außerdem wurden die Itacolomi-Gesteine in dem Eisenviereck infolge der kompressiven Tektonik als eine sedimentäre Fazies der basalen Caraça-Gruppe der Minas-Supergruppe interpretiert. Sie wurden westlich über die obere stratigraphische Abfolge dieser Supergruppe in das Hinterland geschoben. Später, während des mittleren Proterozoikums (1,4-1,2 Ga) und der **Brasiliano-Orogenese** wurde die Region auf Grund umfangreicher Verwerfungen und der teilweise Öffnung der K-Ar-Systeme reaktiviert (TEIXEIRA und FIGUEIREDO, 1991).

Nach TEIXEIRA und FIGUEIREDO (1991) sind die geologischen Merkmale des südlichsten Segmentes des Mineiro-Gürtels (das Gebiet zwischen Boa Esperança, Lavras und Conselheiro Lafaiete) während der transamazonischen Orogenese konsistent mit einer Subduktion der ozeanischen Kruste, welche sich für die Produktion von granitoidem Magma eignet (z.B. der Lavras-Orthogneis, Porto Mendes-Granit), worauf auch die Rb-Sr-Daten zusammen mit den $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ - (7,85 - 8,05) und den niedrigen $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_I$ -Werten (0,703-0,704) hindeuten. Metamorph überprägte mafische Gangschwärme (Gang-in-Gang Komplexe) bildeten sich ebenso während des frühen Proterozoikums innerhalb der metasedimentären Minas-Abfolge in dieser Region. Es ist wahrscheinlich, daß sich das Minas-Becken in südlicher Richtung ausbreitete, wo es von Sedimenten der ozeanischen Kruste verfüllt wurde. Der hochgradige (Granulit-) Anteil des magmatischen Bogens, der mit dieser Subduktion verbunden ist, könnte durch den 2,1 Ga alten Juiz de Fora-Gürtel möglicherweise vertreten sein, obwohl seine isotopischen und geochemischen Kennzeichen noch ungewiß sind (TEIXEIRA und FIGUEIREDO, 1991).

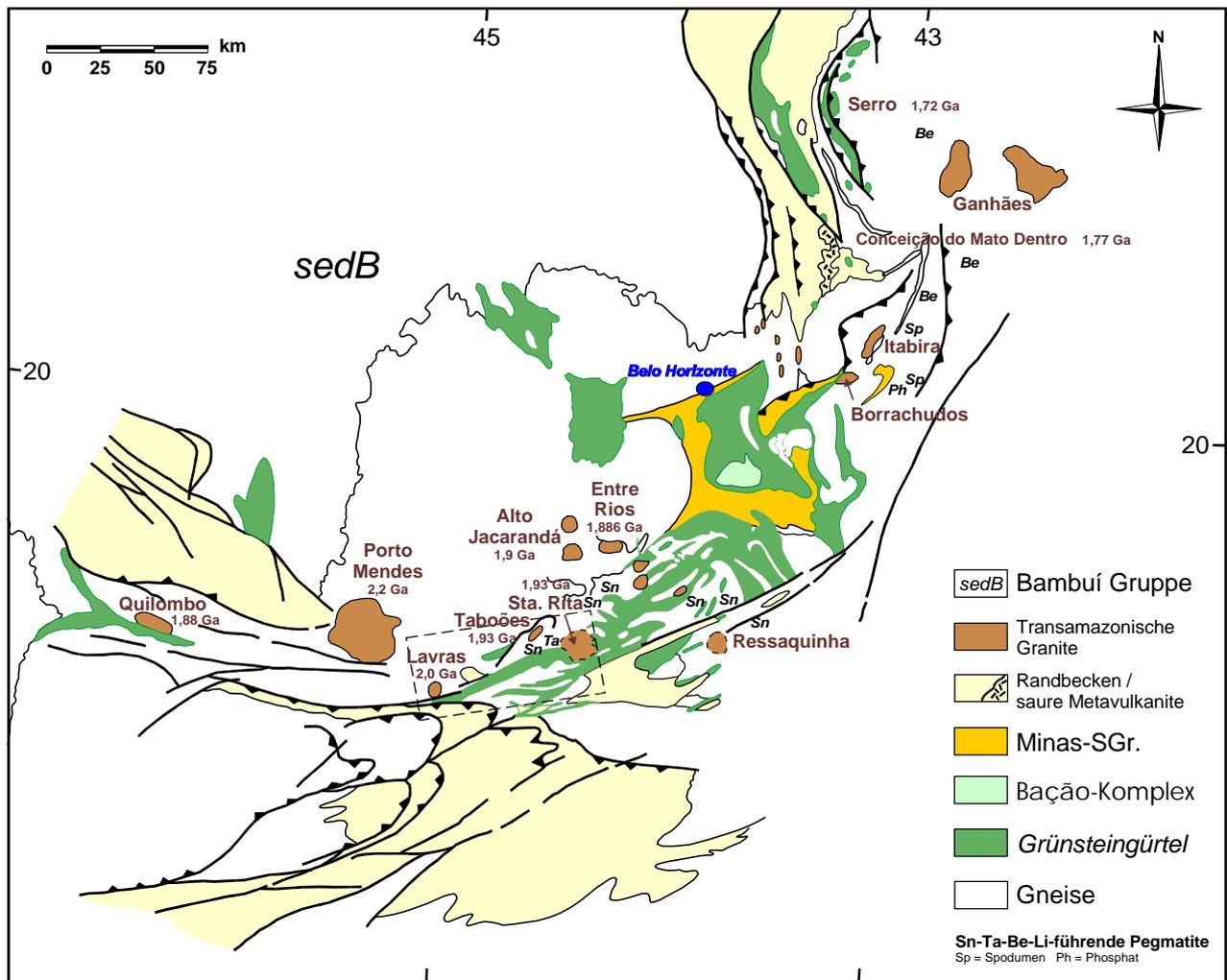


Abb. 4 – Lage und Alter einiger transamazonischer Granite am südlichen Rand des São Francisco Kratons (verändert nach PIRES und BARBOSA, 1993 und NOCE *et al.*, 1997). Die Pegmatit-Provinz von Nazareno ist in dieser Darstellung durch das gestrichelte Viereck begrenzt.

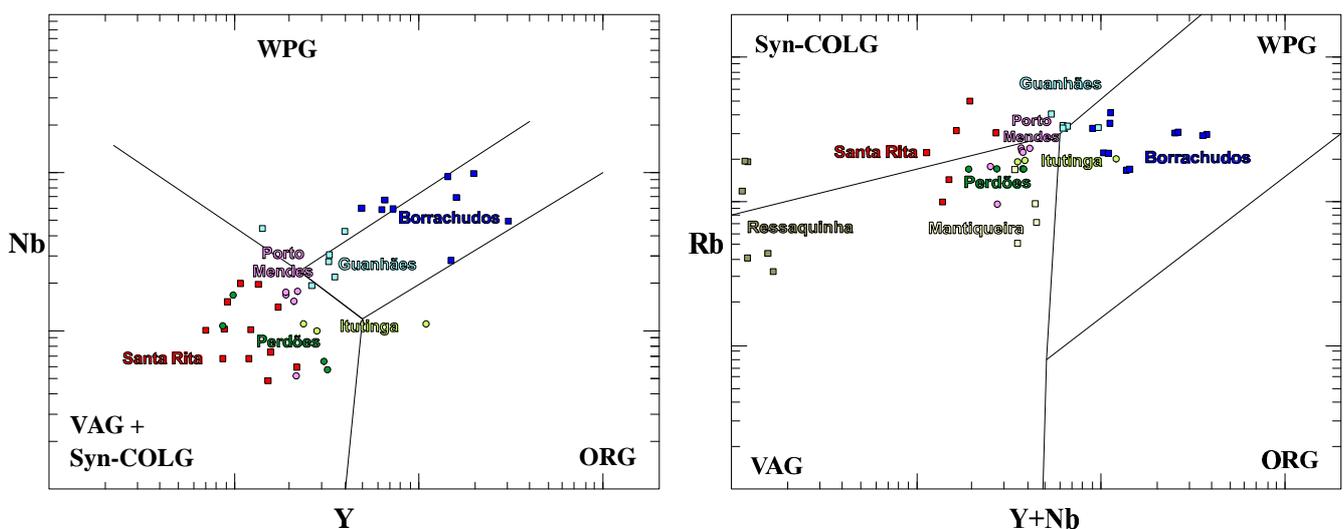


Abb. 5 - Klassifizierung einiger transamazonischer Granite durch ihre tektonische Einordnung nach PEARCE *et al.* (1984), wobei ORG für ozeanische Rückengranite, VAG für Granite der vulkanischen (magmatischen) Bögen, WPG für die Intraplatten-Granite und syn-COLG für synkollisionale Granite steht (Daten aus PIRES und BARBOSA, 1993 und QUEMÉNÉUR, 1995).

1.2.3 Die Pegmatit-Provinz von Nazareno

1.2.3.1 Das Grundgebirge - Archaikum (3,4 – 2,6 Ga) und Frühes Proterozoikum (2,4 – 2,0 Ga)

Das Grundgebirge der Pegmatit-Provinz von Nazareno besteht aus hochgradigen Gneisen, *Grünsteinen*, Granitoiden und Gabbroiden (TEIXEIRA und FIGUEIREDO, 1991; RIBEIRO *et al.*, 1995).

Der *Grünsteingürtel* hat eine NE-SW Orientierung und besteht aus suprakrustalen Abfolgen mit unterschiedlichen Deformationsstufen und metamorphen Graden, die von Grünschiefer- bis Amphibolithfazies reichen. Er beinhaltet sowohl ultramafische, mafische und felsische Gesteine mit vulkanischer und subvulkanischer Herkunft als auch Metasedimente, zwischen denen die Magmatite intrudiert sind. Diese Magmatite haben eine tholeiitische oder komatiitische Zusammensetzung und wurden allesamt in Grünschiefer umgewandelt (PIRES, 1977; NOCE, 1987; HOPPE *et al.*, 1985). Örtlich zeigt der *Grünsteingürtel* primäres Gefüge wie Spinifexstruktur. Metasubvulkanite von rhyolithischer bis zu rhyodacitischer Zusammensetzung zeigen auch teilweise erhaltene primäre Gefüge und Strukturen. In der metasedimentären Abfolge dominieren kompakte oder linsenförmige graue Metapelite, in denen unterschiedliche Sorten von Metacherts (z.B., Gondite), Metasiltiten, Metagrauwacken und selten Metamikriten lagern. Angeblich stellen diese Gesteine ein über dem Gneis-Terrane entwickeltes Becken dar, in dem die pelagische Sedimentation durch sporadische Suspensionsströme (Trübestrome) unterbrochen wurde und basische und ultrabasische Intrusionen auftraten. Quarzitisches bis zu phyllitisches Gesteine, die Chlorit enthalten und auch in dem *Grünsteingürtel* vorkommen, sind wahrscheinlich Belege dafür, daß die Ausgangsgesteine in einem Randbecken-System abgelagert wurde (RIBEIRO *et al.*, 1995).

Die **Gneise** sind granodioritischer, tonalitischer oder trondhjemitischer Zusammensetzung und überwiegend magmatischer Herkunft (Orthogneise). In derartigen Gneisen entstehen Migmatite durch Schmelzinjektionen, die durch Anatexis und/oder migrierende Lösungen bei sehr hohen Metamorphosetemperaturen (Granulitfazies) teilweise verändert wurden. Amphibolreiche und ultramafische Körper kommen auch eingebettet vor. Diese Gneis-Suite wurde Mantiqueira Gruppe (von BARBOSA, 1954; EBERT, 1957; EBERT, 1971 und PIRES, 1977) oder Mantiqueira Komplex (von BRANDALISE *et al.*, 1991) genannt und beinhaltet die metamorphe Suite São Bento dos Torres (nach PINTO *et al.*, 1992).

Auch die **Granitoide** sind granitischer, tonalitischer oder trondhjemitischer Zusammensetzung (ÁVILA, 1992). Sie sind unterschiedlich metamorph überprägt und zum Teil mit Metagabbros assoziiert. EBERT (1957, 1963) und später PIRES (1977) haben postuliert, daß sich einige dieser Granitoide durch partielle Aufschmelzung von Gneisen der Mantiqueira Gruppe gebildet haben. Basische Magmen drangen möglicherweise gleichzeitig in die Kruste ein, was die Anwesenheit der Metagabbros hier erklären könnte. Diese **Granitoide** und **Gabbroide** könnten noch mit mindestens zwei Ereignissen von Krustenakkretion zusammenhängen, erstens eine um 2,7 Ga und zweitens eine um 2,0 Ga (TEIXEIRA, 1985 und MACHADO *et al.*, 1993), wobei die spätarchaischen Granitoide an Alkalien angereichert sind. Südlich von São João Del Rei, aber immer noch im Grundgebirge, kommen Alkaligneise unbekanntes Alters vor (EBERT, 1957).

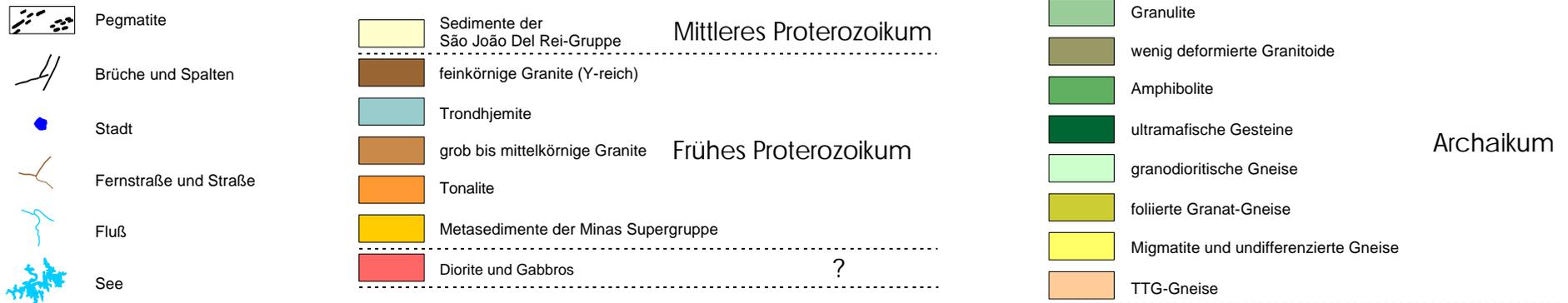
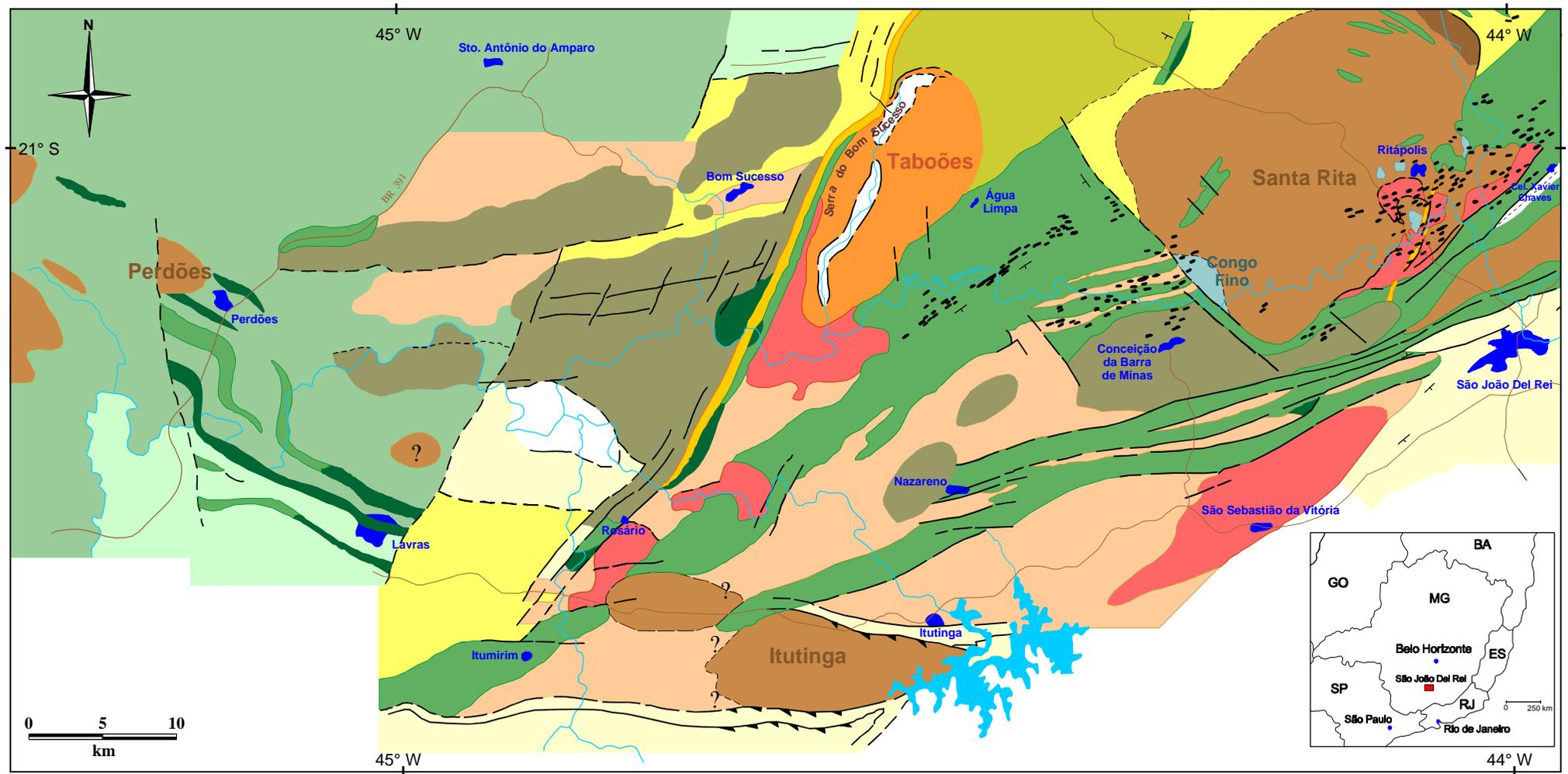


Abb. 6 – Geologische Karte der Pegmatit-Provinz von Nazareno (verändert nach QUEMÉNÉUR, 1995 und PIRES und PORTO, 1986).

1.2.3.2 Die mittelproterozoischen Becken - (1,8 – 0,6 Ga)

Diskordant über dem Grundgebirge kommen proterozoische sedimentäre Abfolgen vor, die durch das **Brasiliano-Ereignis** deformiert und metamorph verändert wurden (RIBEIRO *et al.*, 1995). Das thermo-tektonische Ereignis Brasiliano hat sowohl Überschiebungen und sukzessive Faltungen verursacht als auch subvertikale Abscherzonen und zwei Arten der Metamorphose: eine ältere mit relativ hohem Druck (M_B – mittelgradige Grünschiefer- bis hochgradige Amphibolith-Fazies; örtlich konnte die Granulit-Fazies erreicht werden) und eine jüngere mit niedrigerem Druck (M_{R1} – gekennzeichnet durch Sillimanit und Cordierit in der Amphibolith-Fazies). Die erste ist mit dem Brasília-Gürtel und die zweite mit dem Ribeira-Gürtel verbunden (Abb. 7). Die tektonischen und metamorphen Merkmale sind Folgen einer früheren Kollision W-E (d.h. vom mobilen Gürtel in Richtung des SFK) und der darauffolgenden krustalen Verkürzung E-W, welche Überschiebungen (SSE-NNW) durch die D_{R1} -Deformation und Abscherzonen (NE-SW) durch die D_{R2} -Deformation verursacht hat.

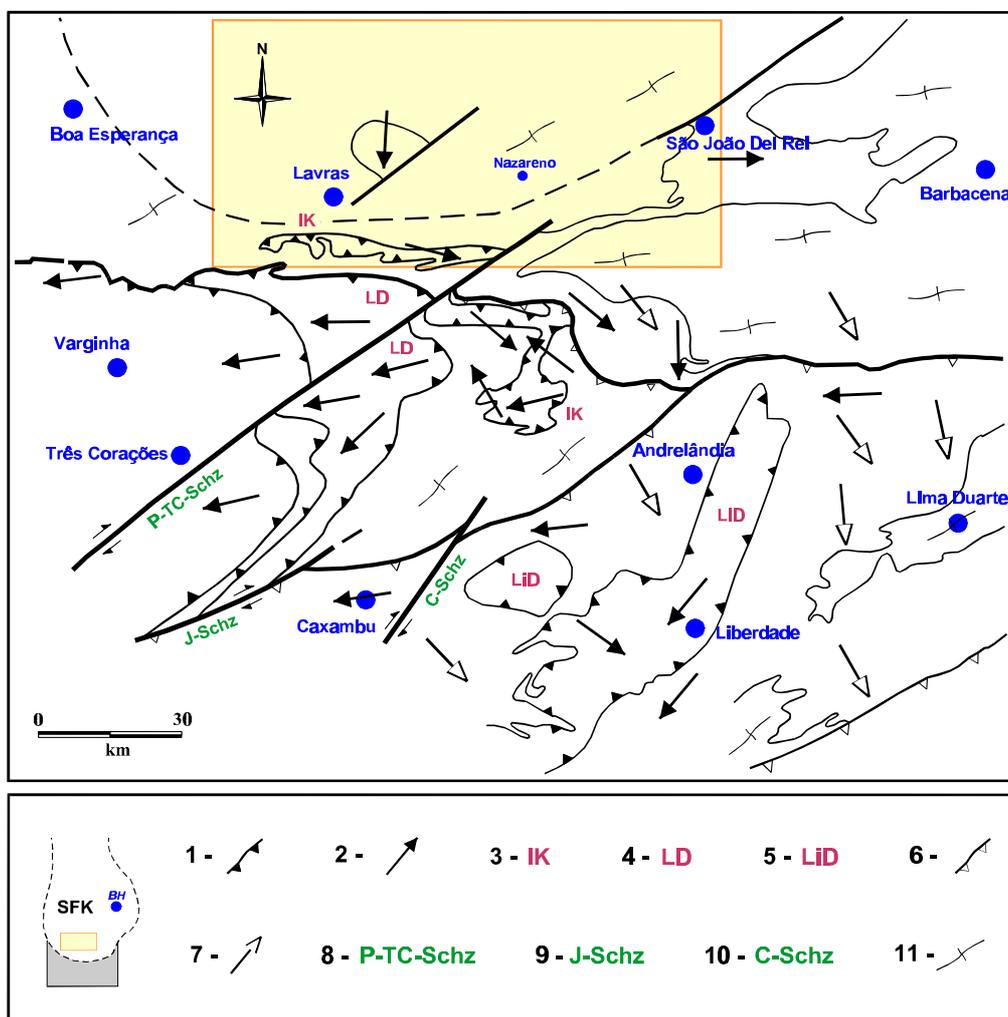


Abb. 7 - Vereinfachte Karte mit den wichtigsten Großstrukturen am südlichen Rand des SFK. Die Pegmatit-Provinz von Nazareno ist in dieser Darstellung in Gelb hervorgehoben. Tektonik dem Brasília-Gürtel entsprechend: 1- flache Überschiebung, 2- Streckungsrichtungen, 3- Itumirim-Carrancas-Minduri-Klippe, 4- Luminárias-Decke und 5- Liberdade-Decke. Tektonik dem Ribeira-Gürtel entsprechend: 6- flache Überschiebung und 7- Streckungsrichtungen. Abscherzonen: 8- Pombeiro-Três Corações, 9- Jesuânia und 10- Caxambú. 11- Grundgebirge (verändert nach RIBEIRO *et al.*, 1995).

Der Grad der M_B -Metamorphose nimmt von São João Del Rei aus in südwestlicher Richtung zu. Die Anwesenheit von Retro-Eklogiten zwischen Andrelândia, Liberdade und Caxambú kennzeichnet den Hochdruckcharakter dieser Metamorphose. Diese Gesteine liegen in der Nähe von Verwerfungen, die durch eine Deformation (D_B) um ca. 604 ± 16 Ma entstanden sind (RIBEIRO *et al.*, 1995). Obwohl die M_B -Metamorphose die Granulit-Fazies erreicht hat, scheint es, daß die assoziierte Anatexis begrenzt war, weil die Leukosome dort nur Zenti- bis Dezimeterdimensionen aufweisen. Da die PT-t-Entwicklung während der M_B den Hochdruckbereich (Eklogit-Fazies) schneidet, scheint es, daß das notwendige Wasser sich verflüchtigte, bevor die minimale Temperatur für die Bildung der partiellen Schmelze erreicht wurde, was die Entstehung größerer Leukosome verhinderte.

Im Gegensatz zur M_B hat die M_{R1} -Metamorphose zahlreiche leukogranitische, autochthone und intrusive Körper erzeugt. Sie sind durch Anatexis (5 kbar und 650° - 750° C) entstanden, entsprechen dem S-typ mit metaaluminöser Tendenz und enthalten Granat, Muskovit, Biotit und Turmalin. Die Mehrheit dieser Körper wurde als syn- und postektonisch zur D_{R1} -Deformation interpretiert (RIBEIRO *et al.*, 1995).

Die Protolithe, sowohl der Metasedimente als auch der assoziierten Amphibolithe, können am Aufschluß noch erkannt und durch geochemische und petrographische Untersuchungen rekonstruiert werden. In wenig deformierten Sektoren ist es auch möglich, sowohl die Eigenschaften als auch die Häufigkeit der Sedimentstrukturen zu beobachten. ANDREIS *et al.* (1989a, b) und RIBEIRO *et al.* (1990) haben vier Sedimentationszyklen während des Proterozoikums regional trennen können: die Zyklotemen von Tiradentes (ZT), von Lenheiro (ZL), von Carandaí (ZC) und von Andrelândia (ZA). Durch die Analyse der Ablagerung dieser Zyklen ließen sich drei Becken unterscheiden (RIBEIRO *et al.*, 1995):

- São João Del Rei Becken (überwiegend Quarzite) mit den zusammenhängenden Zyklotemen Tiradentes und Lenheiro;
- Carandaí Becken (Pelite und Kalksteine) mit dem Zyklotem Carandaí;
- Andrelândia Becken (Sandsteine und Pelite) mit dem Zyklotem Andrelândia.

Diese Becken haben sich zwischen 1,8 und 0,6 Ga entwickelt, Werte, die dem neuesten Alter des Grundgebirges bzw. dem ersten tektonischen Ereignis des Brasiliano entsprechen. Mafische Gänge, die nur die ZT und ZL überschneiden, sind nach der Sm-Nd-Datierung zwischen 1,8 und 1,3 Ga alt, und die in Metapelite des ZA eingedrungenen mafischen Effusionen zeigen ein Alter zwischen 1,15 und 1,0 Ga (RIBEIRO *et al.*, 1995). Der wahrscheinliche Zusammenhang zwischen dem Espinhaço und São Francisco Becken, wobei die mafischen Gänge teilweise ähnliche Alter aufweisen, hat RIBEIRO *et al.* (1995) veranlaßt zu glauben, daß sich die São João Del Rei Becken zwischen 1,8 und 1,3 Ga, die Carandaí Becken zwischen 1,3 und 1,0 Ga und die Andrelândia Becken zwischen 1,0 und 0,6 Ga entwickelt haben.

Eine chronologische Übersicht der präkambrischen Entwicklung des südlichsten Bereichs des SFK wird links in Abb. 8 gezeigt und rechts ist eine vereinfachte Einordnung der Fazies des Eisenvierecks dargestellt.

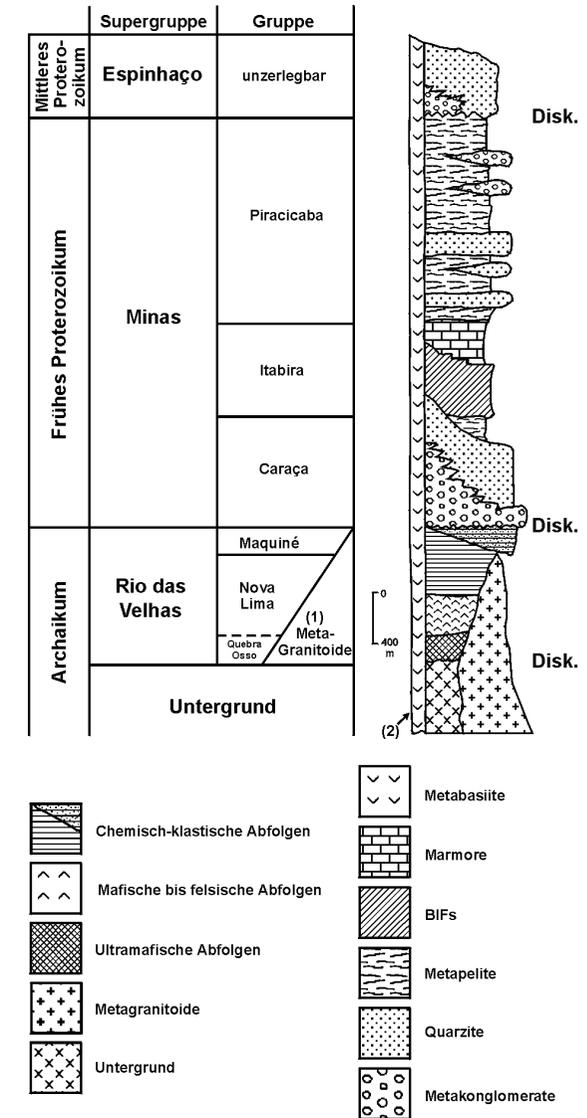
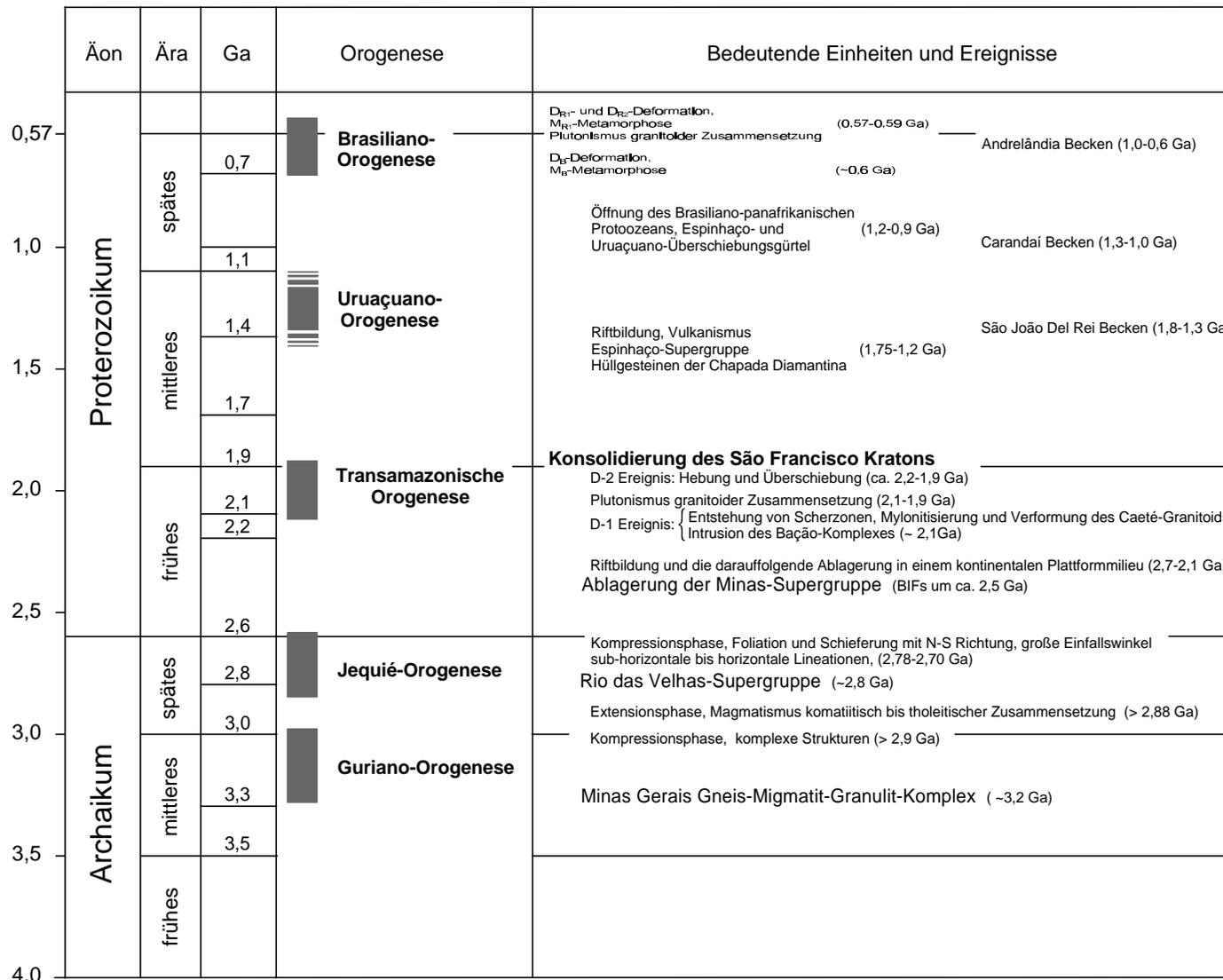


Abb. 8 - Links: Chronologische Zusammenfassung für die Entwicklung der präkambrischen Kruste des südlichsten Bereichs des SFK (verändert nach GOODWIN, 1996). **Rechts:** Vereinfachte Stratigraphie des Eisenvierecks und Umgebungen (CHEMALE JR. *et al.*, 1991). (1) steht für Gesteine von granitischer bis zu tonalitischer Zusammensetzung, die ein Alter zwischen 2,7-2,8 Ga aufweisen (CORDANI *et al.*, 1980) und (2) für Metabasite, welche durch das thermo-tektonische Brasiliano-Ereignis umgearbeitet wurden.

1.3. Die Pegmatite

Zahlreiche Pegmatite befinden sich östlich der Serra do Bom Sucesso. Sie häufen sich in der Nähe von Lagoa Dourada, Resende Costa, Cel. Xavier Chaves, Ritápolis, São João Del Rei, Conceição da Barra de Minas, Nazareno, Água Limpa und Ibituruna. Die wichtigsten Körper sind:

- in der Nähe von Água Limpa: Volta Grande-Geminal (Ta-Sn-Li-U), Fumal (Sn-Ta-Be) und Fundão (Ta-Sn);
- in der Nähe von Conceição da Barra de Minas: Serra (Ta-Sn) und Barra (Sn-Nb);
- in der Nähe von Ritápolis: Paiol-Joânico e Facão (F) (Sn), Prainha (P), Mamonal (M), Glória (G), Rochedo (R), Penedo e Zé Estrangeiro (Z) (Sn) (Abb. 9).

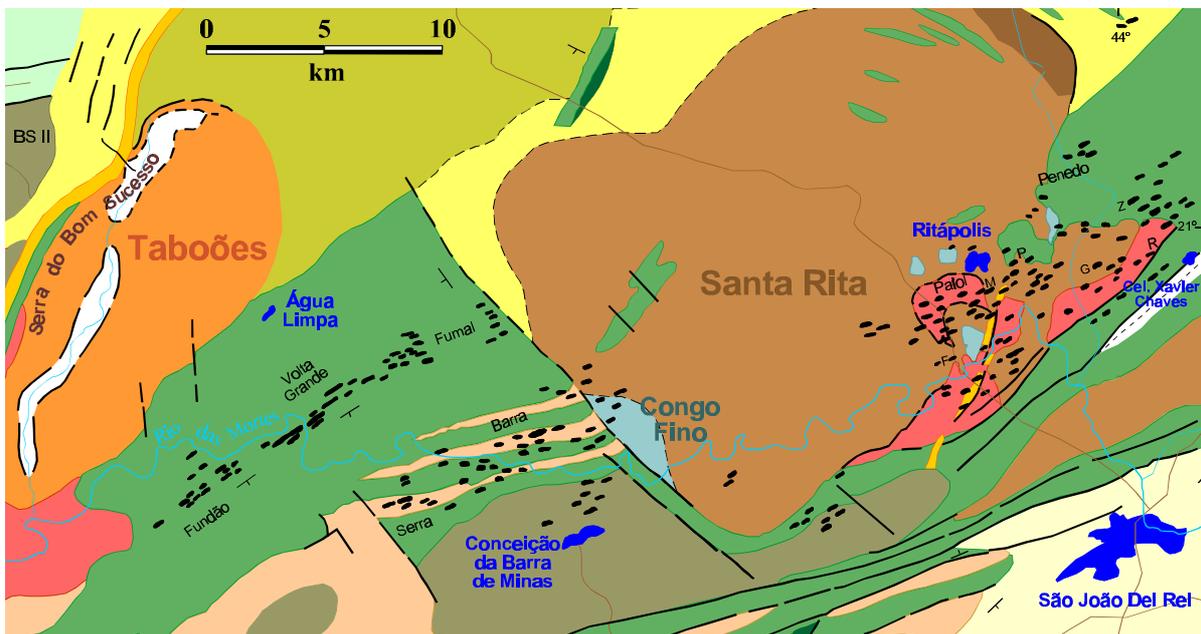


Abb. 9 – Auftreten der Pegmatite (schwarz eingezeichnet) in der Provinz von Nazareno. Ein Ausschnitt der Abb. 6.

Zwischen Nazareno und Itutinga treten auch Sn-Pegmatite auf und an der SE-Flanke der Serra do Bom Sucesso kommen Pegmatite mit "schwarzen" Turmalinen vor, aber nach QUEMÉNÉUR (1995) scheinen sie zu einer anderen genetischen Gruppe zu gehören.

1.3.1 Die Pegmatite von Volta Grande

1942 wurden die Pegmatite von Volta Grande während des Baus einer Eisenbahnlinie entdeckt. Der "Rio das Mortes", ein Nebenfluß des Rio Grande, teilt die Provinz in einen nördlichen und einen südlichen Bereich (Abb. 10). Die nahegelegenen Berge erreichen eine Höhe von 900 m und der "Rio das Mortes" fließt in 815 m Höhe.

Diese Pegmatite stellen die größten und die einzigen nicht vollständig verwitterten Körper in der Provinz von Nazareno dar. Die Pegmatite stehen abwechselnd konkordant oder diskordant zu der Schieferung (ca. 70° NE) der amphibolitischen Nebengesteine an (Abb. 14). Sie fallen zwischen 30° und 80° entweder nach NW oder nach SE ein und treten plattenförmig an- und abschwelldend in ihrer Mächtigkeit auf ("pinch and swell"-Struktur).

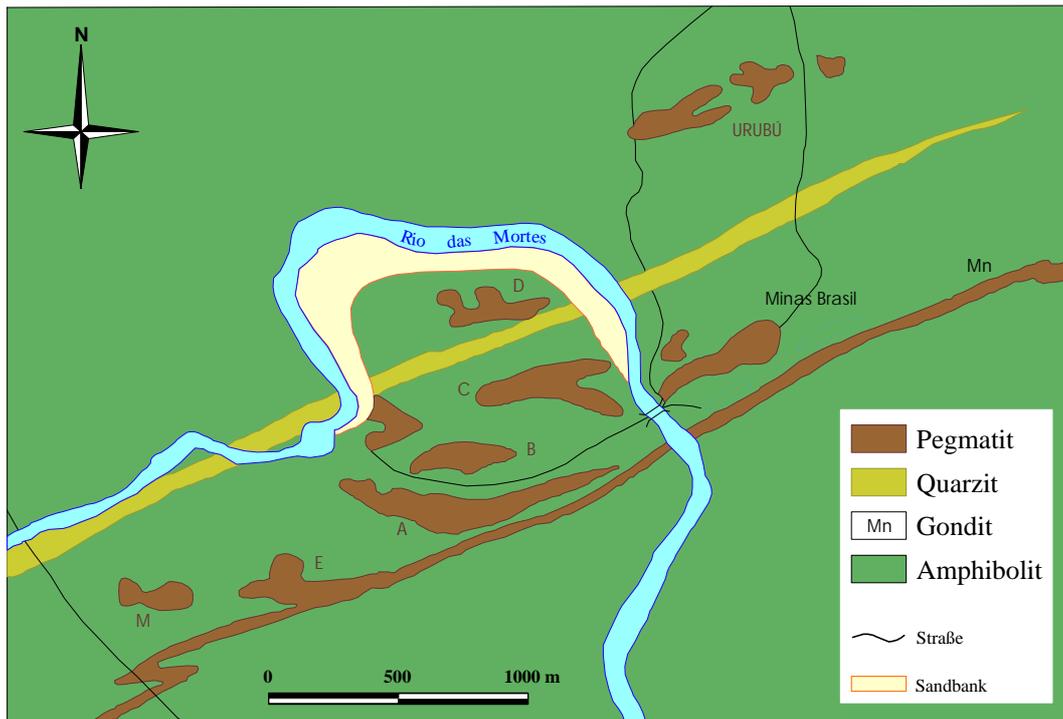


Abb. 10- Die Pegmatite von Volta Grande. Die Buchstaben kennzeichnen die im Text erwähnten Aufschlüsse.

Heutzutage ist diese Lagerstätte fast erschöpft. Zur Zeit meiner Geländearbeit konnten noch einige Bereiche des A-Aufschlusses untersucht werden. Der Minas Brasil- und der E-Aufschluß befanden sich zum Teil unter Wasser. Der C-Aufschluß ist komplett abgebaut worden, aber Bruchstücke (mit Kassiterit) und kleine Pegmatitgänge im Kontaktbereich waren noch zu finden. Die anderen Körper sind sehr verwittert (so daß keine Struktur mehr zu erkennen ist) und werden aus Kostengründen für den Abbau von Kassiterit, Tantalit und Mikrolith bevorzugt.

Der A-Aufschluß zeigt unregelmäßige Zonierungen, die eher auf der Korngrößenverteilung basieren als auf großen mineralogischen Unterschieden. Die Korngröße nimmt vom Kontakt in Richtung des Pegmatitkerns zu. Direkt am Kontakt ist ein feinkörniges (aplitisches) Salband zu erkennen, das hauptsächlich aus Albit (An_{5-10}) und Quarz besteht. Muskovit, Kassiterit und Apatit treten hier akzessorisch auf. Es wurden für diesen Bereich auch Granat (Spessartin) und Epidot dokumentiert, die metasomatische Produkte der Reaktion zwischen Amphibolith und Pegmatit darstellen. Dann folgen Zonierungen aus Albit (An_{5-10}), Mikroklin, Quarz, Spodumen und Muskovit, die sich durch eine Erhöhung des K_2O -Gehalts und durch eine Verarmung an Kassiterit in Richtung des Pegmatitkerns auszeichnen. Verwachsung zwischen Spodumen und Lepidolith wird beobachtet. Quarz, Albit und Muskovit dringen in Spodumen-Kristalle entlang der Bruchflächen ein (ähnlich wie in Abb. 13 links). Die Aufzehrung von Spodumen erklärt seine pseudomorphe Substitution durch Quarz. Große Kristalle von Spodumen, K-Feldspat und Quarz sind Anzeichen für den Kernbereich (Abb. 11).



Abb. 11 - Eine Ansicht vom A-Aufschluß zeigt einen linsenförmigen, grobkörnigen Bereich - der Pegmatitkern. Deutlich zu sehen sind die großen Kristalle von Spodumen, K-Feldspat und Quarz. Muskovit tritt hier nur akzessorisch auf. Die feinkörnigere, den Kern umgebende Zone besteht aus Albit (An_{5-10}), Mikroklin, Quarz, Spodumen und Muskovit.

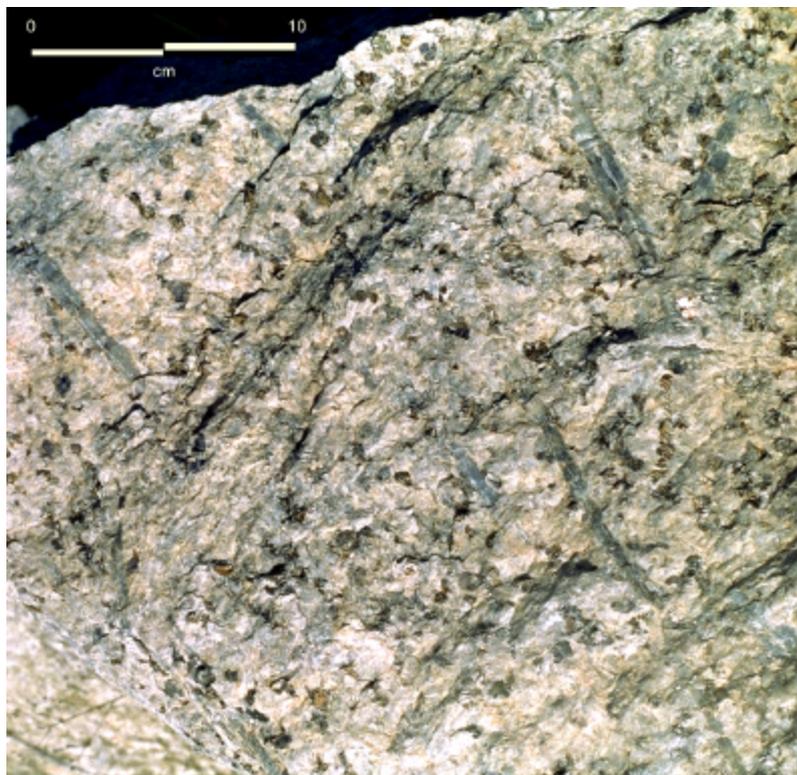


Abb. 12 - Eine Ansicht vom Minas Brasil-Aufschluß. Hier zeigen Spodumenkristalle keine bevorzugte Orientierung in einer Zone, die hauptsächlich aus Albit (An_{5-10}), Mikroklin, Quarz, Spodumen und Muskovit besteht.

Am Minas Brasil-Aufschluß unterscheiden sich die Zonierung und die Zusammensetzung kaum von denen des A-Aufschlusses. Das aplitische Salband (auch hauptsächlich aus Albit-An₅₋₁₀ und Quarz) ist mit einer unregelmäßigen Mächtigkeit immer vorhanden. Die folgenden zonaren Anordnungen haben den gleichen Mineralbestand (hauptsächlich Plagioklas, Mikroklin, Quarz, Spodumen und Muskovit) und werden durch ihre Korngröße gegeneinander abgegrenzt: je weiter vom Kontakt entfernt, desto grobkörniger werden sie. In einigen Fällen treten Spodumenkristalle wie zentimetergroße Zähne zum Inneren des Pegmatitkörpers hin orientiert auf (Abb. 12). Diese Orientierung scheint sich auf die nähere Umgebung des Kontakts zu beschränken.

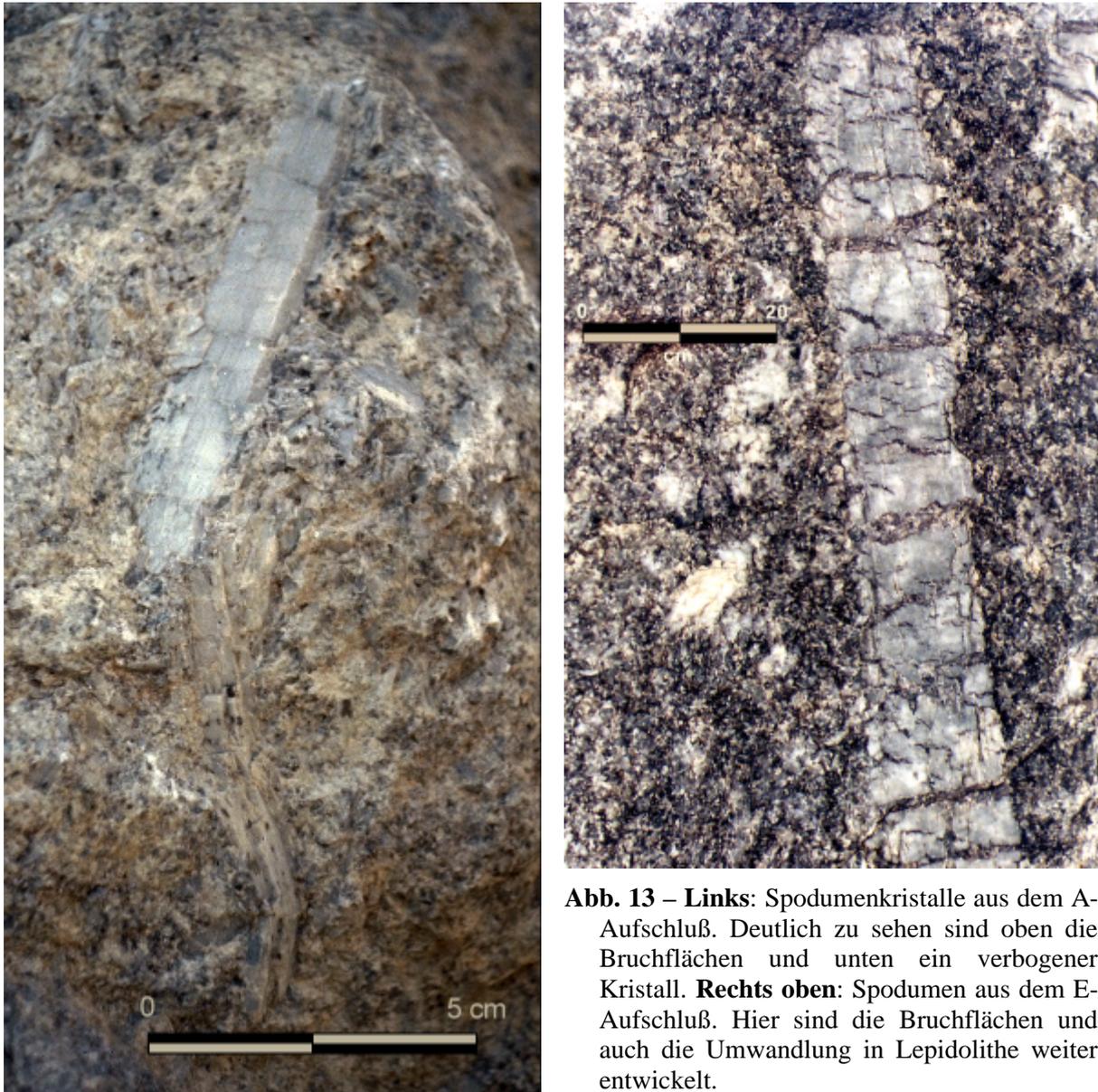


Abb. 13 – Links: Spodumenkristalle aus dem A-Aufschluß. Deutlich zu sehen sind oben die Bruchflächen und unten ein verbogener Kristall. **Rechts oben:** Spodumen aus dem E-Aufschluß. Hier sind die Bruchflächen und auch die Umwandlung in Lepidolithe weiter entwickelt.

Ein anderes Kennzeichen der Pegmatite dieser Lagerstätte sind Bruchflächen in Spodumenkristallen. Sie deuten auf tektonische Ereignisse nach der Kristallisation des Spodumens und auf Angriffe hydrothormaler Lösungen hin, da, wie GUIMARÄES und BELESKIJI schon 1956 berichtet haben, ein feinkörniges Gemenge aus Muskovit (Albit und höchstwahrscheinlich auch Eukryptit) in seine Kristalle entlang der Bruchflächen eingedrungen sind. Die Abb. 13 zeigt sowohl Bruchflächen, die nach (110) und (001) entstanden sind, als auch die Faltung eines Spodumenkristalls.



Abb. 14 - Eine Ansicht vom E-Aufschluß zeigt das Nebengestein; der Pegmatit liegt hier unter Wasser. Deutlich zu sehen sind staffelförmige Extensionsbrüche, welche die Richtung der Kluftausbreitung andeuten und eventuell mit der Intrusion des Pegmatits in Verbindung stehen. Die Amphibolithe haben hier einen Streichwinkel von ca. 80°NE und die Neigung liegt zwischen 80°SE und 90° .



Abb. 15 – **Oben:** Xenolith im Kontaktbereich zwischen Pegmatit und Amphibolith (B-Aufschluß). **Rechts:** Durch Umwandlung von Amphibolit entstandene Biotitit-Xenolithe im Pegmatit (A-Aufschluß).

Das Nebengestein der Pegmatite, der Amphibolith, besteht hauptsächlich aus grüner Hornblende und Epidot, weniger aus Quarz und Plagioklas und geringfügig aus Titanit und Granat. Biotitite treten eingebettet in diesen Amphibolithen auf. Sie bestehen aus Biotit (85%), Quarz (7%), Plagioklas (6%), Titanit (1%), Epidot (1%) und Granat (<1%). Der Biotit ist ohne eine bestimmte Orientierung das Matrixmineral, beinhaltet Einschlüsse von Quarz, Epidot, Titanit und zeigt oft dunkle pleochroitische Höfe (PEIXOTO und GUIMARÃES, 1950). Seine Bildung könnte als Produkt von Reaktionen durch Hydratation oder Metasomatose der Amphibolithe erklärt werden, indem Hornblende durch Biotit ersetzt wurde.

Turmaline konnten in dieser Provinz nur innerhalb von Biotititen beobachtet werden (Abb. 16, unten). Beryll kommt nur vereinzelt vor. Die einzige Ausnahme war der Fumal-Aufschluß, der in den 70er Jahren zentimetergroße Beryllkristalle geliefert hat. Sie sind grünlich bis aschfarbig und zeigen auch viele Bruchflächen. Zwei Arten vom Kassiterit gab es bei diesen Pegmatiten: eine mit größeren und verzwilligten Kristallen und die andere, weniger grob aber mit "perfekten" Kristallen. Heutzutage werden aber nur millimetergroße Kristalle abgebaut. In Biotitit-Xenolithen wurden auch Kassiterite gefunden (Abb. 15, rechts).

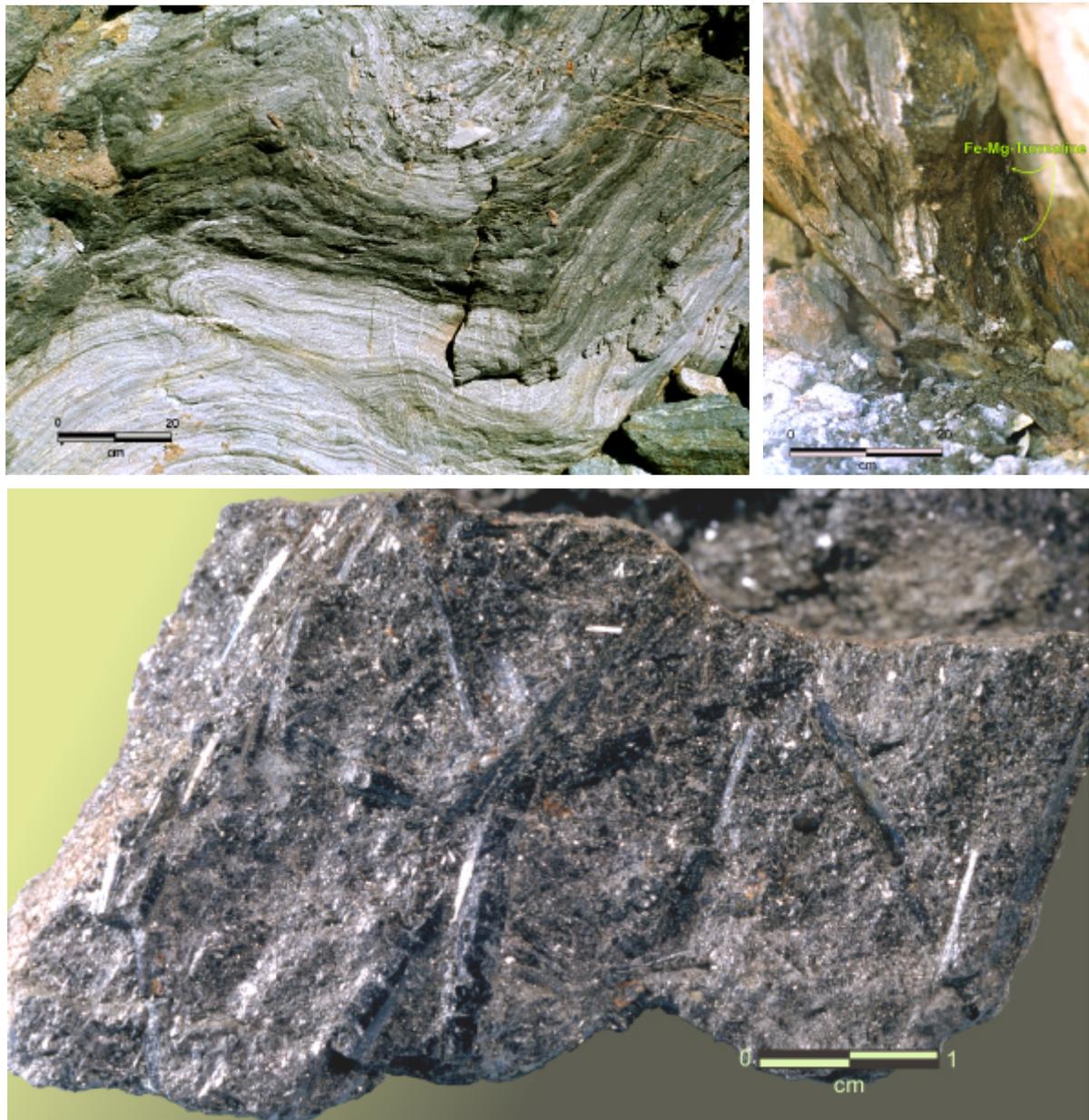


Abb. 16 – **Oben:** zwei Ansichten vom Kontakt des B-Aufschlusses. Oben links deutet der gefaltete Amphibolith auf Transposition und Scherung bei gleichzeitiger Bildung feinkörniger granitoider Leukosome hin. Oben rechts: Biotitit (**rechts**) im Kontakt mit Amphibolith (**links**). Der Biotitit ist vermutlich das Produkt einer Hydratation oder Metasomatose, die durch das Eindringen wässriger Lösungen aus dem Pegmatit in den Amphibolith stattfand. **Unten:** Detail des Biotitits, in dem Kristalle von Fe-Mg-haltigen Turmalinen deutlich zu erkennen sind. Für die Austauschreaktion zwischen Pegmatit und Amphibolith können hier Biotite und Turmaline als Geothermometer verwendet werden (COLOPIETRO und FRIBERG, 1987).

Holmquistite, blau-violette Li-haltige Amphibole: $\text{Li}_2 (\text{Mg,Fe}^{2+})_3 \text{Al}_2 [\text{OH} | \text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$, treten zusammen mit Porphyroblasten von Biotiten ohne Vorzugsorientierung im Amphibolith auf und sind wahrscheinlich auch Produkte der Kontaktmetamorphose, da sie weniger häufig vorkommen, je entfernter sie sich vom Pegmatit befinden. Im aplitischen Salband sind nagelförmige Holmquistitkristalle orientiert zum Inneren des Pegmatits deutlich zu sehen (Abb. 17). Holmquistit kommt auch als Einschluß im Quarz vor. Diese Quarzadern haben sich während des Aufstiegs des Pegmatits in Extensionsrissen des Amphiboliths gebildet und zeigen einen blau/violetten Farbton (Abb. 18).

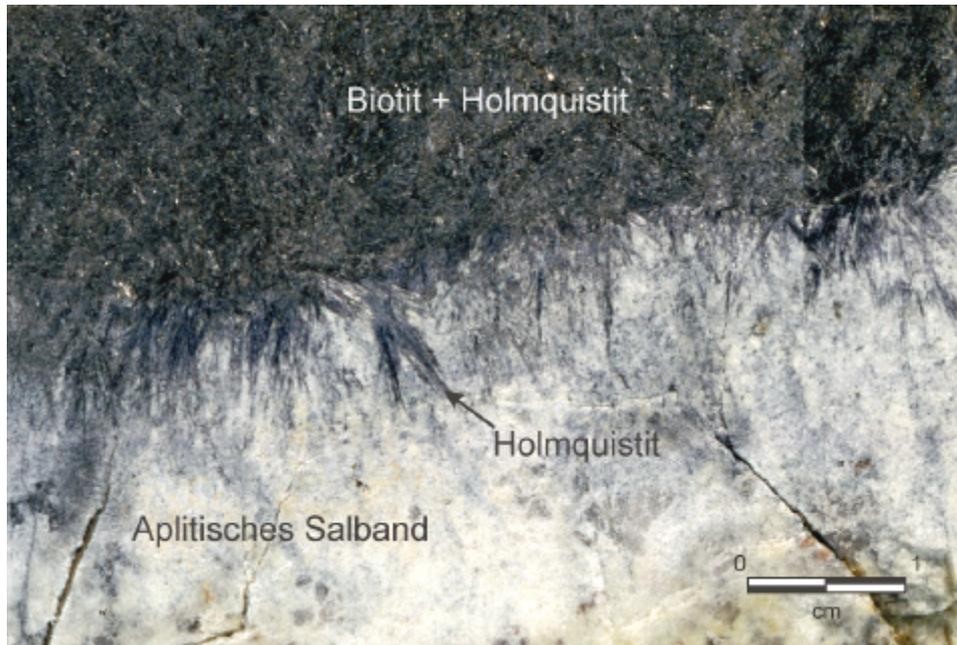


Abb. 17 - Nadelförmige Holmquistitkristalle orientiert zum Inneren des Pegmatits.

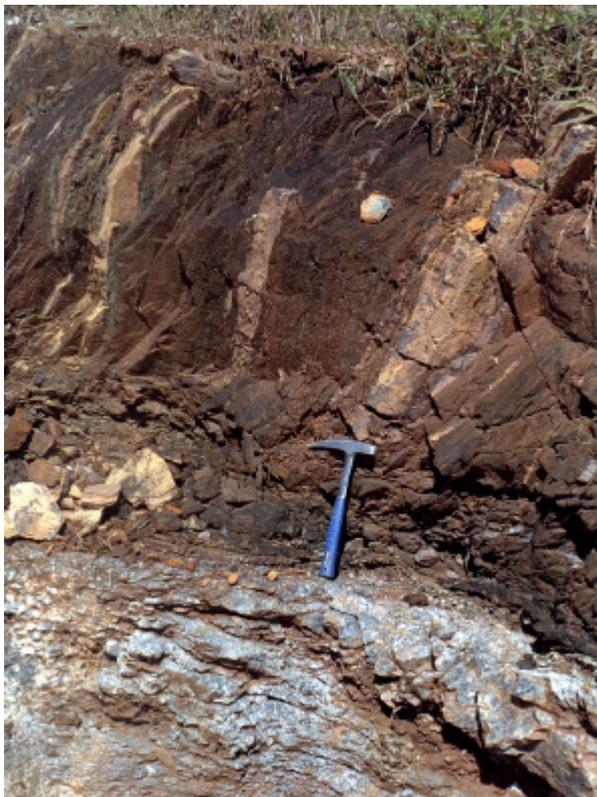


Abb. 18 - Quarzgänge im Amphibolith (A-Aufschluß). Der blau-violette Farbton ist auf die Einschlüsse von Holmquistit zurückzuführen.

Was die Pegmatite der Provinz von Nazareno bekannt und interessant gemacht hat, ist ihre Ta-Mineralisation, insbesondere wegen des Vorkommens von Mikrolithen. In dieser Provinz wurden bereits zwei Varietäten der Mikrolith-Reihe entdeckt: Djalmit (heute U-Mikrolith genannt) und Rijkeboerit (heute Ba-Mikrolith genannt) (PEIXOTO und GUIMARÃES, 1950 und VAN DER VEEN, 1963).

2.1. Übersicht über Pyrochlore

In natürlichen Vorkommen sind die Minerale der Pyrochlor-Reihe durch die Pyrochlor-, Mikrolith- und Betafit-Gruppen vertreten. Minerale der Pyrochlor-Reihe sind die am weitesten verbreiteten Minerale der Seltenen Erden und kommen akzessorisch in Karbonatiten, Nephelinsyenit- und Granit-Pegmatiten vor. Sie sind stabil unter den p-T-Bedingungen von der magmatischen bis zur oberflächennahen Bildung (CHAKOUMAKOS, 1984). Die Zusammensetzung ist oft komplex und abhängig von Temperatur, Druck und volatilen Komponenten.

Unter den Oxiden, deren allgemeine Formel $A_2B_2O_7$ lautet, wobei A und B Metalle darstellen, treten eine Reihe von *synthetischen* Phasen auf, die isomorph zum Mineral Pyrochlor sind. Diese Phasen mit Pyrochlorstruktur werden von Chemikern, die üblicherweise nicht die mineralogische Nomenklatur verwenden, einfach als "Pyrochlore" bezeichnet. Ihre Strukturen haben überwiegend kubische Symmetrie und ihr Bindungscharakter ist meist ionogen. Innerhalb der durch Ionenradien und erforderlichen Ladungsausgleich gegebenen Grenzen führen Substitutionen in der A-, B-, X- und Y-Position zu einer großen Variationsbreite bei diesen Oxiden, die eine umfangreiche technische Verwendung finden.

Die Pyrochlorstruktur toleriert Lücken in der A- und X-Position, so daß Wanderung von Ionen innerhalb des Kristallgitters stattfinden kann. $A_2B_2X_6Y_1$ -Substanzen sind leicht zu synthetisieren und zeigen eine breite Palette physikalischer Eigenschaften. Das liegt daran, daß Übergangsmetalle mit unterschiedlichen Oxidationsstufen oder die auf die Übergangsmetalle folgenden Metalle als B-Kationen auftreten und daß die A-Kationen entweder aus Seltenerd-Elementen oder aus Elementen mit inerten "freien Elektronenpaaren" bestehen können. Auf diese Weise variiert der elektrische Charakter des Pyrochlores von hoch isolierend über halbleitend bis zu leitend, wobei einige Substanzen einen Übergang von halbleitend nach leitend zeigen. Phasen, bei denen A- und B-Kationen in einem maximalen Oxidationszustand vorkommen, zeigen dielektrische, piezo- und ferro-elektrische Eigenschaften. Für den Fall, daß ein 3d-Übergangsmetall die B-Position besetzt und/oder ein Seltenerd-Element auf der A-Position sitzt, folgen magnetische Eigenschaften von einfachem Paramagnetismus bis zu ferro- oder antiferro-Magnetismus, die unter 77K auftreten. Einige dieser Oxide sind hervorragend hitzebeständig. Ln-haltige Pyrochlore zeigen Fluoreszenz und Phosphoreszenz und können möglicherweise in der Lasertechnik verwendet werden. Manche Pyrochlore mit Defektstruktur besitzen eine sehr gute kationische Leitfähigkeit und können als Festkörperelektrolyte angesehen werden. Auf Grund ihrer ausgezeichneten ionischen (O^{2-}) und elektronischen Leitfähigkeit wurden Phasen mit Defektstruktur, die 4d- oder 5d-Übergangsmetalle auf der B-Position haben, als Sauerstoffelektroden bezeichnet (CHEVALIER *et al.*, 1962; GRINS, 1980; SODERHOLM *et al.*, 1982; SUBRAMANIAN *et al.*, 1983;

CHAKOUMAKOS, 1984; 1986). Auch katalytische Aktivität ist einigen Pyrochloren zuzuordnen (GOODENOUGH und CASTELLANO, 1982). Zirkonolit, eine dem Pyrochlor verwandte Phase, wird vorgeschlagen als Bestandteil eines mehrphasigen kristallinen Materials für die langlebige Isolierung nuklearen Abfalls und Pyrochlor selbst könnte eine ähnliche Rolle spielen (CHAKOUMAKOS, 1984).

2.2. Mineralogische Klassifizierung

Aufgrund unterschiedlicher Nb/Ta- und Nb+Ta/Ti-Verhältnisse lassen sich Pyrochlore im engeren Sinne, Mikrolith und Betafit unterscheiden (Abb. 19, oben in der Mitte). Die Tab. 1 zeigt, wie diese Varietäten untergliedert werden. Alle chemischen Analysen von Pyrochloren aus Nazareno ergaben, daß es sich um Mikrolithe handelt (Abb. 19). Mikrolith gehört zur Pyrochlor-Reihe, für welche die allgemeine chemische Formel nach LUMPKIN und EWING, (1988) gilt:



wobei:

- A = typisch sind Na^+ und Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , U^{4+} , Th^{4+} , Y^{3+} , REE, und untergeordnet kommen K^+ , Mn^{2+} , Sn^{2+} , Sr^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} und Cs^+ vor;
- B = Ta^{5+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , untergeordnet Sb^{5+} , Zr^{4+} und Fe^{3+} ;
- X = O^{2-} ;
- Y = O^{2-} , OH^- und F^- .

Wegen Variationen in der Stöchiometrie können extreme Werte für m, n und p erreicht werden: $m \leq 1,7$ $n \leq 1,0$ $p \leq 2,5$ (LUMPKIN und EWING, 1988).

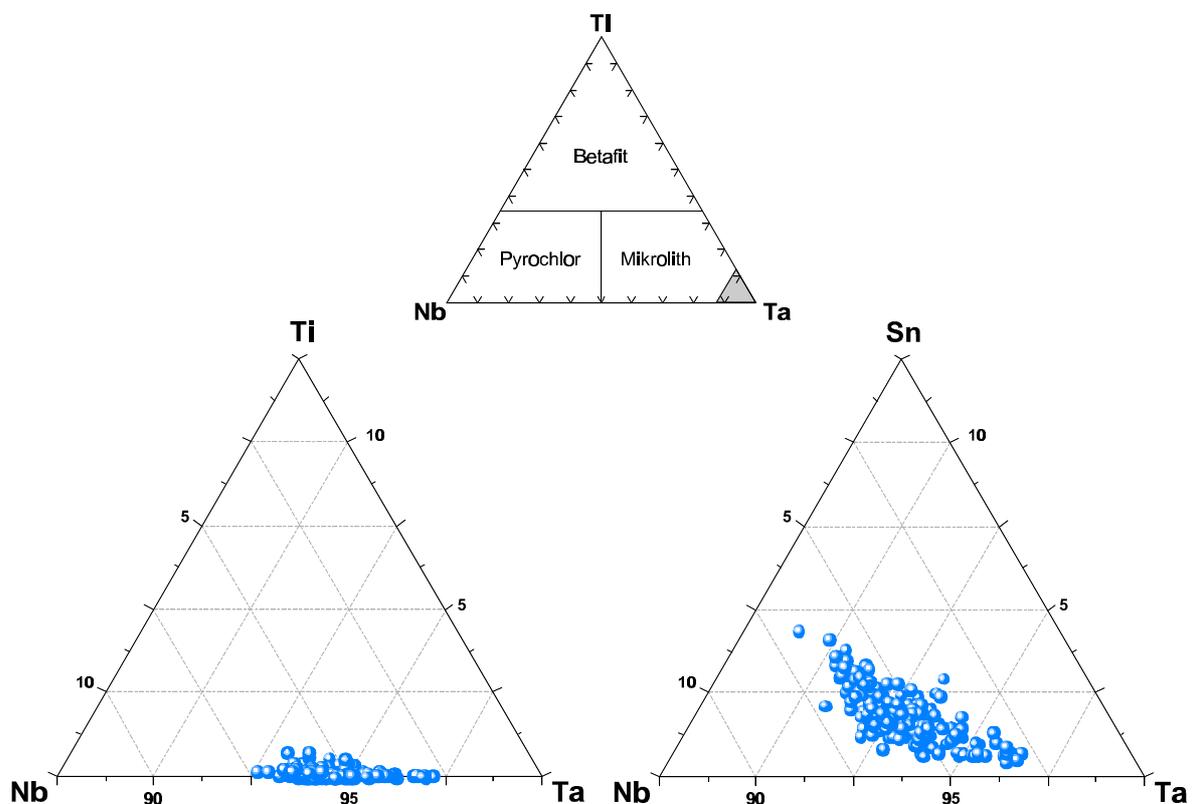


Abb. 19 – Unten links: Darstellung der gemessenen Probenzusammensetzungen aufgetragen in dem Bereich, der im darüber gezeigten, vollständigen Dreieckdiagramm hervorgehoben ist (Darstellung nach der IMA-Kommission, HOGARTH, 1977). **Rechts:** Analoge Darstellung mit Sn an der Spitze, die den relativ zu Ti höheren Sn-Gehalt dokumentiert.

Tab. 1 - Die Pyrochlor-Gruppe – verändert nach der Klassifizierung des IMA Subcommittee on Nomenclature of the Pyrochlore Group (HOGARTH, 1977).

Klassifizierung nach den Atomen der A-Position: K, Sn, Sb, Ba, REE, Pb, Bi, U		Klassifizierung nach den Atomen der B-Position: Nb, Ta, Ti		
		Pyrochlor Nb + Ta > 2·Ti Nb > Ta	Mikrolith Nb + Ta > 2·Ti Ta ≥ Nb	Betafit 2·Ti ≥ Nb + Ta
Na + Ca, aber keine anderen A-Atome > 20% des Gesamtbeitrags der A-Position		Pyrochlor	Mikrolith	
Ein oder mehr Atome der A-Position, außer Na oder Ca, > 20% des Gesamtbeitrags der A-Position.	K	Kaliumpyrochlor		
	Sn	Zinnpyrochlor		
	Sb	Antimonpyrochlor		
	Ba	Bariumpyrochlor	Bariummikrolith	
Klassifizierung nach den häufigsten A-Atomen, außer Na oder Ca.	REE*	Yttriumpyrochlor ($\Sigma Y > \Sigma Ce$)** Cerpyrochlor ($\Sigma Ce > \Sigma Y$)		Yttriumbetafit ($\Sigma Y > \Sigma Ce$)
	Pb	Bleipyrochlor	Bleimikrolith	Bleibetafit
	Bi		Bismutmikrolith	
	U	Uranpyrochlor	Uranmikrolith	Betafit

REE* = Y + (La → Lu) - wegen ihres ähnlichen Verhaltens zählen die REE hier als ein Atom.

ΣY ** = Y + (Gd → Lu) und ΣCe = La → Eu

Der Antimonpyrochlor wurde von LAPIN *et al.* (1986, in MIYAWAKI, R. und NAKAI, I., 1993) ohne Angaben über seine Struktur beschrieben. Es scheint, daß diese Varietät isostrukturell mit dem Pyrochlor ist.

2.2.1 Physikalische Eigenschaften von natürlichen Pyrochloren

Spaltbarkeit	nach den Oktaederflächen, manchmal deutlich (insbesondere in Dünnschliffen), aber gewöhnlich nicht sehr gut.
Bruch	muscheliger bis welliger oder zersplitterter.
Glanz	Glasglanz auf den Prismenflächen und Fettglanz auf den muscheligen Bruchflächen.
Härte (Mohs)	5 - $5\frac{1}{2}$, aber kann niedrigere Werte bei verwitterten oder metamikten ⁵ Mineralen erreichen, z.B. KALITA (1957) berichtete für metamiktische Obruchevite ⁶ aus Kola, Rußland eine Härte zwischen $4\frac{1}{2}$ und 5, REUNING (1933) hat für gelblich-braune Mikrolithe aus Donkerhuk, Südwesafrika eine Härte niedriger als 4 bestimmt und SATTERLY (1957) hat für Betafite aus Bancroft, Kanada auch eine Härte niedriger als 4 ermittelt. Das Mineral ist leicht zerbrechlich, insbesondere bei verwitterten Proben (VAN DER WENN, 1963).
Dichte	zwischen 4,2 und 6,4 und ist i. d. R. direkt proportional zum Gehalt an Ta. Pb-Mikrolithe können eine Dichte von 7,2 erreichen (VAN DER WENN, 1963). Es scheint, daß die Dichte mit zunehmendem Wassergehalt abnimmt (HOGARTH, 1959).
Optische Merkmale	Die Minerale der Pyrochlor-Reihe sind kubisch und deshalb optisch isotrop, aber manchmal wird eine schwache anomale Doppelbrechung in nicht-metamikten Kristallen beobachtet. VAN DER WENN (1963) berichtete über eine Variationsbreite von Interferenzfarben, die von farblos über gelb bis zu dunkelbraun oder tiefbraun-rot reicht. In einigen Lagerstätten kommen ziemlich oft trübe Pyrochlore vor. Diese Erscheinung tritt manchmal so stark auf, daß die Minerale fast oder ganz undurchsichtig erscheinen.
Lichtbrechung	Nach D'ARCY (1949, zitiert nach VAN DER WENN, 1963) variiert der Lichtbrechungsindex normalerweise zwischen 1,90 und 2,20. Verwitterung und Hydratation der Probe verringern den Lichtbrechungsindex (PALACHE <i>et al.</i> , 1944), der aber auch von anderen Faktoren beeinflusst werden kann. Wenn die Probe erhitzt wird, kann der Lichtbrechungsindex 2,27 erreichen (WINCHELL <i>et al.</i> , 1951). Das könnte auf den Verlust von OH ⁻ und H ₂ O oder durch die Rekrystallisation metamiktischer Proben zurückgehen.

2.2.2 Beschreibung der Proben

Die Mikrolithe aus der Lagerstätte Nazareno, MG/Brasilien unterscheiden sich äußerlich durch ihre Eigenfarbe, so daß folgende Varietäten makroskopisch getrennt werden können:

⁵ Der Begriff "metamikt" wird für Minerale verwendet, die röntgenamorph sind, aber morphologisch Kristallflächen aufweisen – sie sind pseudomorph, ohne atomare Fernordnung zu besitzen.

⁶ Gemenge aus Ytropyrochlor und Uranpyrochlor.

farblos, honigfarben, rosa, grün-olivgrün, rotbräunlich und dunkelbraun/schwarz (Abb. 20). Die morphologisch beste Oktaederausbildung wird bei den opaken Varietäten beobachtet, die semi-transparenten Kristalle sind in der Regel ebenfalls idiomorph ausgebildet.

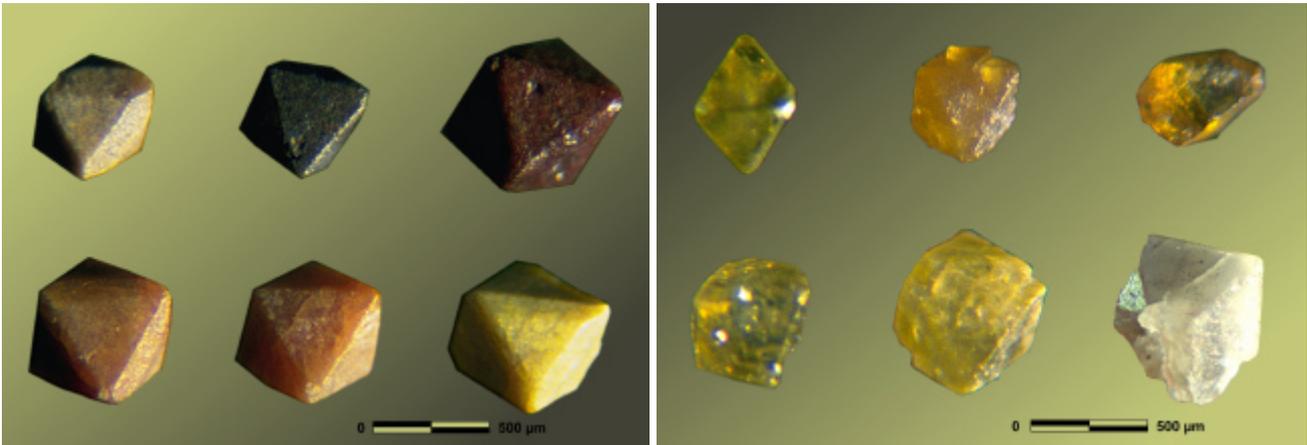


Abb. 20 - Einige Farbvariationen der Mikrolith-Kristalle, links opak, rechts semi-transparent.

Auf den ersten Blick schienen die opaken Proben homogen zu sein, aber Untersuchungen bei stärkerer Vergrößerung unter dem Mikroskop haben oft das Gegenteil erwiesen. Ein typisches Beispiel dafür sind dünne braune Äderchen, die an einigen opaken Kristallen zu sehen sind (Abb. 21). Ob das nur eine oberflächliche Erscheinung ist (Aufwachsungen), konnte mit Hilfe eines Raster-Elektronenmikroskops (REM) ermittelt werden. Die Rückstreuerelektronenbilder zeigen eine glatte Oberfläche, in der die Äderchen entweder nicht oder kaum zu erkennen sind, also kein Relief haben (Abb. 22). Sie entsprechen daher keinen rein oberflächlichen Merkmalen (zum Vergleich s.a. Abb. 23), sondern setzen sich tiefer in den Kristall fort.



Abb. 21 - Zwei Ansichten der Probe DOx002. Ein unregelmäßiges Muster aus dünnen, braunen Äderchen ist auf diesem Photo deutlich zu sehen.

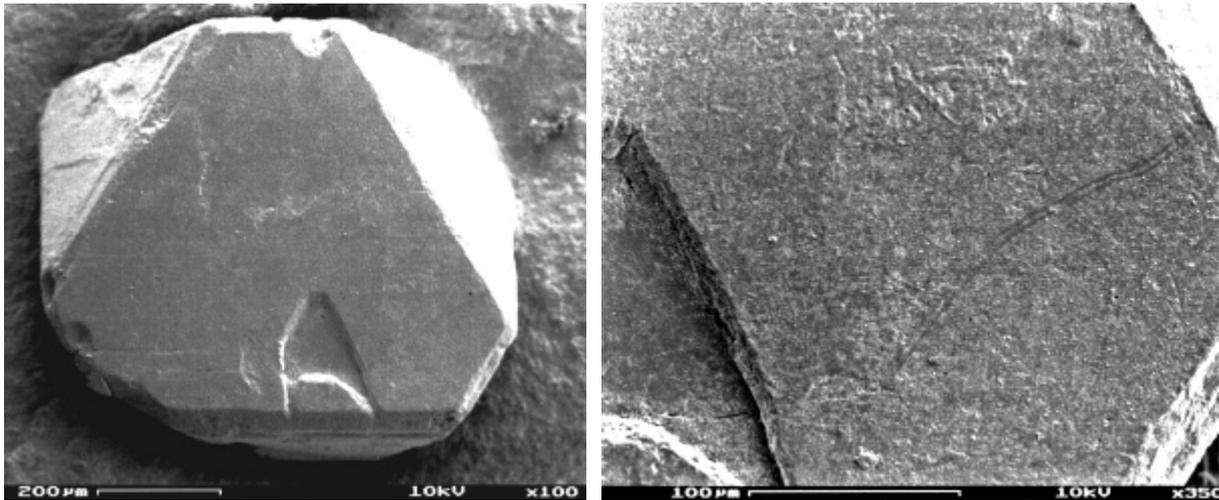


Abb. 22 - REM-Aufnahme einer der Probe DOx002 ähnlichen Probe (nicht mit Gold beschichtet). Im rechten Bild der einzige Hinweis auf die dünnen braunen Äderchen.

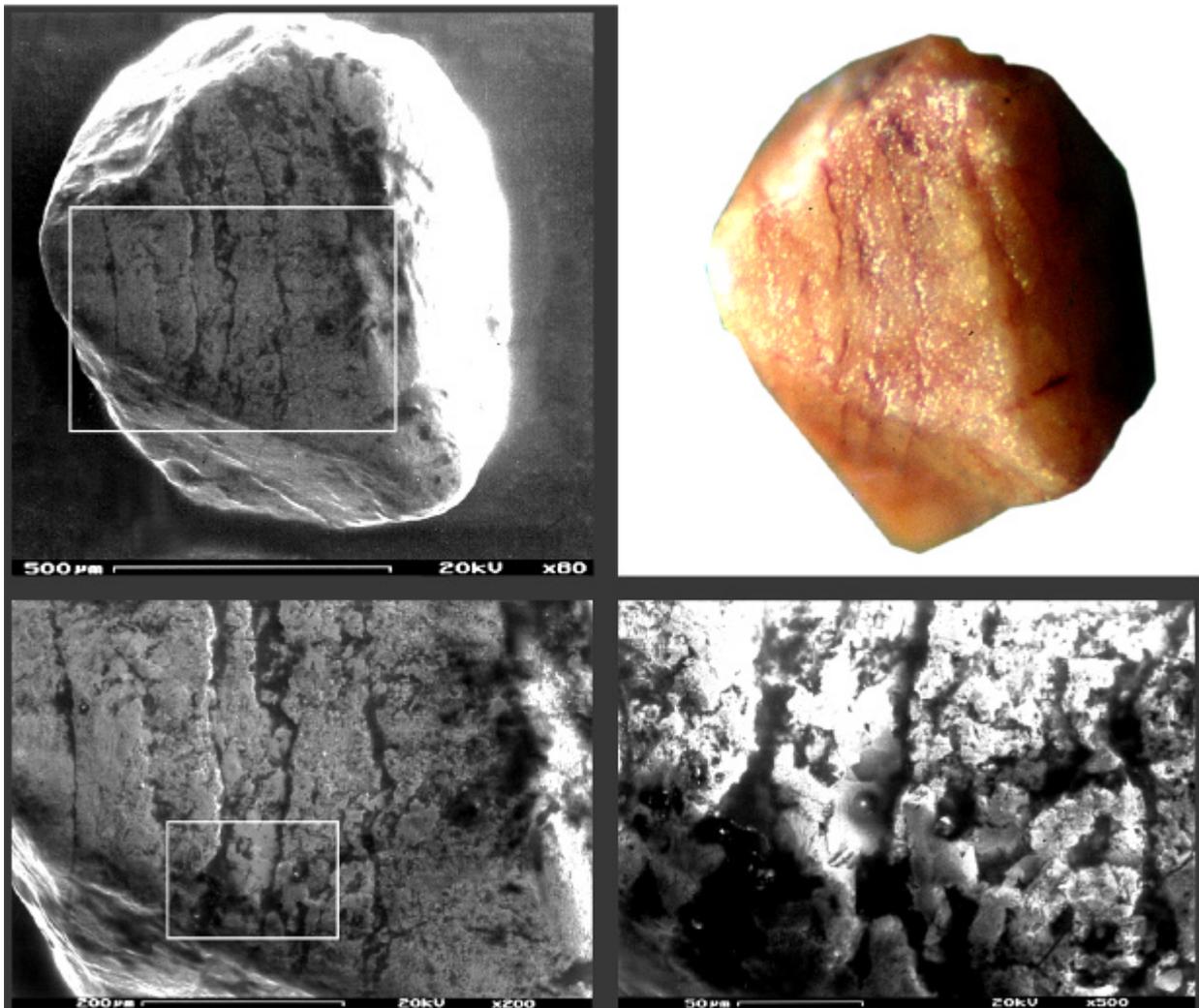


Abb. 23 - Oberflächliche Risse, die mit Fe-haltigen Oxiden gefüllt sind, können ein Muster erzeugen, das sich mit den dunkleren Äderchen der Abb. 22 vergleichen läßt, aber eine andere Ursache hat. Höchstwahrscheinlich stammen diese Oxide aus Verwitterungsprozessen.

Außerdem werden bei den opaken Kristallen, insbesondere bei der rosa Varietät, andere Merkmale beobachtet, und zwar Farbverläufe, die sich nicht an kristallographischen Flächen

orientieren. An ihrer Oberfläche wirken diese Kristalle homogen, zeigen aber innere Bereiche mit anderen Farben, die an einen Zonarbau erinnern (Abb. 24). Röntgenographische Untersuchungen haben bestätigt, daß es sich hier ausschließlich um Mikrolith handelt und nicht um Ver- oder Überwachsung mit anderen Mineralspezies.

Sowohl eine erste qualitative Analyse der Zusammensetzung dieser beiden Phasen als auch die topologische Beschreibung des Gefüges konnte mit Hilfe eines REM gemacht werden. Die Abb. 25 und Abb. 26 stellen die Rückstreuielektronenbilder von zwei typischen Beispielen aus dieser Untersuchung dar. In der Abb. 25 wird auch ein *line scan* aus einer Mikrosonden-Untersuchung gezeigt, um die Elementverteilung in dieser Probe zu verdeutlichen. Charakteristisch in derartigen Proben sind zwei Phasen:

(1.) eine Na-Ca-haltige Phase mit einem dichten Gefüge und einer glatten Oberfläche, in der muschelige Brüche auftreten, wie auch mehr oder weniger regelmäßige Risse, die eine Spaltbarkeit andeuten. Die Risse könnten durch mechanische Beanspruchung wie z.B. eine gerichtete Zugspannung entstanden sein.

(2.) eine Ba-haltige Phase mit unregelmäßiger Oberfläche und einem feinkörnigen, porösen Gefüge, das zuweilen schuppige oder wellblechartige Absonderung zeigt. Auch bei stärkster Vergrößerung ($\times 10.000$ im Abb. 26b) sind in dieser Phase keine untergeordneten Korngrenzen zu erkennen. Diese Phase scheint später als die andere kristallisiert zu sein, wobei die Tatsache, daß sie in die Risse der glatten Phase eindringt und diese teilweise einschließt, darauf hindeutet, daß es sich um eine Umwandlungserscheinung handelt.

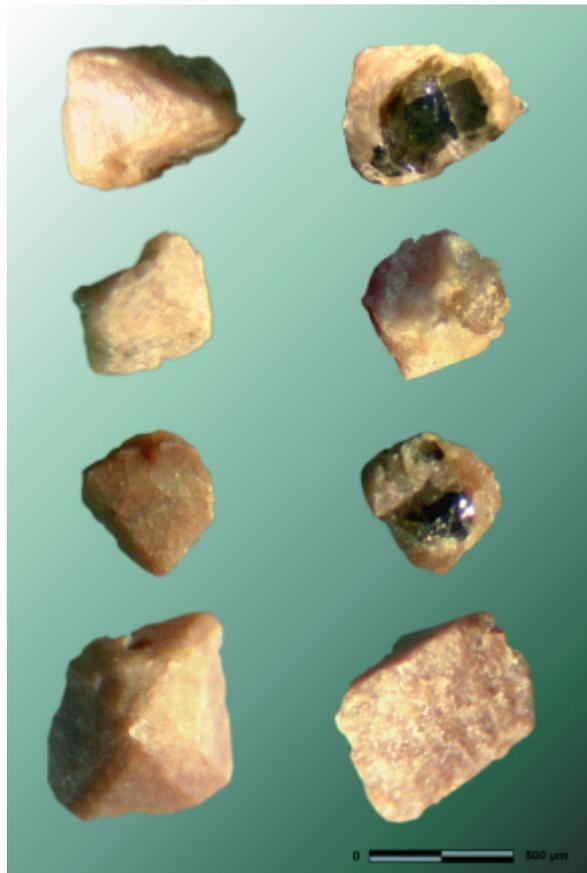
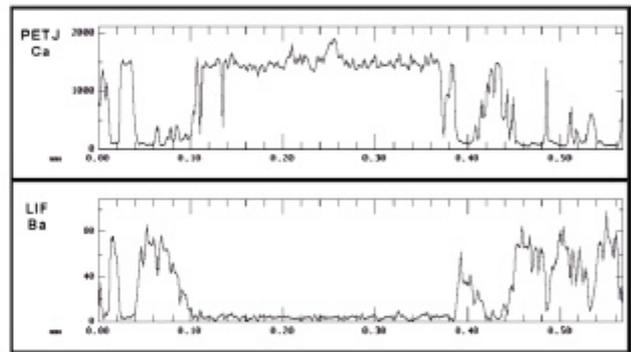
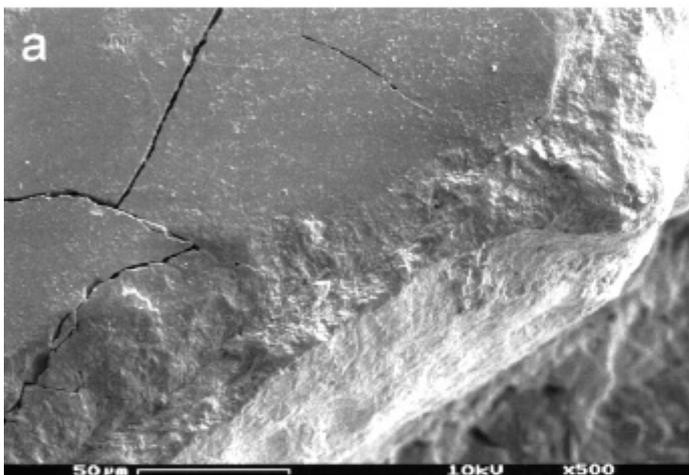
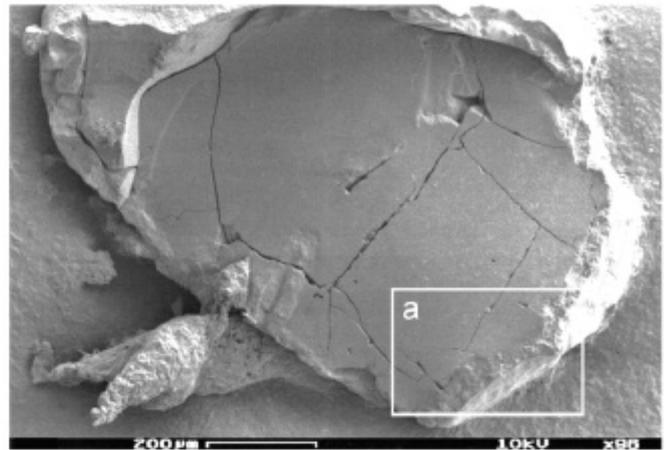
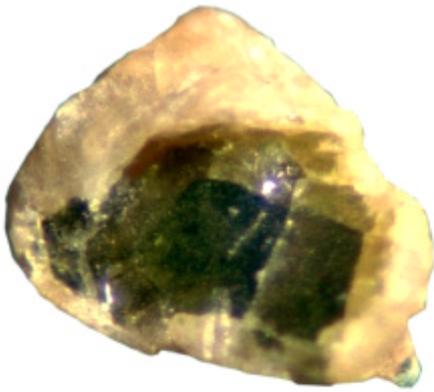


Abb. 24 - Einige Mikrolith-Kristalle zeigen unregelmäßige Farbverläufe ohne Bezug zu kristallographischen Flächen. In der linken Spalte sind die Kristalle von der Außenseite abgebildet und rechts in einem Querschnitt. Nur der letzte Kristall scheint homogen zu sein.



Der *line scan oben* erstreckt sich von Rand zu Rand (inkl. Ba-haltigem Randbereich) über den Ca-haltigen Kernbereich. Typisch bei derartigen Proben ist, daß Ba nicht in den Bereichen auftritt, die Na-Ca-haltig sind.

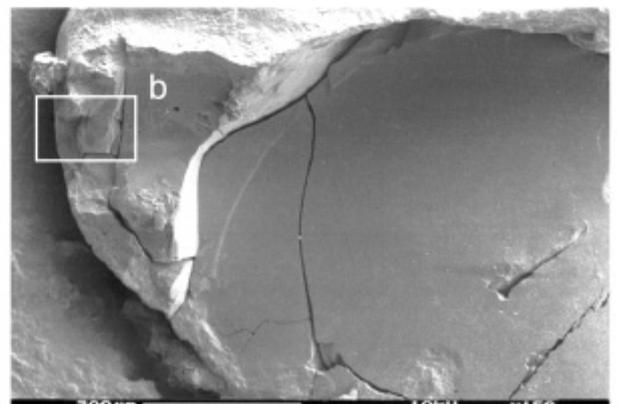
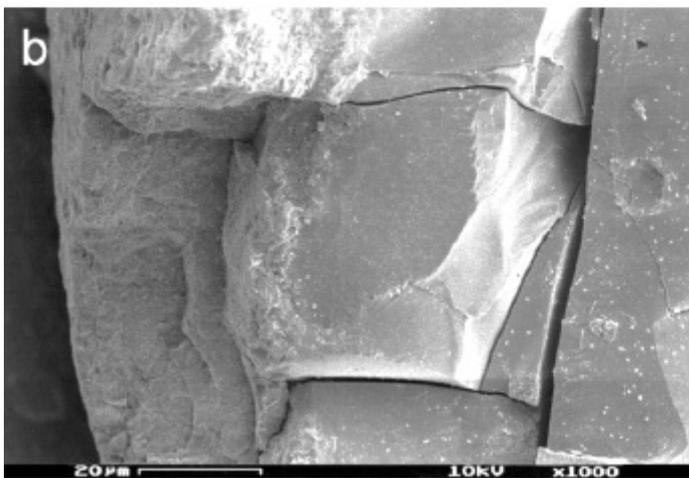
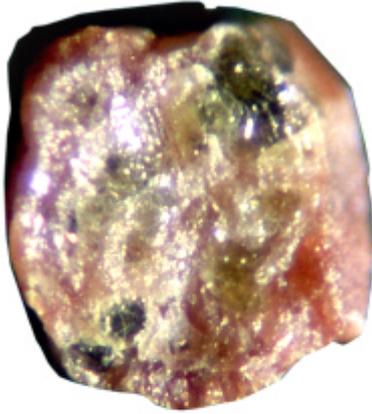
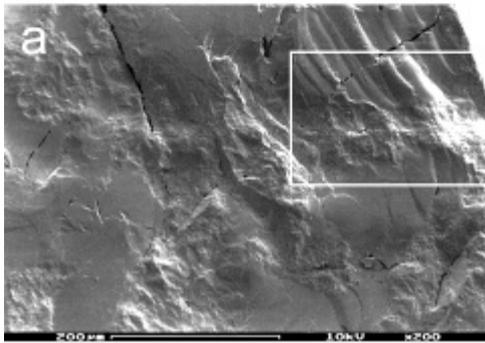
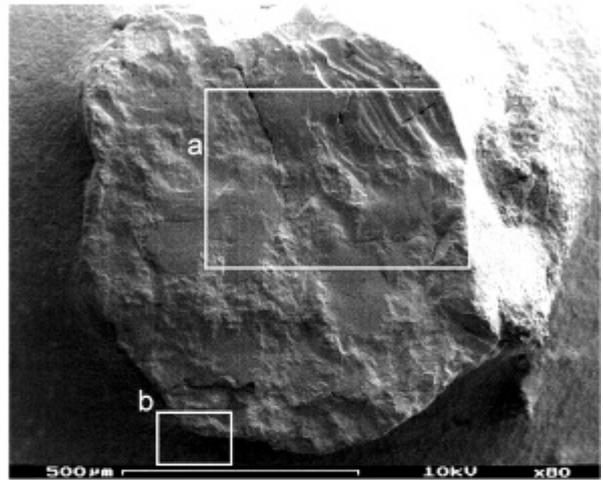


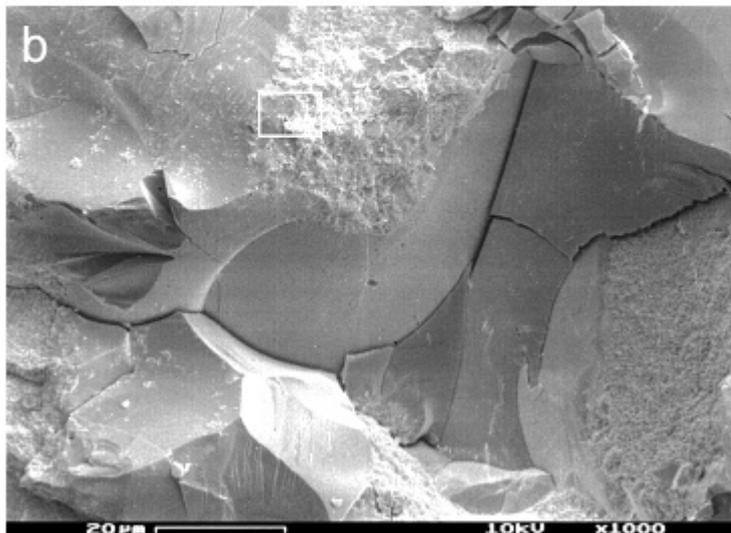
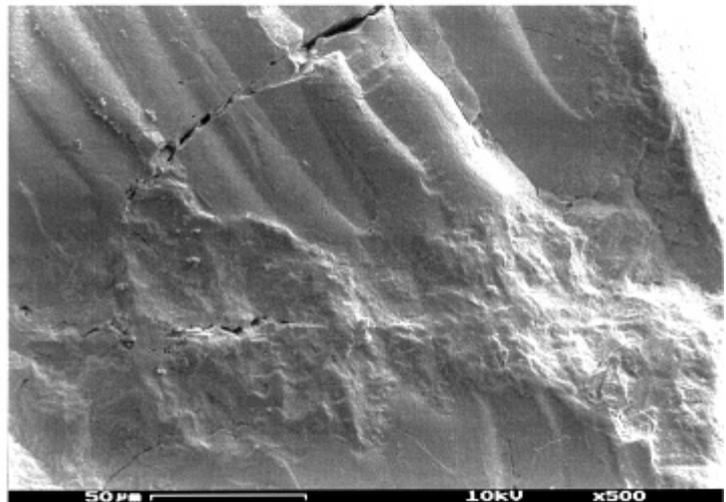
Abb. 25 - Der unregelmäßige Farbverlauf ohne Bezug zu kristallographischen Flächen läßt sich äußerlich nicht nur durch seine Eigenfarbe kennzeichnen, sondern auch durch sein Gefüge. **a** und **b** zeigen deutlich den äußeren Bereich (Ba-Phase), der eine unregelmäßige Oberfläche mit einem feinkörnigen, porösen Gefüge hat. Im Gegensatz dazu hat der zentrale Bereich (Na-Ca-Phase) des Mineralkornes eine glatte Oberfläche mit einem dichten Gefüge, in der muschelige Brüche auftreten und sich mehr oder weniger regelmäßige Risse zeigen, die eine Spaltbarkeit andeuten. **a** zeigt auch, daß Risse nicht bis in den äußeren Bereich reichen (Probe DR62).



Gegenüber Abb. 25 kann der Zonarbau – wie hier - auch sehr asymmetrisch sein.



Rechts (Ausschnitt aus **a**) hat sich die poröse Phase entlang eines Risses entwickelt und ihn teilweise versiegelt.



Unten (Vergrößerung aus **b**) wird der Unterschied zwischen beiden Phasen deutlicher gezeigt, ohne daß bereits Kristallite zu erkennen wären.

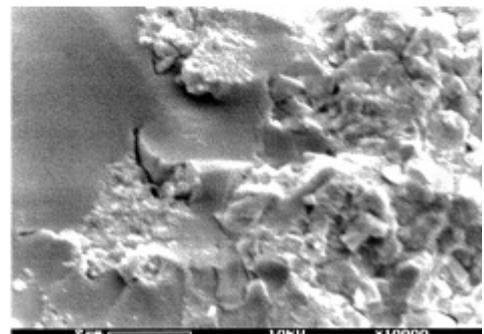


Abb. 26 - Im Innern einiger Kristalle können andere zonare Ausbildungen auftreten, die sich vor allem durch hellere Farben und muscheligen Bruch auszeichnen. Diese Bereiche haben dichtes und sehr feinkörniges Gefüge, sie wirken wie kompakte Bereiche der ansonsten porösen äußeren Zonen.

2.2.3 Vorkommen

Obwohl das Wort Mikrolith an sich auf winzige Kristalle hindeutet, können die Mikrolithe in dieser Lagerstätte 1 bis 2 cm erreichen. Sie kommen vereinzelt in den Pegmatiten vor, vorwiegend in der Spodumen- (Abb. 27) und Albit-Lepidolith-Zone (Abb. 28 und Abb. 29). Sie überwachsen sowohl Kassiterit (Abb. 30) als auch Tantalit und sind mit Spodumen, Lepidolith, Albit und Quarz verwachsen (Abb. 27, Abb. 28 und Abb. 29).

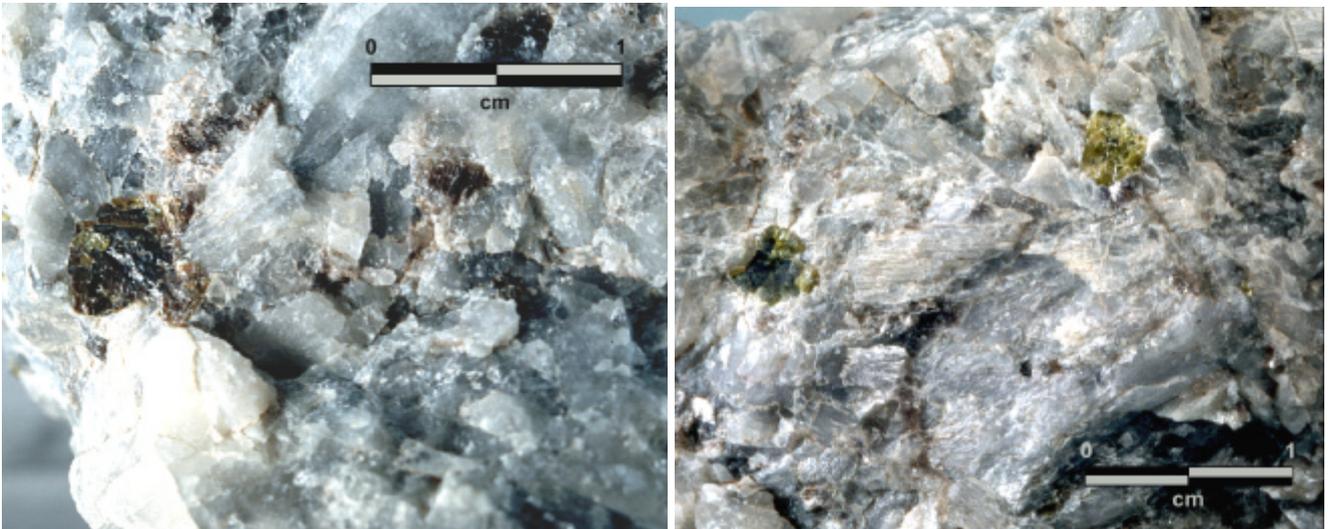


Abb. 27 - Zwei Ausschnitte aus der Spodumen-Zone des A-Aufschlusses, in der große Kristalle von Mikrolithen mit Spodumen verwachsen sind.

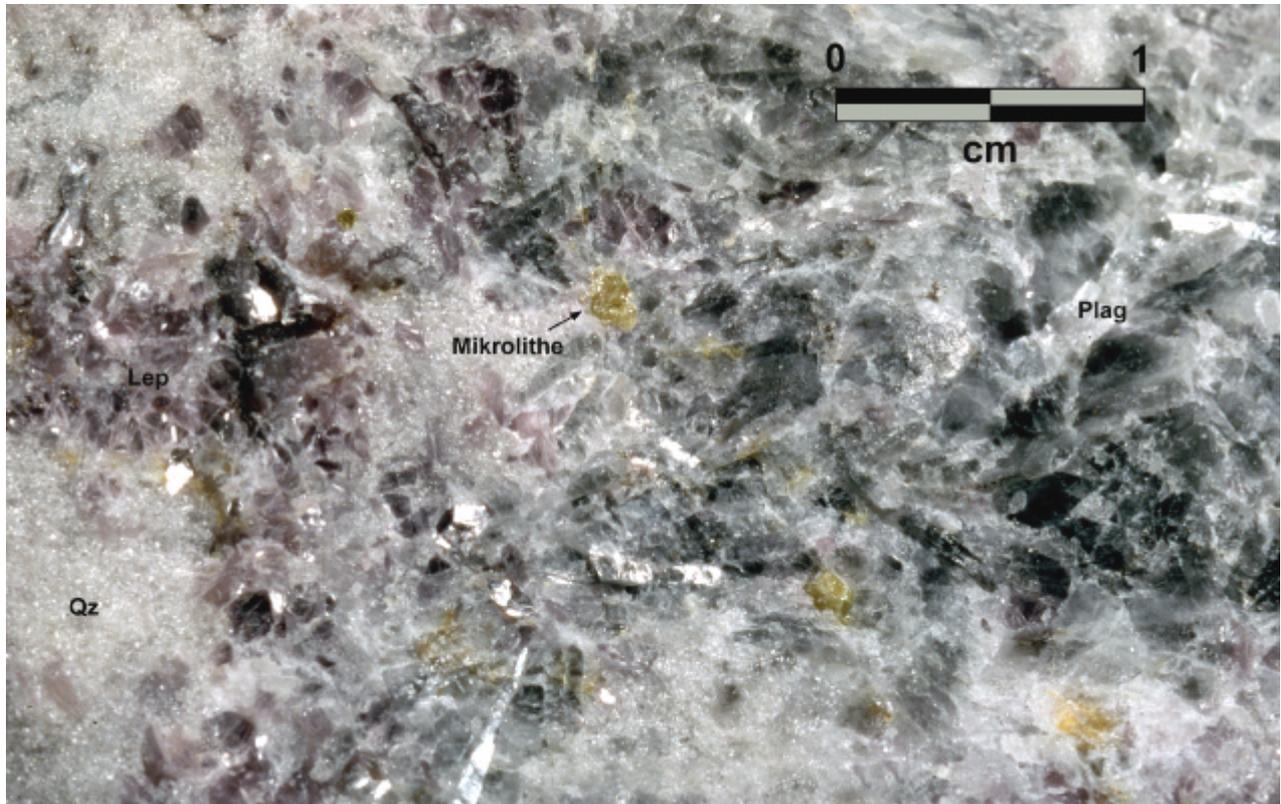


Abb. 28 - Gelbliche Mikrolithe in der Albit-Lepidolith-Zone aus dem A-Aufschluß.



Abb. 29- Zwei Ausschnitte mit gelblichen Mikrolithen aus der Albit-Lepdolith-Zone des E-Aufschlusses. Im rechten Bild oben ist die Verwachsung zwischen Spodumen und Lepidolith zu sehen.

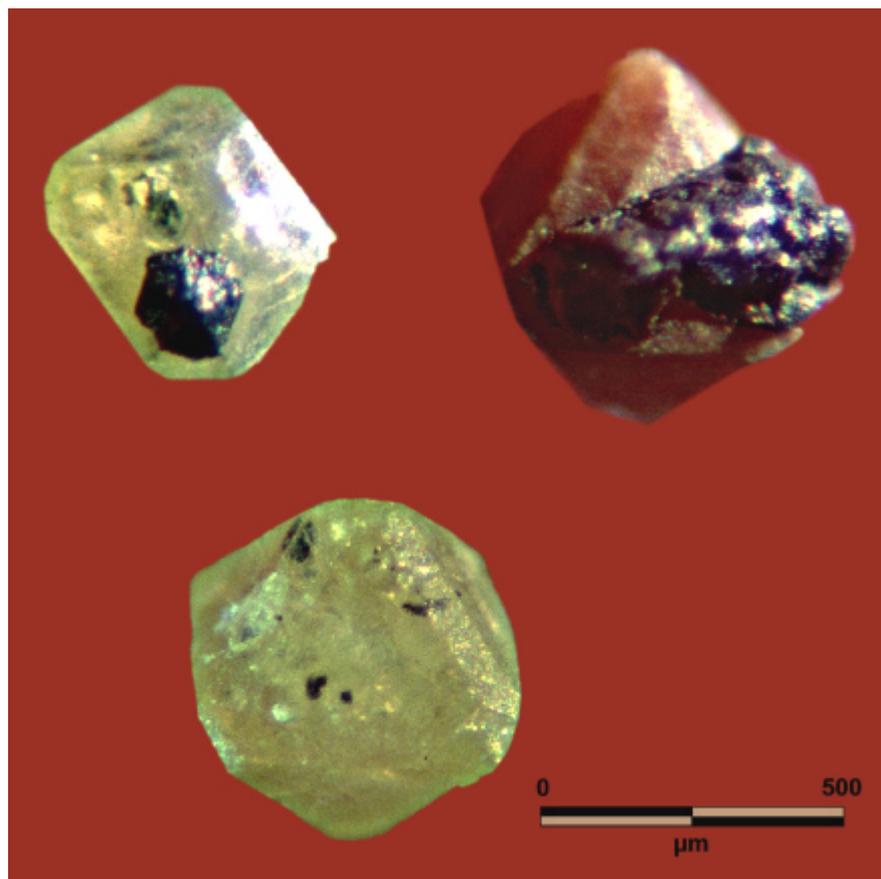


Abb. 30 - Mikrolith überwächst Kassiterit (oben). Kassiterit und Tantalit können als Einschlüsse im Mikrolith auftreten (unten).

2.3. Struktur des Pyrochlores

2.3.1 Struktur und Struktur-Formel im Idealfall

Die Struktur des *idealen* Pyrochlores ist kubisch und wird häufig wie folgt beschrieben:

- Ableitung aus der Fluorit-Struktur;
- Gegenseitige Durchdringung entweder von zwei Netzwerken, ein oktaedrisches B_2X_6 und ein kettenförmiges A_2Y , oder von A_4 - und B_4 -Tetraedern, die durch X- und Y-Anionen entsprechend umgeben werden.
- Gerüst-Struktur von verzerrten Schichten aus B_2X_6 -Bausteinen, ähnlich der (001)-Topologie hexagonaler Wolfram-Bronze ("HTB"), die durch dazwischenliegende Schichten von verzerrten BX_6 -Oktaedern verbunden werden.
- Struktur, die in ihrem Aufbau der Perowskit-Struktur (ABX_3) ähnelt.

Aber bisher gibt es kein einfaches Modell, um alle Einzelheiten und Eigenschaften der Pyrochlor-Struktur zu kennzeichnen.

Die Struktur-Formel des *idealen* Pyrochlores kann als $^{VIII}A_2^{VI}B_2^{IV}X_6^{IV}Y$ angegeben werden, wobei A und B die (Metall-) Kationen und X und Y die Anionen darstellen. Die Koordinationspolyeder der Ionen sind im Idealfall AX_6Y_2 , BX_6 , XA_2B_2 und YA_4 . Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten ($Z = 8$), wobei alle Atome spezielle Lagen in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ besetzen (Raumgruppe Nr. 227, Ursprung in $16c$, $\bar{3}m$). Die atomaren Ortsparameter sind daher festgelegt bis auf die x -Koordinate des X-Anions. Deshalb lassen sich die wichtigsten Atomabstände in der Pyrochlor-Struktur als Funktion von der x -Koordinate und der Gitterkonstante a_0 beschreiben (Tab. 3). In der Abb. 31 sind die Beziehungen zwischen a_0 und x hinsichtlich der wichtigsten Atomabstände graphisch dargestellt.

Für den Ursprung gibt es in der Pyrochlor-Struktur vier Möglichkeiten, da vier Arten von kristallographisch nichtäquivalenten Atomen anwesend sind. Häufig wird in der Literatur die B-Position als Ursprung gewählt (Tab. 2).

Tab. 2- Die Struktur-Daten des *idealen* Pyrochlores $^{VIII}A_2^{VI}B_2^{IV}X_6^{IV}Y$ (mit B im Ursprung):

Atom	Punktlage	Symmetrie	Koordinaten
16 A	16 d	$\bar{3}m (D_{3d})$	$(0, 0, 0 ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)^+$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$
16 B	16 c	$\bar{3}m (D_{3d})$	$0, 0, 0 ; 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$
48 X	48 f	$mm (C_{2v})$	$x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} ; -x, \frac{7}{8}, \frac{7}{8} ; \frac{1-x}{4}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} ; \frac{3+x}{4}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}$ $\frac{1}{8}, x, \frac{1}{8} ; \frac{7}{8}, -x, \frac{7}{8} ; \frac{1}{8}, \frac{1-x}{4}, \frac{1}{8} ; \frac{7}{8}, \frac{3+x}{4}, \frac{7}{8}$ $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, x ; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, -x ; \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1-x}{4} ; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{3+x}{4}$
8 Y	8 b	$\bar{4}3m (T_d)$	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8} ; \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$

Anmerkung: Falls der Ursprung in A liegt, dann: A — $16c$, B — $16d$, X — $48f$ und Y — $8a$.

Tab. 3 - Interatomare Abstände als Funktion der Gitterkonstante a_o und Koordinate x des X-Atoms für $A_2 B_2 X_6 Y$ -Pyrochlor, wobei A bzw. B acht- bzw. sechsfach koordiniert sind und X und Y die Anionen darstellen. *Anmerkung:* Die x -Werte sind angegeben für den Fall, daß die B-Position im Ursprung (16c) liegt⁷. (verändert nach CHAKOUMAKOS, 1984)

Atom-Paar	Abstand (auf geometrischer Basis)	Beschreibung
A.....A	$a_o \sqrt{2}/4$	Kationenabstand (Würfel-Würfel)
A.....B	$a_o \sqrt{2}/4$	Kationenabstand (Würfel-Oktaeder)
B.....B	$a_o \sqrt{2}/4$	Kationenabstand (Okt.-Okt.)
A — X	$a_o(x^2 - x + \frac{9}{32})^{1/2}$	"würfelige" Koordination
A — Y	$a_o \sqrt{3}/8$	"würfelige" Koordination
B — X	$a_o(x^2 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{32})^{1/2}$	Oktaedrische Koordination
X.....Y	$a_o(\frac{5}{8} - x)$	verknüpfte Kante im Würfel
X.....X	$a_o(2x^2 - \frac{3}{2}x + \frac{11}{32})^{1/2}$	verknüpfte Kante in Würfel und Okt.
X.....X	$a_o \sqrt{2}(x - \frac{1}{8})$	nicht verknüpfte, diagonale Oktaederecken

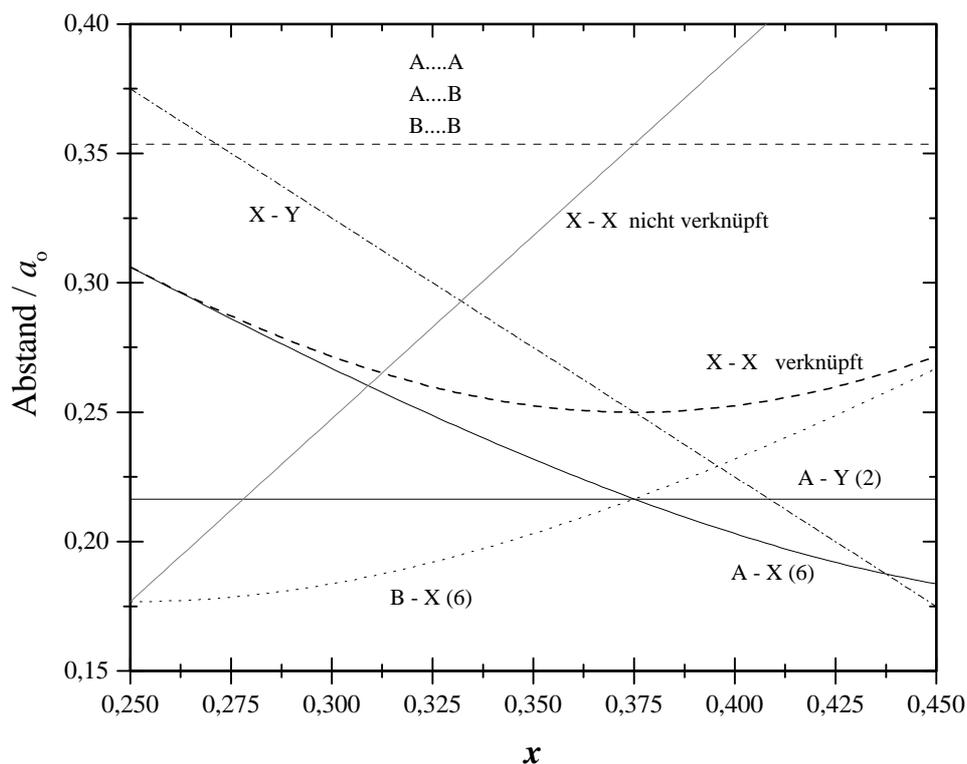


Abb. 31- Die wichtigsten Atomabstände im $A_2 B_2 X_6 Y$ -Pyrochlor (B-Position in 16c) angegeben durch das Verhältnis Abstand / a_o und angegeben als Funktion der x -Koordinate. Die Beschriftungen entsprechen denjenigen des Tab. 3 und die Zahlen in Klammern der Multiplizität der Bindungen (verändert nach CHAKOUMAKOS, 1984).

⁷ Falls einen anderer Ursprung gewählt wird, können die x -Werte durch folgende Beziehungen ermittelt werden:
 $x(A_o) = 3/4 - x(B_o)$, $x(o) = 1/2 - x(Y_o)$, $x(X_o) = x(A_o) - 1/8$, $x(o) = 5/8 - x(A_o)$

Die Struktur des *idealen* Pyrochlores besteht aus zwei Arten von Koordinationspolyedern. Die A-Kationen, deren Ionenradien normalerweise zwischen 0.87 Å und 1.55 Å liegen, sind achtfach koordiniert und befinden sich innerhalb eines Skalenoeders ("gedehnter Würfel"), das sechs X-Anionen und zwei Y-Anionen umfaßt. Die B-Kationen (normalerweise Ionenradien zwischen 0.40 Å und 0.78 Å) sind sechsfach koordiniert und befinden sich im Zentrum eines trigonalen Antiprismas. Obwohl in der Literatur die sechs- bzw. achtfachen Koordinationsverhältnisse oft als kubische bzw. oktaedrische Polyeder beschrieben werden, besetzen die A- und B-Position in der $Fd\bar{3}m$ Raumgruppe die $\bar{3}m (D_{3d})$ -Symmetrie, welche nicht kubischer bzw. oktaedrischer Symmetrie entspricht, sondern der Symmetrie eines Skalenoeders bzw. trigonalen Antiprismas. Infolgedessen können in dieser Raumgruppe nicht gleichzeitig reguläre Oktaeder und Würfel auftreten. Die Formen der Polyeder der A- und B-Positionen ändern sich abhängig von einer Variation der x -Werte zwischen $3/8 (= 0.3750)$ und $5/16 (= 0.3125)$, falls B im Ursprung liegt) (CHAKOUMAKOS, 1984 und 1986; SHANNON, 1976; SUBRAMANIAN, *et al.*, 1983).

Wenn $x = 0.3750$ ist, sind die A-Atome würfelig koordiniert und die B-Atome befinden sich im Zentrum eines sehr stark verzerrten Oktaeders (gestaucht entlang der dreizähligen Drehachse). Das entspricht einer Fluorit-Defekt-"Superstruktur": $A_2 B_2 X_7$, wobei \square = Lücke darstellt (Abb. 33a).

Aber wenn $x = 0.3125$ (bezüglich B im Ursprung) ist, befindet sich die A-Position in einem sehr stark gedehnten Würfel (trigonaler Skalenoeder) und B in einem regulären Oktaeder (Abb. 32 und Abb. 33b). Daraus baut sich ein Gerüst von regulären Oktaedern (deren Ecken mit sechs anderen Oktaedern verknüpft sind) auf, die auf dem Diamant-Gitter basieren und große Lücken haben, in denen sich ein Y- und zwei A-Atome befinden. Die Y- und A-Atome bilden ein cupritartige Struktur, d.h., A_2Y , welche das oktaedrische Gerüst durchdringt. Aufgrund des starren oktaedrischen B_2X_6 -Gerüsts kann die Struktur einige Leerstellen tolerieren.

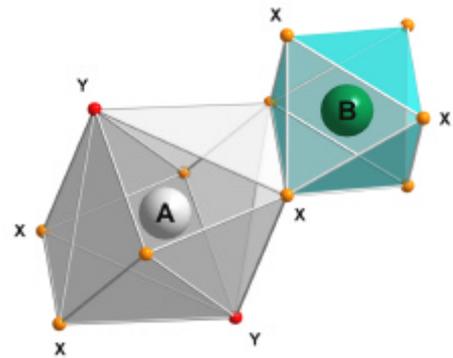


Abb. 32 - Die A- und B-Position in der Struktur des Pyrochlores, wenn $x = 0.3125$.

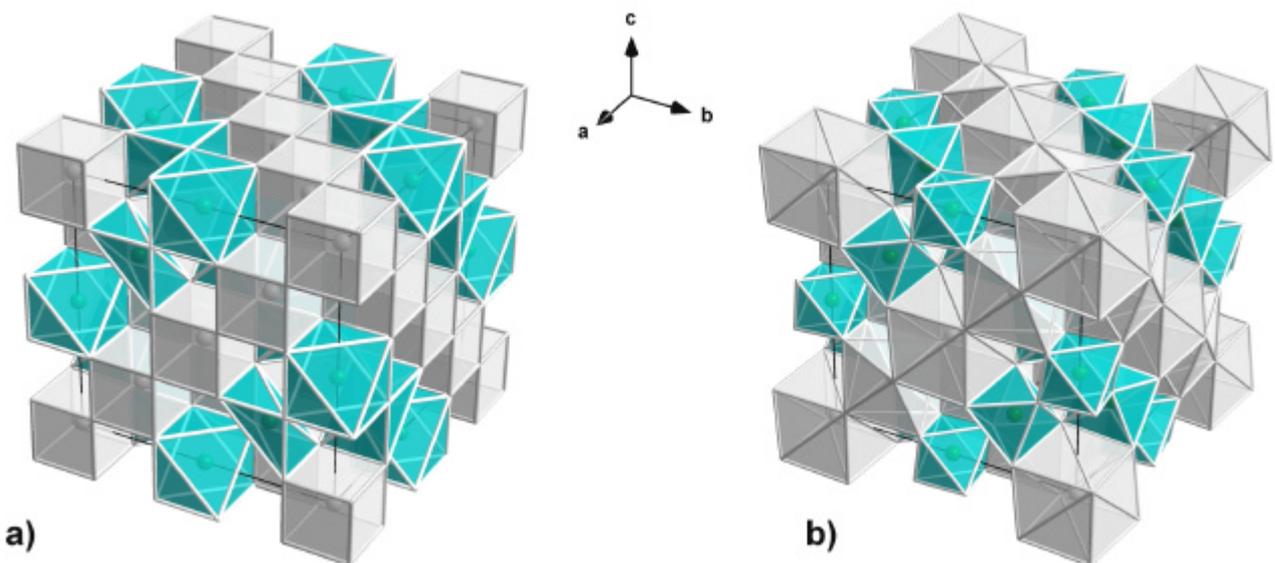


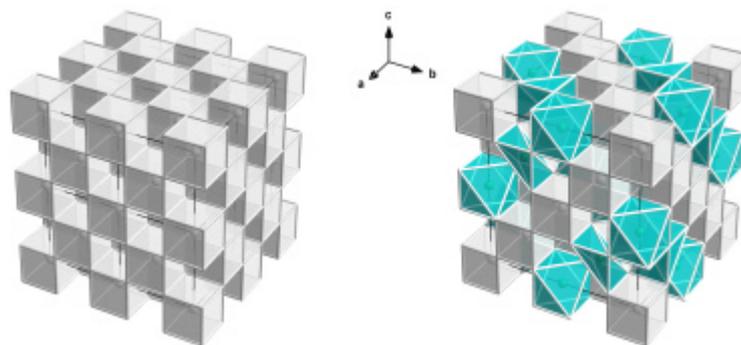
Abb. 33 - Darstellung der Elementarzelle des Pyrochlores im idealen Fall. **a)** Wenn der x -Wert gleich $3/8 (= 0.3750)$ und **b)** wenn $x = 5/16 (= 0.3125)$ ist.

2.3.1.1 Strukturbeschreibung basierend auf der Fluorit-Struktur

Die Struktur des *idealen* Pyrochlores wird oft von der Fluorit-Struktur abgeleitet (WELLS, 1984; CHAKOUMAKOS, 1984; LUMPKIN und EWING, 1988). Das wird erreicht, indem die Hälfte der Würfel durch Oktaeder ersetzt wird, d.h., zwei Anionen auf diagonal gegenüberliegenden Ecken des Würfels werden entfernt. Die Fluorit-Struktur verliert daher in geordneter Weise 1/8 ihrer Anionen (Abb. 34).

In dieser Beschreibung bilden die A- und B-Kationen ein kubisch flächenzentriertes Gitter und die Anionen befinden sich in tetraedrischen Lücken⁸. Die flächenzentrierten A- und B-Kationen liegen abwechselnd in $[110]$ und $[\bar{1}10]$ Gittergeraden in einer (001)-Ebene. Dadurch entstehen für die Anionen drei Arten von tetraedrischen Lücken (Abb. 34, rechts unten):

- eine $48f$ - Position mit zwei A- und zwei B-Kationen als nächste Nachbarn;
- eine $8a$ -Position mit vier B-Kationen als nächste Nachbarn;
- eine $8b$ -Position mit vier A-Kationen als nächste Nachbarn.



Die Koordinationspolyeder **links** entsprechen 8 Elementarzellen des Fluorits. **Rechts** eine Elementarzelle des Pyrochlores.

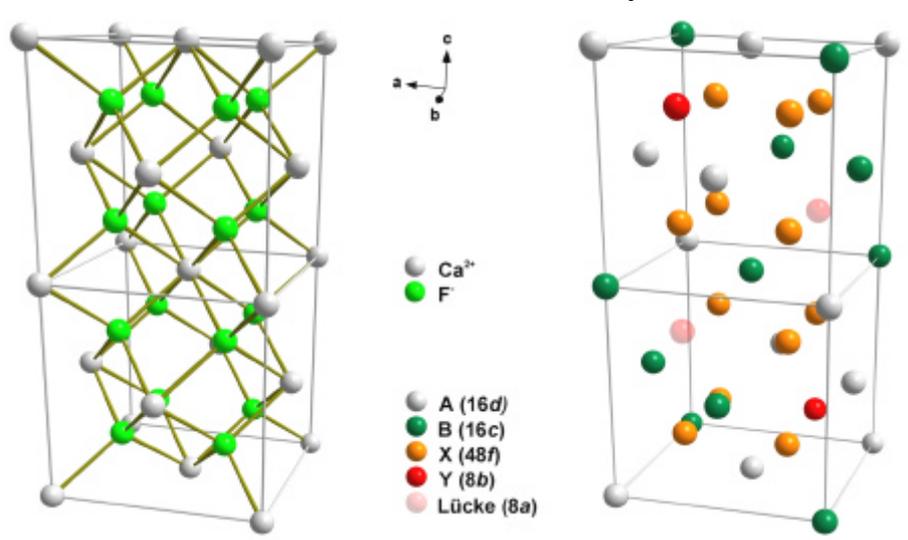


Abb. 34 - Vergleich zwischen Pyrochlor- (**rechts**, jeder Würfel entspricht 1/8 der Elementarzelle des Pyrochlores) und Fluorit-Struktur (**links**). Das kubisch flächenzentrierte Gitter der Elementarzelle des Fluorits ($Fm\bar{3}m$) wird oft in der Literatur als Basis für die Ableitung der Pyrochlor-Struktur ($Fd\bar{3}m$) verwendet. Diese Ähnlichkeit wird desto größer, je näher der x -Wert bei 0.3750 liegt, wie in der Darstellung rechts unten verdeutlicht wird, wobei hier jeder Würfel 1/8 der Elementarzelle des Pyrochlores entspricht.

⁸ In der Fluorit-Struktur (CaF_2) besetzen die Ca^{2+} -Ionen die Ecken und Flächenmitten der kubischen Elementarzelle und die F-Ionen befinden sich in tetraedrischen Lücken im Zentrum von acht Würfeln, in welche die Elementarzelle unterteilt werden kann.

Verglichen mit der Fluorit-Struktur ($\text{Ca}_2\text{Ca}_2\text{F}_6\text{F}_2$) ist die $8a$ -Position in der Pyrochlor-Struktur nicht besetzt (Abb. 34, rechts unten). Die vier B-Kationen, welche die $8a$ -Position umgeben, sind elektrostisch abgesättigt, so daß diese scheinbar ungünstige Konstellation trotzdem stabil ist. Die $48f$ -Anionen (X), ursprünglich auf $x = 0.3750$, können bis zu $x = 0.3125$ (bezüglich B im Ursprung) verschoben werden. Dadurch verkürzt sich der $\text{X}\hat{\text{A}}\text{X}$ -Winkel (α) von $109^\circ 28'$ bis zu $86^\circ 37'$, aber die $8b$ -Anionen (Y) bleiben äquidistant von ihren vier A-Nachbarkationen. Diese $8b$ -Anionen zusammen mit den $16d$ -Kationen bilden ein Teilgitter, das isostrukturell zu einem der zwei sich durchdringenden Netzwerke der Anticristobalit-Struktur (ähnlich zu Cu_2O) ist (Abb. 35).

Obwohl diese Beschreibung eine sehr einfache Handhabung bietet, soll sie begrenzt angewendet werden, und zwar nur für Pyrochlore, deren x -Werte in der Nähe von 0.3750 liegen. Diese Beschreibung ist auch von Interesse, falls x noch höhere Werte erreicht, wie bei Pyrochloren, deren B-Kationen große Ionenradien besitzen (z.B. $\text{Zr}^{4+} = 0.720\text{\AA}$), da einige dieser Pyrochlore einen Übergang zur Fluorit-Defekt-"Superstruktur" bilden. Dieser Übergangstyp kommt nie bei Pyrochloren vor, die kleinere B-Kationen haben (SUBRAMANIAN *et al.*, 1983).

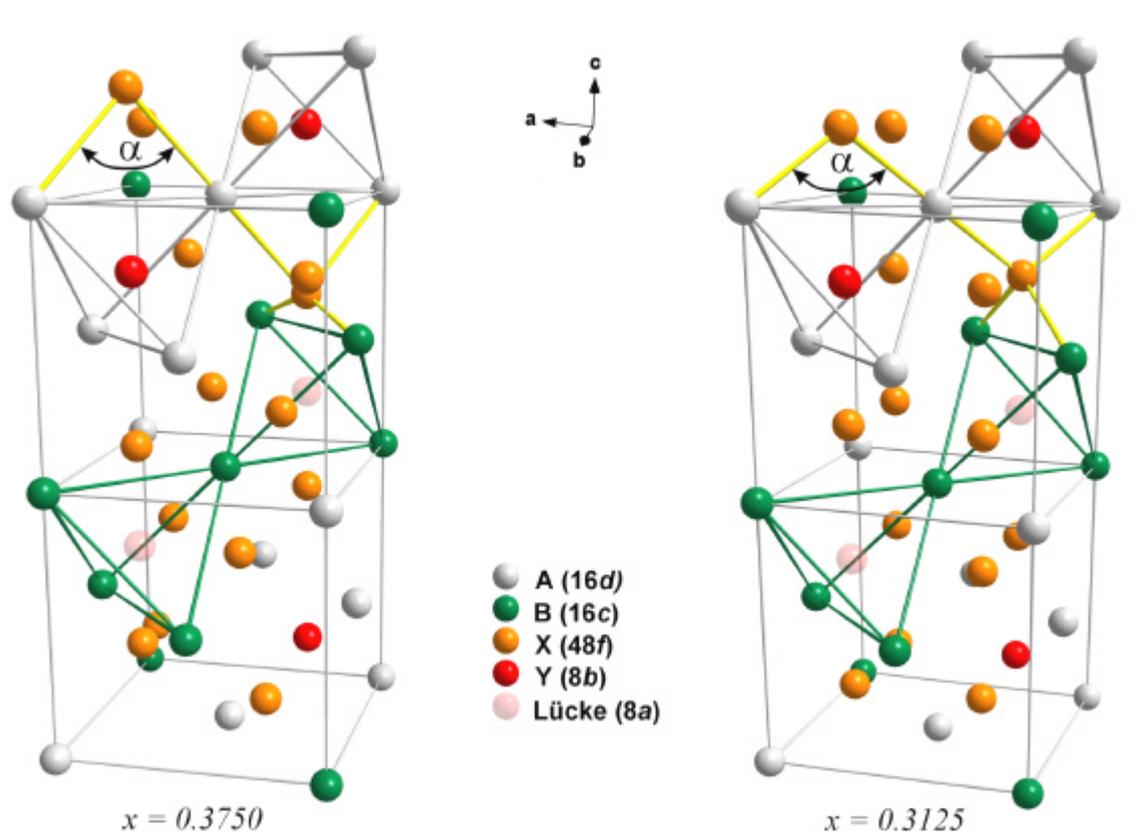


Abb. 35 - In diesem Schema entspricht jeder Würfel $1/8$ der Elementarzelle des Pyrochlores und hier sind sowohl die regulären B_4 - und A_4Y -Tetraeder als auch der $\text{X}\hat{\text{A}}\text{X}$ -Winkel (α) dargestellt. Beide Tetraeder bilden ein Teilgitter, das isostrukturell zu einem der zwei sich durchdringenden Netzwerke der Anticristobalit-Struktur ist. Von einem Netzwerk zum anderen gibt es eine Translation von $a_o/2$. Eine Verkürzung des $\text{X}\hat{\text{A}}\text{X}$ -Winkels (α) von $109^\circ 28'$ zu $86^\circ 37'$ findet statt, wenn x von 0.3750 nach 0.3125 verschoben wird. Die Y-Anionen ($8b$) bleiben äquidistant zu ihren vier A-Nachbarkationen, da $\text{A} - \text{Y}$ unabhängig von x ist ($= a_o \sqrt{3}/8$).

2.3.1.2 Strukturbeschreibung basierend auf einer Durchdringung zwischen B_2X_6 - und A_2Y - Netzwerken

In dieser Beschreibung wird die Struktur als ein dreidimensionales Netzwerk betrachtet, in dem die BX_6 -Oktaeder über die Ecken verknüpft sind (Abb. 36). Die A-Kationen sind achtfach koordiniert und liegen im Zentrum eines Sechseringes, umgeben von sechs X, die gleichzeitig zu den BX_6 -Oktaedern gehören, und senkrecht dazu von zwei Y-Anionen.

Wenn die Wechselwirkung zwischen A und X unbeachtet bleibt, kann die Struktur als eine Durchdringung von B_2X_6 - und A_2Y -Netzwerken beschrieben werden. Das A_2Y -Netzwerk ist identisch mit einem der Anticristobalit-Struktur. In diesem Netzwerk ist A linear koordiniert und bildet zusammen mit Y zick-zack-förmige Ketten, wobei zwei solche Ketten sich in einem Y schneiden. In dem B_2X_6 -Netzwerk bilden die B-Atome verzerrte Oktaeder, die umso regulärer werden, je mehr x sich 0,3125 bezüglich B im Ursprung nähert. Die Abweichung von diesem Wert läßt sich als eine Art von "Verzerrungsgrad" des oktaedrischen Gerüsts interpretieren. Z. B. Kristallstrukturverfeinerungen von ($A^{2+}B^{5+}$)-Pyrochloren haben gezeigt, daß die meisten ihrer x -Werte um etwa 0,3125 liegen (SUBRAMANIAN *et al.*, 1983).

Durch diese Beschreibung wird das B_2X_6 -Gerüst als das wesentliche strukturelle Kennzeichen des Pyrochlor angesehen und macht die Existenz von Pyrochloren mit Defekt-Struktur leichter einsichtig: $A_2B_2X_7$ und $A_2B_2X_{7-x}$ (x = Lücke). Der große Nachteil dieses Modells ist, daß die Bedeutung der A- und Y-Ionen nicht berücksichtigt wird. Z. B. $Cd_2Nb_2O_7$ hat zwar Pyrochlor-Struktur, aber $Ca_2Nb_2O_7$ und $Sr_2Nb_2O_7$ nicht.

2.3.1.3 Strukturbeschreibung in Anlehnung an die (001)-Topologie hexagonaler Wolfram-Bronze ("HTB")

Diese Beschreibung basiert auf einer Gerüst-Struktur aus verzerrten Schichten von B_2X_6 -Bausteinen. Die (111)-Schichten des Pyrochlor⁹ haben die (001)-Topologie hexagonaler Wolfram-Bronze ("HTB"), in der jeweils drei über sechs weiteren, geordneten Oktaederringen (Abb. 36a) liegen. Eine [110]-Projektion der Pyrochlor-Struktur zeigt Kanäle, die parallel zu [110] auftreten (Abb. 36b). Diese Kanäle können eine große Menge an Wasser-Molekülen in Pyrochlor-Defektstrukturen aufnehmen.

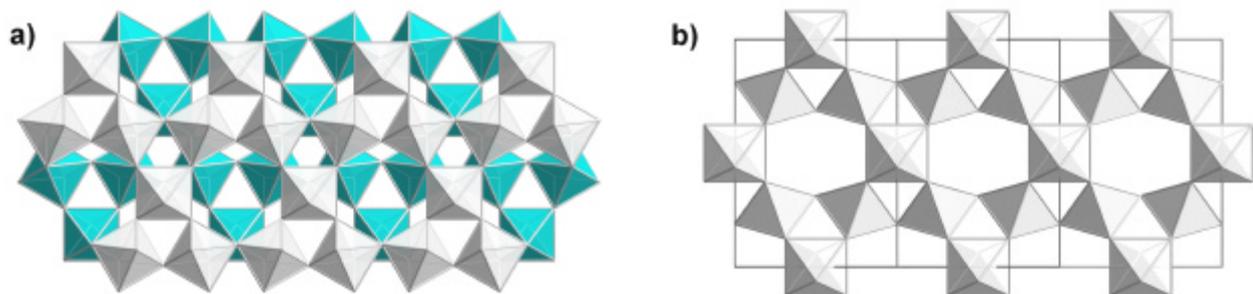


Abb. 36 - Projektion des B_2X_6 -Gerüsts des Pyrochlor. **a)** Die [111]-Projektion betont die hexagonale Wolfram-Bronze ("HTB")-Topologie der oktaedrischen Schichten in der (111)-Ebene. **b)** Die [110]-Projektion der Pyrochlor-Struktur zeigt Kanäle, welche A-Kationen, Y-Anionen und Wasser-Moleküle aufnehmen können.

⁹ wenn $x = 0,3125$ (bezüglich B im Ursprung).

2.3.1.4 Strukturbeschreibung basierend auf gegenseitiger Durchdringung von B_4 •- und A_4Y - Tetraedern

Reguläre B_4 •-Tetraeder¹⁰ stellen die elementarste Einheit hoher Symmetrie im B_2X_6 -Gerüst dar. In dieser Beschreibung sitzt jedes B-Kation an einer Ecke des Tetraeders, während das Zentrum der Fluorit-Struktur (8a-Position) unbesetzt bleibt. Die Ecken jedes B_4 -Tetraeders werden mit anderen B_4 -Tetraedern geteilt und zusammen bilden sie ein $B_{4/2}$ (X_6)-Netzwerk in der Pyrochlor-Struktur. Dieses dreidimensionale Netzwerk ähnelt der Cristobalit-Struktur und verglichen mit SiO_4 -Tetraedern, sitzen die B-Kationen an der gleichen Stelle wie der Sauerstoff, während die Si-Position unbesetzt bleiben. Vier A-Kationen bilden um je ein Y (in 8b-Position) ebenfalls Tetraeder, die über Ecken mit anderen A_4Y -Tetraedern verknüpft sind. Auf diese Weise kann die Pyrochlor-Struktur als eine gegenseitige Durchdringung von $B_{4/2}$ (X_6)- und $A_{4/2}$ Y-Netzwerken betrachtet werden, die auf der Cristobalit-Struktur basieren und die Struktur-Formel $A_2 B_2 X_6 Y$ ergeben. Von einem Netzwerk zum anderen gibt es eine Translation von $a_o/2$ in eine der Hauptachsenrichtungen des kubischen Systems: [100], [010] oder [001] (PANNETIER und LUCAS, 1970 zitiert nach SUBRAMANIAN *et al.*, 1983).

Die von den Autoren ins Feld geführten (und hier nicht näher diskutierten) Vorteile dieser Beschreibung werden durch ihren größten Nachteil mehr als aufgewogen, und zwar daß sie die Existenz von Pyrochloren mit Defekt-Struktur nicht begründen kann.

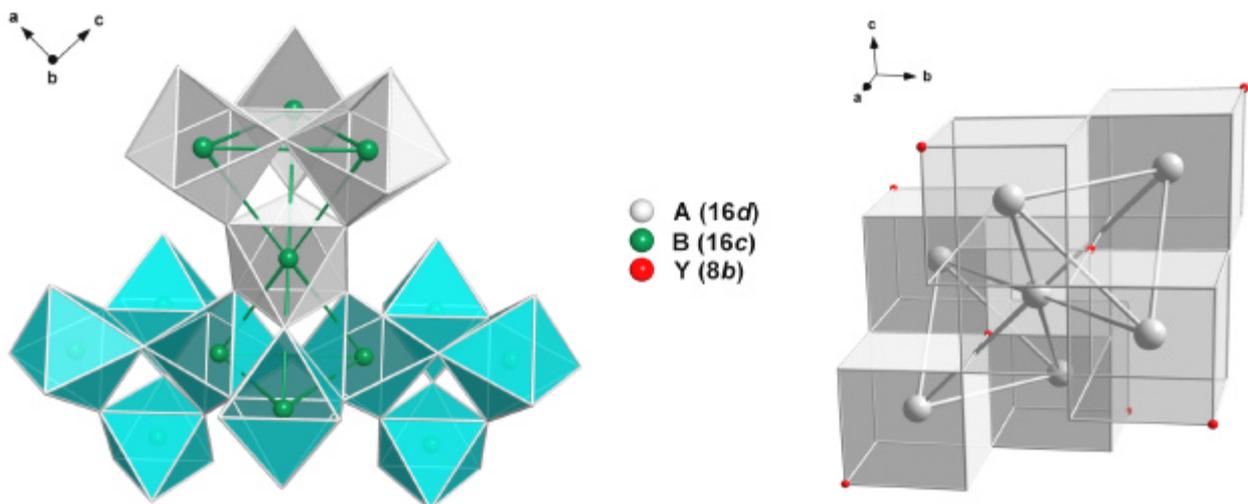


Abb. 37 - Links die über die Ecken verknüpften B_4 -Tetraeder, hervorgehoben im B_2X_6 -Gerüst und rechts die über die Ecken verknüpften A_4Y -Tetraeder. Zusammen bilden sie eine gegenseitige Durchdringung von $B_{4/2}$ (X_6)- und $A_{4/2}$ Y-Netzwerken, die auf der Cristobalit-Struktur basieren und die Struktur-Formel des Pyrochlores ($A_2 B_2 X_6 Y$) ergeben.

¹⁰ $B \equiv BX_6$

2.3.1.5 Strukturbeschreibung basierend auf der Perowskit-Struktur

In ihrem Aufbau ähnelt die Pyrochlor- der Perowskit-Struktur: die Oktaeder sind nur über die Ecken verknüpft und die daraus entstehenden großen Lücken werden mit Atomen besetzt, die nicht stark mit dem Gerüst verbunden sind. Chemisch unterscheidet sich Pyrochlor von Perowskit dadurch, daß in den großen Lücken nicht nur Kationen sondern auch Anionen positioniert sein können. Es gibt ein Y, umgeben von 4 A, das nicht mit B verknüpft ist. Deshalb sollte nach MEGAW (1957) die Formel $A_2 B_2 X_6 \cdot Y$ benutzt werden. Pyrochlore unterscheiden sich von Perowskiten in ihrer geometrischen Komplexität. Es gibt 8 Formeleinheiten anstatt einer. Obwohl B auf einem Symmetriezentrum liegt, liegt dieses Kation nicht auf einer 4-zähligen oder 2-zähligen Achse und die Symmetrieachse der einzelnen Oktaeder ist keine Symmetrieachse der gesamten Struktur. Das kann zu einer Symmetrierniedrigung führen, die nicht mit denen der Perowskit-Reihe vergleichbar ist (MEGAW, 1957).

2.3.2 Defektstrukturen und inverser Pyrochlor

2.3.2.1 $A^{\text{f}} B_2 X_6^{\text{f}}$ und $A_2 B_2 X_6^{\text{f}}$:

Durch kombinierte Entfernung von A und Y aus der Struktur des *idealen* Pyrochlores kann eine Reihe von Defektstrukturen mit den Endgliedern $^{\text{VI}}A_2 ^{\text{VI}}B_2 ^{\text{IV}}X_6^{\text{f}}$ (ABX_3) und $^{\text{VI}}A^{\text{f}} ^{\text{VI}}B_2 ^{\text{III}}X_6^{\text{f}}$ auftreten, die durch die allgemeine Formel $A_{1+x}^{\text{f}} B_2 X_6^{\text{f}}$ beschrieben werden können, wobei $0 \leq x \leq 1$ (GRINS, 1980; ROTELLA *et al.*, 1982; CHAKOUMAKOS, 1984; 1986). Die möglichen Defektstrukturen verdeutlichen, warum das Gerüst B_2X_6 das wesentliche strukturelle Kennzeichen des Pyrochlores darstellt.

In Abwesenheit der Y-Anionen können die A-Kationen sowohl die 16*d*- als auch die 8*b*-Position besetzen. Aber in den meisten Literaturbeispielen wird berichtet, daß die A-Kationen mit partieller Besetzung auf der 32*e*-Position entlang der dreizähligen Achse sitzen können, deren Extremwerte den 8*b*- und 16*d*-Positionen entsprechen. Die 32*e*-Position ist durch die einzige unabhängige Variable *x* des Pyrochlores (hier als x_{32e} gekennzeichnet) bestimmt. Die 8*b*- bzw. 16*d*-Positionen entsprechen den Spezialfällen $x_{32e} = 3/8$ bzw. $1/2$. Ein Ion auf der 8*b*-Position wird durch 6 benachbarte X-Anionen im Abstand von ca. 3.2 Å oktaedrisch koordiniert und bildet zusammen mit 14 anderen X-Anionen im Abstand von ca. 3.7 Å einen verzerrten Kubooktaeder. Die 8*b*-Position befindet sich also im Zentrum einer großen Lücke, die durch 18 Sauerstoffatome gebildet wird. Die 16*d*-Position liegt zwischen zwei solchen Lücken. Sitzt ein Ion auf der 16*d*-Position, dann wird es von 6 X-Anionen umgeben, die einen verzerrten hexagonalen Ring bilden (Abb. 38). Ein Ion auf der 32*e*-Position hat als nächste Nachbarn 3 X-Anionen, die ein großes Dreieck um die dreizählige Achse bilden. Es kann auch eine 32*e*-Position auf der der 16*d*-Position gegenüberliegenden Seite besetzt sein. In diesem Fall ist die Untergrenze für x_{32e} durch den Abstand der 32*e*-Kationen zu einem der kleinen Dreiecke von X-Anionen bestimmt (GRINS, 1980).

Bei den meisten $A B_2 X_6^{\text{f}}$ -Pyrochloren werden die A-Kationen von der 8*b*- auf die 32*e*-Position verschoben. Diese Verschiebung beträgt ca. 0.5Å, wenn A = Tl ist und nimmt in der Reihenfolge Tl > K > Rb > Cs ab. Die relativ große Verschiebung für das Tl⁺-Ion kann durch

seine Tendenz zu einer sp^2 -Hybridisierung¹¹ erklärt werden, welche auch zu einem möglichen Einfluß auf die Kovalenz in der Struktur führen würde. Dadurch kann Tl^+ direkt mit den 3 umgebenen X-Anionen eine Verbindung eingehen.

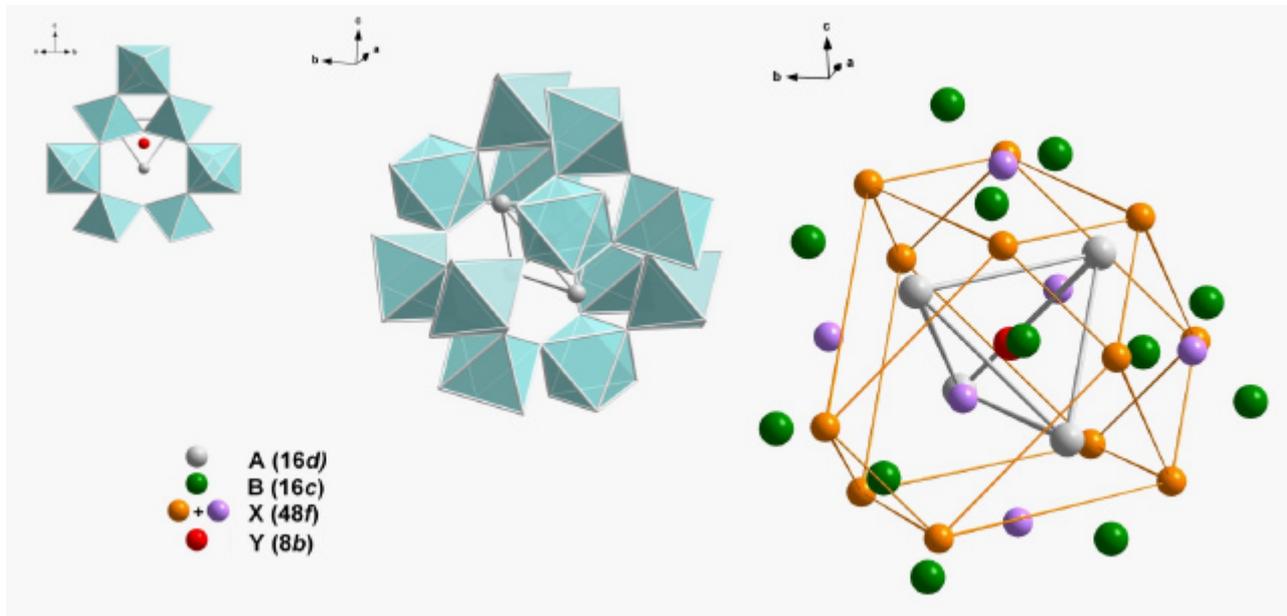


Abb. 38 - Die Anordnung der Ionen um die $8b$ -Position ($x = 0,3125$). Die $8b$ -Position befindet sich im Zentrum einer großen Lücke, die durch 18 Sauerstoffatome gebildet wird und die Form eines verzerrten Kubooktaeders hat. Die $16d$ -Position liegt zwischen zwei solchen Lücken und wird von 6 X-Anionen umgeben, die einen verzerrten hexagonalen Ring bilden.

Jede $8b$ -Position wird von vier $16d$ -Position im Abstand von ca. 2.3 \AA tetraedrisch umgeben, d.h. die $8b$ - und $16d$ -Position können nicht gleichzeitig von Ionen besetzt werden, die größer als 1.1 \AA sind, wenn sie als starre Kugeln betrachtet werden. Wenn nun ein A-Kation zusätzlich zur Struktur von $A B_2 X_6 \bar{f}$ -Pyrochloren hinzugefügt wird, wird die Lage der A-Kationen erheblich verschoben, damit die Struktur das neue Kation annimmt. Die Lage der A-Kationen bei $A_{1+x} B_2 X_6 \bar{f}_{1-x}$ -Pyrochloren wird daher weitgehend durch räumliche Anforderungen bestimmt. In $A_{1+x} B_2 X_6 \bar{f}_{1-x}$ -Pyrochloren mit $A = Tl$ und $B = Ta_{1+x} W_{1-x}$ werden die Tl-Ionen dementsprechend über drei $32e$ -Position verteilt gefunden: zwei in der Nähe von $8b$ und eins in der Nähe von $16d$. Wenn $x = 0,0$ beträgt, werden die Tl-Ionen Ionen in der $32e$ -Position in größter Nähe zur $8b$ -Position gefunden. Wenn $x = 1,0$ ist, d.h. $Tl_2 Ta_2 O_6$ ($A_2 B_2 X_6 \bar{f}$ -Typ) sitzen Tl-Ionen auf der $32e$ -Position in größter Nähe zur $16d$ -Position (GRINS, 1980).

2.3.2.2 $\bar{f}_2 B_2 X_6 A'$, *inverser Pyrochlor*:

Eine andere strukturelle Variante ist $\bar{f}_2^{VI} B_2^{III} X_6^{VI} A'$, bekannt als *inverser Pyrochlor* (BARKER *et al.*, 1976). Sie wird aufgrund eines Vergleichs von Pyrochloren mit Defektstrukturen, deren Formel $A B_2 X_6 \bar{f}$ lautet, und Pyrochloren mit $\bar{f} B_2 X_6 A'$ als *invers* bezeichnet. Die Vertauschung der A- und \bar{f} -Position würde, analog zur Antifluorit-Struktur, die Bezeichnung *Antipyrochlor* rechtfertigen, aber in der Literatur wird immer der Begriff

¹¹ GRINS (1980) schreibt von einer sp^3 -Hybridisierung bei Tl. Da Tl ein Element der III-Hauptgruppe ist, sollte es wie hier beschrieben in chemischen Verbindungen eine sp^2 -Hybridisierung ausbilden.

inverser Pyrochlor verwendet. Er hat dasselbe B_2X_6 -Gerüst, eine Lücke in der A-Position und nach BARKER *et al.* (1976) wird das Y-Anion durch ein einwertiges Kation mit großem Ionenradius ersetzt (daher "A'-Position"). Bei *inversen* Pyrochloren spielen die B-Kationen und X-Anionen die gleiche Rolle wie im *idealen* Fall, aber die A'-Kationen sind zu groß für die A-Position. Demzufolge sitzt das A'-Kation auf $8b$ (die Y-Position des *idealen* Pyrochlors) während die Punktlage $16d$ (A-Position) unbesetzt bleibt: $\bar{F}_2 B_2 X_6 A'$. Dies ist nur möglich, wenn es keinen direkten Kontakt Kation-Kation gibt, die auf $8b$ und $16d$ gleichzeitig sitzen; $A'_{8b} - A_{16d} = a_o \sqrt{3/8}$ (BARKER *et al.*, 1976).

2.3.3 Idealer oder Inverser Pyrochlor?

Ob ein A-Kation die *ideale* oder die *inverse* Anordnung annimmt, hängt vom Radienverhältnis $r_A:r_B$ ab. Für den Fall, daß $B = (Ta, Nb, Sn, Ti)$, können Kationen, deren Ionenradien $\geq 1.59\text{\AA}$ in der achtfachen Koordination sind, nicht die A-Position ($16d$ in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) besetzen. Sie werden dann vorwiegend in der Y-Position ($8b$) eingebaut. Kationen mit kleineren Ionenradien werden entlang der dreizähligen Achse in der Nähe der Y-Position plaziert. Die Größe dieser Verschiebung variiert direkt proportional zum Ionenradius (ERCIT *et al.*, 1993).

Kationen mit Ionenradius zwischen 1.50 und 1.60\AA in achtfacher Koordination können sowohl die A- ($16d$) als auch die Y-Position ($8b$) in der Struktur besetzen (GRINS, 1980). Das Radienverhältnis $r_A:r_B$ ist auch hier entscheidend. Wenn $r_A:r_B = 1:1$ ist, nehmen die A-Kationen die *ideale* Verteilung an; die *inverse* Verteilung erfolgt, wenn $r_A:r_B = 1:2$ wird. Intermediäre $r_A:r_B$ -Verhältnisse verursachen Phasen mit Kationen entweder in der A- oder in der Y-Position, oder führen zu einer Kristallentmischung zweier Phasen (ERCIT *et al.*, 1994).

2.3.4 Grenzen des Einbaus von H_2O

Es gab immer Spekulationen bezüglich der Art des Wassers in der Pyrochlor-Struktur, d.h. ob es als H_2O oder H_3O^+ vorliegt. NMR-Untersuchungen an $HTaWO_6$ - und $HTaWO_6 \cdot H_2O$ -Pyrochloren haben gezeigt, daß H_2O statistisch die Hälfte der $16d$ -Position besetzt, ein den Röntgenanalysen widersprechendes Ergebnis, und daß das einzelne Proton sich auf der $96g$ - in größter Nähe zur $16d$ -Position befindet (BUTLER und BIEFELD, 1979). Die Neutronbeugungsanalyse dieser Pyrochlore zeigte, daß das einzelne Proton auf einer teilbesetzten $48f$ -Position sitzt, wie es in einem elektrostatischen Gleichgewicht zu erwarten wäre (GROULT *et al.*, 1982). Bei Raumtemperatur sitzt der Sauerstoff des Wassermoleküls auf der $32e$ - in größter Nähe zur $8b$ -Position. Später zeigten CATTI *et al.* (1992), daß es sich hier um eine Defektstruktur des Pyrochlors handelt, wobei das Proton sich zum BO_6 -Oktaeder hin orientiert und nicht zur A-Position hin.

Für *synthetische* Pyrochlore mit intermediärem *ideal-defektem* Charakter, wie sie z. B. in den meisten *natürlichen* Vorkommen der Pyrochlor-Gruppe vorliegen, ist das Bild noch nicht klar (ERCIT *et al.*, 1994). Unter normalen atmosphärischen Bedingungen nehmen viele *synthetische* Pyrochlore mit Defektstrukturen bis zu einem Wassermolekül pro Formeleinheit auf (ERCIT *et al.*, 1994). Der Wassergehalt von Pyrochloren unterschiedlicher Zusammensetzung hängt in großem Maße mit der Größe der A-Kationen zusammen. Pyrochlore, deren A-Kationen kleinere Ionenradien haben, zeigen bei einer Dehydrierung um ca. 425K (152°C) die größten Wassergehalte; der H_2O -Gehalt nimmt in der Reihenfolge $Li >$

Na > K > (Rb, Tl) > (Cs, Tl) ab. Für Li-, Na- und K-Pyrochlore ist die Anzahl der Wassermoleküle pro Formeleinheit und die Anzahl der A-Kationen größer (insgesamt drei) als die verfügbaren 8*b*- und 16*d*-Positionen. Das deutet auf die zusätzliche Besetzung einer allgemeineren Position hin, z. B. der 32*e*-Position. Für (Rb, Tl)- und (Cs, Tl)-Pyrochlore beträgt die Anzahl der Wassermoleküle pro Formeleinheit ca. 1,2. Das zeigt, daß Rb und Cs in der Nähe von 8*b* und H₂O und Tl in der Nähe von 16*d* sitzen könnten (GRINS, 1980).

Nach ERCIT *et al.* (1994) gibt es für einen *natürlichen* A₁B₂X₆Y₁-Pyrochlor, in dem A und B Kationen und X und Y Anionen darstellen, keine stereochemisch bedingte Beschränkung einer maximalen Besetzung der A- (16*d*) und Y-Position (8*b*). Aber wenn sich H₂O in der Nähe der A- und Y-Positionen befindet, z.B. bei Kalipyrochloren, wird auf Grund des kleinen *idealen* Abstands zwischen A und Y (in Kalipyrochloren $\cong 2.3\text{\AA}$), die maximale Besetzung dieser Positionen verhindert. Unvollständige Besetzung der A-Position und der ungeordnete Charakter der H₂O-Anordnung um die A- und Y-Position ermöglichen einen stabilen O—O-Abstand für benachbarte H₂O-Moleküle in Kalipyrochloren. Die H₂O-Unordnung führt zu acht teilweise besetzten A-Positionen bei jeder Y'- und Y''-Position¹². Fünf dieser Positionen sind für passende O—O-Abstände zu nah an der Y'- und Y''-Position. Die anderen drei dagegen führen zu einem angemessenen O—O-Abstand ($\cong 2.74\text{\AA}$). Bei *synthetischen* Hydropyrochloren mit A = 0, soll der maximale H₂O-Gehalt pro Formeleinheit von ihrer Stöchiometrie bestimmt werden. Wenn nur ein H₂O-Molekül in der Nähe der 8*b*-Position liegt, dann können nur 3/8 H₂O-Moleküle in der Nähe der 16*d*-Position sein (ERCIT *et al.*, 1994). Hier gehen die Autoren jedoch von ein A₁B₂X₆Y₁-Formalismus aus.

Verfeinerungen H₂O-haltiger Pyrochlore zeigten H₂O in der Nähe der 8*b*-Position. K (Ta, W)_{Σ2} O₆ · H₂O (DARRIET *et al.*, 1971) und K_{0,14} Bi³⁺_{0,43}(Bi⁵⁺_{1,74}, Bi³⁺_{0,26})_{Σ2} O₆ · H₂O (TRÉHOUX, *et al.*, 1983) wurden mit H₂O in der oder um die 8*b*-Position verfeinert. Aber diese Verfeinerungen wurden statistisch als nicht besser als diejenigen mit allen H₂O-Molekülen in der 16*d*-Position befunden. Studien über *synthetische* Pyrochlore konnten nicht die Rolle des H₂O in Substanzen lösen, die ähnliche Zusammensetzungen wie Pyrochlor-Mineralen haben und auch nicht das Verhalten von H₂O bei Pyrochloren erklären, die H₂O im Überschuß, d.h. $p > 1$ ¹³, besitzen.

ERCIT *et al.* (1994) behauptet, daß bei A₁B₂X₆Y₁-Pyrochloren H₂O sowohl die 8*b*-Position als auch ihre Umgebung bevorzugt. H₂O-Moleküle würden nur dann die 16*d*-Position besetzen, wenn die 8*b*-Position keine H₂O-Moleküle mehr aufnehmen kann. Die maximale Menge des H₂O in Defekt-Pyrochloren (d.h. A $\bar{\mathbf{f}}$ B₂ X₆ $\bar{\mathbf{f}}$ und A₂ B₂ X₆ $\bar{\mathbf{f}}$) wird von der Kationenbesetzung in der A-Position bestimmt: $p = 1 + 3/8 \times m$, d.h. wenn $m = 0$ (d.h. A = 2) dann $p = 1,00$ H₂O [F.E.] und wenn $m = 2$ (d.h. A = 0) dann $p = 1,75$ H₂O [F.E.].

2.3.5 Die X-Position: Besetzung mit O und OH - Die Rolle der Bindungsstärke

Die bisherige Schwierigkeit, die Formeln von *natürlichen* Mineralen der Pyrochlor-Gruppe zu berechnen, bestand darin, daß bei dem B₂X₆ Gerüst, welches das wesentliche strukturelle Kennzeichen des Pyrochlors darstellt, X nur mit Sauerstoff voll besetzt sein sollte (HOGARTH, 1977).

¹² Y'- (96g) = (x, x, z) und Y''-Position (32e) = (x, x, x).

¹³ Aus der Formel A_{2-m} B₂ X₆ Y_{1-n} · p H₂O.

CHAKOUMAKOS (1984), z.B. hat drei mögliche Anionen-Verteilungen an 32 fluorhaltigen *synthetischen* Pyrochloren überprüft, indem er beobachtete Werte mit einem mathematischen Modell zur Berechnung von Gitterkonstanten verglich:

- $A_2 B_2 (O_6 F)_{\Sigma 7}$, wobei O und F auf X und Y statistisch verteilt sind;
- $A_2 B_2 (O_5 F)_{\Sigma 6} O$, in der O und F ungeordnet auf X sitzen und Y nur mit O besetzt ist;
- $A_2 B_2 O_6 F$, wobei X mit O voll besetzt ist und Y mit F.

Daraus ließ sich jedoch kein gesicherter Schluß ziehen, da sich die drei Modelle in Regressionsanalysen (Vergleich berechneter mit verfeinerten Gitterkonstanten) nicht signifikant unterscheiden. Obwohl Argumente bezüglich der elektrostatischen Neutralität und die Berechnung der Madelung-Energie darauf hindeuten, daß die $A_2 B_2 X_6 Y$ -Möglichkeit, in der X mit O voll besetzt ist und Y mit F, die wahrscheinlichste Anionenverteilung darstellt, scheint die Gitterkonstante nicht empfindlich genug zu sein, um zwischen diesen drei möglichen Anionen-Verteilungen zu differenzieren. Bei den schwefelhaltigen Pyrochloren könnte die Gitterkonstante hinsichtlich der Anionen-Verteilung wegen des großen Unterschieds zwischen Schwefel- und Sauerstoff-Bindungsstärke empfindlicher reagieren. Um diese Hypothese zu bestätigen, fehlen aber ausreichende Daten (BARKER *et al.*, 1976; CHAKOUMAKOS, 1984).

Nach der Verfeinerung eines Kalipyrochlors aus dem Lueshe Karbonatit, Zaire hat die Bindungsstärke ERCIT *et al.* (1994) Grund zur Annahme gegeben, daß die X-Position (48f) voll besetzt ist, indem OH diese Position annehmen kann und das mit mehr als 1 OH pro Formeleinheit. Die Kalipyrochlore dieser Lagerstätte haben H_2O im Überschuß und sind ein pseudomorphes Produkt der Verwitterung des Pyrochlors, in welchem Na und Ca durch K und H_2O ersetzt werden. Die Elemente wurden mit einer Elektronenmikrosonde gemessen und H_2O wurde durch die Strukturverfeinerung ermittelt. Die Formel lautet $([H_2O]_{0,99} Sr_{0,05} Ca_{0,01})_{\Sigma 1,05} (Nb_{1,80} Ti_{0,20})_{\Sigma 2} (O_{4,06}, OH_{1,94})_{\Sigma 6} ([H_2O]_{0,86} K_{0,14})$ und ist eine ideale empirische Formel von $Nb_2 (O,OH)_6 \cdot p H_2O$, wobei $p > 1,75$ ist. Nach ERCIT *et al.* (1994) wird die elektrostatische Neutralität nur dann erhalten, wenn die OH-Gruppe auch die X-Position besetzt. Argumente dafür wurden durch einen Vergleich zwischen *idealer* und erwarteter Bindungsstärke geliefert. Angenommen, daß die X-Position voll besetzt ist, wird die Menge an OH bei 1,94 [F.E.]¹⁴ berechnet, welche, wenn die Wasserstoffbindung nicht beachtet wird, eine Summe der erwarteten Bindungsstärke für X gleich 1,68¹⁵[V.E.] aufweist. Eine gute Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert von 1,63 [V.E.], da bei Pyrochloren mit Defektstruktur nur die B — X-Bindung in die Summe der Bindungsstärke für X eingeht (ERCIT *et al.*, 1994). In der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ wird die B — X-Bindungsstärke durch 5/6 bzw. 4/6 für jeweils $B = M^{5+}$ bzw. M^{4+} angegeben. Daraus erfolgt eine Summe der Bindungsstärke für X gleich 1,67 [V.E.] bzw. 1,33 [V.E.] für jeweils $B = M^{5+}$ bzw. M^{4+} . Bei Pyrochloren mit hohem Charakter an Defektstruktur gibt es zwei Wege, um zu erreichen, daß

¹⁴ [F.E.] = Formeleinheit und [V.E.] = Valenzeinheit.

¹⁵ $\Sigma X = 6$	$X_O = 4,06$ [F.E.]	$4,06 \times -2 = -8,12$	$\Sigma B = 2$	$\Sigma V_B = (1,8 \times 5 + 0,2 \times 4) = 9,80$
	$X_{OH} = 1,94$ [F.E.]	$1,94 \times -1 = -1,94$		$\Sigma A = 0,06$ $\Sigma V_A = (0,06 \times 2) = 0,12$
		$\Sigma = 10,06 e^-$		$\Sigma Y = 0,14$ $\Sigma V_Y = (0,14 \times 1) = 0,14$
		÷ 6		B ∴ $9,80 \div 6 = 1,633\dots$
		≅ 1,68 [V.E.]		A ∴ $0,12 \div 8 = 0,015$
				Y ∴ $0,14 \div 4 = 0,035$
				$\Sigma = 1,6833\dots$

sich in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ die Summe der Bindungsstärke für X dem *idealen* Wert von 2 [V.E.] nähert. Erstens durch eine Verkürzung der vorhandene A — X-Verbindung, auf diese Weise wird der Beitrag der Bindungsstärke für X erhöht und zweitens durch eine Protonierung von X. Das A-Kation ist sehr schwach mit X verbunden, deshalb gibt es stereochemische Einschränkungen für eine wesentliche Verkürzung zwischen A und X. Ohne eine Symmetrierniedrigung kann keine Verkürzung zwischen A und X stattfinden, um die erforderliche Bindungsstärke zu erlangen. Infolgedessen ist es zu erwarten, daß bei Pyrochloren, die viele Lücken in der A-Position haben, OH (oder möglicherweise F) die X-Position besetzen können.

Betafite mit Defektstruktur zeigen eine kleinere Summe der Bindungsstärke für X als Pyrochlore und Mikrolithe mit Defektstruktur. Zwei Gründe sind dafür möglich: entweder haben sie in der A-Position Kationen mit höherer Ladung oder es befindet sich in der X-Position mehr OH als bei Pyrochloren und Mikrolithen. Die erste Möglichkeit wird im allgemeinen beobachtet, aber die aktuellen Datensätze sind nicht ausreichend, um die zweite Behauptung zu unterstützen.

2.3.6 Chemische Analysen der Mikrolithe

2.3.6.1 Einführung

Die chemischen Analysen (206 Einzelanalysen an 37 Kristallen) an den Mikrolithen aus Nazareno wurden mit der Elektronenstrahlmikrosonde (EMS), CAMEBAX MICROBEAM-Sonde (Fa. Cameca), durchgeführt. Eine intensive Diskussion der Daten war unter anderem deshalb notwendig, weil nicht alle Komponenten der Mikrolithe (Seltenerden, H₂O und andere leichte Elemente) mit der EMS bestimmt werden können; sowohl Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) als auch naßchemische Ergänzungsanalysen waren wegen der geringen Probenmengen nicht möglich. Die Summe der analysierten Komponentenanteile liegt deshalb nur ausnahmsweise bei 100 Gew.-%, das Minimum bei 87 Gew.-%. Untersucht wurden Proben mit einkristallinem Habitus (vornehmlich Oktaeder). Zur Untersuchung des oft vorhandenen eigenartigen Zonarbaus wurden solche Proben untersucht, die senkrecht zur Raumdiagonalen der Oktaeder angeschnitten wurden und nach den jeweiligen Messungen der Flächen für weitere Untersuchungen des Zonarbaus in regelmäßigen Schichtabständen weiter abgeschliffen werden konnten. Die Kristalle wurden nach folgenden Kriterien ausgewählt:

- alle Kristalle stammen aus dem elektrostatischen Konzentrat der Lagerstätte Volta Grande, Nazareno, MG/Brasilien;

- da die Mikrolithe des Konzentrats sich durch ihre Eigenfarbe unterschieden, wurden für die Mikrosondenuntersuchungen alle Farbvarietäten berücksichtigt: a) farblos, b) honigfarben, c) rosa, d) grün-olivgrün, e) rotbräunlich und f) schwarz (s. a.Abb. 20).

- bei der Auswahl der Proben wurden solche mit Oktaeder-Habitus bevorzugt, die bei entsprechender Präparation die Untersuchung von Schichten am besten ermöglichten. Die beste Oktaederausbildung wurden bei der rosa Varietät beobachtet, die grün-olivgrünen Kristalle waren in der Regel auch idiomorph ausgebildet, zeigten jedoch oft zahlreiche Risse. Deutlich seltener sind die restlichen Farbvarietäten, weshalb sie bei der statistischen Betrachtung nicht gleichwertig zu den rosa und grün-olivgrünen Mikrolithe berücksichtigt werden können.

2.3.6.2 Analytik

Für diese Untersuchung wurden in der Regel mehrere Punktanalysen pro Kristall in Abhängigkeit von der Farbverteilung rastermäßig wellenlängendispersiv (WDS) durchgeführt. Auf diese Weise konnte in einigen Kristallen der unregelmäßige Zonarbau ohne Bezug zu kristallographischen Flächen quantitativ analysiert werden (s. Kristallskizzen des Anhanges). Es wurde darauf geachtet, daß der Meßstrahl nicht zu nahe an Inhomogenitäten und Risse gelegt wurde, um Matrix- und sonstige Effekte zu vermeiden.

Die apparativen Parameter der Messungen werden in der Tab. 4 aufgelistet. Durch die softwareinterne PAP-Korrektur wurden Matrixeffekte, Untergrund und Totzeiteffekte weitgehend eliminiert.

Bei den Messungen wurden mit Hilfe von 'full scans' alle in Frage kommenden Elemente gesucht, qualitativ zugeordnet und quantitativ bestimmt. Dies sind:

Me^+ : Na, K;
 Me^{+2} : Mg, Ca, Ba, Mn, Fe, Pb;
 Me^{+3} : Fe;
 Me^{+4} : Ti, Sn, U¹⁶;
 Me^{+5} : Nb, Ta.

Bei der zur Verfügung stehenden Mikrosonde konnte F nur mit eingeschränkter Genauigkeit und alle Elemente mit kleinerer Ordnungszahl gar nicht bestimmt werden. Die O und OH-Gehalte wurden über den Ladungsausgleich bei Ableitung der kristallchemischen Formeln und im Abschnitt 2.3.7.2 wird die Berechnung des gesamten H₂O-Gehalts zusammengefaßt.

Tab. 4- Apparative Parameter der Messungen:

Beschleunigungsspannung: 15kV			Strahlstrom: 15nA	
Element	Linie	Standard	Kristall, Position	Meßzeit
Na	K α	ALB (Albit)	TAP, 3	15 s
K	K α	ORTH (Orthoklas)	PET, 1	15 s
Mg	K α	MGO (Periklas)	TAP, 3	15 s
Ca	K α	WOLL (Wollastonit)	PET, 1	15 s
Ba	K α	BARY (Baryt)	LIF, 4	15 s
Mn	K α	MNTI	LIF, 4	15 s
Fe	K α	FE23 (Hämatit)	LIF, 4	15 s
Pb	M α	VANA (Vanadinit)	PET, 2	15 s
Ti	K α	MNTI	PET, 1	15 s
Sn	L α	elementares Sn	PET, 2	15 s
U	M α	elementares U	PET, 1	15 s
Nb	L α	elementares Nb	PET, 2	15 s
Ta	M α	elementares Ta	TAP, 3	15 s
F	K α	LIF	TAP, 3	15 s

¹⁶ Obwohl die Valenz des Urans 3+, 4+, 5+ oder 6+ betragen kann, überwiegt das U⁴⁺ in magmatischen und metamorphen Umgebungen einschließlich hypogenetisch hydrothermalen Bedingungen. Aber in der Natur gibt es keine reinen U⁴⁺O₂-Phasen auf Grund der Selbstoxidation des U während seines radioaktiven Zerfalles. Das U⁶⁺ ist nur unter oxidierenden Bedingungen stabil, d.h., auf oder in der Nähe der Oberfläche. U³⁺ und U⁵⁺ sind Zwischenzustände, deren Existenz praktisch nur unter Laborbedingungen vorkommt (DAHLKAMP, 1993).

2.3.6.3 Diskussion der EMS-Analysen

Für die Pyrochlor-Reihe wird $A_{2-m} B_2 X_6 Y_{1-n} \cdot p H_2O$ als allgemeine Formel angegeben. Bei der kristallchemischen Berechnung der Strukturformel für die analysierten Mikrolithe wurde von der einzigen *Konstante* in der allgemeinen Formel ausgegangen, d.h. von B_2 . Die entsprechende Berechnung erfolgte daher als Kationenzahl normiert auf $2B$. Für den Ladungsausgleich wird X mit O^{2-} voll besetzt und Y als O^{2-} und F^- berechnet. Sollte die positive Ladung aus A und B einen Wert < 12 erreichen, dann wird X als $(O, OH)_{\Sigma 6}$ berechnet.

Die statistische Auswertung aller Einzelanalysen und die Häufigkeitsverteilung von Na_2O , CaO , BaO , K_2O , PbO , und FeO ergeben, daß bei den untersuchten Mineralen folgende Mikrolith-Varietäten unterschieden werden können:

- **Na-Ca-Mikrolithe** - mit $CaO \gg Na_2O \gg \gg UO_2$;
- **Ba-Mikrolithe** - $BaO \gg UO_2 > PbO \gg K_2O \geq MnO$;
- **Pb-Mikrolithe** - $PbO \gg UO_2 > MnO > BaO$;
- **Fe-Mikrolithe** - $FeO \gg UO_2 \geq PbO \geq BaO > CaO > K_2O$;
- **Pb-Ba-Mikrolithe** - $PbO \geq BaO > UO_2 \gg K_2O > MnO$.

In der Tab. 5 sind repräsentative Analysen für diese Varietäten aufgeführt, wobei über die jeweils angegebene Anzahl der Analysen der Mittelwert gebildet wurde. Für jeden Typ wurden nur solche Proben berücksichtigt, die für die Besetzung der A-Position (ΣA) das genannte Kriterium überschreiten.

Tab. 5- Mittlerer Chemismus für selektive Analysen.

Varietät	Na-Ca-Mikrolith	Ba-Mikrolith	Pb-Ba-Mikrolith	Pb-Mikrolith	Fe-Mikrolith
Anzahl der Analysen	$\Sigma A > 1,90$ 22	$\Sigma A > 0,4$ 9	$\Sigma A > 0,3$ 4	$\Sigma A > 0,6$ 5	$\Sigma A > 0,4$ 5
	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %
MW	96,837	87,305	86,889	91,799	91,214
Na_2O	4,943	0,074	0,023	0,005	0,085
K_2O	0,004	0,339	0,347	0,013	0,175
CaO	10,661	0,034	0,001	0,001	0,494
MnO	0,029	0,201	0,174	0,502	0,016
FeO	0,011	0,023	0,012	0,025	3,708
MgO	0,001	0,011	0,003	0,011	0,010
UO_2	0,844	2,843	2,903	2,232	1,645
PbO	0,085	1,904	3,576	19,222	1,321
BaO	0,021	6,578	3,674	0,101	1,250
Nb_2O_5	3,518	4,365	4,448	3,351	4,430
Ta_2O_5	72,829	69,422	69,098	64,779	75,530
TiO_2	0,054	0,011	0,137	0,046	0,512
SnO_2	1,006	1,492	2,487	1,500	2,023
F	2,831	0,008	0,007	0,011	0,015
Σ	96,837	87,305	86,889	91,799	91,214
- O \equiv F	1,192	0,003	0,003	0,005	0,006
Σ	95,645	87,302	86,886	91,794	91,208
Diff. Zu 100%	4,355	12,698	13,114	8,206	8,792

Der Vergleich zeigt, daß in der B-Position:

- die Ta₂O₅-Gehalte zwischen 65 und 76 Gew.%,
- die Nb₂O₅-Gehalte zwischen 3,4 und 4,4 Gew.%,
- die SnO₂-Gehalte zwischen 1,0 und 2,5 Gew.% und
- die TiO₂ zwischen 0,01 und 0,5 Gew.% variieren.

Charakteristisch für alle Analysen ist, daß die Summe der Oxide plus Fluor stets deutlich unter 100 Gew.% und zwar zwischen 87 und 96 Gew.% liegt. Die Differenz zu 100 Gew.% kann durch H₂O-Gehalte (siehe allgemeine Formel) in Form von OH und p'H₂O erklärt werden.

2.3.6.3.1 Na-Ca-Mikrolithe

In der Tab. 7 sind für Na-Ca-Mikrolithe Durchschnittsanalysen für den Bereich von 0,1 bis >1,90 für die Gesamtgehalte auf der A-Position pro Formeleinheit (**SA-Position**) aufgeführt. Die Häufigkeitsverteilung zeigt für die ersten drei Bereiche eine konstante Anzahl von Analysen um 20, dann ein Minimum und für den Bereich 1,5-1,6 wieder einen Wert über 20; danach wird die Abnahme an Anzahl der Analysen auf eins bis höchstens 3 beobachtet. Für den folgenden Vergleich wurden deshalb nur die Bereiche mit repräsentativer Analysenzahl berücksichtigt. Die CaO-Gehalte variieren zwischen 10,6 und 14,7 Gew.%, die Na₂O korrelieren umgekehrt proportional zwischen 5 und 0,6 Gew.%. Die UO₂- bzw. PbO-Gehalte variieren zwischen 0,8 über 2 bis 0,5 Gew.%, bzw. zwischen 0,09 über 0,11 bis 0,04 Gew.%. Für die **B-Position** gilt, daß in allen Bereichen die Ta₂O₅ >>> Nb₂O₅ >>> SnO₂ >> TiO₂ ist. Die F-Gehalte korrelieren direkt proportional mit den Na₂O-Gehalten. Die Summe der Oxide plus Fluor liegt übereinstimmend um 96 Gew.%. Die Differenz auf 100 Gew.% kann durch die kristallchemischen Überlegungen in Abschnitt 2.3.7.2 auf das mittels EMS nichtbestimmbare H₂O zurückgeführt werden.

Die Häufigkeitsverteilung von CaO- und Na₂O-Gehalten (in Gew.-%) in Form von Histogrammen (siehe Abb. 39) zeigt im Falle des CaO ein deutliches Maximum mit 55 % der berücksichtigten Analysen zwischen 9,0-12,0 Gew.-%, im Falle des Na₂O liegen zwei Maxima vor, eines mit ca. 35% zwischen 0,0 und 1,0 Gew.-% und eines mit ca. 45 % zwischen 4,0-5,5 Gew.-%.

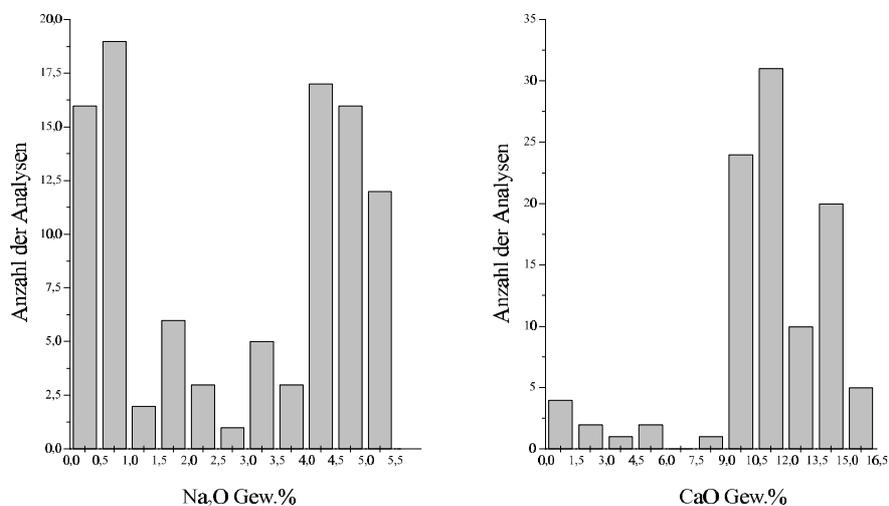


Abb. 39 - Die Häufigkeitsverteilung von CaO- und Na₂O-Gehalten (in Gew.-%).

Die Häufigkeitsverteilungen lassen vermuten, daß das Ca-Endglied dieser Varietät verwirklicht ist, während das Na stets nur in wechselnder Substitution von Ca auftritt. Diese Vermutung wird durch das Korrelationsdiagramm von CaO/Na₂O in Gew.% in der Abb. 40 bestätigt. Beobachtet wird für die meisten darstellenden Punkte die negative Korrelation, wie sie bei Substitution von Ca→Na zu erwarten ist. Bei den Punkten, die deutlich hiervon abweichen, handelt es sich wahrscheinlich um "Mischproben", worunter in diesem Zusammenhang die isomorphe Substitution der Elemente in der A-Position durch weitere Elemente zu verstehen ist.

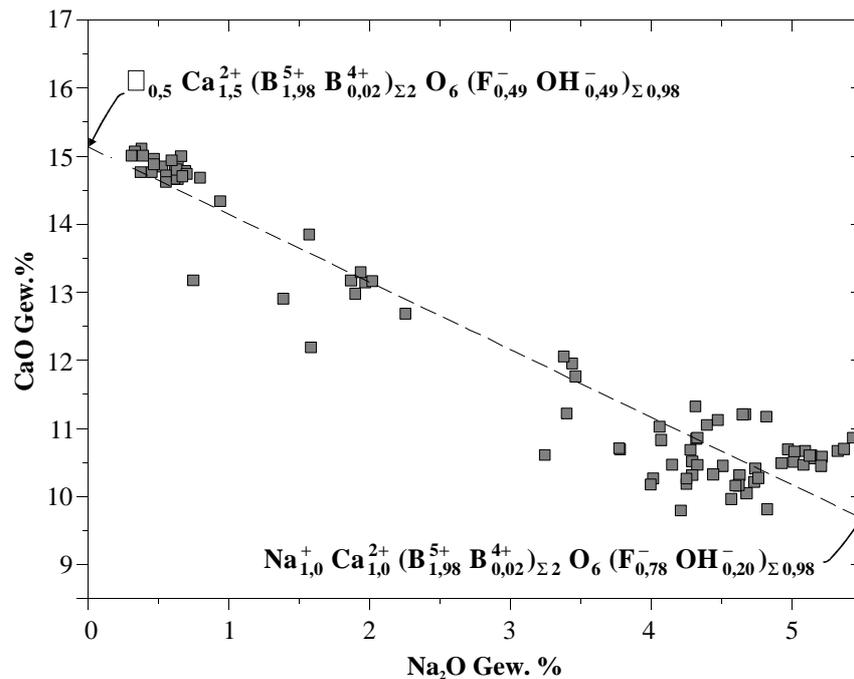
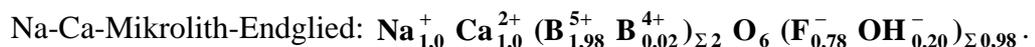
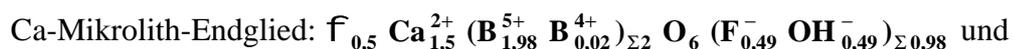


Abb. 40 - Korrelationsdiagramm von CaO/Na₂O in Gew.%.

Zur Verdeutlichung der negativen Korrelation ist in der Abb. 40 eine Korrelationsgerade zwischen den möglichen Endgliedern eingetragen:



Für diese Endglieder gilt, wie der Vergleich mit der allgemeinen Formel zeigt, daß **m** von **A_{2-m}** maximal 0,5 beträgt, d.h. Ca²⁺ wird durch jeweils 2 Na⁺ substituiert. Entscheidend ist demnach die Ladung der Kationen in A. Die chemischen Analysen unter Berücksichtigung der Wirkungsradien zeigen jedoch, daß Ca²⁺ nicht nur durch 2 Na⁺ sondern auch durch Pb²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ und 0,5 U⁴⁺ ersetzt werden kann (s.a. Tab. 6).

Eine Korrelation zwischen F⁻ und Na⁺ ist bei den Na-Ca-Mikrolithen ebenfalls gegeben und ist in der Abb. 41 durch eine positive Korrelation zwischen F und Na₂O in Gew.% zu erkennen. In den Formeln der vereinfachten Endglieder wird auch dieser Zusammenhang berücksichtigt.

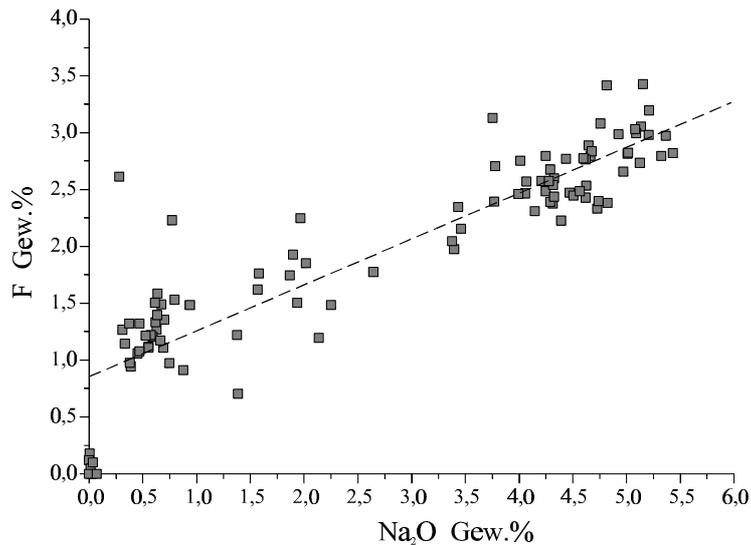


Abb. 41 - Korrelationsdiagramm von F / Na₂O in Gew.%.

Eine gewisse Zuordnung ist über die Farbe möglich. Farblose Proben sind sehr selten und entsprechen Na-reichen (Uran-freien) Endgliedern der untersuchten Mikrolithe. Im Gegensatz dazu entsprechen die honigfarbenen Proben den Ca-reicheren Endgliedern, wobei das Mn²⁺ farbigend sein könnte. Die grünen Proben fluoreszieren bei Bestrahlung mit langwelligem (370 nm) UV-Licht. Sie zeigen auch unterschiedlichen Gehalt an Uran (von 0,07 bis 3,57 Gew.%). Desweiteren besteht die Möglichkeit des Ersatzes von Ca durch Ba, aber die Ba-Gehalte in den Na-Ca-Mikrolithen sind zu vernachlässigen, wie *line scans* bei "zonierten" Proben gezeigt haben (s.a. Abb. 25). Auch die in der Literatur für die allgemeine Formel außerdem berücksichtigten Seltenerd-Elemente, die ebenfalls kompatible Ionenradien haben (vgl. Tab. 6), wurden mit der EMS geprüft, es ergaben sich jedoch für die hier untersuchten Mikrolithe keine meßbaren Werte.

Tab. 6 – Liste der Elemente mit kompatiblen Ionenradien (Daten aus SHANNON, 1976) für die ^[VIII]A-Position nach BURT (1989). Die in dieser Arbeit gemessenen Elemente sind unten in Fettdruck dargestellt.

A ⁺	A ²⁺	A ³⁺	A ⁴⁺	A ⁶⁺	Ionenradien [Å]
				U ⁶⁺	0.86
	Mg²⁺				0.89
	Fe²⁺(HS)				0.92
			Pb ⁴⁺		0.94
	Mn²⁺				0.96
			Ce ⁴⁺		0.97
		Yb ³⁺			0.985
			U ⁴⁺		1.00
		Y ³⁺			1.019
			Th ⁴⁺		1.05
		Eu ³⁺			1.066
		Nd ³⁺			1.109
	Ca²⁺				1.12
		Ce ³⁺			1.143
		La ³⁺			1.160
Na⁺					1.18
	Eu ²⁺				1.25
	Pb²⁺				1.29
	Ba²⁺				1.42
K⁺					1.51

Tab. 7 - Mittlerer Chemismus für die Na-Ca-Mikrolithe.

ΣA	> 1,90	1,8-1,9	1,7-1,8	1,6-1,7	1,5-1,6	1,4-1,5	1,3-1,4	1,2-1,3	1,2-1,1	1,0-0,9	0,7-0,6	0,4-0,3	0,2-0,1	0,1-0,0
Anzahl der Analysen	22	19	20	6	22	1	1	1	1	1	1	3	3	1
MW	96,837	96,855	96,181	95,406	95,082	96,398	94,032	92,824	91,432	92,369	95,474	92,821	90,206	93,305
Na ₂ O	4,943	4,233	3,266	1,459	0,627	1,375	2,644	0,771	0,280	2,137	0,877	0,013	0,028	0,023
K ₂ O	0,004	0,006	0,006	0,016	0,005	0,017	0,021	0,019	0,017	0,038	0,007	0,028	0,057	0,023
CaO	10,661	10,716	11,516	13,359	14,634	10,910	8,337	11,201	10,211	5,826	5,668	2,520	0,755	0,675
MnO	0,029	0,170	0,182	0,566	0,155	1,553	0,077	0,096	0,000	0,000	0,010	0,461	0,019	0,023
FeO	0,011	0,040	0,075	0,084	0,039	0,074	0,098	0,000	0,027	0,003	0,044	0,159	0,004	0,010
MgO	0,001	0,003	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,014	0,019	0,000	0,011
UO ₂	0,844	2,037	1,481	0,612	0,495	1,990	0,762	0,878	2,946	3,152	0,072	1,234	3,318	0,304
PbO	0,085	0,115	0,111	0,017	0,040	0,148	0,260	0,230	0,234	0,274	0,072	0,094	0,035	0,042
BaO	0,021	0,047	0,084	0,039	0,040	0,010	0,854	0,000	0,100	0,000	0,000	1,331	0,092	0,000
Nb ₂ O ₅	3,518	4,211	4,012	3,359	3,518	3,202	4,825	4,541	4,370	4,623	4,745	3,977	4,707	4,471
Ta ₂ O ₅	72,829	71,154	71,791	73,157	73,348	73,755	72,845	71,423	68,554	73,670	82,114	80,661	79,349	86,337
TiO ₂	0,054	0,081	0,115	0,041	0,048	0,121	0,030	0,014	0,151	0,081	0,058	0,106	0,077	0,000
SnO ₂	1,006	1,548	1,284	0,966	0,905	2,015	1,495	1,424	1,927	1,392	0,881	2,125	1,709	1,386
F	2,831	2,494	2,257	1,730	1,228	1,223	1,776	2,231	2,615	1,196	0,912	0,093	0,056	0,000
Σ	96,837	96,855	96,181	95,406	95,082	96,390	94,024	92,828	91,432	92,369	95,474	92,821	90,206	93,305
- O \equiv F	1,192	1,050	0,950	0,728	0,517	0,515	0,748	0,939	1,101	0,504	0,384	0,039	0,024	0,000
Σ	95,645	95,805	95,231	94,678	94,565	95,875	93,276	91,889	90,331	91,865	95,090	92,782	90,182	93,305

2.3.6.3.2 Ba-haltige Mikrolithe: Ba-, Pb-Ba-, Pb- und Fe-Mikrolithe

In ein und derselben Probe können Na-Ca-haltige neben Ba-haltigen Bereichen vorkommen, die sich chemisch grundlegend unterschiedlich zusammensetzen.

Die Häufigkeitsverteilung der absoluten Gehalte an Kationen, die hier zusammen mit Ba die A-Position einnehmen, zeigen Maxima (Abb. 42) für BaO zwischen 4 und 7 Gew.%, für PbO zwischen 0 und 2 Gew.% und für FeO zwischen 0 und 0,5 Gew.%. Extreme Fälle sind die Probe DR6a (Ba-Pb-Mikrolith) mit einem maximalen Gehalt an PbO = 4,68 Gew.% und an BaO = 5,07 Gew.% und die Probe DJK1 (Pb-Mikrolith, dunkelbraun/schwarz) mit einem maximalen Gehalt an PbO = 20,25 Gew.% und an BaO = 4,10 Gew.%. Die Probe DJE3 (Fe-Mikrolith, rotbräunlich) zeigt für FeO ein Maximum bei 4,67 Gew.% für PbO bei 2,50 Gew.% und für BaO bei 2,06 Gew.%.

In der Tab. 8 sind für die Ba-haltigen Mikrolithe Durchschnittsanalysen aufgeführt. Sowohl die Ba-Mikrolithe (54 % der berücksichtigten Analysen) als auch der Pb-Ba-Mikrolith und der Fe-Mikrolith haben ein deutliches Maximum zwischen 0,4 und 0,3 für die **A-Position**. Das Maximum beim Pb-Mikrolith (55,5 % der berücksichtigten Analysen) liegt zwischen 0,7 und 0,6 für die ΣA -Position. Im allgemeinen korrelieren Na₂O, K₂O, CaO, MnO, FeO, PbO und BaO direkt proportional mit ΣA -Position, während UO₂ und MgO generell konstant bleiben. Für die Gehalte in der **B-Position** gilt, daß in allen Bereichen Ta₂O₅ >>> Nb₂O₅ >>> SnO₂ >> TiO₂ ist. Die F-Gehalte sind hier geringfügig und die Summe der Oxide plus Fluor liegen übereinstimmend um 87 Gew.%. Die Differenz zu 100 Gew.% kann auch hier auf das mit EMS nichtbestimmbare H₂O zurückgeführt werden.

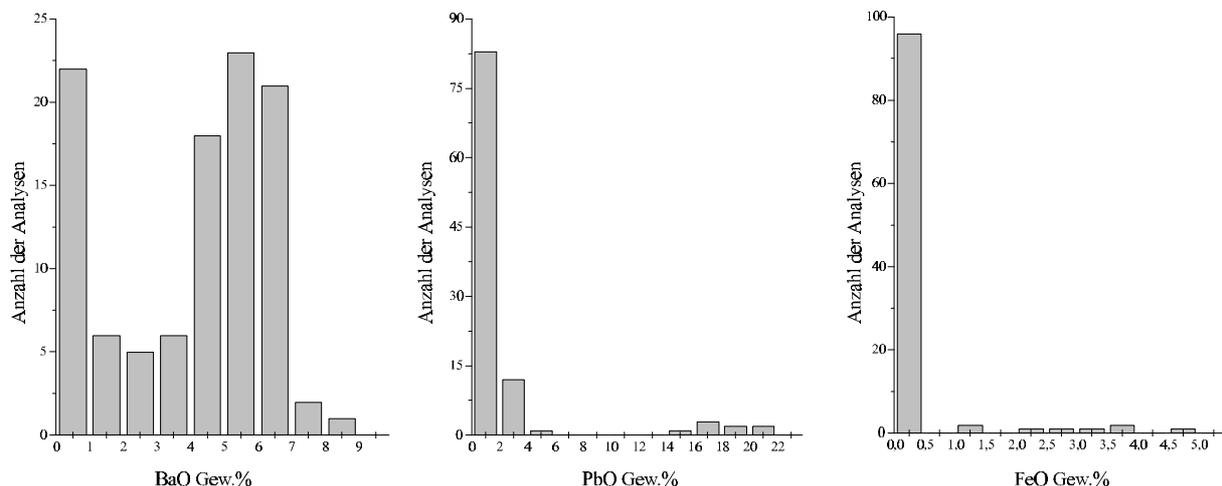
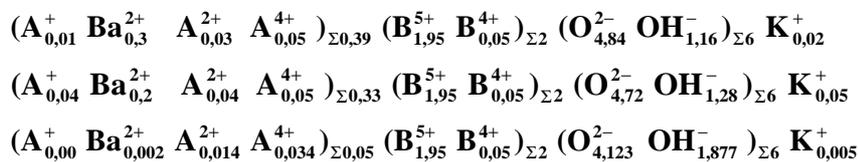


Abb. 42 - Die Häufigkeitsverteilungen von BaO, PbO und FeO (in Gew.-%) bei Ba-haltigen Mikrolithen.

Ba-haltige Mikrolithe enthalten wesentlich mehr K₂O als Na-Ca-Mikrolithe. Der Literatur zu Folge (GRINS, 1980; ERCIT *et al.*, 1994) könnte das ¹⁸K⁺-Kation wegen seiner Größe (1.51 Å, nach SHANNON, 1976) sowohl die A- (16d in der Raumgruppe *Fd $\bar{3}m$*) als auch die Y-Position (8b) in der Pyrochlor-Struktur besetzen. Entscheidend ist das Radienverhältnis r_A:r_B. Bei den untersuchten Mikrolithen ist die B-Position zu ca. 97,5% mit ¹⁶Ta⁵⁺ (0.64 Å) und

$^{61}\text{Nb}^{5+}$ (0.64 Å) besetzt. Die anderen 2,5 % der Besetzung dieser Position teilen sich $^{61}\text{Sn}^{4+}$ (0.69 Å) und $^{61}\text{Ti}^{4+}$ (0.605 Å), wobei Sn eine wichtigere Rolle als Ti spielt (s.a. Abb. 19). Daraus folgt ein Radienverhältnis $r_A:r_B > 1:2$, was, wie schon in Abschnitt 2.3.3 erläutert wurde, für eine *inverse* Verteilung spricht. Infolge des Radienverhältnisses könnte es auch für $^{81}\text{Ba}^{2+}$ eine *inverse* Verteilung geben. Das verstößt aber gegen zwei Bedingungen, die in der Literatur formuliert werden (GRINS, 1980; ERCIT *et al.*, 1993 und 1994): erstens beträgt der Ionenradius für $^{81}\text{Ba}^{2+}$ 1.42 Å (nach SHANNON, 1976), d.h. er liegt nicht zwischen 1.50 und 1.60 Å und schließlich ist $^{81}\text{Ba}^{2+}$ kein einwertiges Kation (BARKER *et al.*, 1976, s. Abschnitt 2.3.2.2).

Keine deutliche lineare Korrelation zwischen BaO und K₂O in Gew.% wird bei Ba-Mikrolithen beobachtet (Abb. 43). Die zerstreuten Punkte liegen aber sehr gut in einem dreieckigen Bereich, dessen Ecken sich durch die folgenden Formeln beschreiben lassen:



wobei der Literatur zu Folge das $^{81}\text{K}^+$ -Kation die *inverse* Verteilung annimmt, aber das $^{81}\text{Ba}^{2+}$ -Kation in der A-Position bleiben soll. Der Ladungsausgleich wird durch (O, OH)_{Σ6} bewerkstelligt, während sich die Anzahl an Kationen sowohl in A als auch in Y verändert.

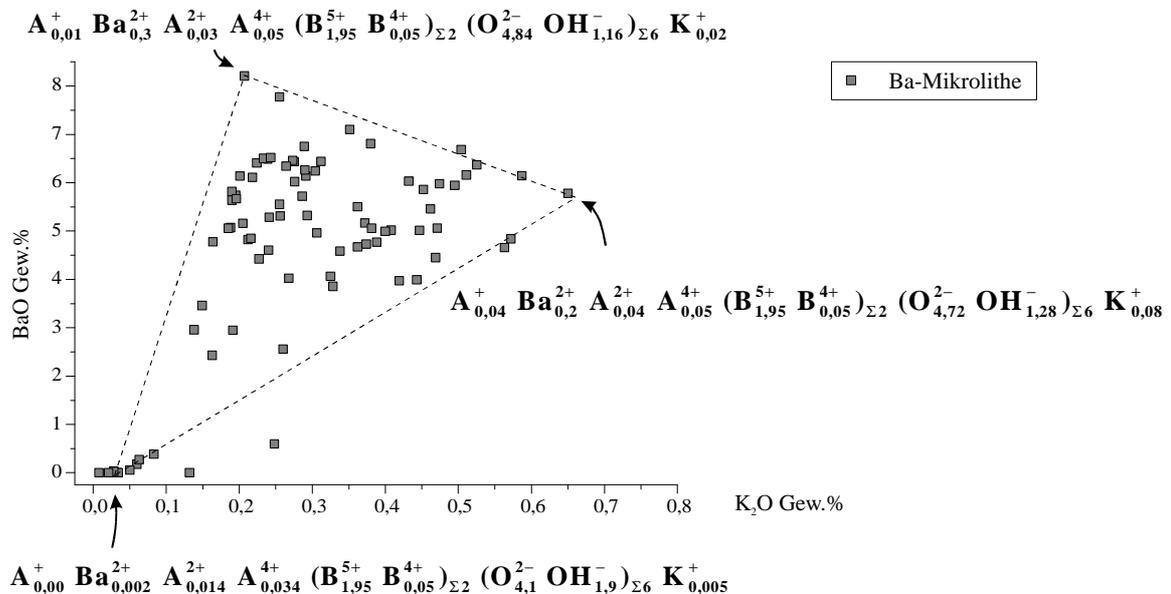


Abb. 43 – Korrelationsdiagramm von BaO/K₂O in Gew.% für die Ba-Mikrolithe.

Im Gegensatz dazu ist bei den Pb-, Fe- und Ba-Pb-Mikrolithen eine gute positive Korrelation zwischen BaO und K₂O zu erkennen (Abb. 44). Für diese Gruppe gelten:

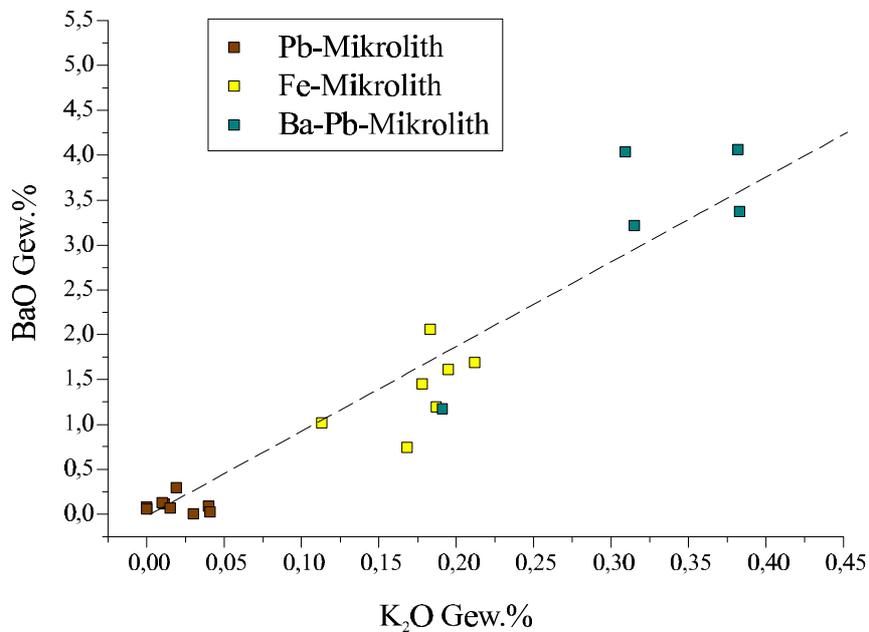
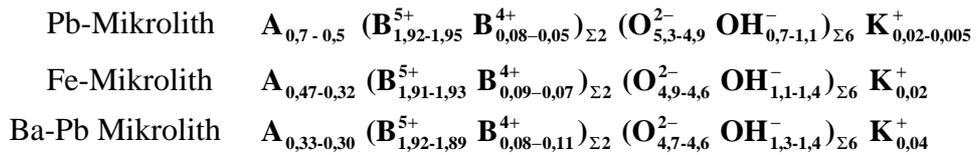


Abb. 44 - Korrelationsdiagramm von BaO/K₂O in Gew.% für die Pb-, Fe- und Ba-Pb-Mikrolithe.

Tab. 8 - Mittlerer Chemismus für Ba-haltige Mikrolithe.

	Ba-Mikrolithe					Pb-Ba-Mikrolith (Probe DR6a)		Pb-Mikrolith (Probe DJK1)				Fe-Mikrolith (Probe DJE3)	
ΣA	0,5-0,4	0,4-0,3	0,3-0,2	0,2-0,1	0,1-0,0	0,4-0,3	0,2-0,1	0,7-06	0,6-0,5	0,5-0,4	0,2-0,1	0,5-0,4	0,4-0,3
Anzahl der Analysen	9	45	14	7	8	4	1	5	2	1	1	5	2
MW	87,305	89,049	89,088	89,995	89,006	86,889	86,981	91,799	92,402	92,792	91,368	91,214	92,278
Na ₂ O	0,074	0,033	0,018	0,041	0,004	0,023	0,025	0,005	0,009	0,024	0,020	0,085	0,094
K ₂ O	0,339	0,351	0,245	0,138	0,051	0,347	0,191	0,013	0,011	0,040	0,041	0,175	0,181
CaO	0,034	0,053	0,052	0,248	0,192	0,001	0,024	0,001	0,031	0,027	0,569	0,494	0,501
MnO	0,201	0,200	0,114	0,027	0,005	0,174	0,000	0,502	0,280	0,178	0,028	0,016	0,000
FeO	0,023	0,123	0,055	0,009	0,018	0,012	0,000	0,025	0,000	0,020	0,005	3,708	1,594
MgO	0,011	0,010	0,010	0,008	0,010	0,003	0,020	0,011	0,000	0,008	0,011	0,010	0,010
UO ₂	2,843	2,700	2,590	2,921	2,472	2,903	2,884	2,232	2,162	1,972	2,234	1,645	1,978
PbO	1,904	0,908	0,474	0,138	0,007	3,576	0,842	19,222	17,757	15,067	0,634	1,321	1,604
BaO	6,578	5,499	4,789	1,355	0,069	3,674	1,174	0,101	0,121	0,090	0,023	1,250	1,756
Nb ₂ O ₅	4,365	4,643	4,623	4,648	4,618	4,448	5,073	3,351	3,564	4,095	4,713	4,430	4,066
Ta ₂ O ₅	69,422	72,782	73,942	78,661	79,719	69,098	74,609	64,779	67,079	70,016	81,590	75,530	78,603
TiO ₂	0,011	0,068	0,084	0,073	0,075	0,137	0,152	0,046	0,035	0,075	0,042	0,512	0,307
SnO ₂	1,492	1,659	2,075	1,705	1,768	2,487	1,987	1,500	1,343	1,180	1,458	2,023	1,557
F	0,008	0,020	0,017	0,023	0,000	0,007	0,000	0,011	0,010	0,000	0,000	0,015	0,027
Σ	87,305	89,049	89,088	89,995	89,006	86,889	86,981	91,799	92,402	92,792	91,368	91,214	92,278
- O ≡ F	0,003	0,008	0,007	0,010	0,000	0,003	0,000	0,005	0,004	0,000	0,000	0,006	0,011
Σ	87,302	89,041	89,081	89,985	89,006	86,886	86,981	91,794	92,398	92,792	91,368	91,208	92,267

2.3.6.4 Kristallchemie der Mikrolithe

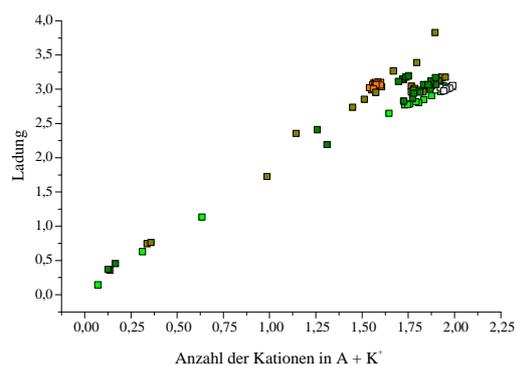
2.3.6.4.1 Einführung

Für die kristallchemische Charakterisierung der Mikrolithkristalle aus der Lagerstätte Volta Grande, Nazareno, MG/Brasilien wird beobachtet:

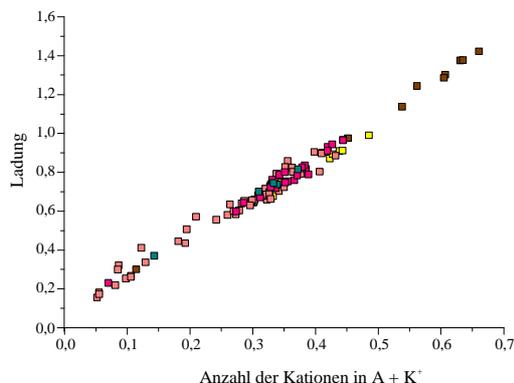
- (1) In der **A-Position** ist die Summe der Kationen pro Formeleinheit extrem variabel; Ladungsunterschiede ergeben sich aufgrund der Substitution zwischen Me^{1+} , Me^{2+} und Me^{4+} .

In den Abb. 45a und b ist die Ladung gegen die Anzahl der Kationen in A für die verschiedenen Mikrolithe und Mikrolith-Gruppen aufgetragen. Die klare Korrelation wird deutlicher, wenn ein Bereich abgebildet wird, innerhalb dessen isomorphe Substitutionen in der A-Position stattfinden können (Abb. 45c). Bei einer maximalen Anzahl der Kationen, d.h. $A = 2$, wird die gesamte positive Ladung in A auf 3 bzw. 4 beschränkt. Leerstellen in der A-Position werden von der Struktur aufgrund des starren oktaedrischen B_2X_6 -Gerüsts toleriert und ein Minimum wird bei $A = 0$ erreicht. Die Ladungsneutralität in der Formel wird nun erhalten, indem die X-Position auch von $[OH]^-$ besetzt wird.

a) Na-Ca- Mikrolithe



b) Ba-haltige Mikrolithe



c) Alle analysierten Mikrolithe

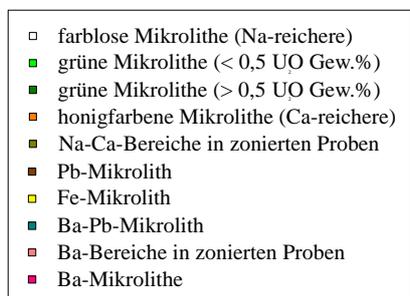
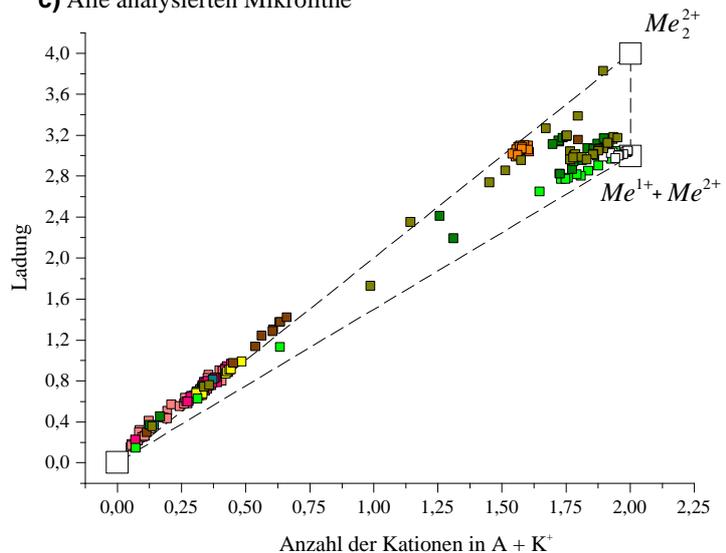


Abb. 45 - Ladung gegen die Anzahl der Kationen in der A-Position, wobei die abgebildeten Punkte einzelne Meßdaten darstellen. **a)** Na-Ca-Mikrolithe, **b)** Ba-haltige Mikrolithe und **c)** Alle analysierten Mikrolithe. Der durch unterbrochene Linien eingegrenzte Bereich zeigt schematische Grenzen, die mögliche Substitutionen in A widerspiegeln.

- (2) In der **B-Position** ist die Summe der Kationen konstant (= 2). Ladungsunterschiede ergeben sich aufgrund der Substitution von $Me^{5+} \rightarrow Me^{4+}$, wie sie sich durch die negative Korrelation zwischen Anzahl der B^{5+} - und B^{4+} -Kationen in der Abb. 46 bestätigen läßt.

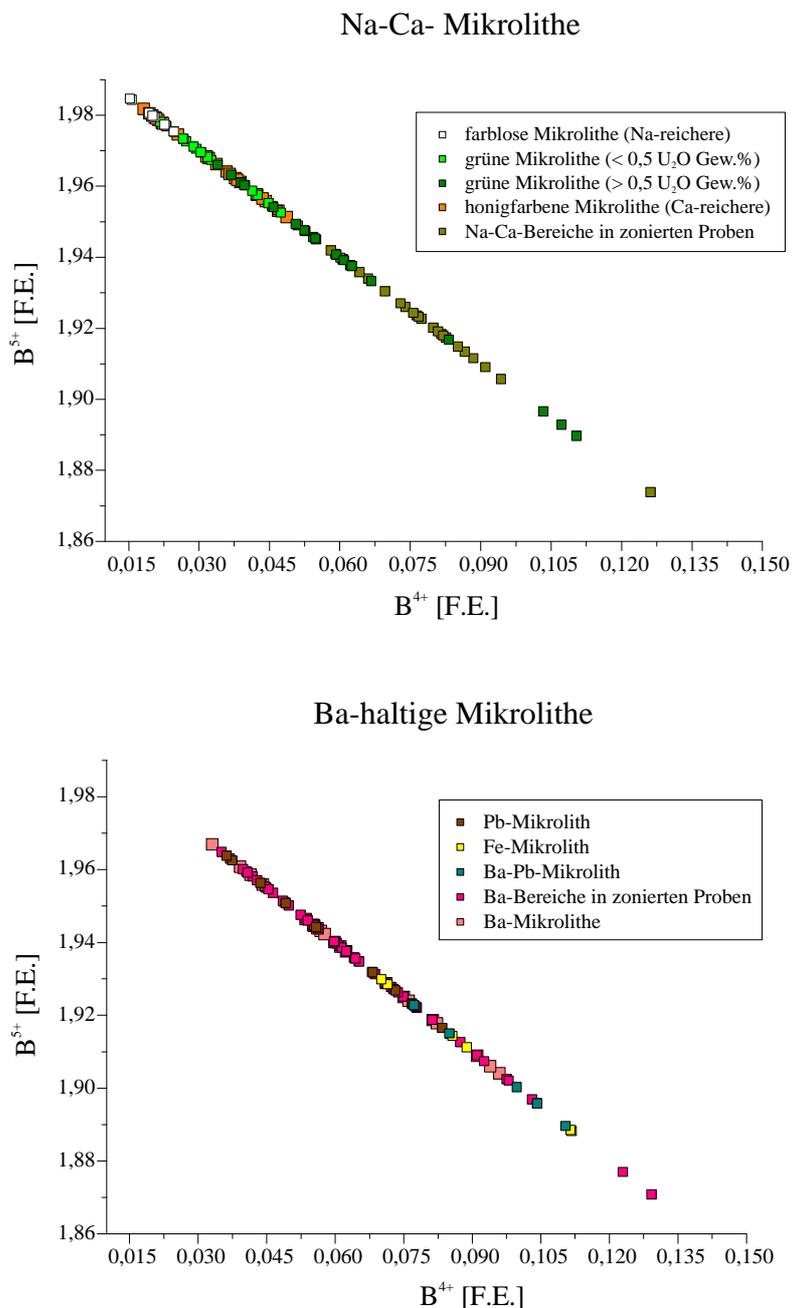


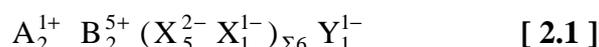
Abb. 46 - Die Auftragung der Anzahl der B^{5+} -Kationen gegen Anzahl der B^{4+} -Kationen pro Formeleinheit dokumentiert den wechselseitigen isomorphen Ersatz.

2.3.6.4.2 Allgemeine Formel für Minerale der Pyrochlor-Gruppe basierend auf allen in Frage kommenden Kombinationen der Kationen

Die im Folgenden dokumentierte Einteilung der Pyrochlore basiert auf dem B_2X_6 -Gerüst, dem wesentlichen strukturellen Kennzeichen des Pyrochlores, und auf Leerstellen, welche die Struktur wegen des starren B_2X_6 -Gerüsts tolerieren kann. Hierbei können in X und Y sowohl zweiwertige als auch einwertige Anionen sitzen. Die in der Substitutionsbeziehungen verwendeten Pfeile repräsentieren die jeweils betrachtete Richtung des isomorphen Ersatzes. Auf kristallchemisch begründete Doppelpfeile wurde verzichtet, um die hieraus abgeleiteten Formeln übersichtlicher zu halten.

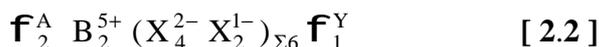
2.3.6.4.2.1 Spezialfall 1: In der A-Position befindet sich nur Me^{1+} .

a) Wenn in der B-Position nur fünfwertige Kationen sitzen, lautet die Formel eines *idealen* Pyrochlores, wie folgt:



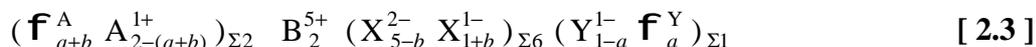
Gesamte Ladung: +12 -12

Bleiben die A- und die Y-Position dabei unbesetzt, liegt also eine vollständige Defektstruktur vor, lautet die Formel wie folgt:



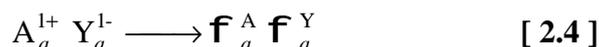
Gesamte Ladung: +10 -10

Alle möglichen Varianten, die kristallchemisch zwischen dem *idealen* Fall [2.1] und denen mit vollständiger Defektstruktur [2.2] verwirklicht werden können, lassen sich durch eine allgemeine Formel wie folgt schreiben:



Gesamte Ladung: +[12 - (a + b)] - [12 - (a + b)]

Die darin enthaltenen Substitutionsbeziehungen können wie folgt formuliert werden¹⁷:



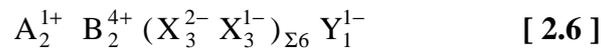
Hierbei sind $0 < a < 1$ und $0 < b < 1$ (Tab. 9).

Tab. 9 - Variationsbereiche für die Variablen a und b in Verbindung mit der allgemeinen Formel [2.3].

$a \backslash b$	0	...	1
0	$A_2^{1+} B_2^{5+} (X_5^{2-} X_1^{1-})_{\Sigma 6} Y_1^{1-}$	$A_b^{1+} X_b^{2-} \longrightarrow X_b^{1-} f_b^A$	$f_1^A A_1^{1+} B_2^{5+} (X_4^{2-} X_2^{1-})_{\Sigma 6} Y_1^{1-}$
.	$A_a^{1+} Y_a^{1-}$ ↓ $f_a^A f_a^Y$	$(f_{a+b}^A A_{2-(a+b)}^{1+})_{\Sigma 2} B_2^{5+} (X_{5-b}^{2-} X_{1+b}^{1-})_{\Sigma 6} (Y_{1-a}^{1-} f_a^Y)_{\Sigma 1}$	$A_a^{1+} Y_a^{1-}$ ↓ $f_a^A f_a^Y$
1	$f_1^A A_1^{1+} B_2^{5+} (X_5^{2-} X_1^{1-})_{\Sigma 6} f_1^Y$	$A_b^{1+} X_b^{2-} \longrightarrow X_b^{1-} f_b^A$	$f_2^A B_2^{5+} (X_4^{2-} X_2^{1-})_{\Sigma 6} f_1^Y$

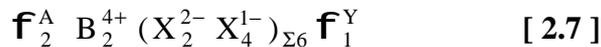
¹⁷ Das Schema ist wie folgt zu lesen: eine durch die jeweilige Variable (a, b, c, \dots) bezifferte Menge auf der linken Seite des Pfeils wird durch eine entsprechende Menge auf der rechten Seite ersetzt.

b) Wenn in der B-Position nur vierwertige Kationen sitzen, läßt sich die Formel des *idealen* Pyrochlords wie folgt beschreiben:



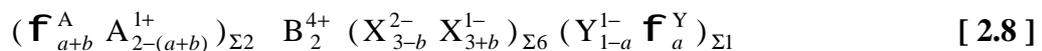
Gesamte Ladung: +10 -10

Und im Falle der vollständigen Defektstruktur lautet die Formel wie folgt:



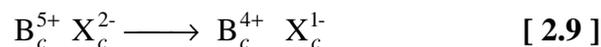
Gesamte Ladung: +8 -8

Zwischen dem *idealen* Fall [2.6] und denen mit vollständiger Defektstruktur [2.7] sind die Substitutionsbeziehungen [2.4] und [2.5] auch hier zu erkennen, so daß alle kristallchemisch möglichen Varianten durch eine allgemeine Formel wie folgt beschrieben werden können:

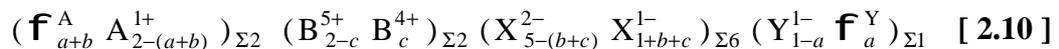


Gesamte Ladung: +[10 - (a + b)] - [10 - (a + b)]

c) Wenn in der B-Position sowohl fünf- als auch vierwertige Kationen sitzen, muß folgende Ersetzung stattfinden, damit das B₂X₆-Gerüst erhalten bleiben kann:



In Anbetracht dessen läßt sich eine allgemeine Formel von [2.3] ableiten wie folgt:



Gesamte Ladung: +[12 - (a + b + c)] - [12 - (a + b + c)]

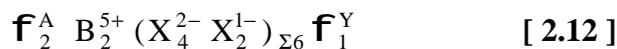
2.3.6.4.2.2 Spezialfall 2: In der A-Position sitzt nur Me²⁺.

a) Wenn in der B-Position nur fünfwertige Kationen sitzen, lautet die Formel eines *idealen* Pyrochlords wie folgt:



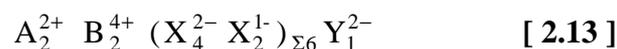
Gesamte Ladung: +14 -14

Im Falle der Defektstruktur lautet die Formel wie folgt:



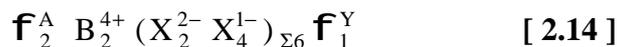
Gesamte Ladung: +10 -10

b) Wenn in der B-Position nur vierwertige Kationen sitzen, dann gilt die Formel:



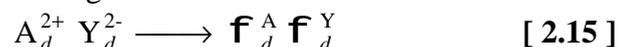
Gesamte Ladung: +12 -12

Im Falle der Defektstruktur lautet die Formel wie folgt:



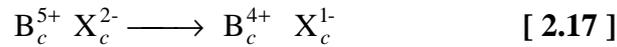
Gesamte Ladung: +8 -8

Analog zu 2.3.6.4.2.1, können auch hier zwischen [2.11] und [2.12] bzw. [2.13] und [2.14] folgende Ersetzungsmechanismen angenommen werden:

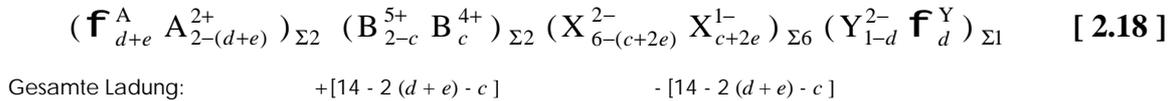




c) Wenn in der B-Position sowohl fünf- als auch vierwertige Kationen sitzen, muß eine mit [2.9] identische Ersetzung stattfinden, damit das B_2X_6 -Gerüst erhalten bleibt:

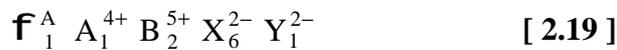


In Anbetracht dessen läßt sich hier die allgemeine Formel wie folgt schreiben:



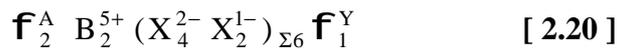
2.3.6.4.2.3 Spezialfall 3: In der A-Position sitzt nur Me^{4+} .

a) Wenn in der B-Position nur fünfwertige Kationen sitzen, kann die Formel eines *idealen* Pyrochlores nicht erreicht werden und in der A-Position beträgt die Anzahl der Kationen maximal 1:



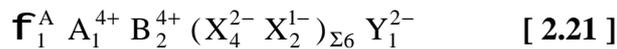
Gesamte Ladung: $+14$ -14

Für den Fall unbesetzter A- und Y-Positionen, d.h. eine vollständige Defektstruktur, lautet die Formel wie folgt:



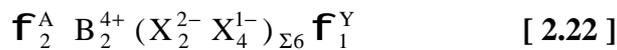
Gesamte Ladung: $+10$ -10

b) Wenn in der B-Position nur vierwertige Kationen sitzen, kann die Formel eines *idealen* Pyrochlores auch nicht erreicht werden. Um vergleichbare Bedingungen zu [2.19] zu erlangen, wird die Anzahl der Kationen in der A-Position hier auch mit 1 angenommen, wie folgt:



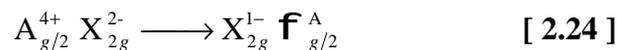
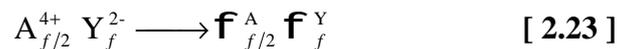
Gesamte Ladung: $+12$ -12

Für den Fall einer vollständigen Defektstruktur lautet die Formel wie folgt:

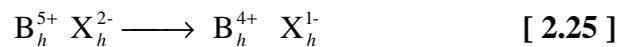


Gesamte Ladung: $+8$ -8

Zwischen den Gleichungen [2.19] und [2.20] bzw. [2.21] und [2.22] sind folgende Ersetzungsmechanismen zu erkennen:

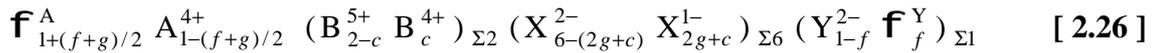


Und damit das B_2X_6 -Gerüst erhalten bleibt, findet zwischen [2.20] und [2.22] folgende Ersetzung statt:



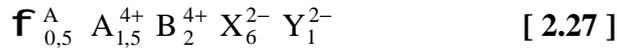
Wobei [2.25] identisch mit [2.9] und [2.17] ist.

In Anbetracht dessen läßt sich hier die allgemeine Formel wie folgt beschreiben:



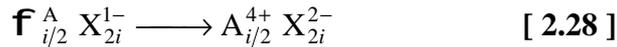
$$\text{Gesamte Ladung:} \quad +[14 - 2(f+g) - c] \quad - [14 - 2(f+g) - c]$$

Aber wenn in der B-Position nur vierwertige Kationen sitzen, kann die Anzahl der Kationen in der A-Position maximal 1,5 betragen:



$$\text{Gesamte Ladung:} \quad +14 \quad -14$$

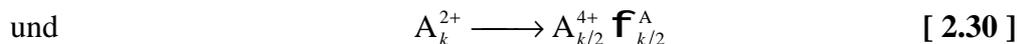
Und zwischen den Gleichungen [2.21] und [2.27] ist folgender Ersetzungsmechanismus zu erkennen:



Die Richtung der Substitution ist der einzige Unterschied, der zwischen den Gleichungen [2.24] und [2.28] besteht. Wenn sich bei der Lösung der Gleichung [2.26] ein negatives g ergibt, findet die Substitution in der anderen Richtung statt, als in der Gleichung [2.26] angegeben. D.h., diese Substitution tritt genauso auf, wie sie in der Gleichung [2.28] vorkommt. Auf diese Art und Weise ist die Gleichung [2.28] in der Gleichung [2.26] enthalten, wenn g auch negative Werte annehmen darf.

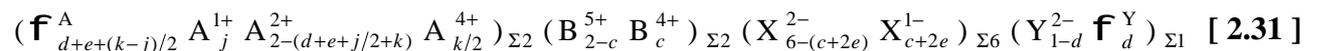
2.3.6.4.2.4 Der allgemeine Fall: In der A-Position sitzen Me^{1+} , Me^{2+} und Me^{4+} .

Für eine allgemeine, alle möglichen Substitutionsmechanismen einbeziehende Formel für die Mikrolithe aus der Pegmatit-Provinz von Nazareno, MG/Brasilien ist keines dieser einfachen Modelle ([2.10], [2.18] und [2.26]) ausreichend. Jedes von ihnen könnte jedoch durch schrittweise Hinzunahme der übrigen Substitutionsmechanismen zu einem allgemeinen Modell entwickelt werden. Da es sich hier um Mikrolithe handelt, bei denen die zweiwertigen Kationen die wichtigste Rolle in der A-Position spielen (s. Abb. 47), entspricht die Gleichung [2.18] dem naheliegendsten Startmodell. Zusätzlich zu den Ersetzungsmechanismen [2.15], [2.16], und [2.17] = [2.9] = [2.25] sollen, bedingt durch den Ladungsausgleich, noch folgende Ersetzungsreaktionen in Betracht gezogen werden:



Die Gleichung [2.29] folgt aus einem Vergleich zwischen den Endgliedern des Abschnitts 2.3.6.3.1 und die Gleichung [2.30] aus einem Vergleich der Ersetzungsmechanismen aus den Abschnitten 2.3.6.4.2.2 und 2.3.6.4.2.3.

Aus den Gleichungen [2.29], [2.30] in Verbindung mit [2.18] resultiert die allgemeine Formel:



$$\text{Gesamte Ladung:} \quad +[14 - 2(d+e) - c] \quad - [14 - 2(d+e) - c]$$

Diese Gleichung liegt allen im Anhang aufgeführten Formelberechnungen mit den Variablen c , d , e , k und j zu Grunde. Für jede Analyse sind die korrespondierenden Werte für die Variablen aufgelistet.

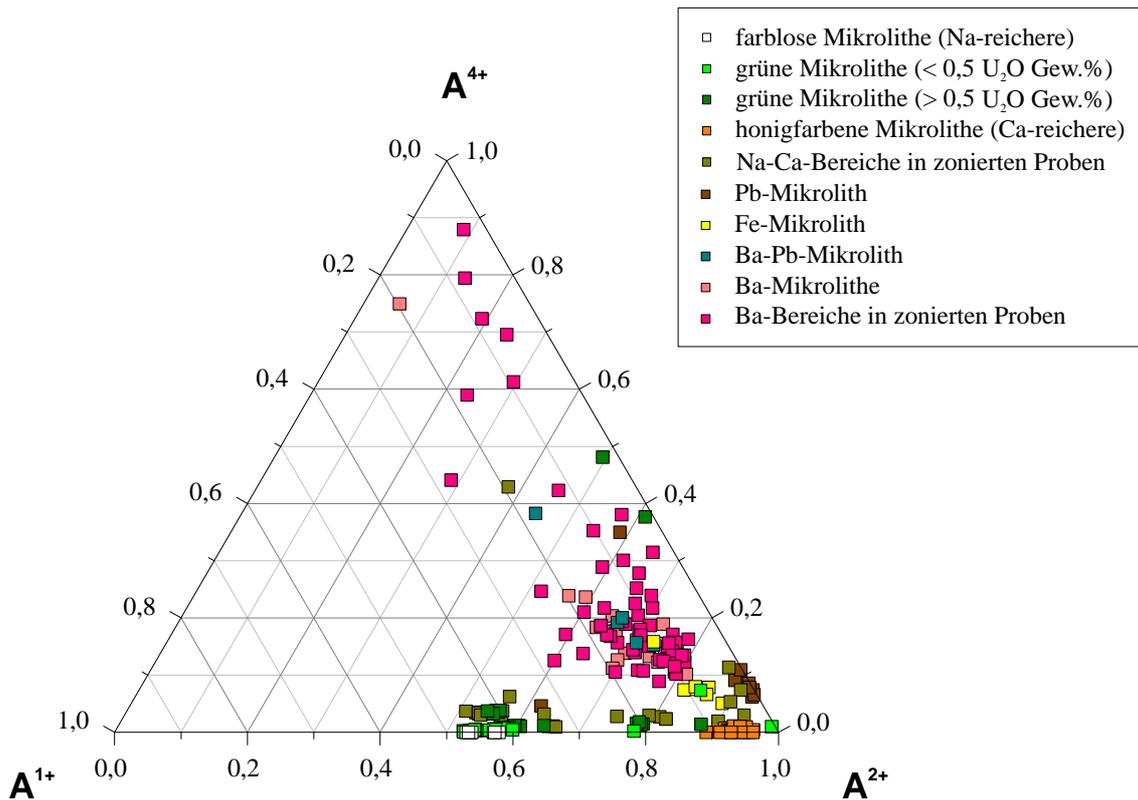
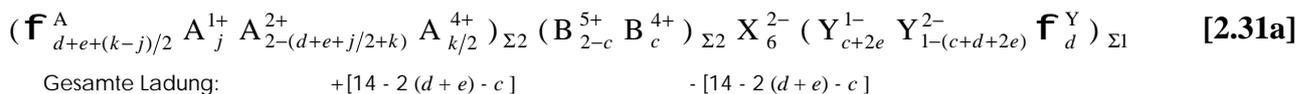
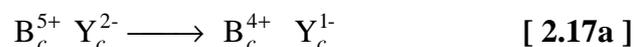


Abb. 47 - Prozentuale Anteile der ein-, zwei- und vierwertigen Kationen an der A-Position.

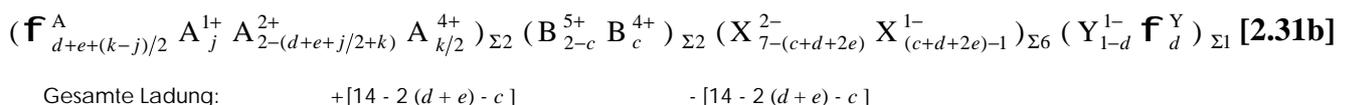
Wie in Abschnitt 2.3.5 beschrieben wurde, nimmt O^{2-} in der $A_2 B_2 X_6 Y$ -Konfiguration bevorzugt die X-Position an, wenn 6 O^{2-} und 1 F für die Berechnung der Madelung-Energie zugrunde gelegt werden. Infolgedessen kann die Gleichung [2.31] wie folgt geschrieben werden, wenn mehr als 6 O^{2-} ($c + 2e + d < 1$) pro Formeleinheit vorhanden sind und angenommen wird, daß die einwertigen Anionen die Y-Position bevorzugen:



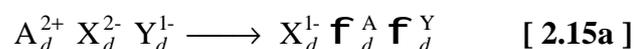
Infolgedessen müssen die Ersetzungsmechanismen [2.16] und [2.17] umgeschrieben werden, wie folgt:



Wenn weniger als 6 O^{2-} pro Formeleinheit vorhanden sind, läßt sich dann die Gleichung [2.31] wie folgt darstellen:



Dementsprechend muß der Ersetzungsmechanismus [2.15] umgeschrieben werden, wie folgt:



2.3.6.4.3 Analyse der Proben mit Hilfe der allgemeinen Formel

2.3.6.4.3.1 Na-Ca-Mikrolithe

Wie schon die Bezeichnung dieser Varietäten andeutet, sind in der A-Position Na^+ das dominierende einwertige und Ca^{2+} das dominierende zweiwertige Kation.

In der A-Position besteht fast ein 1:1 Verhältnis zwischen Na^+ und dem Gesamtgehalt einwertiger Kationen (Abb. 48a). Die Werte für K^+ liegen meistens zwischen 0 und 0,004 Atome pro Formeleinheit, so daß eine (schon aus kristallchemischen Gründen nicht zu erwartende) isomorphe Substitution zwischen Na^+ und K^+ bei diesen Varietäten nicht zu erkennen ist (Abb. 48b).

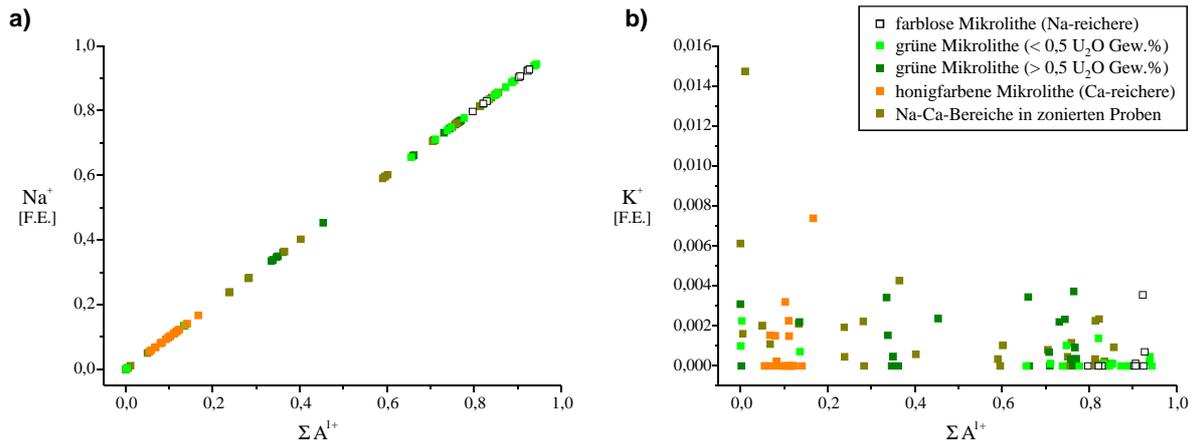


Abb. 48 - Beziehung zwischen einzelnen Me^{1+} und dem Gesamtgehalt einwertiger Kationen in der A-Position. **a)** Na^+ dominiert die A-Position fast mit einem 1:1 Verhältnis. **b)** K^+ kommt in geringen Gehalten vor.

Ca^{2+} kann in der A-Position ohne die Notwendigkeit eines Ladungsausgleichs auf Grund ihrer ähnlichen Wirkungsradien durch Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} und Ba^{2+} ersetzt werden. Die Abb. 49 zeigt die Beziehungen zwischen einzelnen Besetzungen und Anzahl der gesamten A^{2+} -Kationen. Zwischen Ca^{2+} und dem gesamten A^{2+} besteht fast ein 1:1 Verhältnis. Die größte Abweichung dieses 1:1 Verhältnisses tritt bei zonierten Proben auf, wobei die Abnahme von Ca^{2+} hauptsächlich durch eine Zunahme von Mn^{2+} und Fe^{2+} kompensiert wird. Ba^{2+} spielt bei diesen Varietäten eine geringe Rolle und kommt oft nicht in Bereichen der zonierten Proben vor, die Na-Ca-haltig sind (s.a. Abb. 7). Das vertikale Muster der Abb. 49c und d ist auf eine Anreicherung von Fe^{2+} und Pb^{2+} zurückzuführen, die innerhalb gleicher Proben oder Proben mit ähnlicher Zusammensetzung stattfindet und durch einen Zonarbau erklärt werden könnte. Fe^{2+} und Mn^{2+} variieren direkt proportional zu Ca^{2+} , aber Pb^{2+} variiert umgekehrt proportional zu Ca^{2+} . Mn^{2+} ist für diese Varietäten nach Ca^{2+} das zweitwichtigste Me^{2+} in der A-Position. Mg^{2+} kommt ganz selten vor und zeigt eine schwache positive Korrelation mit Ca^{2+} .

Die Beziehungen zwischen den Variablen c , d , e , j und k aus der Gleichung [2.31a] werden in Abb. 50 dreidimensional mit Hilfe eines Parallelogramms dargestellt, deren Ecken den Endgliedern der untersuchten Na-Ca-Varietäten entsprechen. In dieser Darstellung wird beobachtet, daß die Na-reichsten Proben nahezu die Idealzusammensetzung eines *idealen* Pyrochlors haben, d.h. $A_2 B_2 X_6 Y_1 = \text{Na}_1^+ \text{Ca}_1^{2+} (\text{B}_{2-c}^{5+} \text{B}_c^{4+})_{\Sigma 2} (\text{X}_{6-c}^{2-} \text{X}_c^{1-})_{\Sigma 6} \text{Y}_1^-$. Die Ca-reichsten Varietäten weisen maximal $(\mathbf{f}_{0,4}^A \text{A}_{0,05}^{1+} \text{A}_{1,555}^{2+})_{\Sigma 2} (\text{B}_{2-c}^{5+} \text{B}_c^{4+})_{\Sigma 2} \text{X}_6^{2-} (\text{Y}_{c+0,42}^{1-} \text{Y}_{0,37-c}^{2-} \mathbf{f}_{0,21}^Y)$ auf, wobei der Besetzungsanteil des Ca am A^{2+} ca. 93% beträgt. Die Punkte, die sich außerhalb des Parallelogramms befinden, zeigen in der Formel des allgemeinen Pyrochlors einen ausgeprägten *Defektcharakter*, welcher maximal $\mathbf{f}_{1,93}^A \text{A}_{0,07} \text{B}_2 \text{X}_6 \mathbf{f}_{1,0}^Y$ erreicht hat und sich durch die erhöhten Werte für d und e bemerkbar macht. Da diese Variablen den Abbau

zweiwertiger Kationen in der A-Position darstellen, ist es anzunehmen, daß einige Na-Ca-Mikrolithe nach ihrer Kristallisation Alterationsprozessen ausgesetzt waren. Daher können die im Parallelogramm eingeschlossenen Analysen als Mischkristalle der in der Tabelle der Abb. 50 dargestellten Na-Ca-Endglieder verstanden werden.

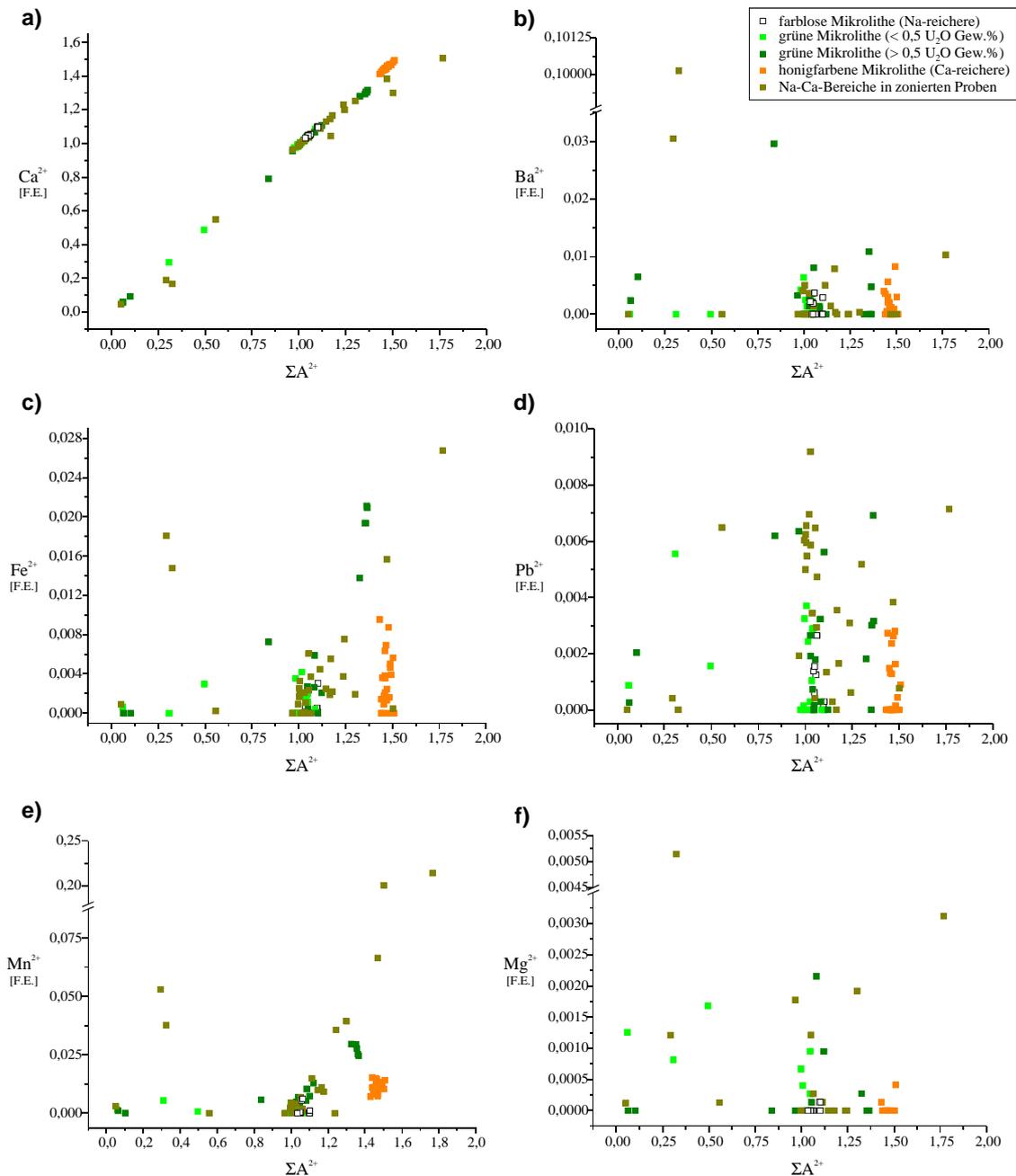


Abb. 49 - Beziehung zwischen einzelnen Me^{2+} und dem Gesamtgehalt zweiwertiger Kationen in der A-Position. **a)** Ca^{2+} dominiert die A-Position fast mit einem 1:1 Verhältnis. **b)** Ba^{2+} kommt nur selten vor. "Line scans" haben bestätigt, daß Ba^{2+} nicht in Bereichen der zonierten Proben auftritt, die Na-Ca-haltig sind (s.a. Abb. 7). **c)** und **d)** Das vertikale Muster ist hier auf eine Anreicherung von Fe^{2+} und Pb^{2+} zurückzuführen, die innerhalb gleichartiger Proben stattfindet und durch einen Zonarbau erklärt werden könnte. **e)** Mn^{2+} variiert auch direkt proportional zu Ca^{2+} und ist nach Ca^{2+} das zweitwichtigste Me^{2+} in der A-Position für diese Varietäten. **f)** Mg^{2+} kommt ganz in sehr geringen Gehalten vor und zeigt eine schwache positive Korrelation mit Ca^{2+} .

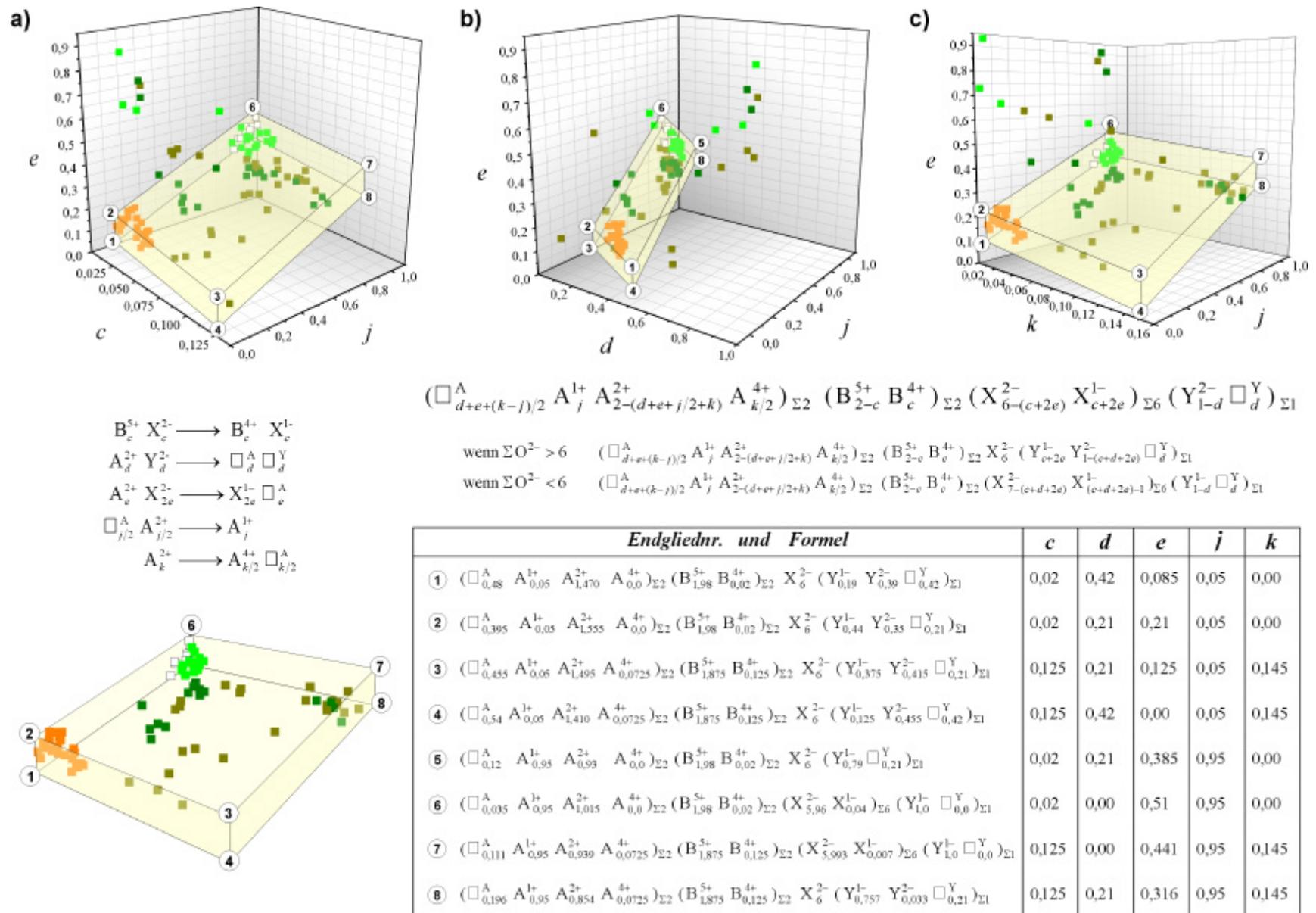


Abb. 50 – Oben: Korrelationsdiagramme zwischen **a)** *e*, *c* und *j*, **b)** *e*, *d* und *j* und **c)** *e*, *k* und *j*. Die Ecken des Parallelogramms entsprechen den Endgliedern der untersuchten Na-Ca-Mikrolithe, deren Stöchiometrie **unten** tabellarisch dargestellt wird. Die Punkte außerhalb des Parallelogramms deuten auf einen Abbau zweiwertiger Kationen in der A-Position hin, welcher aufgrund von Alterationsprozessen nach der Kristallisation der Mikrolithe entstanden sein könnte.

Der Ersatz zwischen Me^{5+} und Me^{4+} in der B-Position wird durch c aus dem Substitutionsmechanismus $B_c^{5+} X_c^{2-} \longrightarrow B_c^{4+} X_c^{1-}$ dargestellt, wobei c zwischen 0,02 und 0,125 liegt. Die ausgeprägte isovalente Isomorphie zwischen Ta^{5+} und Nb^{5+} kann in der Abb. 51a durch die umgekehrt proportionale Korrelation zwischen Nb^{5+} und Ta^{5+} festgestellt werden. In gleicher Richtung und betragsmäßig gleicher Größe findet der heterovalente Austausch durch Sn^{4+} statt. Sn^{4+} und Ti^{4+} korrelieren direkt proportional (Abb. 51b).

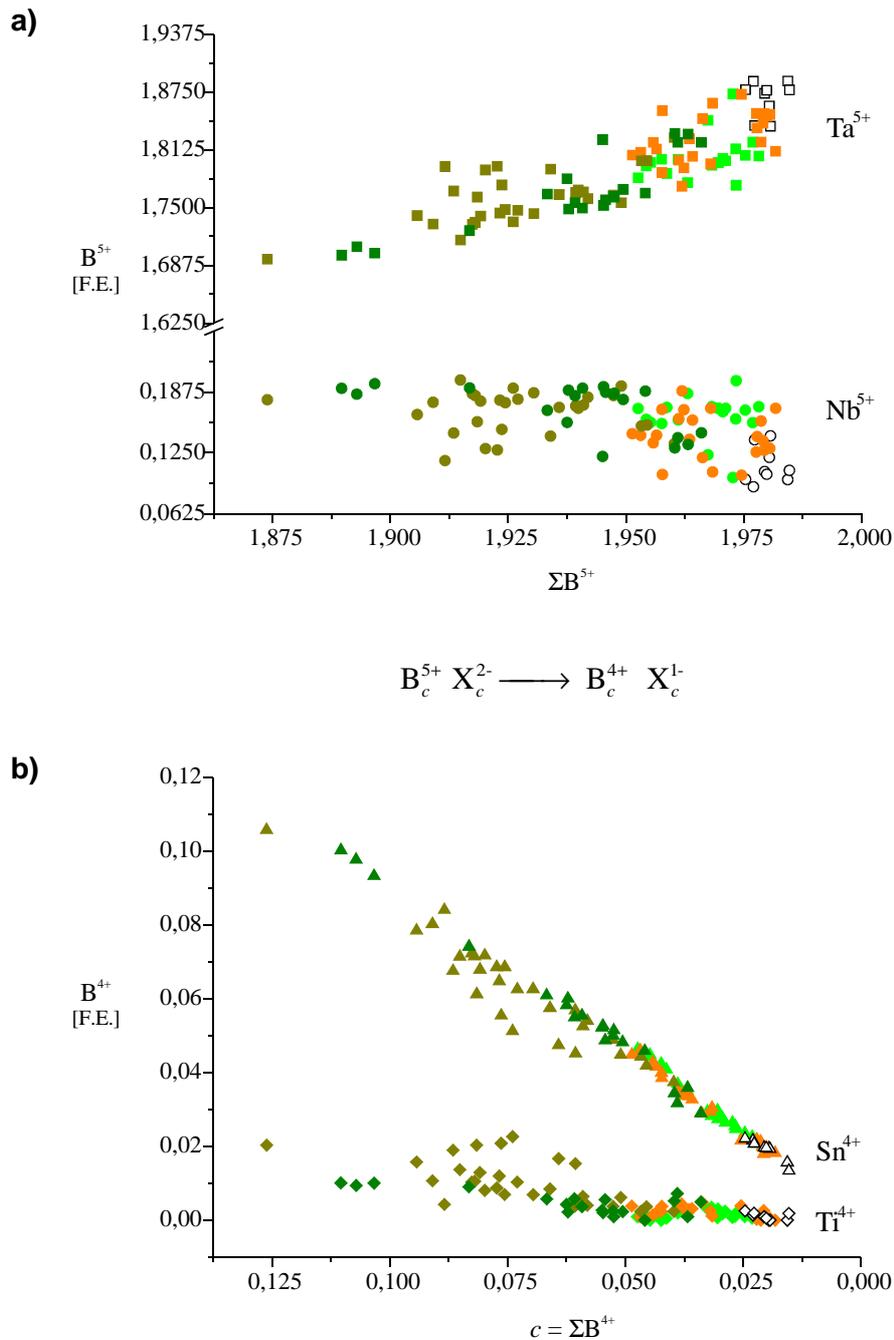


Abb. 51 - Korrelationsdiagramme für die B-Position. **a)** Beziehung zwischen Ta^{5+} bzw. Nb^{5+} und der Gesamt- Me^{5+} -Besetzung in der B-Position. **b)** Beziehung zwischen Sn^{4+} bzw. Ti^{4+} und der Gesamt- Me^{4+} -Besetzung in der B-Position. Die Abszisse wurde hier umgekehrt aufgetragen, um einen direkten Vergleich mit den fünfwertigen Kationen darüber zu ermöglichen.

2.3.6.4.3.2 Ba-haltige Mikrolithe

Eine Defektstruktur scheint die Ba-haltigen Mikrolithe zu kennzeichnen, da d aus dem Ersetzungsmechanismus $A_d^{2+} Y_d^{2-} \longrightarrow f_d^A f_d^Y$ den höchsten Wert (= 1) erreicht und meistens zwischen 0,975 und 1,0 liegt (Abb. 52). Aus der Gleichung [2.31] folgt, daß $\Sigma A \leq 1$ ist und die Y-Position von Anionen kaum oder gar nicht besetzt wird. In Abwesenheit der Y-Anionen können die A-Kationen sowohl die $16d$ (A)- als auch die $8b$ (Y)-Position besetzen und von diesen Positionen auf die $32e$ -Position¹⁸ verschoben werden. Die Größe dieser Verschiebung variiert direkt proportional zum Ionenradius. Für die analysierten Proben nimmt diese Verschiebung in der Reihenfolge $K^+ > Ba^{2+} > Pb^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > U^{4+} > Mn^{2+} > Fe^{2+} > Mg^{2+}$ ab. Der Literatur zu Folge nimmt das K^+ -Kation die *inverse* Verteilung an, aber das Ba^{2+} -Kation soll in der A-Position bleiben (s.a. Abschnitt 2.3.6.3.2).

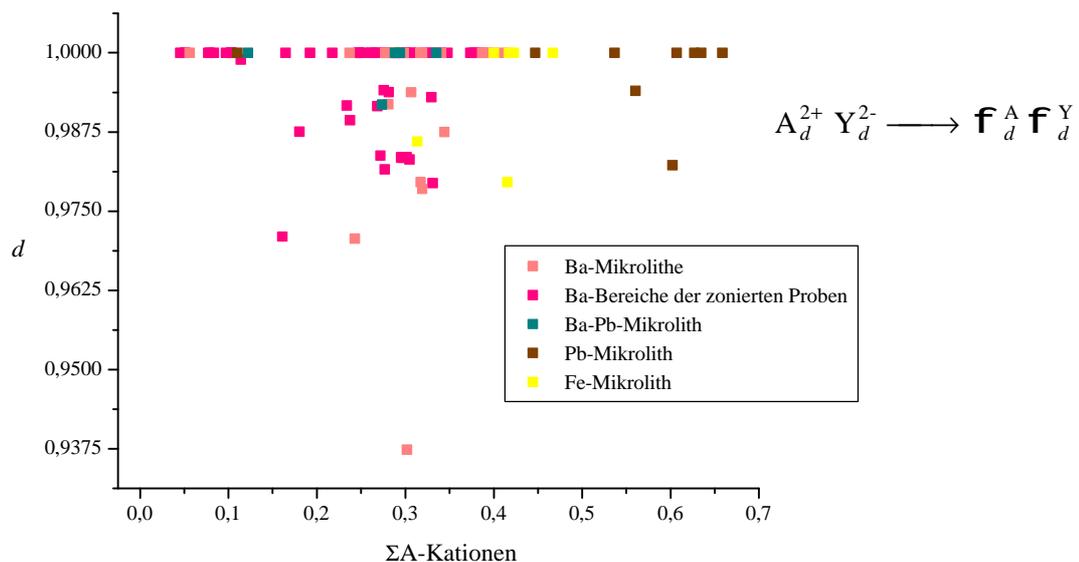


Abb. 52 – Korrelationsdiagramm zwischen d und der Gesamtbesetzung in der A-Position.

Die Beziehungen zwischen Me^{2+} , Me^{1+} bzw. Me^{4+} und dem Gesamtgehalt auf der A-Position wird ungeachtet der tatsächlichen Verteilung des K^+ -Kations in Abb. 53 gezeigt. Durch diese Darstellung ist deutlich zu erkennen, daß die Me^{2+} entscheidend für die Analyse der Gesamtbesetzung der A-Position sind, da fast ein 1:1 Verhältnis zwischen Me^{2+} und der Besetzung der A-Position vorliegt (Abb. 53). A^{2+} wird hauptsächlich durch Ba, Pb, Fe und Mn, X^{2-} durch O und X^{1-} durch OH und untergeordnet F vertreten. Die wichtigste Substitution in bezug auf Me^{2+} wird bei dieser Mikrolith-Reihe durch die Reaktion $A_e^{2+} X_{2e}^{2-} \longrightarrow X_{2e}^{1-} f_e^A$ bewerkstelligt, wobei $0,3 < e < 0,9$ ist. Die Abb. 55 zeigt eine gute negative Korrelation, die von den überwiegend Ba-haltigen bis zum Pb-Mikrolith reicht. Hier wird offensichtlich, daß der Abbau von Me^{2+} in der A-Position mit einem Einbau von OH^- für O^{2-} in die Ba-haltigen Mikrolithe einhergeht.

Die positiven Korrelationen in Abb. 54a, b und c sprechen für einen nicht konkurrierenden Einbau von Ba^{2+} , Pb^{2+} und Mn^{2+} . Die einzige Ausnahme scheint dem Fe-Mikrolith vorbehalten zu sein, wobei die schwache, aber deutliche, negative Korrelation (Abb. 54d) auf einen konkurrierenden Einbau von Ba^{2+} und Pb^{2+} durch das Fe^{2+} hindeutet.

¹⁸ Die $8b$ - bzw. $16d$ -Positionen entsprechen Spezialfällen, wenn $x_{32e} = 3/8$ bzw. $1/2$ erreicht.

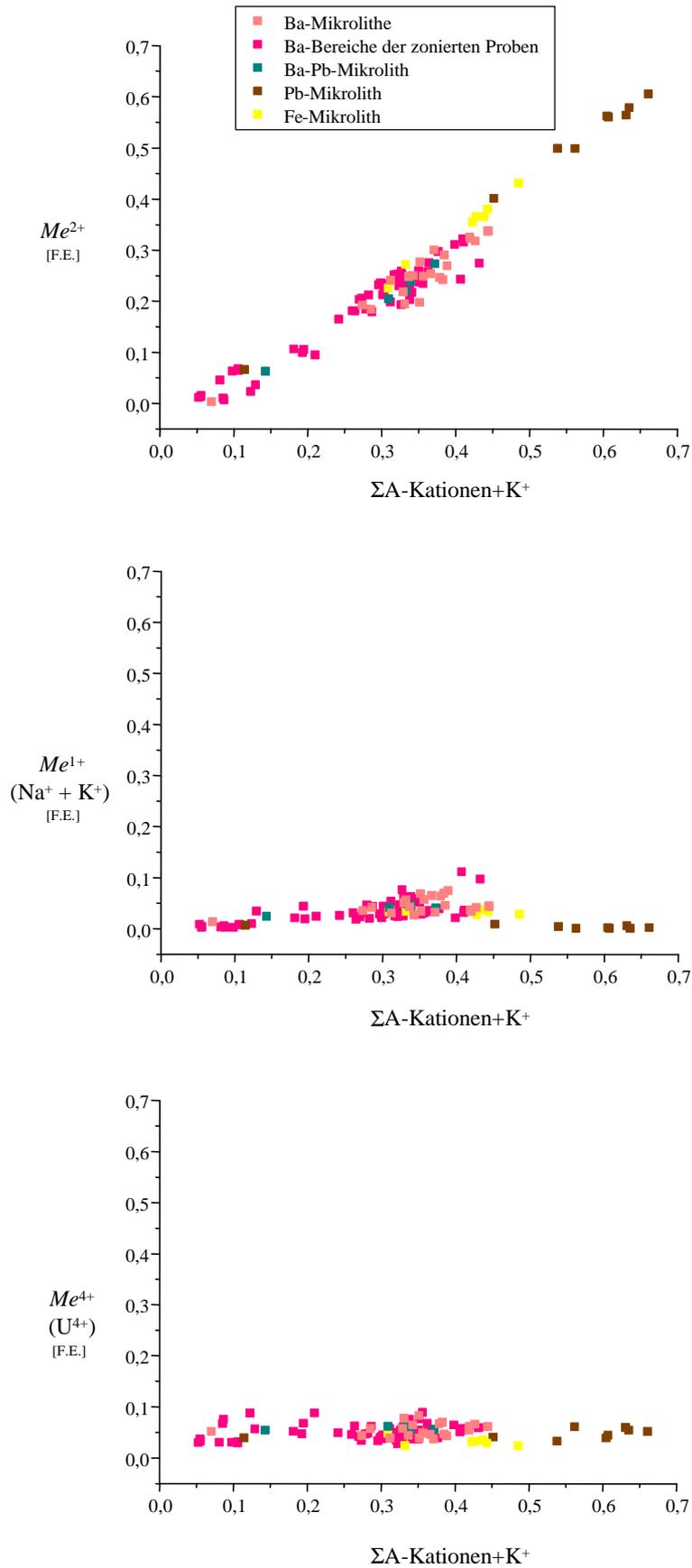


Abb. 53 - Korrelationsdiagramme zwischen Me^{2+} , Me^{1+} bzw. Me^{4+} und der Gesamtbesetzung der A-Position, ungeachtet der kristallographischen Verteilung des K^+ -Kations.

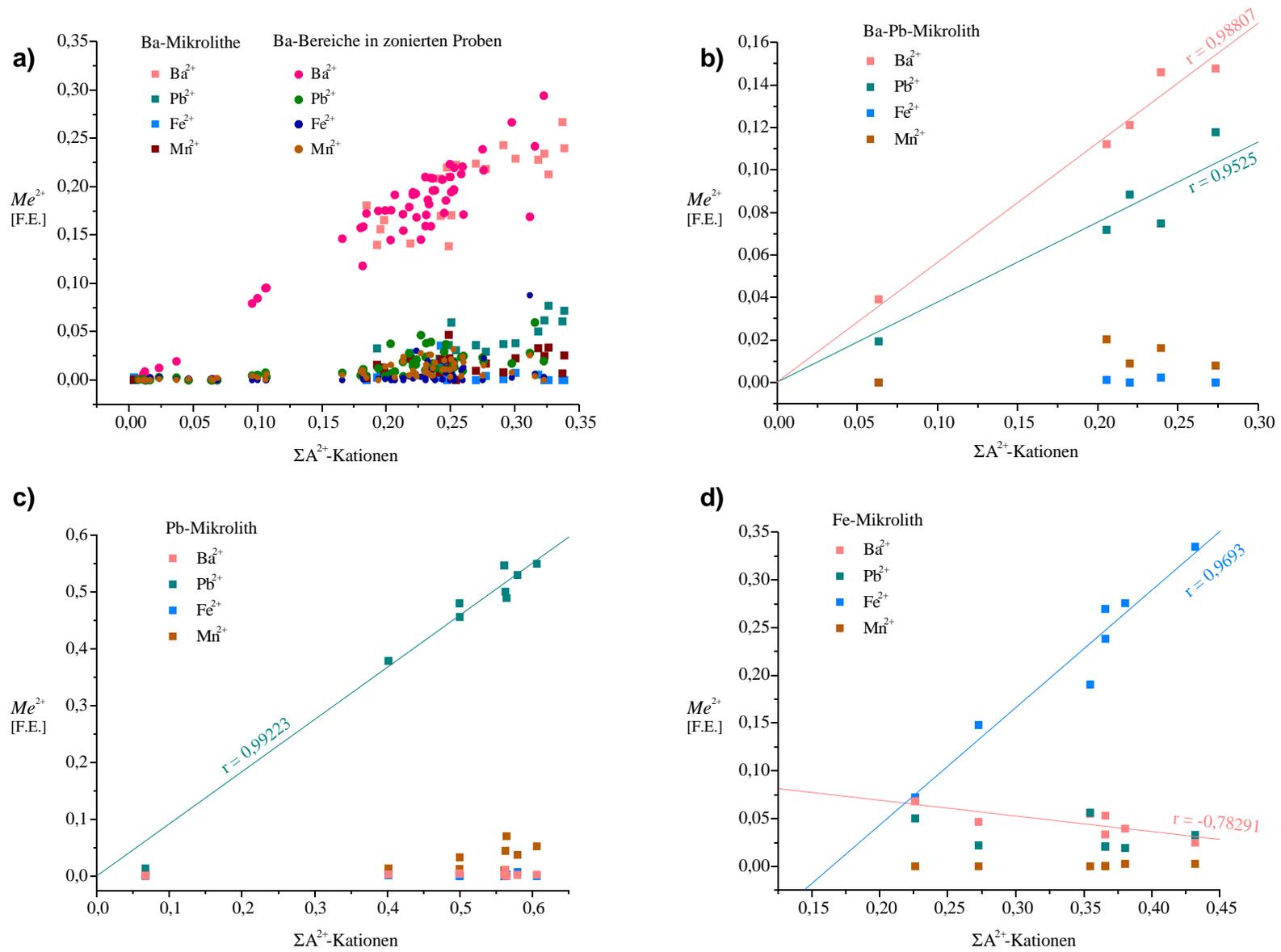


Abb. 54 - Korrelationsdiagramme zwischen zweiwertigen Kationen und der Gesamtbesetzung mit A^{2+} in der A-Position für die Ba-haltigen Mikrolithe.

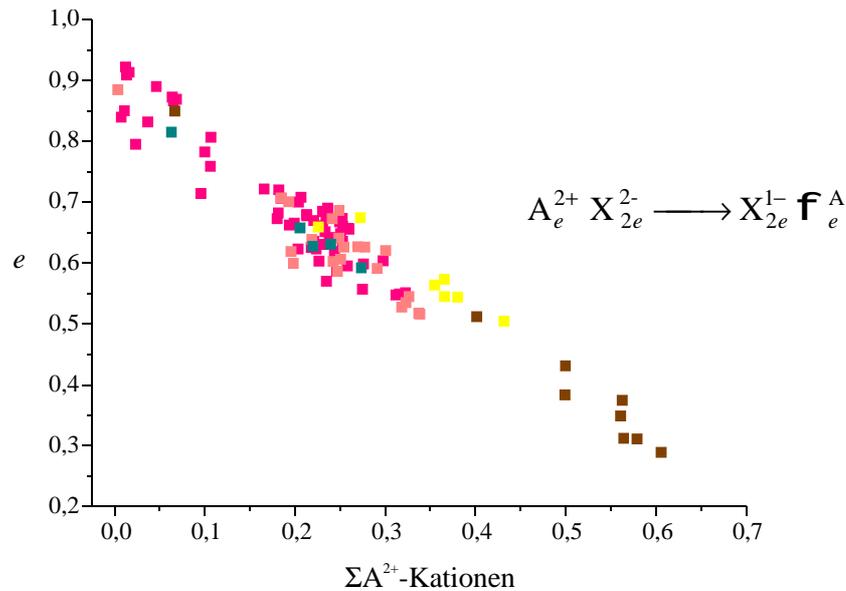


Abb. 55 - Korrelationsdiagramm zwischen e und dem gesamten Me^{2+} in der A-Position.

Hauptsächlich K^+ und untergeordnet Na^+ stellen die einwertigen Kationen bei Ba-haltigen Mikrolithen (Abb. 56, s.a. Abb. 58b und c). K^+ ist überwiegend vorhanden, wenn Ba^{2+} in der A-Position vorherrscht. Fe- und Pb-Mikrolithe zeigen demgegenüber eine gleichgeordnete Besetzung mit K und Na, d.h. Betrag und Trend ihrer Besetzungen sind identisch (Abb. 56). Es findet keine isomorphe Substitution zwischen K^+ und Na^+ statt, wie in Abb. 56 durch die positive Korrelation zwischen K^+ bzw. Na^+ und dem Gesamt- Me^{1+} ersichtlich wird.

In dem Korrelationsdiagramm für die Variablen e und j (Abb. 57a) wird eine Aufspaltung beobachtet, welche hauptsächlich von den Daten des Pb- und Fe-Mikroliths verursacht wurden. Es scheint, daß diese Varietäten einen anderen Substitutionstrend als die restlichen Ba-haltigen Mikrolithe haben, deshalb werden sie nicht in der dreidimensionalen Darstellung (Abb. 58) berücksichtigt.

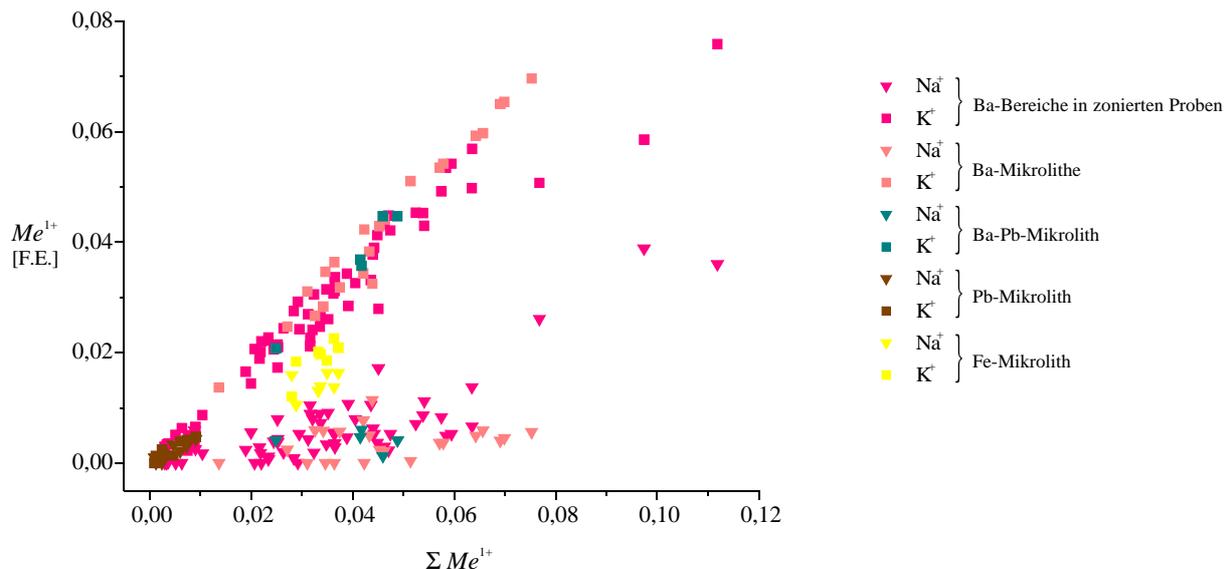


Abb. 56 - Verhältnis von Na^+ und K^+ zu Gesamt- Me^{1+} bei den verschiedenen Ba-haltigen Mikrolithen. K^+ ist überwiegend vorhanden, wenn Ba^{2+} in der A-Position vorherrscht. Bei Fe- und Pb-Mikrolithen zeigen K und Na eine gleichgeordnete Besetzung.

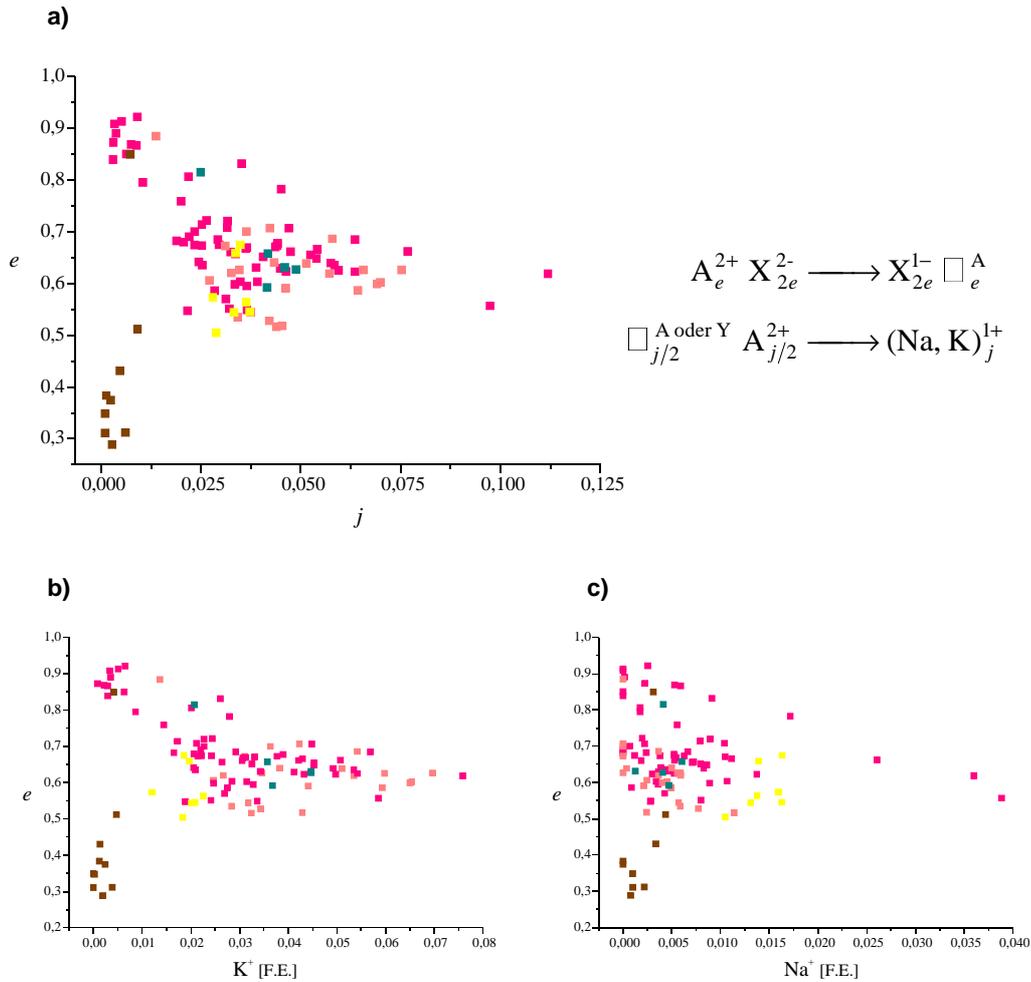


Abb. 57 - Korrelationsdiagramm zwischen **a)** e und j , **b)** e und K^+ und **c)** e und Na^+ . Deutlich zu erkennen ist die Aufspaltung, die von den Daten des Pb- und Fe-Mikroliths verursacht wird.

Da j den Einbau von Me^{1+} in der A-Position (im Falle des Na^+) oder in der Y-Position (im Falle des K^+) beschreibt, d.h. $\mathbf{f}_{j/2}^{A \text{ oder } Y} A_{j/2}^{2+} \longrightarrow (Na, K)_j^{1+}$, kann die Gleichung [2.31b]¹⁹ umformuliert werden, wie folgt:

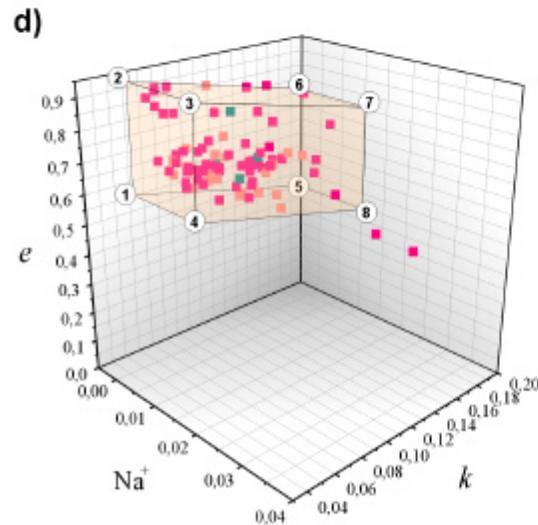
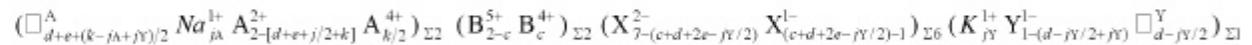
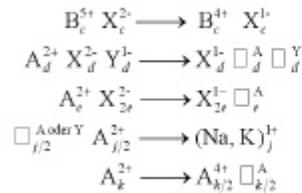
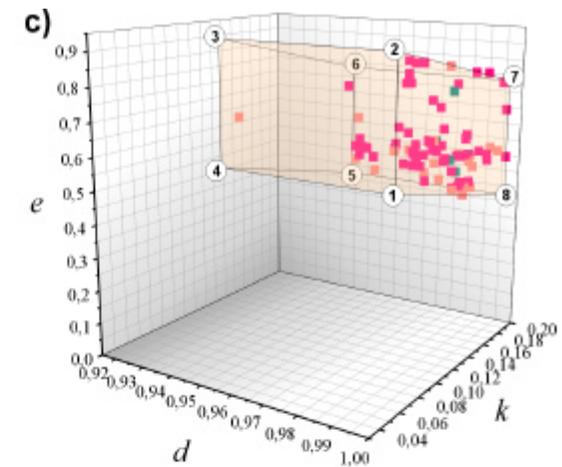
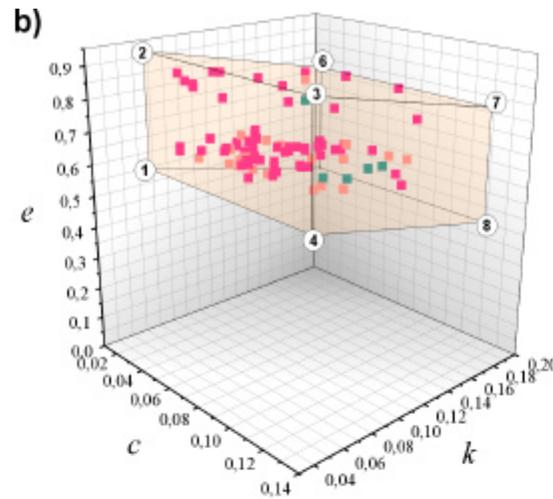
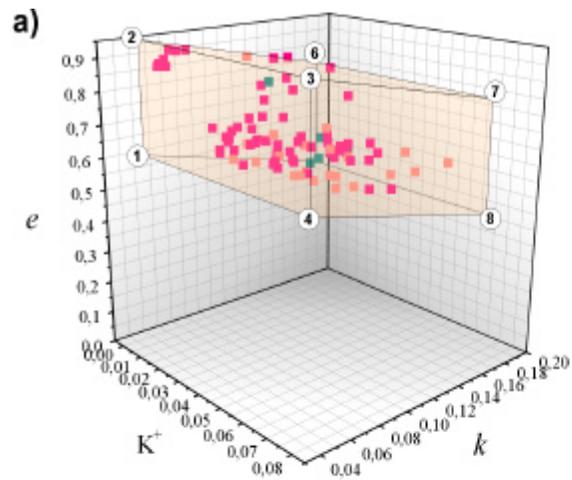
$$\mathbf{f}_{d+e+(k-j_A+j_Y)/2}^A Na_{j_A}^{1+} A_{2-[d+e+j/2+k]}^{2+} A_{k/2}^{4+} (B_{2-c}^{5+} B_c^{4+})_{\Sigma 2} \dots$$

$$\dots (X_{7-(c+d+2e-j_Y/2)}^{2-} X_{(c+d+2e-j_Y/2)-1}^{1-})_{\Sigma 6} (K_{j_Y}^{1+} Y_{1-(d-j_Y/2+j_Y)}^{1-} \mathbf{f}_{d-j_Y/2}^Y)_{\Sigma 1} \quad [2.32]$$

wobei die "neuen" Variablen j_A und j_Y die verschiedenen Verteilungen der jeweiligen Me^{1+} darstellen und $j_A + j_B = j$ ist (vgl. Formelberechnungen im Anhang).

Die Abb. 58 zeigt die dreidimensionale Beziehung zwischen den Variablen c , d , e , j_A , j_Y und k . Obwohl d den höchsten Wert (= 1) erreicht hat, wurde keine vollständige Defektstruktur erlangt, da k ($= 2 \times U^{4+}$) ein Minimum von 0,05 aufweist: $\mathbf{f}_{1,975}^A A_{0,025}^{4+} (B_{2-c}^{5+} B_c^{4+})_{\Sigma 2} (X_{4,1-c}^{2-} X_{c+1,9}^{1-})_{\Sigma 6} \mathbf{f}_{1,00}^Y$. Das mögliche Endglied $A B_2 X_6 \mathbf{f}$ konnte auch nicht in den Daten erfaßt werden. Maximal erhielt das Endglied mit Defektstruktur folgende Stöchiometrie: $\mathbf{f}_{1,520}^A A_{0,48} B_2 X_6 (K_{0,075}^+ Y_{0,0125}^{1-} \mathbf{f}_{0,9125}^Y)_{\Sigma 1}$.

¹⁹ Bei Ba-haltiger Mikrolithe ist die $\Sigma O^{2-} < 6$.



Endgliednr. und Formel		c	d	e	$j_x = \text{Na}^+$	$j_y = \text{K}^+$	k
①	$(\square_{1,025}^A \text{Na}_{0,00}^{1+} \text{A}_{0,35}^{2+} \text{A}_{0,025}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{B}_{1,97}^{5+} \text{B}_{0,03}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{X}_{4,37}^{2-} \text{X}_{1,23}^{1-})_{\Sigma 6} (\text{K}_{0,00}^{1+} \text{Y}_{0,00}^{1-} \square_{1,00}^Y)_{\Sigma 1}$	0,03	1,00	0,60	0,00	0,00	0,05
②	$(\square_{1,975}^A \text{Na}_{0,00}^{1+} \text{A}_{0,00}^{2+} \text{A}_{0,025}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{B}_{1,97}^{5+} \text{B}_{0,03}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{X}_{4,37}^{2-} \text{X}_{1,23}^{1-})_{\Sigma 6} (\text{K}_{0,00}^{1+} \text{Y}_{0,00}^{1-} \square_{1,00}^Y)_{\Sigma 1}$	0,03	1,00	0,95	0,00	0,00	0,05
③	$(\square_{1,955}^A \text{Na}_{0,015}^{1+} \text{A}_{0,005}^{2+} \text{A}_{0,025}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{B}_{1,87}^{5+} \text{B}_{0,13}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{X}_{4,575}^{2-} \text{X}_{1,9425}^{1-})_{\Sigma 6} (\text{K}_{0,075}^{1+} \text{Y}_{0,0125}^{1-} \square_{0,9125}^Y)_{\Sigma 1}$	0,13	0,95	0,95	0,015	0,075	0,05
④	$(\square_{1,005}^A \text{Na}_{0,015}^{1+} \text{A}_{0,355}^{2+} \text{A}_{0,025}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{B}_{1,87}^{5+} \text{B}_{0,13}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{X}_{4,575}^{2-} \text{X}_{1,2425}^{1-})_{\Sigma 6} (\text{K}_{0,075}^{1+} \text{Y}_{0,0125}^{1-} \square_{0,9125}^Y)_{\Sigma 1}$	0,13	0,95	0,60	0,015	0,075	0,05
⑤	$(\square_{1,54}^A \text{Na}_{0,00}^{1+} \text{A}_{0,370}^{2+} \text{A}_{0,000}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{B}_{1,97}^{5+} \text{B}_{0,03}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{X}_{4,37}^{2-} \text{X}_{0,93}^{1-})_{\Sigma 6} (\text{K}_{0,00}^{1+} \text{Y}_{0,00}^{1-} \square_{1,00}^Y)_{\Sigma 1}$	0,03	1,00	0,45	0,00	0,00	0,18
⑥	$(\square_{1,000}^A \text{Na}_{0,00}^{1+} \text{A}_{0,02}^{2+} \text{A}_{0,000}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{B}_{1,97}^{5+} \text{B}_{0,03}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{X}_{4,37}^{2-} \text{X}_{1,03}^{1-})_{\Sigma 6} (\text{K}_{0,00}^{1+} \text{Y}_{0,00}^{1-} \square_{1,00}^Y)_{\Sigma 1}$	0,03	1,00	0,80	0,00	0,00	0,18
⑦	$(\square_{1,870}^A \text{Na}_{0,015}^{1+} \text{A}_{0,025}^{2+} \text{A}_{0,000}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{B}_{1,87}^{5+} \text{B}_{0,13}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{X}_{4,575}^{2-} \text{X}_{1,6425}^{1-})_{\Sigma 6} (\text{K}_{0,075}^{1+} \text{Y}_{0,0125}^{1-} \square_{0,9125}^Y)_{\Sigma 1}$	0,13	0,95	0,80	0,015	0,075	0,18
⑧	$(\square_{1,520}^A \text{Na}_{0,015}^{1+} \text{A}_{0,375}^{2+} \text{A}_{0,000}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{B}_{1,87}^{5+} \text{B}_{0,13}^{4+})_{\Sigma 2} (\text{X}_{4,575}^{2-} \text{X}_{0,9425}^{1-})_{\Sigma 6} (\text{K}_{0,075}^{1+} \text{Y}_{0,0125}^{1-} \square_{0,9125}^Y)_{\Sigma 1}$	0,13	0,95	0,45	0,015	0,075	0,18

Abb. 58 - Korrelationsdiagramme zwischen **a)** e , K^+ und k , **b)** e , c und k , **c)** e , d und k und **d)** e , Na^+ und k . Die Ecken des Parallelogramms entsprechen Endgliedern der Ba-haltigen Mikrolithe, deren Stöchiometrie unten rechts tabellarisch dargestellt wird. Die Pb- und Fe-Mikrolithe wurden in dieser Darstellung nicht mitberücksichtigt, da sie einen anderen Substitutionstrend als die restlichen Ba-haltigen Mikrolithe aufweisen.

In der B-Position wird Ta^{5+} durch Nb^{5+} , Sn^{4+} und Ti^{4+} an Hand von $B_c^{5+} X_c^{2-} \longrightarrow B_c^{4+} X_c^{1-}$ ersetzt, wobei $0,03 < c < 0,13$ (Abb. 59). Wie bei Na-Ca-Mikrolithen korrelieren Nb^{5+} , Sn^{4+} und Ti^{4+} umgekehrt proportional mit Ta^{5+} . Der Fe-Mikrolith ist die einzige Ba-haltige Varietät, die eine erkennbare Anreicherung an Ti gegenüber Sn zeigt.

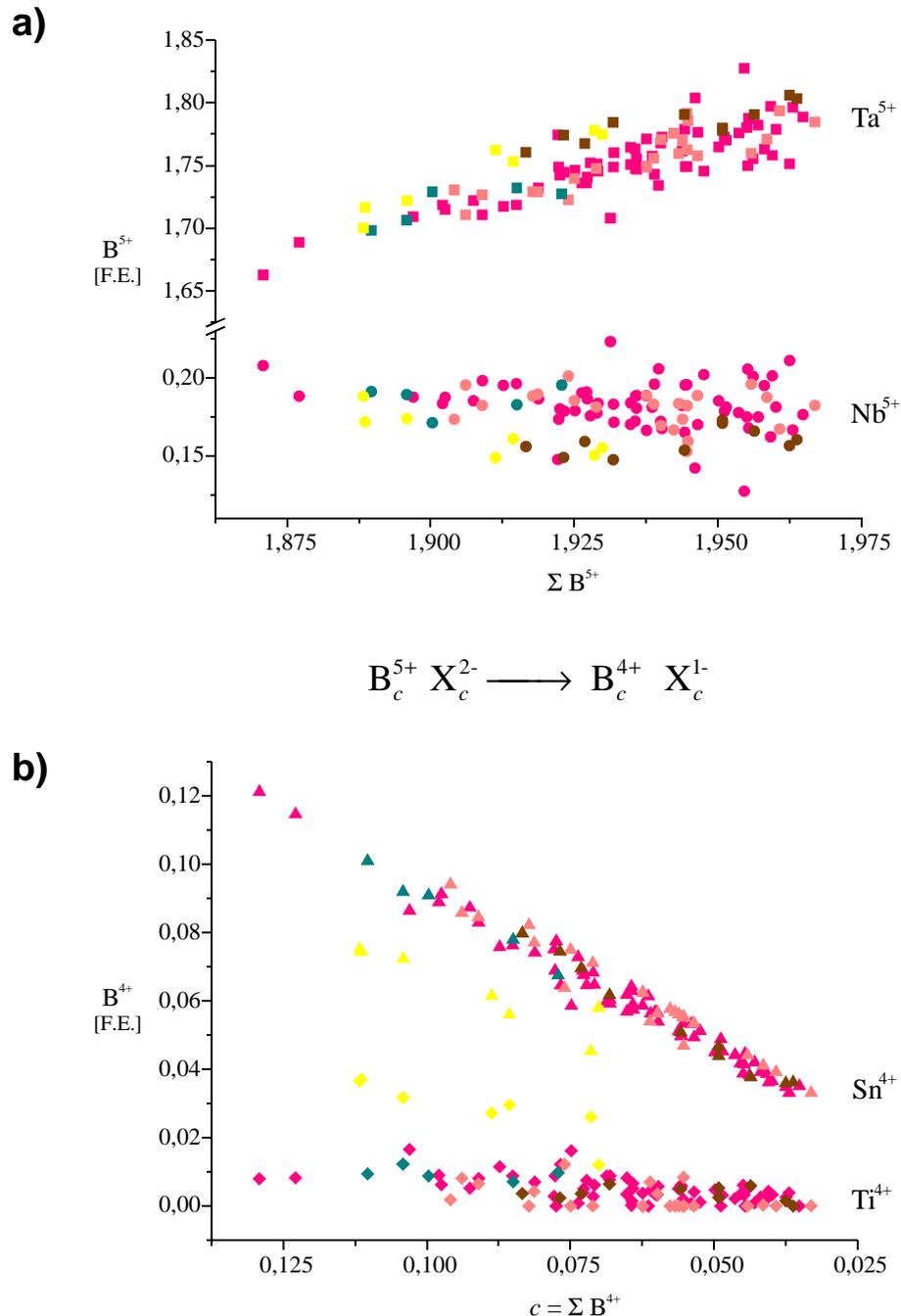


Abb. 59 - Korrelationsdiagramme für die B-Position. **a)** Beziehung zwischen Ta^{5+} und Nb^{5+} und der Gesamt- Me^{5+} -Besetzung in der B-Position. **b)** Beziehung von Sn^{4+} und Ti^{4+} zur Gesamt- Me^{4+} -Besetzung in der B-Position. Die Abszisse wurde hier in umgekehrter Richtung aufgetragen, um einen direkten Vergleich mit den fünfwertigen Kationen oben zu ermöglichen. Die negative Korrelation in **a)** und **b)** zeigt, daß Ta^{5+} durch Nb^{5+} , Sn^{4+} und Ti^{4+} isomorph in der B-Position ersetzt wird und ihre betragsmäßige, gegenseitige Kompensation untermauert die in Abschnitt 2.3.6.3 angeführte Annahme, daß die Vollbesetzung von B tatsächlich eine Strukturkonstante ist.

2.3.7 Nachweis und Berechnung von H₂O-Molekülen

2.3.7.1 Qualitative Wasserbestimmung

Zum Nachweis von H₂O-Molekülen bzw. OH-Gruppen bei den Mikrolithen von Nazareno, Minas Gerais, Brasilien wurden thermische Analysen durchgeführt. Da diese Verfahren größere Mengen pulverisiertes Material benötigen, als einzelne Kristalle liefern können, wurden die grünen bzw. rosa Varietäten ausgewählt, da sie die am weitesten verbreiteten Mikrolithe an dieser Lagerstätte sind. Die Charakterisierung dieser Phasen wurde durch Röntgenpulverdiagramme (Abb. 60) festgehalten, wobei die grüne Varietät nahezu metamikt (röntgenamorph) und die rosa Varietät vorwiegend kristallin ist.

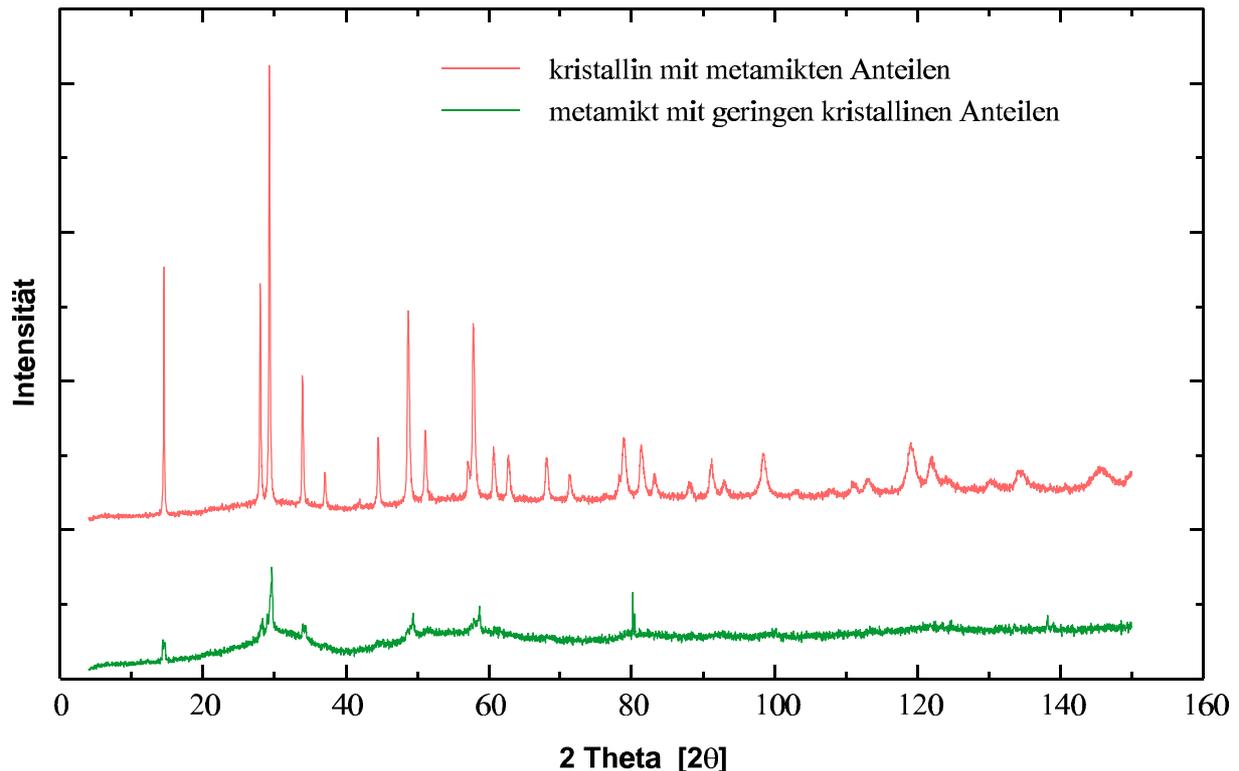


Abb. 60 - Röntgenpulverdiagramme der rosa (oben) und grünen (unten) Mikrolith-Varietäten.

In Abb. 61 sind Diagramme wiedergegeben, welche durch die Untersuchung der grünen bzw. rosa Mikrolith-Varietäten mit einem Kompensationskalorimeter (*heat flux DSC*²⁰ von der Firma Perkin-Elmer, Model DSC7) erhalten wurden. Die Meßparameter und sonstigen Daten sind unten links im jeweiligen Diagramm aufgelistet. Bei der grünen Varietät (Abb. 61a) entspricht der erste Peak ab 57°C (Maximum bei 157°C) der endothermen Desorption vom Wasser und der zweite Peak ab 350°C (Maximum bei 415°C) zeigt eine exotherme Reaktion der infolge der Wärmeentwicklung einsetzenden Rückbildung des kristallisierten Zustandes, da der metamikte Zustand den instabilen, also energiereicheren Zustand darstellt. Bei der rosa Varietät (Abb. 61b) ist der erste Peak ab 100°C (Maximum bei 150°C) auf die endotherme Desorption von Wasser zurückzuführen und der zweite Peak ab 265°C (Maximum um 330°C) auf den Verlust von strukturell gebundenem H₂O. Die unvollständige Kurve am rechten Ende der Abb. 61b deutet auf einen weiteren endothermen Peak ab 380°C durch den Verlust von OH-Gruppen und dem daraus folgenden Strukturkollaps hin, welcher noch nicht beendet war, als die Messung abgebrochen wurde. Letzterer wurde durch die Differenzthermoanalyse (DTA) von 40°C bis 1000°C erfaßt (Abb. 63).

²⁰ Differential Scanning Calorimetrie.

Zur Verfolgung der obengenannten thermischen Effekte wurden die rosa Varietäten bis 400°C und die grünen Varietäten bis 450°C im Ofen unter Luftatmosphäre erhitzt und nach 1 bzw. 5 Tagen Tempern bei konstanter Temperatur Röntgenpulveraufnahmen () gemacht. Eindeutig ist bei der grünen Varietät das Zurückkehren der isotrop gewordenen Mineral-Phase in den kristallinen Zustand zu sehen (Abb. 62 rechts). Im Gegensatz dazu kollabiert die Struktur der rosa Varietät immer weiter, je länger die thermische Zufuhr eingehalten wird (Abb. 62 links). Da OH bei den rosa Varietäten eine wichtige Rolle in der X-Position spielt, ist die Zersetzung dieser Varietät ein starker Hinweis auf den Verlust ihrer OH-Gruppen. Die Rekristallisation der rosa Varietät geschieht ab ca. 770°C, worauf die DTA-Kurve in Abb. 63 durch den exothermen Peak hinweist und ein Röntgenpulverdiagramm durch eine vollständig kristalline Pyrochlor-Phase bestätigt.

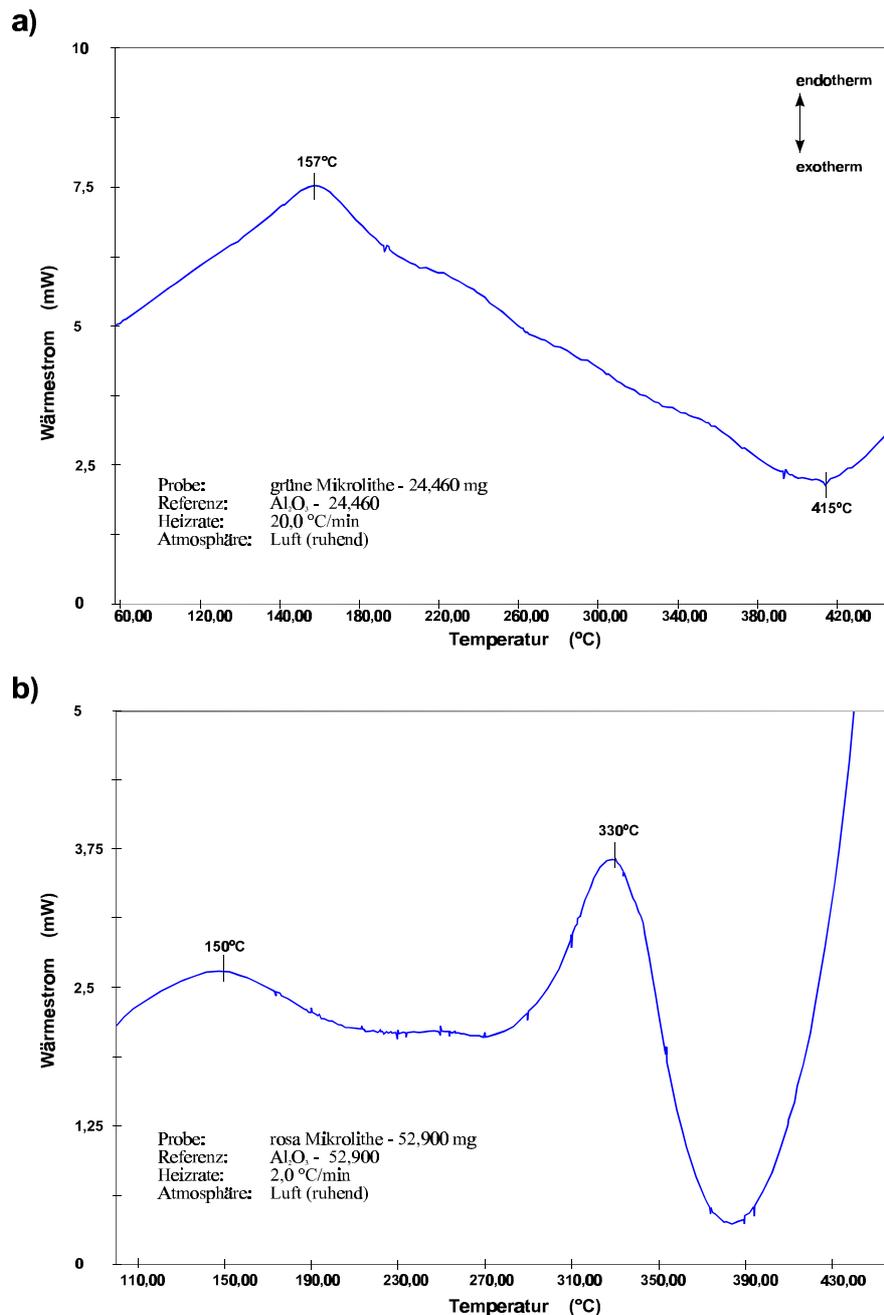


Abb. 61 – Heizuntersuchung der grünen (a) bzw. rosa (b) Mikrolith-Varietäten mit einem Kompensationskalorimeter (s. Text).

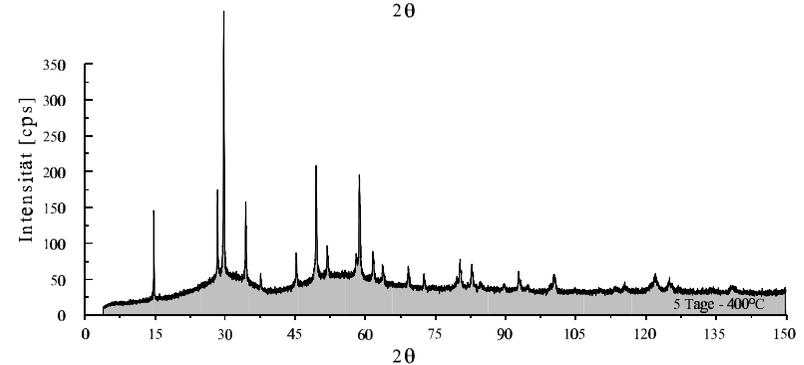
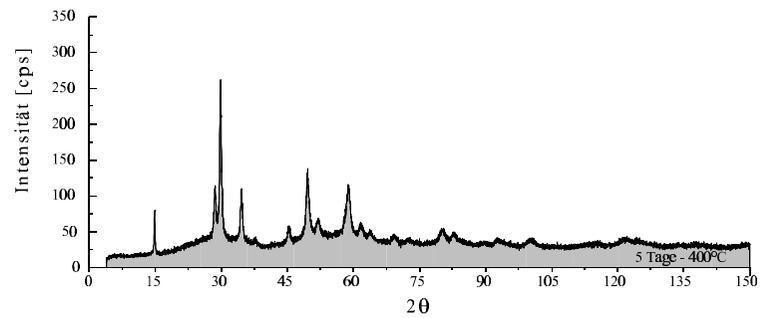
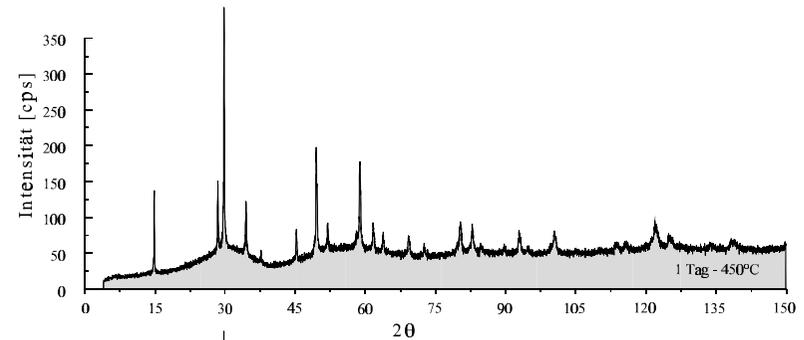
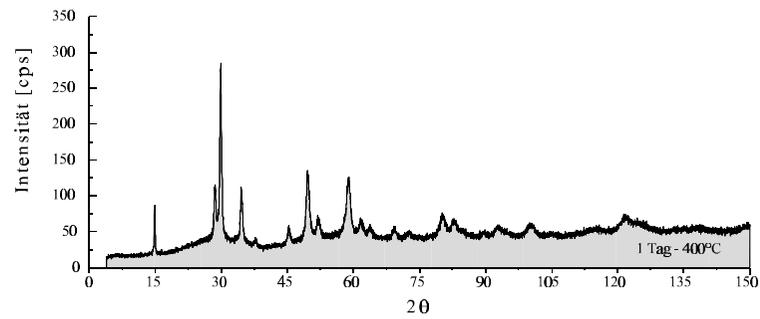
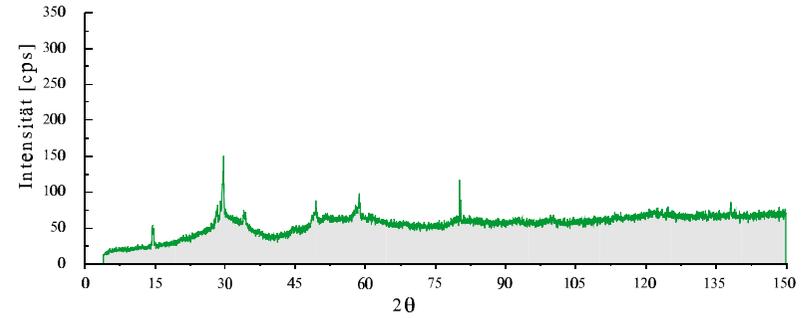
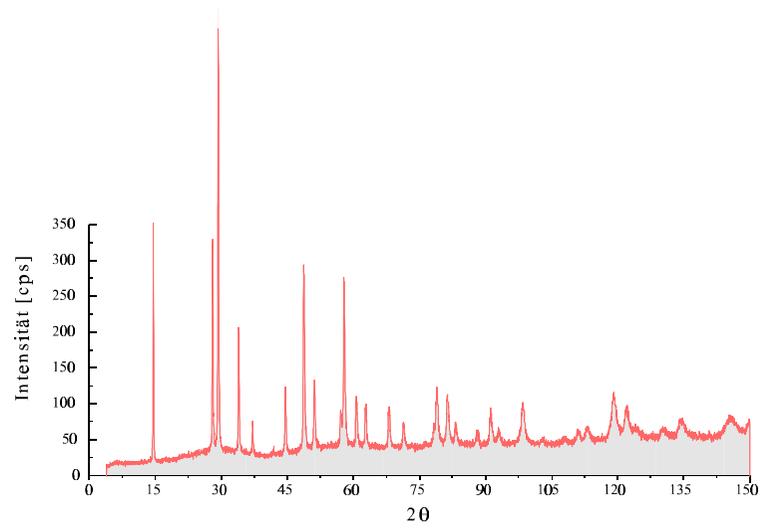


Abb. 62 - Röntgenpulverdiagramm der rosa (links) und grünen (rechts) Mikrolith-Varietäten nach thermischer Behandlung (konstantes Tempern von 1 bzw. 5 Tagen (s.Text)).

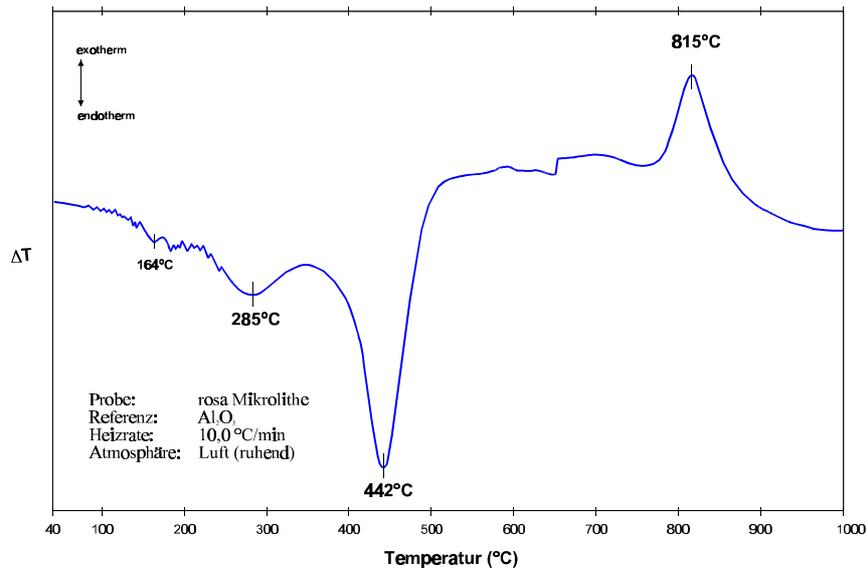


Abb. 63 - DTA-Kurve der rosa Varietät (s.Text).

2.3.7.2 Berechnung des Wassers

Der gesamte H₂O-Gehalt der Mikrolithe aus Nazareno, Minas Gerais, Brasilien wurde in zwei Etappen berechnet:

1. aus dem OH-Gehalt, der über den Ladungsausgleich bei Ableitung der kristallchemischen Formeln bestimmt wurde und
2. aus dem maximalen H₂O-Gehalt pro Formeleinheit nach folgenden Kriterien:
 - maximal 1 H₂O nahe der 8*b*-Position
 - Falls $\Sigma A < 1$ (starker Defektcharakter) und 8*b* voll besetzt ($\Sigma [Y^{2-}, A', H_2O] = 1$), dann in 16*d*-Position maximal $\Sigma [H_2O, A] = 1$
 - Summe der (Oxide + Fluor + H₂O) kleiner gleich 100 Gew%.

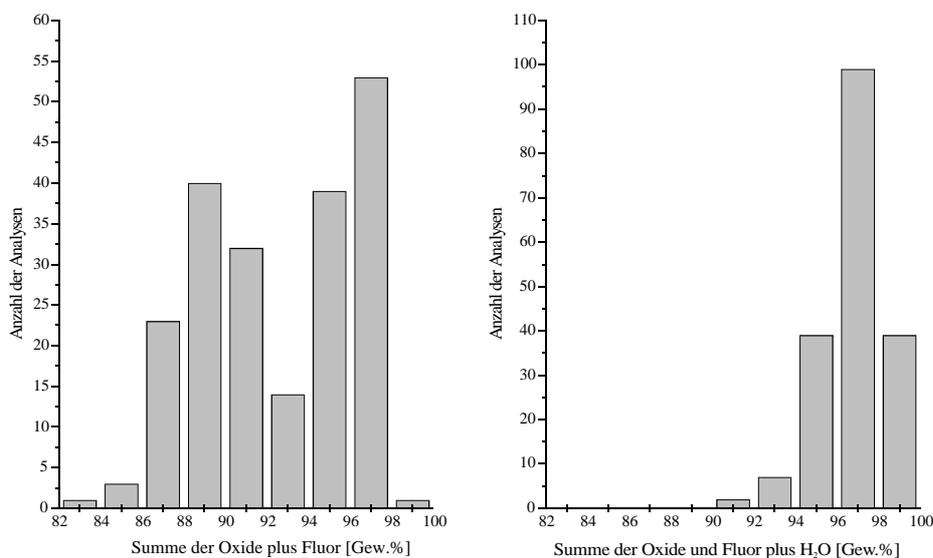


Abb. 64 - Die Häufigkeitsverteilung für die Summe der Analyse: **links** die ursprünglichen Werte der chemischen Analysen mit der Mikrosonde und **rechts** die neuen Werte unter Einbeziehung des berechneten H₂O-Gehalts.

Ein Vergleich für die Analysen-Summen vor (links) und nach (rechts) der H₂O-Berechnung wird in Abb. 64 dargestellt. Darüber hinaus besteht noch die Möglichkeit einer zusätzlichen Besetzung der allgemeineren Position 32*e*, wie bereits in Abschnitt berichtet

wurde und was die Summe der Analysen noch näher zu dem idealen Wert von 100 Gew.% bringen würde.

Die These von ERCIT *et al.* (1994), daß wenn nur ein H₂O-Molekül in der Nähe der 8*b*-Position liegt, nur 6/8 H₂O-Moleküle in der Nähe der 16*d*-Position sein können, scheint in der Regel bei den Mikrolithen aus Nazareno zuzutreffen (Abb. 65 links).

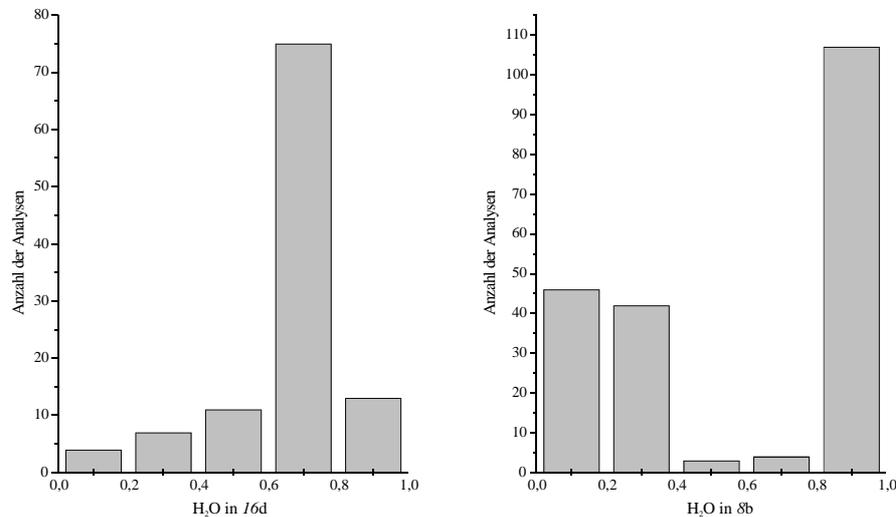


Abb. 65 - Häufigkeitsverteilung für die Besetzung von H₂O-Molekülen in der 16*d* (A)-Position (links) und in der 8*b* (Y)-Position (rechts).

2.3.8 Strukturuntersuchungen

In der Literatur sind bisher keine strukturellen Untersuchungen an Ba-Mikrolithen beschrieben worden. Infolge des Radienverhältnisses $r_A:r_B > 1:2$ bestand der Verdacht, daß für ⁸¹Ba²⁺ eine *inverse* Verteilung geben könnte (vgl. Abschnitt 2.3.3). Daher bot es sich an, einen Versuch zur Strukturanalyse an den vorliegenden Proben zu unternehmen.

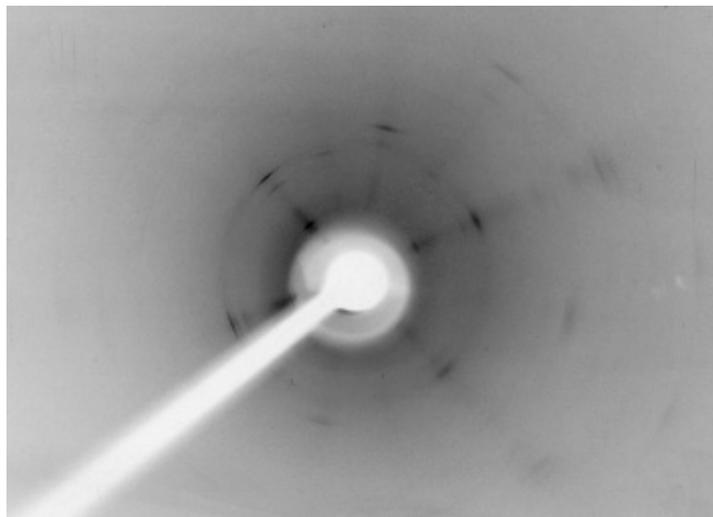


Abb. 66 - Präzessionsaufnahme einer etwa 0,2 mm großen Ba-Mikrolith-Probe (weiße Strahlung).

Zunächst steht die Frage nach der geeigneten Untersuchungsmethode im Vordergrund. Für die Strukturanalyse bieten sich vor allem die Einkristallmethoden an, da hier sämtliche integrierte Intensitäten getrennt zu gewinnen sind, was die Analyse normalerweise wesentlich vereinfacht. Die Inspektion einiger idiomorpher Kristalle mit der Präzessionsmethode zeigte, daß sie stark metamiktisiert sind. Abb. 66 zeigt eine Orientierungsaufnahme einer etwa 0.2 mm großen Probe. Die Beugungsmaxima sind deutlich verbreitert und gehen sogar in Beugungsringe über wie bei einer polykristallinen Probe. Für die Einkristallmethoden sind

jedoch (nur durch Mosaikbildung gestörte,) ferngeordnete Kristalle mit einem Durchmesser von ca. 200 µm notwendig. Aus diesem Grunde wurden die Pulvermethoden, insbesondere die Rietveldmethode herangezogen. Die Pulverprobe wurde wie folgt vorbereitet: Aus dem Konzentrat der oben beschriebenen Aufschlüsse wurden solche Kristalle ausgewählt, die eine klare Abtrennung der Ba-Mikrolith-Phase ermöglichten, um eine möglichst hohe Phasenreinheit zu erzielen. Unter dem Mikroskop mit einer 40-fachen Vergrößerung wurden daher vor allem Bruchstücke sowie einige idiomorphe Kristalle aussortiert, bei denen keine Na-Ca-haltige Bereiche beobachtet wurden.

2.3.8.1 Die Rietveldmethode

Mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least squares-Methode) ermöglicht die Rietveldmethode die Anpassung eines durch eine einzige Funktion berechneten Pulverdiagramms an ein beobachtetes. Dazu ist eine parametrisierte Funktion notwendig, deren Parameter in einem nicht linearen und daher iterativen least squares-Prozeß so lange verändert werden, bis die Summe der Abweichungsquadrate zwischen den Schrittintensitäten y_{oj} des beobachteten und y_{cj} des berechneten Diagramms minimal ist:

$$\sum_{j=1}^N w_j (y_{oj} - y_{cj})^2 = \text{Min} \quad [2.32]$$

Im vorliegenden Falle wurde das Freeware-Programmpaket Rietica Ver. 1.54 (HUNTER, 1997) zum Einsatz gebracht. Die dort zur Berechnung der y_{cj} verwendete Funktion kann wie folgt geschrieben werden (pers. Mittl. von BIRKENSTOCK, 1999):

$$y(2\mathbf{q}_j, p_n) = y_b(2\mathbf{q}_j, p_b) + \sum_{l=1}^o S_l \sum_{k=1}^m (I_{lk}(p_l) \cdot h(2\mathbf{q}_j - 2\mathbf{q}_{hkl}(p_G), p_h))_l \cdot \{AS(2\mathbf{q}_{j,lk})\} \quad [2.33]$$

y = Schrittintensität an der Stelle $2\theta_j$

j = Index Beobachtung,

\mathbf{q} = unabhängige (durch Beobachtung festgelegte) Variable,

p_n = unabhängig verfeinerbare Parameter = $\{p_b, S, p_l, p_G, p_h, AS\}$ (s.u.),

y_b = Untergrundintensität an der Stelle $2\theta_j$,

p_b = Untergrundparameter B_n (ein Parametersatz pro Diagramm bei Untergrundabzug per Funktion),

l = Phasenindex,

S_l = Skalierungsfaktor der Phase l ,

k = Reflexindex,

I_{lk} = Integrierte Intensität des Reflexes k der Phase l ,

p_l = Intensitätsparameter für integrierte Intensität $I_k(p_l)$

$I_k(p_l) = L * p (* T) * PO_k * M_k * |F_k|^2$: L = Lorentz, p = Polarisation, PO_k = Vorzugsorientierung, M_k = Flächenhäufigkeit, $|F_k|^2$ (xyz_i , SOF_i , B_i) = Quadrat des Strukturfaktors, wobei $i = 1..M$ = Index über alle Atome in der asymmetrischen Einheit, xyz_i = Ortsparameter des i 'ten Atoms, SOF_i = Besetzungsfaktor des i 'ten Atoms, B_i = isotroper Temperaturfaktor des i 'ten Atoms

p_G = Geometrieparameter (**Gitterkonstanten** und **0-Punkt**),

h = Profilfunktion

p_h = Profilparameter (z.B. für Pseudo-Voigt: U, V, W, g_1, g_2, g_3)

AS = Asymmetrieparameter.

Aus Gleichung [2.33] wird deutlich, welche Parameter im Laufe der Rietveldanalyse optimiert werden können. Sie sind in den Erläuterungen der Parameter *fett* und *kursiv* gedruckt.

Beugungsprofile eines Röntgenpulverdiffraktometers lassen sich durch eine Mehrfachaltung von Gauß- und Lorentzfunktionen beschreiben. Unter den verfügbaren Profildfunktionen wird die Pseudo-Voigt-Funktion bevorzugt verwendet, da sie als lineare Mischung von Gauß- und Lorentzfunktion eine sehr gute Näherung der Voigtfunktion (einer echten Faltung von Gauß und Lorentz) darstellt, gegenüber letzterer aber wesentlich geringere Rechenzeiten erfordert. Eine beabsichtigte Bestimmung der Kristallitgröße und des Verzerrungsparameters würde die Voigtfunktion notwendig machen. Steht die Strukturaufklärung im Vordergrund der Untersuchung, ist sie nicht erforderlich.

Die nicht-lineare Problematik beim Rietveldverfahren erzeugt zwei Eigenschaften des Analyseablaufes (vgl. YOUNG *et al.*, 1995):

1. Es wird ein Startmodell benötigt, das bereits einigermaßen dem "richtigen" Modell entspricht.
2. Es wird eine Verfeinerungsstrategie benötigt. D.h., es können nicht alle Parameter von Beginn an gleichzeitig verfeinert werden. Statt dessen wird eine empirische Reihenfolge der Freigabe von Parametern während der Verfeinerung verfolgt. Nach und nach werden immer mehr Parameter in die least squares-Rechnung mit einbezogen, so daß das Verfahren doppelt iterativ ist. Ein einzelner Verfeinerungsschritt umfaßt die Freigabe eines definierten Satzes von Parametern, die im iterativen least squares-Verfahren in mehreren Rechenzyklen optimiert werden. Diese Optimierung im Einzelschritt gilt als abgeschlossen, wenn ein Konvergenzkriterium erreicht wurde: Das größte, im aktuellen Rechenzyklus aufgetretene Verhältnis $\Delta p/ESD(p)$ (mit p = Parameter, Δ = dessen Änderung im aktuellen Rechenzyklus und ESD = dessen im aktuellen Zyklus berechneter Standardabweichung) soll dabei unterhalb einer Schranke von etwa 0.1 (MCCUSKER *et al.*, 1999) liegen. Ist dies zufriedenstellend erfolgt, werden dem Satz zu verfeinernder Parameter weitere hinzugefügt und die nächste Verfeinerung wird gestartet. Das wird solange wiederholt, bis schließlich alle verfeinerbaren Parameter zusammen verfeinert werden.

Ein grobes Verfeinerungsstrategiemuster läßt sich wie folgt angeben (z.B. nach MCCUSKER *et al.*, 1999): Nach der Eingabe des (möglichst guten) Startmodells erfolgt zunächst eine Grobanpassung durch die Freigabe des Diagrammnullpunktes, der Phasenskalierungsfaktoren S und (bei Anpassung des Untergrundes durch eine Funktion) einiger Untergrundparameter B_n . Entweder in diesem ersten Schritt oder im nächsten werden zusätzlich die Gitterkonstanten verfeinert. Anschließend erfolgt die Profil-Anpassung durch sukzessive Freigabe der Profilparameter. Bei der hier vorliegenden Bragg-Brentano-Geometrie ist nun eine Verfeinerung des Asymmetrieparameters AS notwendig. Bei Hinweisen auf eine Vorzugorientierung in der Probe kann zugleich der PO -Parameter freigegeben werden. Erst jetzt kann die Freigabe der strukturspezifischen Parameter (Ortskoordinaten, gegebenenfalls Besetzungsfaktoren und Temperaturfaktoren) erfolgen. Diese Reihenfolge kann im Detail variieren, führt aber im Normalfall zum Erfolg.

2.3.8.2 Rietveldverfeinerung einer Ba-Mikrolith-Probe

Abb. 67 zeigt einen Ausschnitt aus dem zur Rietveldverfeinerung herangezogenen Röntgenbeugungsdiagramm. Das Diagramm wurde von 5 bis $160^\circ 2\theta$ auf dem automatischen θ - θ -Bragg-Brentano-Diffraktometer ID3000 von Seifert aufgezeichnet. Die Schrittweite betrug $0.03^\circ 2\theta$, die Meßzeit pro Schritt 8 s.

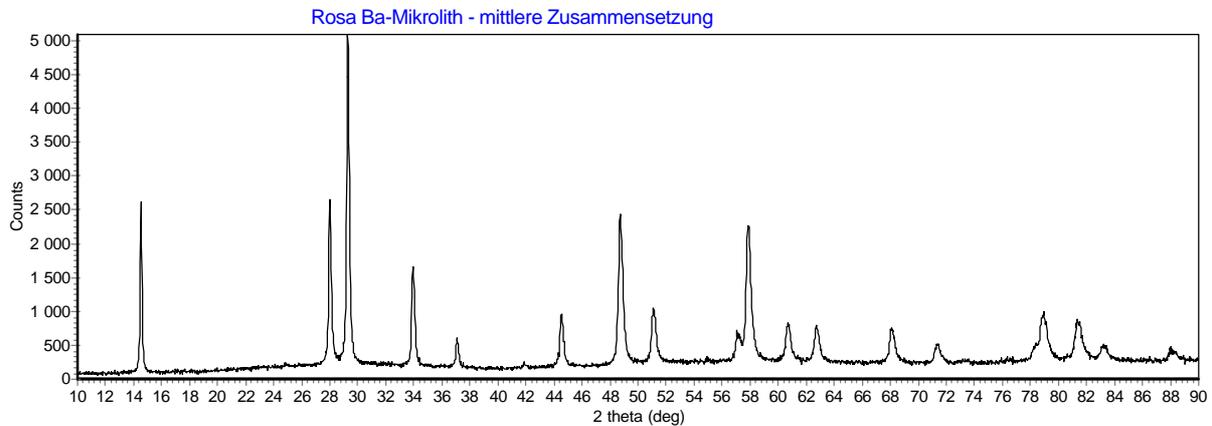


Abb. 67 - Ausschnitt aus dem für die Rietveldanalyse verwendeten Pulverbeugungsdiagramm der Ba-Mikrolith-Probe. Es zeigen sich relativ breite Reflexe und ein wellenförmiger Untergrund infolge einer röntgenamorphen Phase.

Auf diesem Diffraktometer gemessene Si-Standard-Proben haben minimale FWHM (Full width at half maximum = volle Halbhöhenbreite) von ca. $0.071(5)^\circ 2\theta$ (pers. Mittl. von MEFFERT, 1999). Wie in der Abb. 68a zu erkennen ist, werden im vorliegenden Diagramm deutlich breitere Reflexe beobachtet. Dies war infolge der teilweisen Metamiktisierung der Mikrolithe zu erwarten und läßt sich demzufolge auf die geringen Kristallitgrößen in der Probe zurückführen. Umgekehrt wird hier klar, daß nicht zu erwarten ist, in einer solchen Probe Kristalle zu finden, die für Einkristalluntersuchungen geeignet sind.

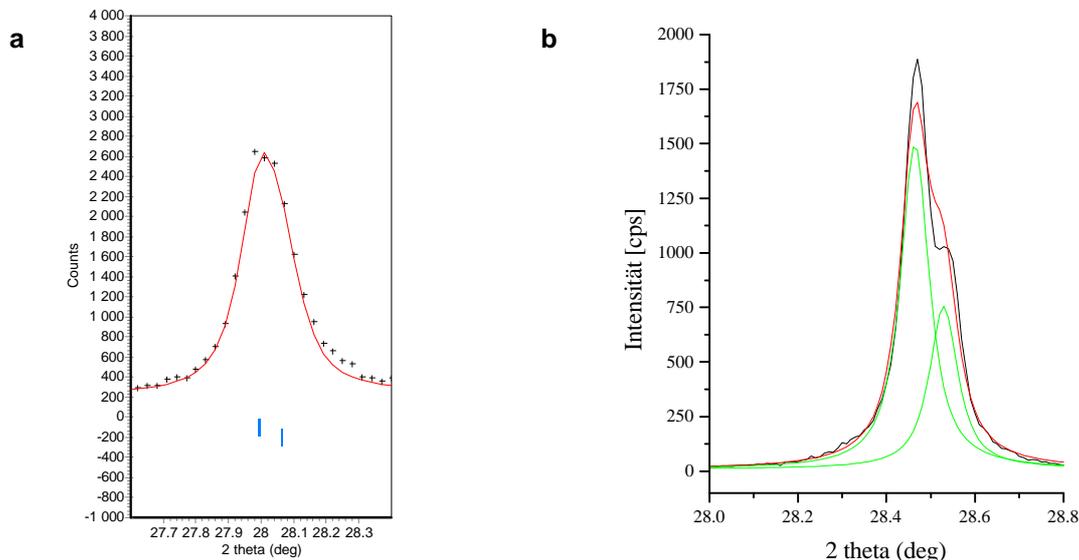


Abb. 68 - Jeweils $0.8^\circ 2\theta$ -Ausschnitte nahe $28^\circ 2\theta$ aus **a**) dem Diagramm der Ba-Mikrolithprobe und **b**) eines Si-Standards, der für Reflexpositionskalibrierungen beim verwendeten Röntgendiffraktometer verwendet wird. Es ist zu erkennen, daß der Reflex des Si-Standards deutlich schmäler ist. Das $K\alpha_1$ -, $K\alpha_2$ -Dublett ist sehr schön aufgelöst, während das bei der Ba-Mikrolithprobe nicht der Fall ist. Die in **b**) angepassten Pseudo-Voigt-Funktionen liefern eine FWHM von $0.071(5)^\circ 2\theta$.

Darüber hinaus zeigt sich im wellenförmigen Untergrundverlauf eine zweite, röntgenamorphe Phase. Ein Teil der Probe ist also bereits sehr stark metamikt. Da nur die in den scharfen Beugungsmaxima enthaltene Information der Rietveldanalyse zugänglich ist, muß der wellenförmige Untergrund in geeigneter Weise vom Diagramm subtrahiert werden. Die zur Verfügung stehenden Untergrundpolynome (Normales oder Tschebyscheff-Polynom 6. bzw. 12. Ordnung, Funktion "Amorphous") waren nicht in der Lage, den Untergrund passend zu beschreiben. In der vorliegenden Arbeit wurde der Untergrund durch von Hand gesetzte Untergrundpunkte abgezogen, zwischen denen linear interpoliert wird.

Als Startmodell wurde eine auf halbem Wege zwischen Endglied 2 und 8 (vgl. Abb. 58) liegende Zusammensetzung ausgewählt, wobei:

- A = $Na_{0,017}^+ Ca_{0,005}^{2+} Mn_{0,003}^{2+} Mg_{0,002}^{2+} U_{0,047}^{4+} Pb_{0,005}^{2+} Ba_{0,084}^{2+} H_2O_{0,835}$,
- B = $Ta_{1,796}^{5+} Nb_{0,167}^{5+} Sn_{0,033}^{4+} Ti_{0,004}^{4+}$,
- X = $O_{4,398}^{2-} OH_{1,602}^-$,
- Y = $K_{0,028}^+ H_2O_{0,972}$.

Dabei wurde K^+ infolge der Ergebnisse von ERCIT *et al.* (1994) auf die 8b(Y)-Position gesetzt (*inverse* Verteilung), während das geringfügig kleinere Ba^{2+} zunächst der 16d(A)-Position zugeordnet wurde. Tab. 10 gibt die Reihenfolge der Freigabe von Parametern wider. Jede Spalte stellt also einen Verfeinerungsschritt im obigen Sinne dar. Jeder Verfeinerungsschritt wurde bis zur vollständigen Konvergenz bezüglich eines Kriteriums von 0.5 iterativ gerechnet. Dabei fällt auf, daß in Verfeinerungsschritt Nr. 2 zunächst der von $\tan^2(\theta)$ abhängige Reflexbreiten-Parameter U freigegeben wurde, während üblicherweise zunächst der konstante Term W freigegeben wurde. Dies hat sich hier als sinnvoll erwiesen, da infolge der starken Reflexverbreiterung eine hohe Beugungswinkelabhängigkeit der Reflexbreiten zu beobachten ist.

In Schritt Nr. 6 wurde das für den normalen Pyrochlor weitestgehende Verfeinerungsstadium erreicht. Das Ergebnis war aber aus folgenden Gründen nicht befriedigend: 1. Der Temperaturfaktor für die A-Position war negativ (-0.98(8)) und somit physikalisch sinnlos. 2. Der Temperaturfaktor für die Y-Position war wesentlich zu hoch (10.6(1.3)). 3. Der Bragg-R-Wert war mit 15.13 % noch sehr hoch.

In den Schritten Nr. 7 bis 8 wurde daher Ba und H_2O ermöglicht, zwischen der A-Position und der Y-Position nach folgendem Schema zu wechseln: $\Delta SOF(Ba^A) = -\Delta SOF(H_2O^A) = -\Delta SOF(Ba^Y) = \Delta SOF(H_2O^Y)$, wobei Δ die im least squares-Prozess ermittelte Änderung von Zyklus zu Zyklus widerspiegelt. Diese wechselseitigen Beziehungen wurde in Rietica als *constraints* eingegeben, so daß die Summe der Besetzungen in A und Y jeweils konstant blieb. Den betroffenen Atomen wird damit eine freie Auswahl der richtigen Position ermöglicht. Zwar können keine negativen Besetzungsfaktoren verhindert werden, aber zumindest läßt sich eine recht zuverlässige Aussage darüber gewinnen, welche Position tendenziell bevorzugt wird. Im vorliegenden Falle zeigte sich eine eindeutige Tendenz des Ba, die A-Position zu besetzen. Als in Schritt 8 die Freigabe der Temperaturfaktoren hinzu kam, wurden diese für A und Y negativ (-0.29(8) bzw. -7.97(7)), so daß auch dieser Ansatz zu keinem befriedigenden Ergebnis führte.

Tab. 10 - Verfeinerungsvorgang des Ba-haltigen Mikroliths (4 - 150° 2θ , 0,030° 2θ , 8s, ADS).

		Verfeinerungsschritt Nr.										
Parameter		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nullpunkt		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Skalierungsfaktor S		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Gitterkonstanten		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
FWHM:	W			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	V			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	U		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Mischparameter Pseudo Voigt:	γ ₁		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	γ ₂			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	γ ₃			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
x-Position der X-Anion(en)					✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
SOF (Ba, H ₂ O: A ⇌ Y)								✓	✓		✓	
Temperaturfaktoren B								✓		✓		✓
Asymmetrie A						✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Vorzugsorientierung P						✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
R _p		21,45	7,54	7,37	7,37	7,35	6,86	6,67	6,24	6,71	6,49	6,48
R _{wp}		27,08	10,10	9,85	9,85	9,79	8,73	8,48	8,05	8,58	8,28	8,24
R _b ²²		43,47	16,63	16,02	16,03	16,04	15,13	14,18	11,52	14,60	13,77	14,92

Da in der Struktur große Unterschiede in den Ordnungszahlen der beteiligten Elemente vorliegen, ist anzunehmen, daß kleine Änderungen im Chemismus eine relativ große Wirkung auf das Beugungsdiagramm haben können. Aus diesem Grunde wurde das Modell für die Zusammensetzung noch einmal verbessert, indem aus allen vorliegenden Analysen für Ba-haltige, rosa Mikrolithe der mittlere Chemismus ermittelt wurde, wobei:

- A = Na_{0,006}⁺ Ca_{0,008}²⁺ Mn_{0,011}²⁺ Fe_{0,006}²⁺ Mg_{0,001}²⁺ U_{0,052}⁴⁺ Pb_{0,019}²⁺ Ba_{0,158}²⁺ H₂O_{0,739} ,
- B = Ta_{1,754}⁵⁺ Nb_{0,182}⁵⁺ Sn_{0,060}⁴⁺ Ti_{0,004}⁴⁺ ,
- X = O_{4,584}²⁻ OH_{1,416}⁻ ,
- Y = K_{0,032}⁺ F_{0,005}⁻ H₂O_{0,964} .

Dieser wurde eingefügt, indem die sich hieraus ergebenden SOF statt der vorhandenen eingetragen wurden bzw. weitere Atome mit ihren entsprechenden Gehalten eingeführt wurden. Die bereits zuvor in der Analyse ermittelten Modelle für die anderen verfeinerten Parameter wurden beibehalten und – wie in Tab. 10 zu sehen – weiter mit verfeinert. In Schritt Nr. 9 wurde Ba²⁺ wieder ausschließlich auf die A-Position gesetzt und dort festgehalten, um zunächst den übrigen Parametern Gelegenheit zu geben, unter den veränderten Bedingungen ein Minimum zu erreichen. In Schritt Nr. 10 wurde dem Ba²⁺ erneut Gelegenheit gegeben, gemäß dem Schema in Schritt Nr.7 zwischen der A- und der Y-Position zu wechseln. Wie bereits dort, wurde der SOF für Ba in der Y-Position leicht negativ, während A entsprechend überschüssig mit Ba²⁺ besetzt wurde; ein deutlicher Hinweis, daß Ba die A-Position im Rahmen des vorliegenden Modells bevorzugt.

Demzufolge wurden die SOF für Ba und H₂O wieder auf die Verteilung aus Schritt 9 zurückgesetzt (sämtliches Ba in A), um abschließend in Schritt Nr.11 die Temperaturfaktoren

$$^{22} R_p = \frac{\sum |y_{oj} - y_{cj}|}{\sum y_{oj}} \quad R_{wp} = \left[\frac{\sum w_j (y_{oj} - y_{cj})^2}{\sum w_j y_{oj}^2} \right]^{1/2} \quad R_b = \frac{\sum |I_{ok} - I_{ck}|}{\sum I_{ok}}$$

für dieses Modell freizugeben. Hier stellten sich nun zum ersten Mal für alle vier unabhängigen Positionen positive Werte ein. Die Parameter für dieses Modell sind in Tab. 11 zusammengefaßt.

Das so ermittelte Modell weist einige befriedigende Merkmale auf:

1. Alle Temperaturfaktoren sind positiv.
2. Der einzige variable Ortsparameter, x in der 48f-Position, nimmt mit 0.3140(8) einen Wert an, der gemäß der Diskussion in Abschnitt 2.3.1 innerhalb von zwei Standardabweichungen bei dem Wert 0.3125 liegt, bei dem reguläre BX_6 -Oktaeder auftreten und somit ein stabiles Gerüst für einen Defektpyrochlor ermöglichen.
3. Für die Verteilung des Ba^{2+} auf die Positionen A bzw. Y hat sich im Rahmen des vorliegenden Modells eine eindeutige Präferenz für die A-Position ergeben, so daß hierüber eine recht gesicherte Aussage erfolgen kann.

Trotzdem kann das erhaltene Modell noch nicht als komplett befriedigend betrachtet werden:

1. Der Temperaturfaktor für die Y-Position ist sehr hoch (10,6(1,3)). ERCIT's (1994) Split-Modell für die A- und die Y-Position (K^+ und H_2O) wurde daraufhin ebenfalls getestet, lieferte jedoch in allen Varianten negative Temperaturfaktoren für einige der vier Positionen. Auch der Versuch, zunächst die Ortsparameter dieser Splitpositionen zu optimieren, schlug fehl, da im Falle der A'-Position ein non-konvergentes Springen des x -Parameters um die hochsymmetrische Lage ($x = 0.5$) zu beobachten war. Im Falle der Y-Position wurden demgegenüber gar keine sinnvollen Werte erzielt. Hier wurden daher vermutlich die Grenzen der Aussagekraft des vorliegenden Pulverdiagramms erreicht.
2. Während die Profil-R-Werte R_p und R_{wp} eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung suggerieren, macht der abschließend erhaltene Bragg-R-Wert R_B die gegenteilige Aussage. Betrachtet man die Definition der Profil-R-Werte genauer (vgl. Fußnote Nr.22), dann wird deutlich, daß diese beliebig klein werden, wenn man den Untergrund erhöht, wodurch der Nenner proportional größer wird und der R-Wert kleiner. Da im Diagramm ein sehr hoher Untergrund beobachtet wird, ist daher in diesem Fall besonderes Gewicht auf R_B zu legen, der bei Verfeinerungen mit dem richtigen Modell in der Größenordnung von R-Werten aus Einkristallverfeinerungen liegt (z.B. HILL und FISCHER, 1990). Hier ist er mit 14.92 % also unbefriedigend hoch.

Nachdem an dieser Stelle keine ausschlaggebende Verbesserung mehr erzielt werden konnte, ohne negative Temperaturfaktoren oder unsinnige Ortsparameter in Kauf zu nehmen, wurde abschließend der Temperaturfaktor der Y-Position nach ERCIT *et al.* (1994) auf 3.95 gesetzt. Der Wert ist für diese Position scheinbar nicht ungewöhnlich, da auch andere Veröffentlichungen ähnlich hohe Werte dokumentieren (z.B. ERCIT *et al.*, 1993). Die mit diesem Modell erzielten Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 11 aufgeführt.

Die Temperaturfaktoren der A-, B- und X-Positionen blieben auch nach dem Festhalten des Temperaturfaktors der Y-Position positiv und in einer vernünftigen Größenordnung, wie ein Vergleich mit Werten aus ERCIT *et al.* (1994) zeigt, die zusammen mit den hier ermittelten Werten in Tab. 11 aufgeführt sind. Für beide Modelle ist x innerhalb von zwei Standardabweichungen identisch, d.h., die Wechselwirkung mit dem Temperaturparameter der Y-Position ist hinsichtlich der Verfeinerung gering. Die Gitterkonstante bleibt in beiden Verfeinerungen identisch und liegt in der gleichen Größenordnung wie von ERCIT *et al.* (1994), was ebenfalls für die das hier angenommene Modell bezüglich der *inversen* Verteilung des K^+ und H_2O -Gehaltes spricht.

Tab. 11 - Parameter aus dem abschließenden Verfeinerungsschritt der Rietveldanalyse. Werte in Klammern = Geschätzte Standardabweichung (ESD aus dem least squares-Prozeß) der letzten, jeweils angegebenen Stellen.

Modell mit verfeinertem B(Y)					Modell mit festgehaltenem B(Y)				ERCIT <i>et al.</i> 1994
a_0	10.5700(3) Å				10.5700(3) Å				10.604(1) Å
	x	y	z	B_{iso}	x	y	z	B_{iso}	B_{iso}
A	0.5	0.5	0.5	0.68(8)	0.5	0.5	0.5	0.68(9)	0.36(15)
B	0	0	0	1.56(2)	0	0	0	1.54(2)	2.04(2)
X	0.3140(8)	0.125	0.125	1.51(20)	0.3122(8)	0.125	0.125	1.45(20)	1.26(5)
Y	0.375	0.375	0.375	10.6(1.8)	0.375	0.375	0.375	3.95	3.95(88)

Ausgewählte Bindungsabstände			
Modell mit verfeinertem B(Y)		Modell mit festgehaltenem B(Y)	
Bindungspartner	Abstand [Å]	Bindungspartner	Abstand [Å]
A—X	2.712(6)	A—X	2.726(6)
B—X	1.987(6)	B—X	1.981(6)
A—Y	2.2885(1)	A—Y	2.2885(1)
X—X	2.826(9)	X—X	2.798(8)
X—X	2.795(3)	X—X	2.804(3)

R-Werte			
Modell mit verfeinertem B(Y)		Modell mit festgehaltenem B(Y)	
R_p	6.48	R_p	6.53
R_{wp}	8.24	R_{wp}	8.33
R_B	14.92	R_B	13.79

Der in der Tab. 11 aufgeführte niedrige Bindungsabstand A—Y von 2.29 Å ist zu klein für O^0-O^0 -Abstände. Da im vorliegenden Modell auf Grund der über ERCIT *et al.* (1994) in Abschnitt 2.3.4 geführten Diskussion nur eine Teilbesetzung der A-Position mit H_2O angenommen wurde, besteht wie im genannten Zitat die Möglichkeit, daß durch die Teilbesetzung in der Realität keine so niedrigen Abstände auftreten. Das von ERCIT *et al.* (1994) in diesem Zusammenhang vorgeschlagene Split-Modell konnte wie oben geschildert auf Grund der Datenqualität nicht verifiziert werden.

Um schließlich dem relativ hohen Bragg-R-Wert auf den Grund zu gehen, wurden die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung genauer untersucht. An der Differenzkurve in Abb. 69a ist deutlich zu erkennen, daß an einigen Reflexen systematische Abweichungen mit jeweils einheitlichem Vorzeichen auftreten. Während sinusförmige Abweichungen meistens auf eine unzureichende Profildfunktion zurückzuführen sind und normalerweise einen sehr geringen Einfluß auf das Strukturmodell haben, deuten Abweichungen mit einheitlichem Vorzeichen wie in Abb. 69a z.B. bei 28, 29.3 und 34° 2 θ normalerweise auf Fehler im Strukturmodell hin.

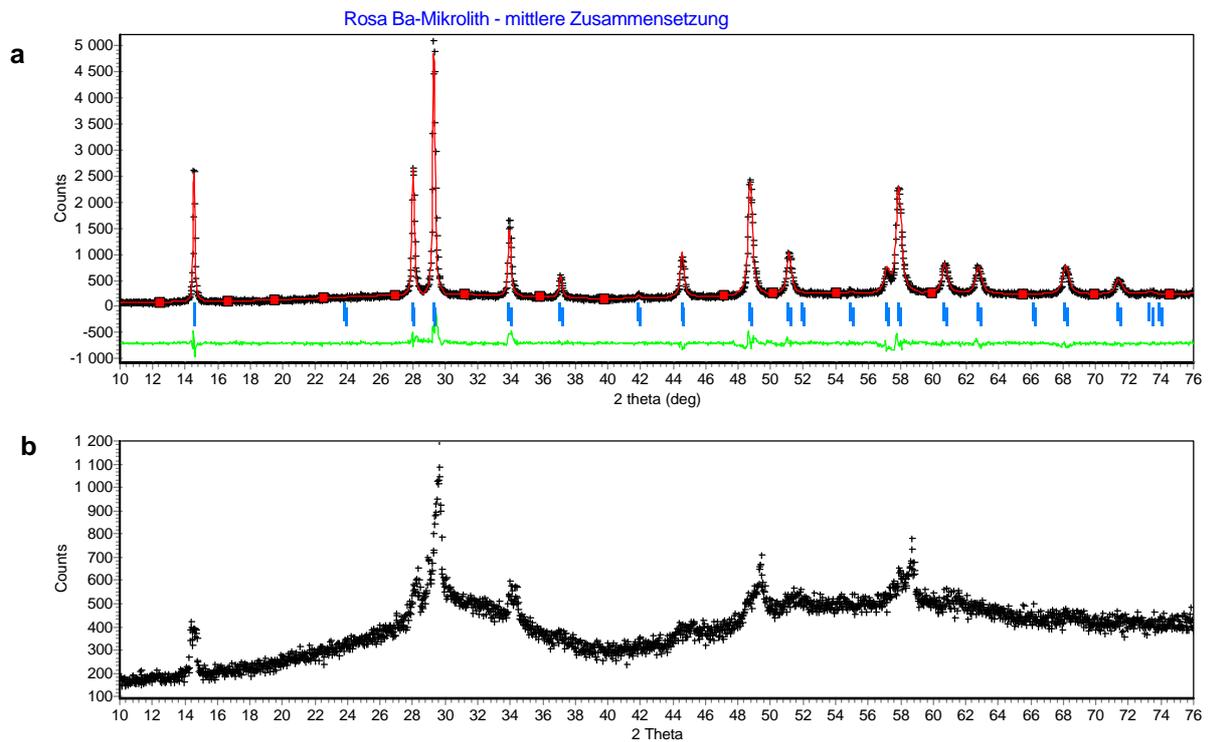


Abb. 69 - Der Vergleich zwischen der Differenzkurve in **a)** und dem Diagramm in **b)** verdeutlicht, daß in **a)** ein Fremdphasenanteil enthalten ist, welcher der Zusammensetzung in **b)** entspricht.

Ein Vergleich mit dem Pulverdiagramm einer zweiten Probe, die nur grüne, stark metamiktisierte, Na-Ca-reiche Mikrolithe enthält (Abb. 69b), weist jedoch auf eine andere Ursache für den hohen Bragg-R-Wert hin: Insbesondere die in der Differenzkurve sichtbaren Abweichungen bei den Reflexen bei 28, 29.3, 34 und 48.9° scheinen geradezu die Reflexpositionen und relativen Intensitäten der Reflexe im Diagramm der grünen Probe nachzuzeichnen. Der in Abb. 70 gegenüber gestellte Ausschnitt von 26 bis 36° 2θ läßt sogar ein interessantes Detail sichtbar werden: Im Diagramm der grünen Probe zeigt sich bei 34° 2θ nicht nur ein Reflex (wie bei einer kubischen Struktur zu erwarten), sondern zwei getrennte Reflexe nebeneinander. Selbst dieser Doppelreflex ist in der Differenzkurve des entsprechenden Ausschnitts der rosa Probe angedeutet.

Demzufolge ist anzunehmen, daß auch der kristalline Anteil der rosa Probe nicht so phasenrein ist, wie durch die eingangs beschriebene, aufwendige Trennungszugang zu hoffen war. Da es sich bei der grünen Probe auch um Mikrolithe handelt, die sich im Chemismus und demzufolge in der Gitterkonstanten von den Ba-Mikrolithen unterscheiden, überlappen deren Reflexe natürlich alle mit denen des Ba-Mikroliths.

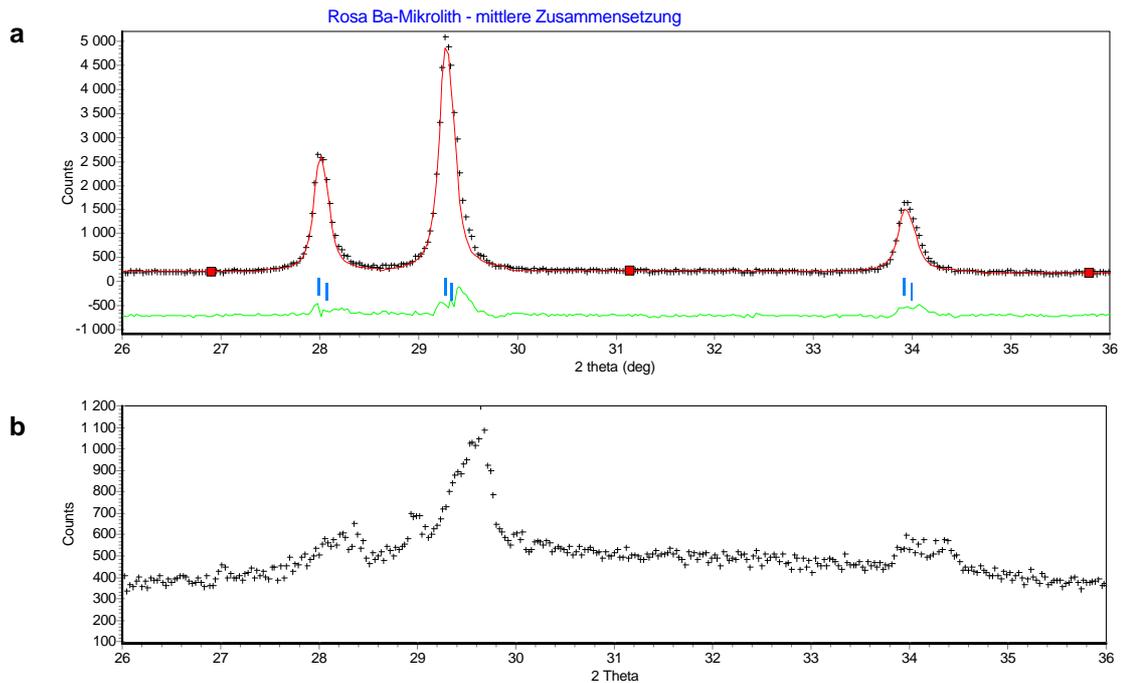


Abb. 70 - Die Differenzkurve in **a**) zeigt bei $34^\circ 2\theta$ einen ähnlich geformten Doppelreflex wie im Diagramm einer Probe aus Na-Ca-reichen Mikrolithen in **b**). Diese Signatur belegt besonders deutlich, daß **b**) vermutlich als Fremdphase in **a**) enthalten ist.

Um die Analyse des vorliegenden Ba-Mikrolith-Pulverdiagramms zu vervollständigen, müßte demnach mindestens eine weitere Mikrolithvarietät in die Verfeinerung mit einbezogen werden. Es bietet sich an, zunächst eine Verfeinerung geeigneter Modelle gegen das Diagramm der grünen Probe durchzuführen, um das so gewonnene Struktur- und Profilmodell anschließend mit nur einem freien Parameter, dem Skalierungsfaktor, in die Verfeinerung gegen das Ba-Mikrolith-Diagramm einzufügen. Dies würde jedoch auf Grund folgender Punkte den Rahmen dieser Arbeit sprengen:

1. Der Chemismus der grünen Probe muß noch bestimmt werden, um ein Startmodell aufstellen zu können..
2. Die beobachtete Reflexaufspaltung bei $34^\circ 2\theta$ wird auch bei anderen Reflexpositionen beobachtet. Bei $14.5^\circ 2\theta$ werden möglicherweise sogar 3 Reflexe beobachtet (Abb. 71). Hier wäre also zu prüfen, ob eine symmetrierniedrigte Phase vorliegt oder - noch wahrscheinlicher - ein Zwei- bis Dreiphasengemisch von Mikrolithen unterschiedlicher Zusammensetzung.
3. Beide in 2. beschriebenen Fälle stellen eine Komplikation dar, die mit den vorliegenden Pulverdaten wegen der sehr breiten Reflexe und der niedrigen Zahl beobachtbarer Reflexe möglicherweise nicht erfolgreich zu bearbeiten ist.

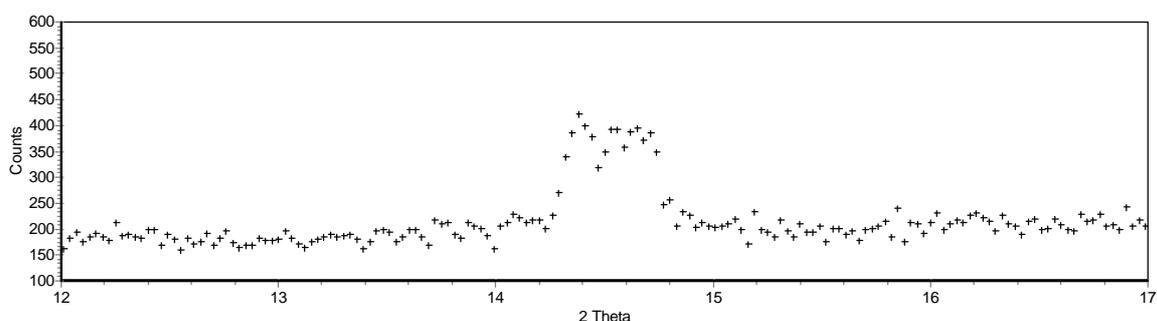


Abb. 71 - Auch der Reflex bei $14.5^\circ 2\theta$ zeigt eine Aufspaltung. Hier sind sogar drei Reflexe angedeutet.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Aussagen aus der Verfeinerung gegen die Daten der rosa Probe auf Grund der Fremdphase(n) einen etwas vorläufigen Charakter haben. Da die durch die Fremdphasen(n) hervorgerufenen Beugungsintensitäten nicht durch Phasenmodelle beschrieben werden können, ist es prinzipiell möglich, daß in den Parametern des Phasenmodells für den Ba-Mikrolith noch systematische Fehler enthalten sind.

Der in der Verfeinerung ermittelte Asymmetrieparameter scheint beispielsweise davon betroffen zu sein: Er wurde leicht negativ (-0.24(5)), obwohl der primär durch die axiale Divergenz des Primärstrahls hervorgerufene Asymmetrieeffekt normalerweise zu einem positiven Vorzeichen dieses Parameters führen sollte, was einer Anhebung der jeweils linken Reflexschulter im vorderen 2θ -Bereich entspricht. Dieses ungewöhnliche Verhalten läßt sich durch die Betrachtung der Abb. 69 und Abb. 70 verstehen: Die Fremdphase hat im Mittel eine kleinere a -Gitterkonstante als der Ba-Mikrolith, was sich dadurch äußert, daß die Reflexe der Fremdphase gegenüber den Ba-Mikrolith-Reflexen stets zu höheren Winkeln verschoben sind. Die Überlagerung dieser Reflexe führt also zu Schultern der Ba-Mikrolith-Reflexe auf der rechten Seite, was eine ähnliche Wirkung zeigt, als wäre eine umgekehrte Asymmetrie vorhanden. Daher wird der Asymmetrieparameter negativ in dem Versuch, dies auszugleichen.

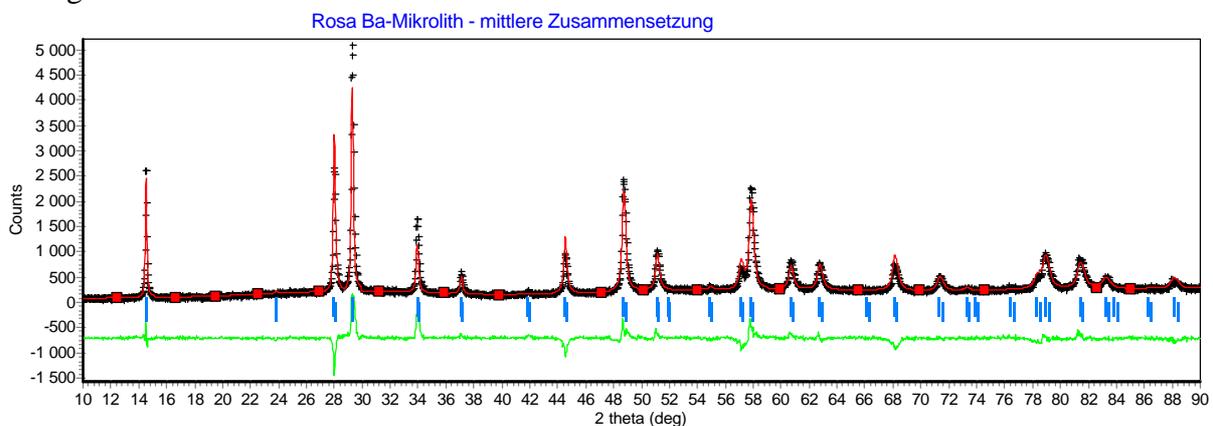


Abb. 72 - Die Differenzkurve nach der Berechnung mit Ba in der Y-Position und mit festgehaltenem Temperaturfaktor zeigt nicht-gleichgerichtete Verschiebungen der integrierten Intensitäten. Z. B. zeigen die vom der Fremdphase betroffenen Reflexe bei 28, 29.3 und 34° 2θ negative und positive Abweichungen.

Trotzdem läßt sich die Zuverlässigkeit des wichtigsten Verfeinerungsergebnisses abschätzen, nämlich die ermittelte Tendenz des Ba^{2+} , die A-Position zu besetzen: In Abb. 72 ist das Ergebnis einer Verfeinerung dargestellt, bei der das gesamte Ba^{2+} in die Y-Position gesetzt und dort festgehalten wurde und die Temperaturfaktoren für alle Atome bei den Werten festgehalten wurden, die in Tab. 11 für den letzten Verfeinerungsschritt mit normaler Ba-Verteilung angegeben wurden. Auf diese Weise wird am besten deutlich, wie sich die Verschiebung des Ba in die Y-Position unter sonst gleichen Bedingungen auswirkt. Bei Betrachtung der Differenzkurve in Abb. 72 zeigt sich, daß die integrierten Reflexintensitäten bezüglich 2θ in unsystematischer Weise verschoben werden. Insbesondere ist nicht zu beobachten, daß die von der Überlagerung mit starken Reflexen der Fremdphase betroffenen Reflexe gleichgerichtet verschoben würden. Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung deutlich geringer, was sich auch in den schlechteren R-Werten ausdrückt ($R_p = 8.06$, $R_{wp} = 10.70$, $R_B = 19.02$). Daher ist anzunehmen, daß die Tendenz des Ba^{2+} zur A-Position sich ungeachtet der Überlagerung mit den insgesamt relativ schwachen Fremdreflexen durch die vorliegende Verfeinerung bestätigen läßt.

2.4. Morphologische Merkmale

2.4.1 Einleitung

Die Effekte von Wachstumsparametern auf die Morphologie von Kristallen sind in realen Systemen zahlreich und kompliziert. Kein Faktor läßt sich isoliert herausgreifen, insbesondere für Minerale wie die Mikrolithe, deren Wachstumsbedingungen nicht gut definiert sind. Einige Grundregeln sollen im folgenden beschrieben werden.

Der Habitus eines Kristalls wird durch die relativen Wachstumsraten seiner Kristallflächen bestimmt, welche von vielen Faktoren abhängen, die in *interne* und *externe* eingeteilt werden können.

Interne Faktoren sind diejenigen, welche mit dem Kristall selbst assoziiert werden können, wie z.B. Kristallstruktur, Gitterverzerrung oder Verzwillingung.

Externe Faktoren sind alle anderen Faktoren, welche auf den Kristall während eines Kristallisationsvorgangs einwirken, wie z.B. Temperatur, Druck, Sättigung, Anwesenheit von nicht-kristallinem Material in nicht-kristallinen Phasen (Lösungsmittel eingeschlossen), Transportmechanik (Flux oder Konvektion), usw.

2.4.2 Die PBC (Periodic Bond Chain)-Theorie (Hartman, 1987)

Diese Theorie bietet die Möglichkeit, einen **theoretischen Habitus** zu bestimmen. Sie geht davon aus, daß das Kristallwachstum durch Verbindungen zwischen den kristallisierenden Bausteinen wie z.B. Atomen, Ionen oder Molekülen erfolgt. Weil diese dicht zusammenkommen müssen, um einen Kristall zu bilden, werden nur die *starken Bindungen* betrachtet, welche hier als *Bindungen in der ersten Koordinationssphäre* definiert werden. Nachdem der theoretische Habitus bekannt ist, können z.B. Wachstumsraten bestimmt werden, welche unter anderem von der Struktur des *idealen* Kristalls abhängig sind.

Im Falle des zweidimensionalen Wachstums einer Schicht, welche durch gerade Kanten begrenzt wird, lautet die Frage nicht, warum diese gerade sind, sondern warum von allen möglichen kristallographischen Gitterebenen nur diese ausgebildet werden.

Die Abb. 73 zeigt eine zweidimensionale Wachstumsschicht, wobei die kristallisierenden Gitterbausteine durch kleine identische Blöcke dargestellt werden. Das Wachstum erfolgt durch die Füllung von einspringenden Winkeln, wie z. B. bei B. Ein nächster Block kann entweder an A oder C angelagert werden. Für beide Plätze ist die Wahrscheinlichkeit der Anlagerung gleich groß, aber die Auflösungswahrscheinlichkeit ist unterschiedlich, falls eine stärkere Verbindung am Platz A im Vergleich zum Platz C existiert. In diesem Fall wird ein Platz wie A beim weiteren Wachstum begünstigt. Die gerade Kante ist parallel zu einer $[uvw]$ -Gittergerade, in der identische Blöcke durch starke Bindungen zusammengehalten werden. Dieses bedeutet, daß sich parallel zu $[uvw]$ eine ununterbrochene Kette mit starker Bindung (PBC) bildet. Das gleiche Argument gilt für die anderen geraden Kanten, so daß die Wachstumsschichten durch zwei PBC's in unterschiedlichen Richtungen bestimmt werden.

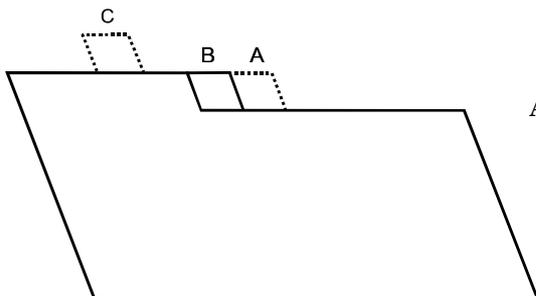


Abb. 73 - Zweidimensionale Wachstumsschicht. Die Wahrscheinlichkeit für einen Block, wieder in die nicht-kristalline Phase überzugehen, ist niedriger für A als für C, falls es eine starke Bindung zwischen A und B gibt.

Auf diese Weise entstehen drei Kategorien von Ebenen (Abb. 74):

F-Ebene: wenn ein d_{hkl} -Sektor zwei oder mehr PBCs beinhaltet;

S-Ebene: wenn ein d_{hkl} -Sektor nur eine PBC beinhaltet;

K-Ebene: wenn ein d_{hkl} -Sektor keine PBC beinhaltet.

Ein d_{hkl} -Schichtsektor ist ein intraplanarer Abstand parallel zum Netzebenenabstandsvektor d_{hkl} ($|d_{hkl}\text{-Schichtsektor}| \leq |d_{hkl}|$). Die Oberflächenstruktur einer Kristallfläche wird durch ein Minimum in der spezifischen Oberflächenenergie bestimmt. Eine Oberfläche im Abstand d_{hkl} hat erneut dieselbe Energie. d_{hkl} kann einer Teiltranslation bezüglich der Gitterabstände entsprechen, wenn z.B. eine Schraubenachse oder eine Gleitspiegelebene senkrecht zur (hkl) -Netzebene oder ein Inversionszentrum innerhalb der Translation vorhanden ist.

Die **F-Ebenen** wachsen bevorzugt planar, so daß die Wachstumsraten dieser Ebenen klein bleiben. Deshalb entscheiden sie über den theoretischen Habitus, obwohl das nicht bedeutet, daß alle *F*-Ebenen in diesem Habitus auftreten müssen.

K-Ebenen wachsen überall auf der Oberfläche ohne Keimbildung. Auf diese Weise ist ihre Wachstumsrate hoch und deshalb erscheinen sie nicht als Flächen des Kristalls.

Die **S-Ebenen** benötigen eine eindimensionale Keimbildung, aber weil es in der Praxis in allen Temperaturen eine ausreichende Anzahl einspringender Winkel gibt, wachsen sie schnell und sind normalerweise nicht am Kristall ausgebildet.

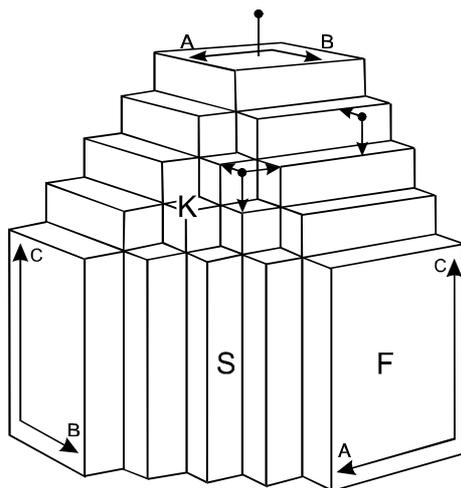


Abb. 74 - Hypothetischer Kristall mit drei PBCs: A // [100], B // [010] und C // [001]. F-Ebenen sind (100), (010) und (001); S-Ebenen sind (110), (101), und (011) und die K-Ebene ist (111).

Wenn die PBC-Theorie auf komplexere Strukturen angewendet wird, ist es passend, drei Typen von PBCs zu unterscheiden:

Eine *primitive* PBC ist eine periodische Kette starker Bindungen, die unterbrochen wird, wenn ein Kristallbaustein fehlt. Im allgemeinen ist sie nicht stöchiometrisch und in einer gegebenen $[uvw]$ -Gitterrichtung können mehrere primitive PBCs mit verschiedener Zusammensetzung erscheinen.

Eine *partielle* PBC ist eine *primitive* PBC oder eine Kombination von ihnen, die eventuell durch Hinzufügen von Atomen eine stöchiometrische Zusammensetzung erreicht hat.

Eine *komplette* PBC hat eine stöchiometrische Zusammensetzung und im Falle einer zentrosymmetrischen Struktur soll sie von elektrostatischen Dipol-Momenten senkrecht zu $[uvw]$ frei sein. In komplizierten Strukturen entsteht eine *komplette* PBC aus einer Kombination von zwei *partiellen* PBCs durch eine Symmetrieeoperation eines entsprechenden Elements, wie z.B. eines Inversionszentrums, einer zweizähligen Achse oder einer Schraubenachse parallel zu $[uvw]$.

Die stöchiometrischen Bedingungen sind eine Folge der Periodizität der Kristallstruktur. Die Anzahl von PBCs wird durch die endliche Anzahl von Bindungen innerhalb einer primitiven Elementarzelle beschränkt. Deshalb ist auch die Anzahl von F -Ebenen begrenzt.

Die PBCs definieren nicht nur eine (hkl) -Netzebene als eine F -Ebene, sondern auch gleichzeitig die atomare Konfiguration an der Oberfläche. Außerdem, falls die Wachstumsfronten polygonisiert sind, sollen die Kantenrichtungen parallel zu den PBCs sein. Aber der Umkehrschluß ist nicht zulässig: eine planare Kristallfläche des realen Kristalls ist nicht unbedingt eine F -Ebene und die Kante einer Wachstumsschicht ist nicht notwendigerweise parallel zu einer PBC. F -Ebenen und PBCs können daher nicht durch Beobachtungen oder durch Experimente bestimmt werden, sondern müssen aus der Kristallstruktur hergeleitet werden.

Die Bestimmung von PBCs und F -Ebenen wird durch eine Projektion der Kristallstruktur auf eine Ebene senkrecht zu einer möglichen PBC-Richtung ermöglicht. Mit Hilfe einer Liste der Bindungslängen werden *primitive* PBCs in der Projektion gesucht. Die symmetrisch äquivalenten PBCs werden in dieser Darstellung skizziert und diese werden dann eventuell durch das Hinzufügen freier Atome kombiniert, um die *partiellen* PBCs zu vollenden. Dann werden die möglichen Verbindungen zwischen *kompletten* PBCs durch den Einbau von d_{hkl} -Schichtsektoren gesucht.

2.4.3 Der theoretische Habitus von Pyrochloren

Es gibt von der Pyrochlor-Struktur einige Strukturvarianten, die auf Leerstellen bzw. statistische Besetzungen von Punktlagen oder auf kristallchemisch bedingte Gitterdeformationen zurückgeführt werden können. In all diesen Gittern bleibt die Grundstruktur der Pyrochlore erhalten, d.h. ein Gerüst aus BX_6 -Oktaedern mit großen Lücken zwischen den Oktaedern, in denen andere, achtfach von Anionen koordinierte A-Kationen liegen können (HOFMEISTER, 1981). **Nur dieses stark gebundene B_2X_6 -Gerüst liefert bei Pyrochloren eine Grundlage für *Periodic Bond Chains* (PBCs)** (Abb. 75), da das A_2Y -Teilgitter nicht in allen Pyrochloren beobachtet wird (Defekt-Pyrochlore) und trotzdem bei allen primär gebildeten Pyrochloren bevorzugt derselbe Habitus auftritt

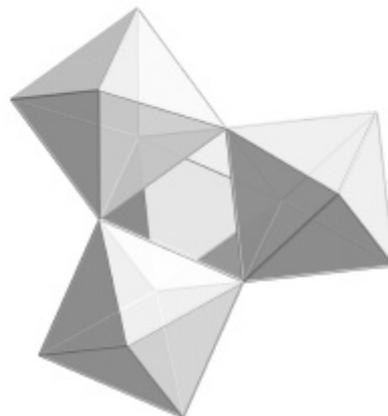


Abb. 75 – Das B_2X_6 -Gerüst der Pyrochlor-Struktur, Projektion parallel $[111]$.

Diese PBCs, bestehend aus B_2X_6 -Bausteinen, werden in Abb. 76 durch eine $[110]$ -Projektion der Pyrochlor-Struktur ($Fd\bar{3}m$) dargestellt. Drei PBCs sind im d_{111} -Schichtsektor im Zickzack miteinander über die Ecken verknüpft, so daß $\{111\}$ eine F -Ebene darstellt. Im d_{002} -Schichtsektor existiert nur eine PBC, die sich aus benachbarten B_2X_6 -Bausteinen zusammensetzt, die parallel zu $[110]$ verlaufen. Die Flächenform des Würfels kann also als eine Gruppe von S -Ebenen betrachtet werden. Im d_{110} -Schichtsektor sind keine PBCs miteinander über die Ecken verknüpft, so daß $\{110\}$ einer K -Ebene entspricht.

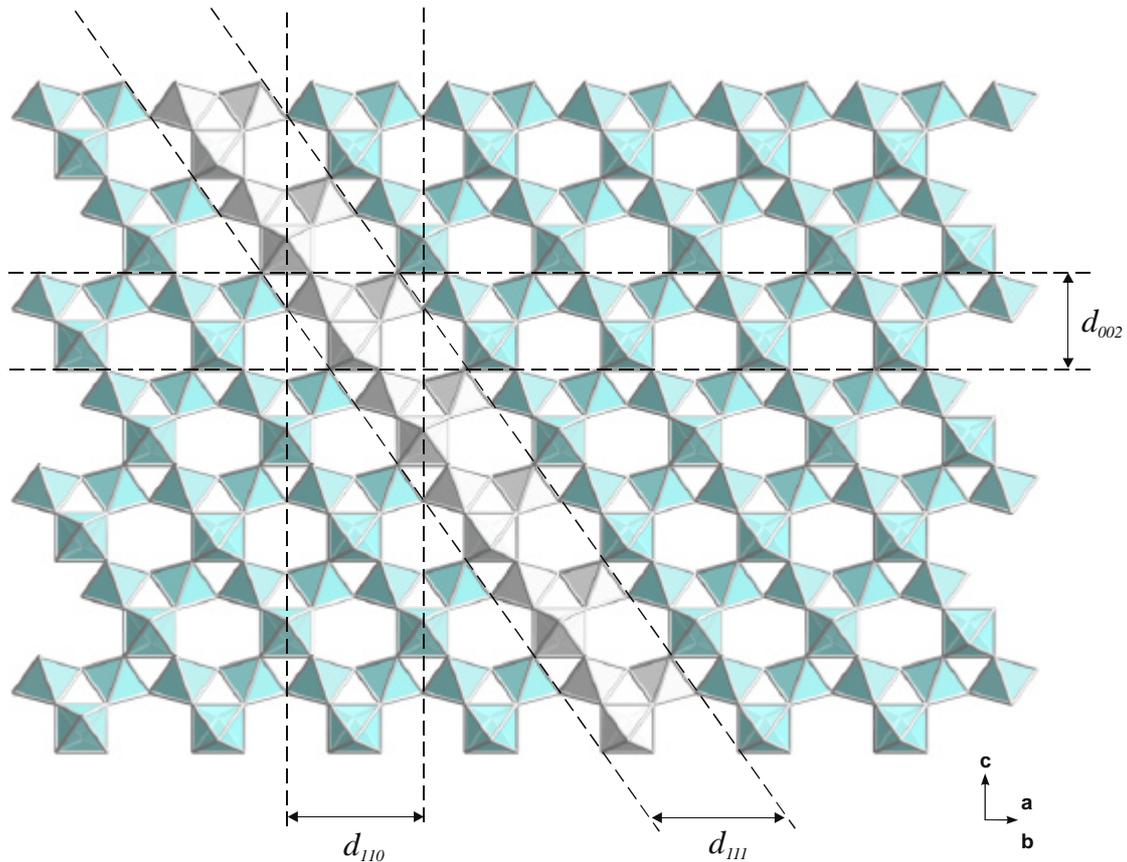


Abb. 76 - Die $[110]$ -Projektion der Pyrochlor-Struktur in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. B_2X_6 -Bausteine bilden die PBCs in der Pyrochlor-Struktur. Drei benachbarte PBCs sind in d_{111} über die Kanten miteinander verknüpft, daher tritt $\{111\}$ als eine F -Ebene auf. Im d_{002} -Schichtsektor existiert nur eine PBC, welche parallele B_2X_6 -Ketten bildet, die nicht miteinander verknüpft sind. Die Flächenform Würfel kann also als eine Gruppe von S -Ebenen betrachtet werden. Im d_{110} -Schichtsektor sind keine PBCs miteinander über die Ecken verknüpft, so daß $\{110\}$ einer K -Ebene entspricht.

Die idealisierte Morphologie von Pyrochloren sollte sich demzufolge so ergeben, wie z. B. in Abb. 77 gezeigt wird. Es ist ein Oktaeder in Kombination mit kleineren (110) -Kristallflächen. $\{111\}$ ist die einzige Flächenform, in der sich Wachstumsschichten frei entwickeln können, und zwar in Form von Dreiecken. (110) -Kristallflächen könnten erscheinen, aber sie würden eher klein ausfallen, so daß sie nicht für den theoretischen Habitus entscheidend sind. Die (110) -Kristallflächen könnten sich dann makroskopisch in Form einer Krümmung der (111) -Flächen in Richtung ihrer Kanten bemerkbar machen. Parallel zu (100) -Netzebenen können sich Wachstumsschichten nicht frei entwickeln. Eine plane (100) -Kristallfläche wird in Pyrochloren nicht erscheinen, wenn nicht die Obeflächenstruktur aus irgendeinem Grund verändert wurde.

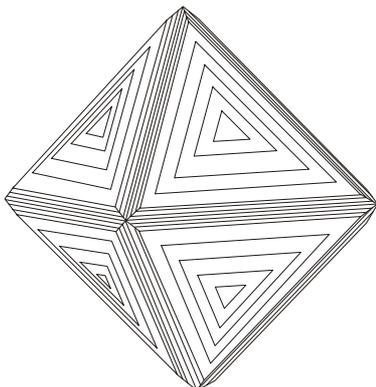


Abb. 77 - Idealisierte Morphologie von Pyrochloren aus der PBC-Analyse.

In Abb. 78 ist ein Beispiel eines Mikrolith-Kristalls zu sehen, dessen Habitus eine Kombination aus Rhombendodekaeder- und Würfel-Flächen ist. Sie zeigt eine Ausnahme bei Mikrolithen, in welcher die *F*-Ebenen nicht vertreten sind, sondern nur *S*- und *K*-Ebenen.

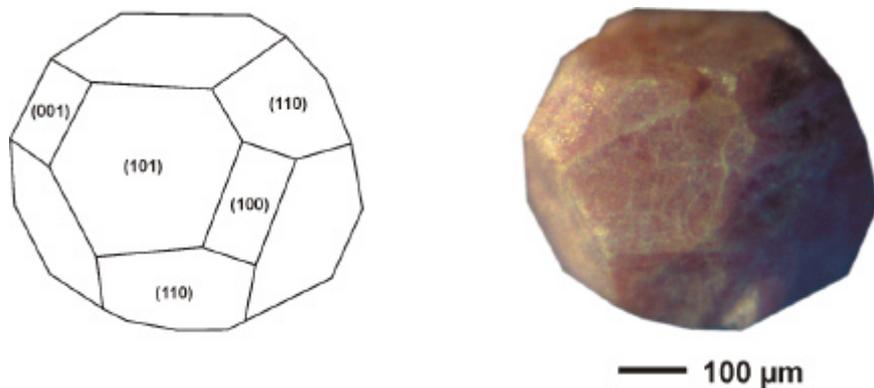


Abb. 78 - Mikrolith aus Nazareno, bei dem *F*-Ebenen nicht vertreten sind, sondern nur *S*- und *K*-Ebenen. Dieser Habitus wird entsprechend selten beobachtet.

Mikrolithe können so miteinander verwachsen auftreten, daß sämtliche Kanten und Flächen parallel zueinander verlaufen. Die Abb. 79a zeigt ein Beispiel für diese *Parallelverwachsung*. Die Parallelverwachsung der Mikrolith-Oktaeder tritt häufig mit einer seitlichen Versetzung auf, wie es in Abb. 79b skizziert wurde.

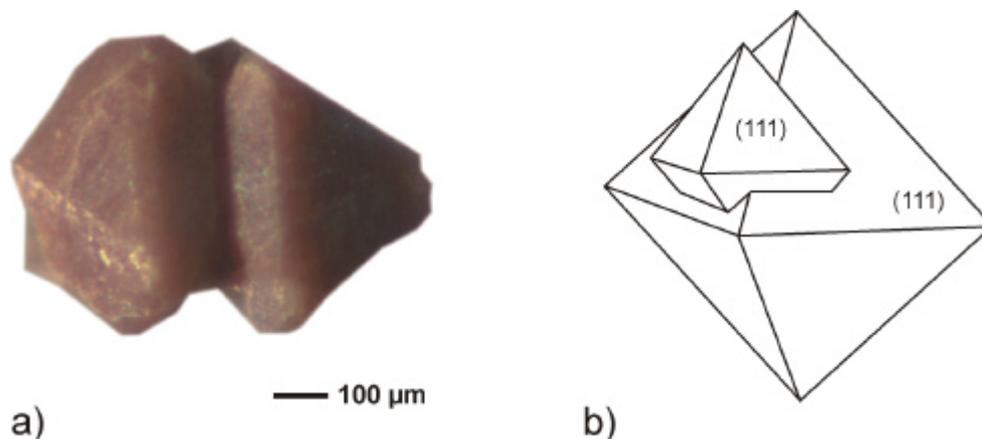


Abb. 79 - **a)** *Parallelverwachsung* von Mikrolithen aus Nazareno und **b)** *Parallelverwachsung* zweier Mikrolith-Oktaeder mit einer seitlichen Versetzung.

2.4.4 Zonarbau und Farbverläufe in analysierten Mikrolithen

Die chemische Variation vom Kern bis zur Peripherie eines Kristalls wird im petrologischen Sinne als Zonarbau bezeichnet und als Anzeichen sowohl für Veränderungen der Temperatur- bzw. Druck-Bedingungen als auch für die chemische Entwicklung der Schmelze während der Kristallisation betrachtet.

Für die Analyse der Elementinhomogenitäten von Mikrolithen wurden Rückstreuerelektronenbilder (*Backscattered Electron Images*) mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde Jeol Superprobe, Modell JXA.8900RL aufgezeichnet. Durch diese Technik ist es möglich, Informationen über die Zusammensetzung und Topographie der Probenoberfläche zu erhalten. Sie basiert auf einem Kontrast in der Intensität des Rückstreuerelektronensignals aus Mineralbereichen, die unterschiedliche mittlere Atommassen haben. Für diese Bilder wurden

Proben selektiert, die einen Oktaeder-Habitus aufweisen. Da einige Endglieder durch ihre Eigenfarbe gekennzeichnet werden, wurde zunächst ein farbloser (von den Na-Ca-Mikrolithen die Na-reichere Varietät) bzw. ein honigfarbener (von den Na-Ca-Mikrolithen die Ca-reichere Varietät) Mikrolith untersucht. Beide Kristalle zeigten einen deutlichen Zonarbau, der sich an kristallographischen Flächen orientiert, die denen aus dem Wachstumsmodell für den theoretischen Habitus entsprechen (Abb. 80). Reaktionssäume sind nur entlang der Risse der honigfarbenen Probe erkennbar.

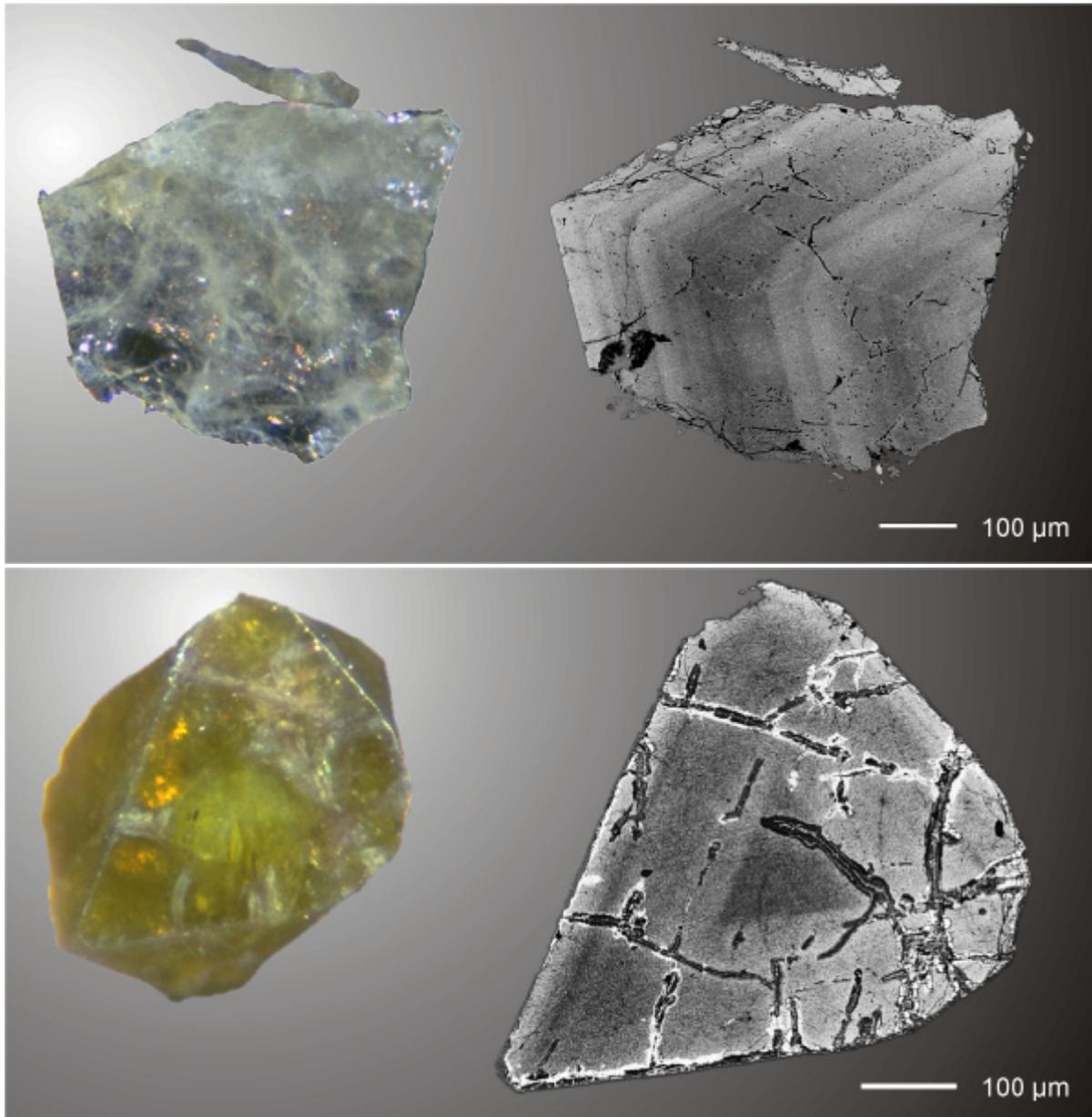


Abb. 80 - Links: Durch ein optisches Mikroskop fotografierter farbloser (oben) bzw. honigfarbener (unten) Kristall. **Rechts:** Entsprechend orientierte Rückstreuелеktronenbilder der jeweils links daneben befindlichen Kristalle.

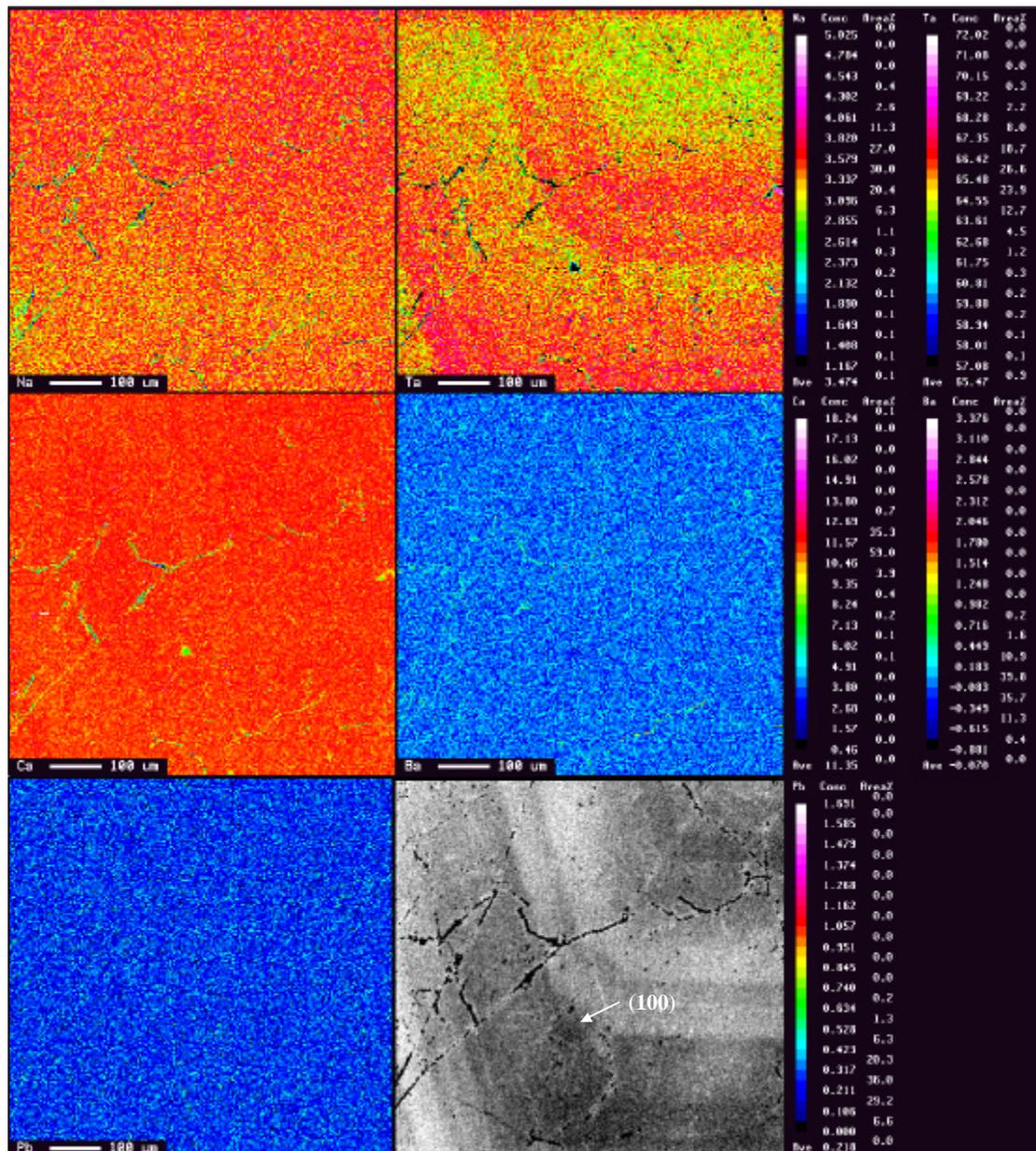


Abb. 81 - Rückstreuerelektronenbilder mit Elementverteilung der farblosen Probe aus der Abb. 80. Das betrachtete Element und der Maßstab sind jeweils unten links im Einzelbild, die zugehörige Konzentrationskala in gleicher Anordnung auf der rechten Seite. Rechts unten derselbe Bereich im normalen Rückstreuerelektronenbild.

Rückstreuerelektronenbilder mit Elementverteilung wurden an der farblosen Probe durchgeführt, da sie trotz aller Risse einen homogenen Zonarbau gezeigt hat. Die rötlichen Bereiche des Zonarbaus weisen auf eine höhere Konzentration an Ta auf als die gelben Bereiche, was in deutlich wird. Keine zonare Verteilung wurde in dieser Probe für Na, Ca, Ba oder Pb beobachtet (Abb. 81). (100) -Kristallflächen konnten durch das Rückstreuerelektronenbild registriert werden (Abb. 81, unten rechts), deren Erscheinung nach der PBC-Theorie nur durch Veränderungen der Umgebung während der Kristallisation des Mikroliths erklärt werden könnte.

Reaktionssäume konnten auch bei anderen Proben durch Rückstreuerelektronenbilder beobachtet werden. Die Abb. 82 zeigt eine dieser Proben. Ein Zonarbau ist hier nicht vorhanden. Die Reaktionssäume entwickeln sich entlang der Risse und deuten auf Austauschreaktionen hin. Optisch werden sie durch eine Trübung der durchsichtigen Matrix gekennzeichnet.

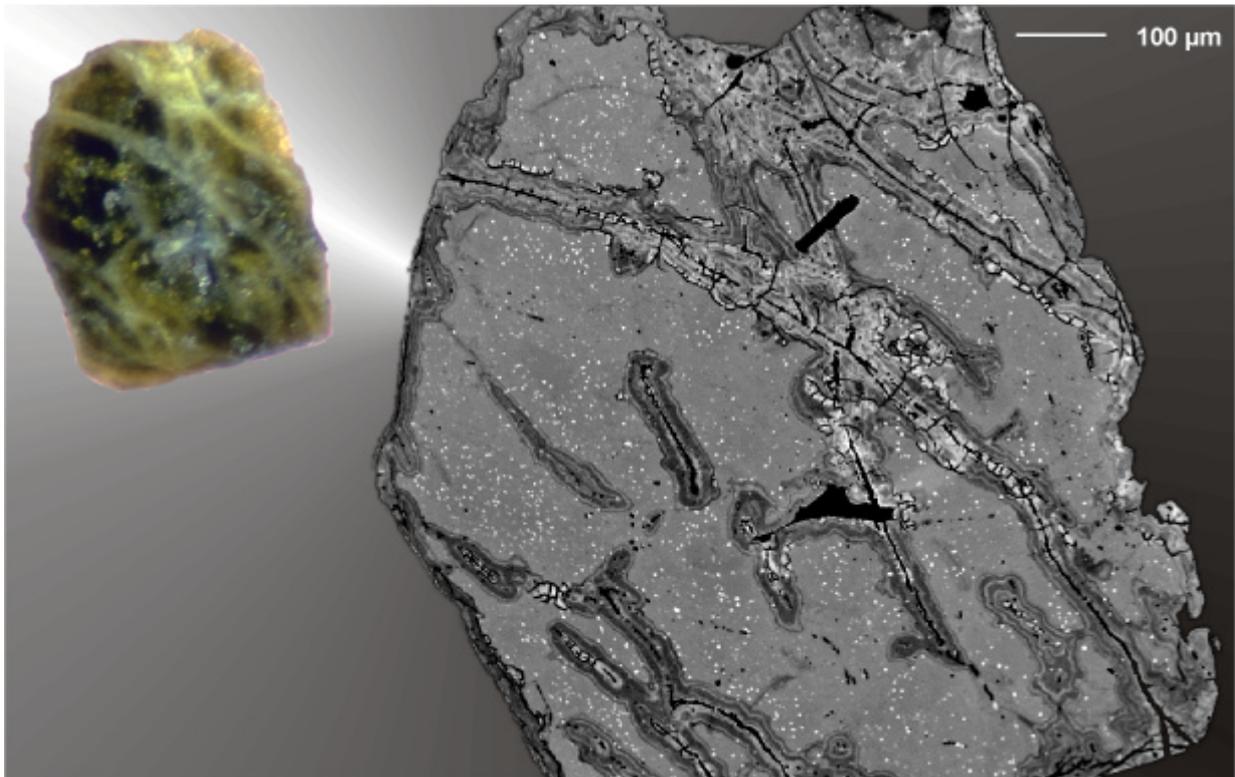


Abb. 82 - Austauschreaktionen entlang der Risse (Rückstreuелеktronenbild, rechts) sind für die Trübung der durchsichtigen Matrix (olivgrün, links) verantwortlich.

Die Elementverteilungsanalyse (Abb. 84) zeigt, daß die Reaktionssäume hauptsächlich durch einen Abbau von Ta, Ca bzw. Na und einen Einbau von Ba und Pb entstehen. Eine lückenlose Mischbarkeit zwischen den Na-Ca- und Ba-haltigen Bereichen existiert aber nicht, was daraus folgt, daß die Kristallzusammensetzung zwischen ihnen abrupt variiert. Deswegen stellen Na-Ca- und Ba-haltige Mikrolithe keine Mischkristallbildung dar. Wie bereits durch die Diskussion der chemischen Analyse (s.a. Abschnitt 2.3.6.3.2) belegt wurde, handelt es sich um kristallchemisch unterschiedliche Varietäten.

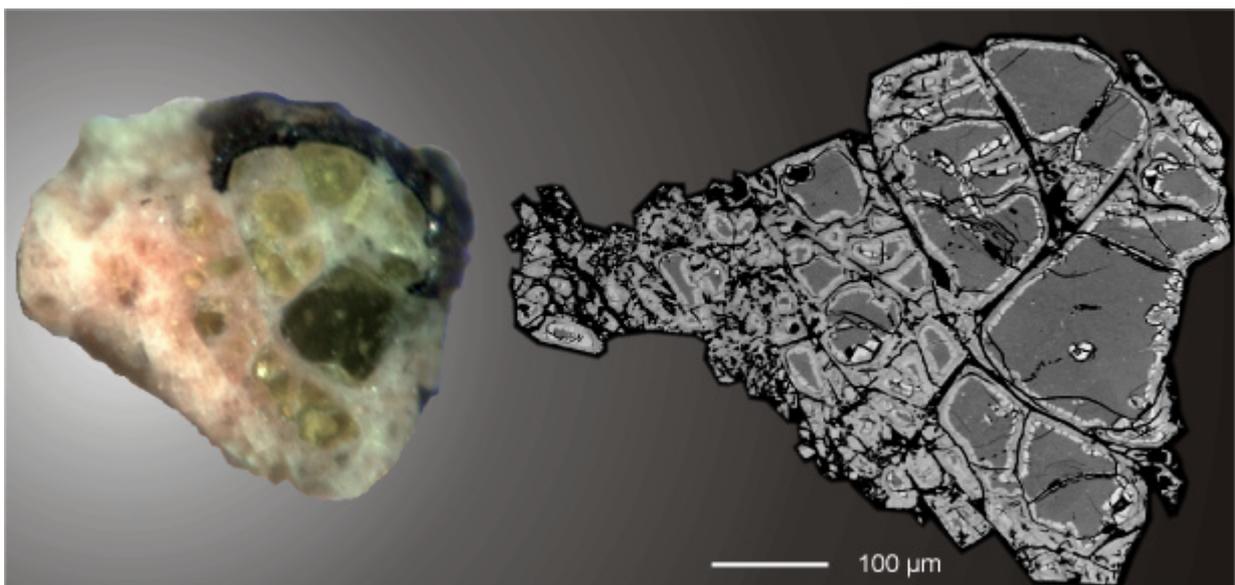


Abb. 83 - Die zonare Verteilung ohne Bezug zu kristallographischen Flächen ist höchstwahrscheinlich durch eine fortgeschrittene Entwicklung der Reaktionssäume entstanden.

Eine fortgeschrittene Entwicklung der Reaktionssäume könnte die Ursache für die zonare Verteilung ohne Bezug zu kristallographischen Flächen darstellen, welche typisch für einige

Mikrolithe aus dieser Lagerstätte ist (Abb. 83). Der Zerfall des Zonarbaus kann durch die Entstehung und die fortschreitende Entwicklung der Reaktionssäume als Folge einer kristallchemischen Re-Äquilibration verstanden werden. Die Elementverteilungsanalyse zeigt, daß Reaktionsareolen die Na-Ca-Bereiche umgeben und sie von den Ba-haltigen Bereichen abkapseln (Abb. 85).

In Bezug auf Ta können die Grenzen dieser Reaktionsareolen als Reaktionsfronten interpretiert werden. Nach einer Anreicherung an Ta in den Na-Ca-Bereichen (in Abb. 85 oben rechts durch Magenta gekennzeichnet) kann der mittlere, molare Ta-Gehalt erhalten bleiben, indem die Ba-haltigen Bereiche einen niedrigeren Wert für Ta aufweisen (in Gelb markiert). Auf Grund dessen würde eine intrakristalline Migration von Ta während des Ionenaustauschs zwischen Na, Ca und Ba stattfinden, ohne daß eine neue Zufuhr von Ta im System notwendig wird, da sowohl Ta als Nb eine niedrige Löslichkeit in der Fluid-Phase aufweisen (SAUNDERS *et al.*, 1991; HAWKESWORTH *et al.*, 1993; TATSUMI *et al.*, 1986).

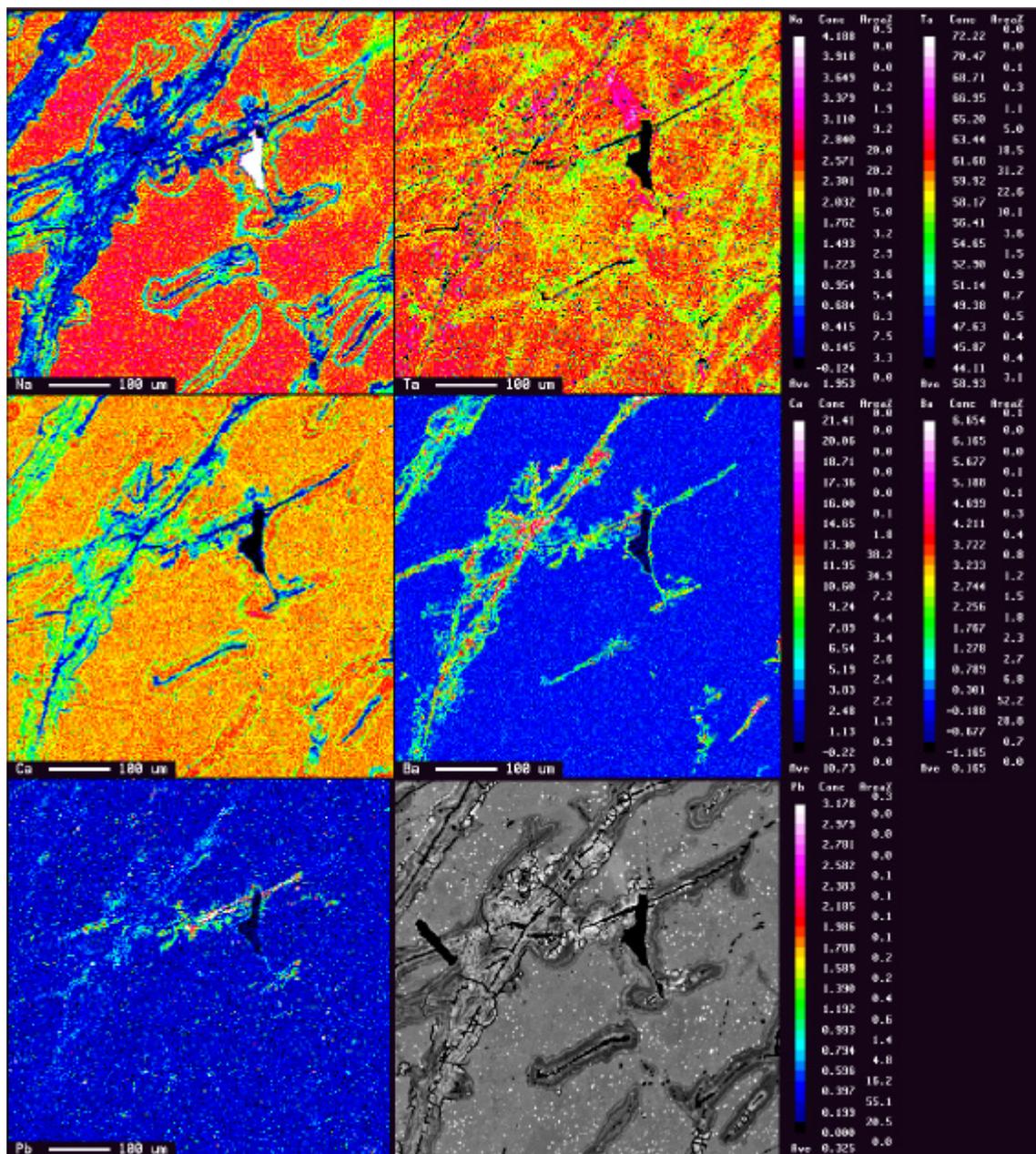


Abb. 84 - Rückstreuelektronenbilder mit Elementverteilung der Probe aus der Abb. 82.

Pb wird in den Ba-haltigen Bereichen angereichert (in Abb. 85 unten links durch Hellblau gekennzeichnet). Da der Pb-Gehalt in den Na-Ca-Bereichen unverändert zu bleiben scheint, ist seine Anreicherung in den Ba-haltigen Mikrolithen durch eine externe Zufuhr vom Pb die wahrscheinlichste Erklärung. Die Ba-Pb-, Pb- und Fe-Mikrolithvarietäten ließen sich durch das Modell einer Veränderung in den T-P-X-Bedingungen verstehen, welche die Ba/Pb/Fe-Gleichgewichte in wässriger Lösung beeinflusst.

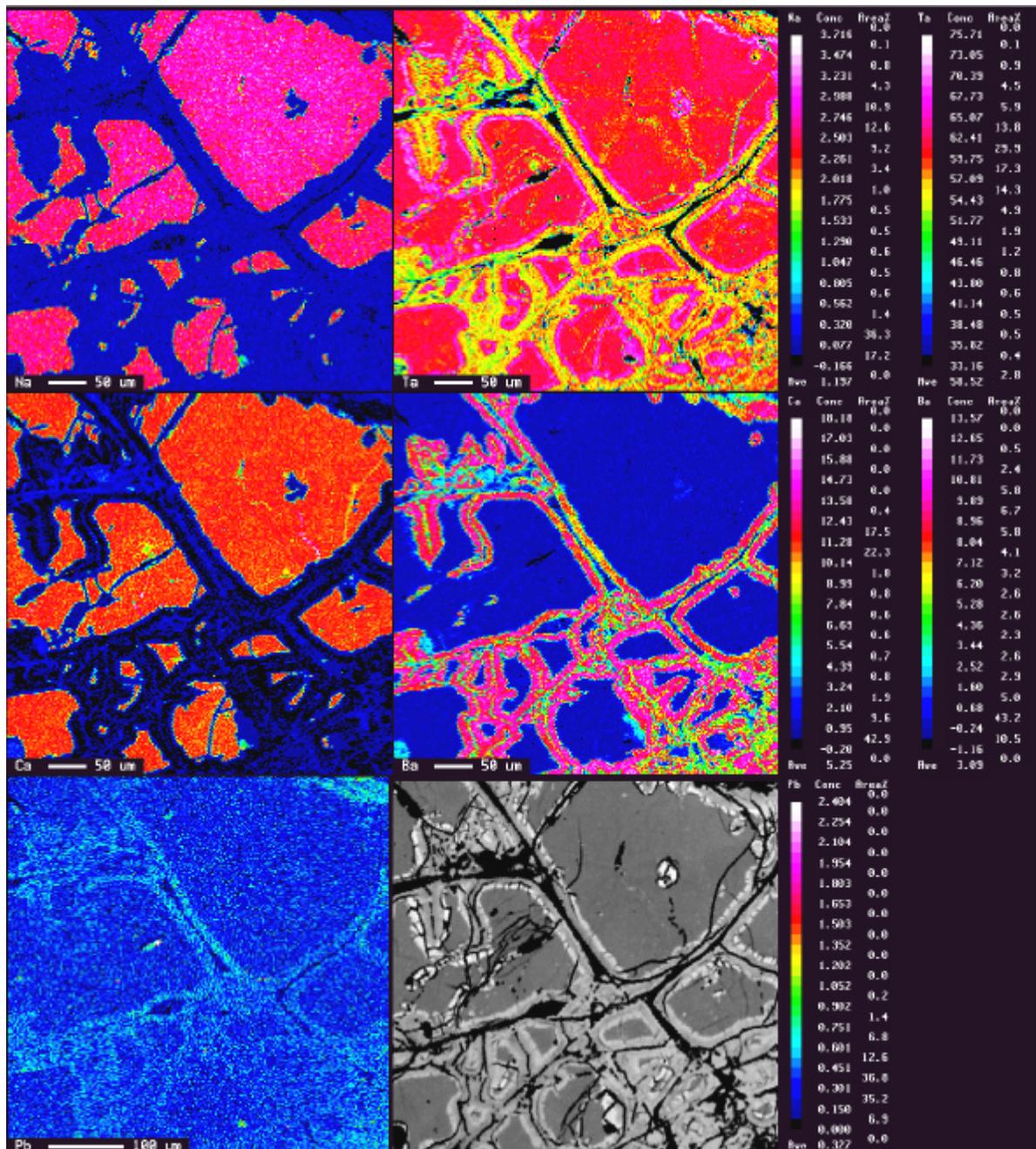


Abb. 85 - Rückstreuelektronenbilder mit Elementverteilung der Probe aus der Abb. 83. Erläuterungen im Text.

Der in Abb. 86 oben links dargestellte Kristall weist zwei deutlich voneinander abgesetzte Bereiche auf. Um zu überprüfen, ob es sich um eine komplexe Parallelverwachsung zwischen Na-Ca- (grün) und Ba-haltigen Mikrolith (rosa) handelt, wurden auch hier vom Anschliff desselben Kristalls (unten links) Rückstreuelektronenbilder zu Rate gezogen, welche jedoch wie in den zuvor diskutierten Fällen das typische Erscheinungsbild von Reaktionssäumen belegen.

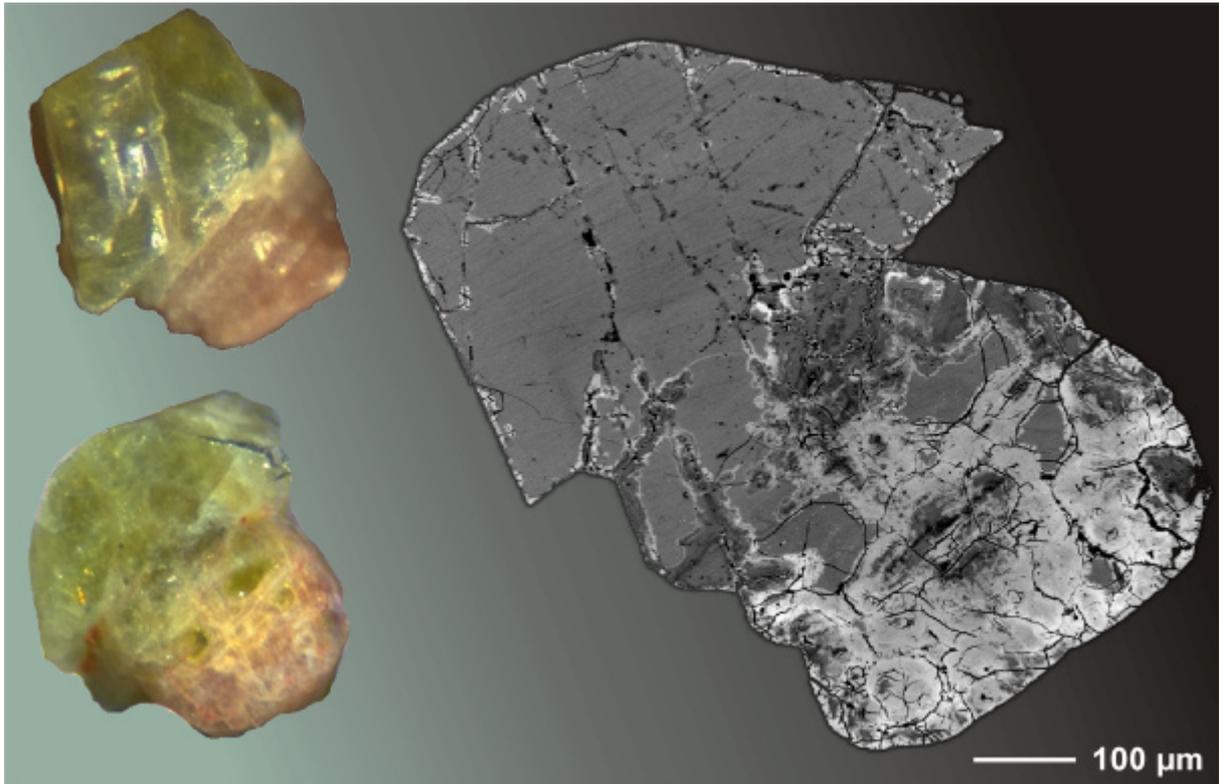


Abb. 86 - Oben links: Mikrolith mit zwei deutlich voneinander abgesetzten Bereichen: Linke obere Hälfte = Na-Ca-Mikrolith; rechte untere Hälfte = Ba-Mikrolith. **Unten links:** Anschliff des gleichen Kristalls. Rechts: Das zugehörige Rückstreuelektronenbild.

Aus den optischen und elektronenmikroskopischen Beobachtungen lassen sich in Zusammenhang mit den Ergebnissen der kristallchemischen Diskussion also zwei Bildungsereignisse unterscheiden: Ba-haltige Mikrolithe scheinen sich entlang der Risse der ursprünglichen Na-Ca-Mikrolithe gebildet und ihn von dort aus pseudomorph ersetzt zu haben.

Gliederung der Mikrolithe im pegmatitischen Stadium

3.1. Entstehung von Pegmatiten: ein theoretischer Überblick

Im Laufe der Zeit haben sich die Theorien für die Entstehung von Pegmatiten sehr stark verändert. Es wurde behauptet, daß Pegmatite ein spätes "Restdifferentiat" darstellen, das sich aus volatilreichen und, weniger häufig, REE-führenden Schmelzen kristallisiert, die sich aus einer granitischen Differentiation im plutonischen Maßstab ergeben haben (z.B. FERSMANN, 1931; CAMERON *et al.*, 1949; JAHNS, 1953; GINZBOURG, 1960; JAHNS und BURNHAM, 1969). In den letzten Jahrzehnten wurde diese Definition abgelehnt und unterschiedliche Meinungen entstanden aus dem Ansatz eines direkt anatektischen Ursprungs (NORTON, 1973, 1981; STEWART, 1978; ZASEDATELEV, 1974, 1977 *zitiert nach* ČERNÝ und MEINTZER, 1988; SHMAKIN, 1983; GAUPP *et al.* 1984), die von der am häufigsten verfochtenen These mineralisierter Pegmatite bis zur Annahme einer Überlagerung mit hydrothermalen Mineralisation durch seltene Elemente in sterilen Pegmatiten magmatischer Herkunft reichen. Ablehnungen der magmatischen Differentiationstheorien basieren nach ČERNÝ und MEINTZER meistens auf einem falschen Verständnis von der Zusammensetzung des ursprünglichen granitischen Magmas beruhend auf dem Chemismus der konsolidierten granitischen Gesteine und auf einer Unterbewertung des Effektes unterschiedlicher Fraktionierungsmechanismen, die auf granitische Schmelze wirken können (ČERNÝ, 1982, ČERNÝ und MEINTZER, 1988). Daher wird im Weiteren die genetische Beziehung zwischen Granit und Pegmatit – eines der ältesten Konzepte der Entstehung von Granit-Pegmatitlagerstätten – als Diskussionsgrundlage verwendet.

1944, als GUIMARÃES und GUEDES erstmals über die Entstehung der Pegmatite von Volta Grande schrieben, galten die geochemischen Diagramme von FERSMANN (1931) als "Lösung verschiedener praktischer Fragen" und wurde 1956 als Muster von GUIMARÃES und BELESKIJI verwendet, um geochemische Entstehungsdiagramme der pegmatitbildenden Minerale (insbesondere Kassiterit, Tantalit und Mikrolith) für Volta Grande zu erstellen.

GUIMARÃES und BELESKIJI (1956) haben die Genese der Pegmatite von Volta Grande in zwei Entstehungsphasen (d.h. Generationen) unterteilt: eine weniger saure Ausgangsphase mit etwas höherem Gehalt an Na, wobei Plagioklas, Kassiterit und Spodumen kristallisiert sind; und eine etwas saurere und tektonisch beeinflusste Phase, reich an K, in der Plagioklas durch Mikroklin, und Spodumen durch Quarz und Lepidolith ersetzt wurden. Belege dafür waren folgende Beobachtungen sowohl in Dünnschliffen als auch in Bruchstücken:

- die gefalteten Ab-Zwillingslamellen bei Plagioklas (20-25% An, oft idiomorph) und deren Brüche bestätigen tektonische Ereignisse, die älter als die Kristallisation des Mikroklin sind, weil der Mikroklin den Plagioklas einhüllt und ihn ersetzt, manchmal teilweise, manchmal ganz mikroperthitisch. Ein albitisierter Saum um den Plagioklas wird auch beobachtet.
- eine undulöse Auslöschung tritt häufiger in Quarz in den Zonen auf, in denen Plagioklas vorherrscht.
- Muskovit kommt sowohl deformiert als auch undeformiert vor.
- Muskovit oder Glimmer-Aggregate (feinkörniger Lepidolith?) dringen in Spodumenkristalle entlang von Bruchflächen ein.

Diese Beobachtungen sprechen nicht für zwei Generationen der Pegmatite von Volta Grande, obwohl auch andere Autoren nach GUIMARÃES und BELESKIJI (1956) dies vorgeschlagen haben (z.B. HEINRICH, 1964 und FRANCESCONI, 1972). Der mikroperthitische Ersatz von Plagioklas durch Mikroklin ist eine Entmischungserscheinung. Die undulöse Auslöschung beim Quarz und die Brüche bei Spodumen und Plagioklas sind deutliche Anzeichen von Deformation und Verformung. Der albitisierte Saum um dem Plagioklas und die Füllung der Risse bei Spodumenkristallen sind auf posttektonische Ereignisse zurückzuführen. Heutzutage ist bekannt, daß Spodumen durch hydrothermale Lösungen leicht angegriffen und in ein feinkörniges Gemenge aus Eukryptit, Albit und Muskovit umgewandelt wird. Albitisierung kann auch durch verschiedene hydrothermale Metasomatosen hervorgerufen werden. Die zuletzt genannten Autoren haben sich wahrscheinlich eher auf den Alkali- bzw. den sauren Magmatismus (2,7 bzw. 2,0 Ga) bezogen, die am Rand des São Francisco Kratons als Ereignisse der Krustenakkretion gelten. Vor diesem Hintergrund stellen sich nun die folgenden Fragen:

- a) Abschnitt 3.2 und 3.3 sind der Frage gewidmet, wie die Pegmatite von Fundão, Volta Grande und Fumal ihre Ta-Mineralisation durch den Alkali- und sauren Magmatismus im SFK haben erlangen können?
- b) Abschnitt 3.4 geht der Frage nach, welcher Pluton (oder welche Plutone?) für die Entstehung dieser Pegmatite eine Rolle gespielt haben könnte?

3.2. Krustenbildung und Ta-Fraktionierung

Da die Zusammensetzung der Quelle den ersten bedeutenden Einfluß auf die Zusammensetzung von Magmen darstellt, die davon abgeleitet werden, bezieht sich die Frage a) zunächst auf die Entstehung unterschiedlicher Granitoidmagmen und ihre Fraktionierung bezüglich des Ta und dann auf die Anreicherungsmechanismen in ihren derivativen Pegmatiten. Auffällig ist in diesem Zusammenhang die zunächst überraschend erscheinende Beobachtung, daß granitische Gesteine, d.h. sowohl archaische als auch "moderne" Granitoide (< 0,1 Ga), eine negative Nb-Ta-Ti-Anomalie aufweisen (Abb. 87). Infolge der in Betracht kommenden Gesteinsalter (vgl. Abb. 6 im Kapitel 1) wird im Weiteren nur die Entstehung archaischer Granitoide diskutiert.

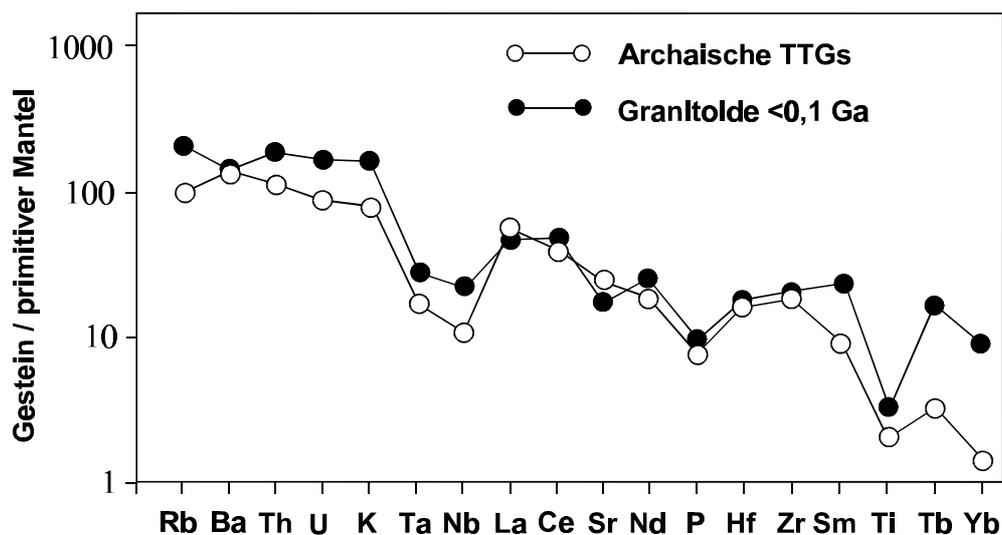


Abb. 87 - Zusammensetzung von archaischen TTGs und "modernen" Granitoiden normiert auf den primitiven Mantel. Beide Gesteinsarten zeigen ähnliche negative Ta, Nb, Ti und P-Anomalien, aber "moderne" Granitoide unterscheiden sich durch ihre höheren Rb, Th, U, K und HREE (Gd-Lu)-Gehalte (MARTIN, 1994).

Fast alle granitischen Gesteine sind auf die kontinentale Kruste beschränkt und granitischer Magmatismus wird daher mit der Entstehung solcher Krusten verbunden. Die Entwicklung der frühen kontinentalen Kruste geht von drei Gesteinsarten aus: Basalten, Tonaliten und Graniten, welche bezüglich ihrer Entstehung während des Archaikums in der chronologisch richtigen Reihenfolge aufgelistet sind, wie Geländebeobachtungen bei den meisten archaischen *Granit-Grünstein-Terranes* belegen können (CONDIE, 1997). Experimentelle Daten untermauern für archaische Tonalite einen Ursprung durch partielle Aufschmelzung von Amphiboliten oder Eglogiten in Anwesenheit von signifikanten Wassermengen (RAPP und WATSON, 1995). Ohne das Wasser können sich Magmen mit TTG²³-Zusammensetzung nicht bilden. Es scheint, daß die archaischen Basalte durch Alteration der ozeanischen Lithosphäre hydratisiert und später teilweise aufgeschmolzen wurden, entweder in subduzierten Plattenfragmenten oder in verdickten Kernzonen von intraozeanischen Plateaus, was zu TTG-Magmen geführt hat (CONDIE, 1997). Aus einer partiellen Aufschmelzung oder aus der fraktionierten Kristallisation von TTGs sind Granite entstanden (JOHANNES und HOLTZ, 1996). Bevor die TTGs nicht relativ weit verbreitet waren, erschienen keine Granite in der Erdgeschichte, d.h., bis zu etwa 3,2 Ga und erst nach 2,6 Ga spielen Granite eine größere Rolle. (CONDIE, 1997).

Archaische TTG-Granitoide haben negative Nb-Ta-Ti-Anomalien (vgl. Abb. 87), deren Interpretation immer noch ungewiß bleibt. Nb-Ta-Ti-Anomalien sollen z.B. bei den "modernen" *Inselbögenmagmatiten* infolge einer Kontamination²⁴ des Magmas und/oder seiner Quelle durch krustale Komponenten entstanden sein (MARTIN, 1994). JAHN (1994) hat berechnet, daß eine Kontamination des primitiven Mantels mit einem Anteil von ca. 2% der kontinentalen Oberkruste eine starke Nb-Ta-Ti-Anomalie generieren könnte, ohne daß große Abweichungen in seinen Hauptgemengteilen festgestellt werden könnten. Dennoch deuten die niedrigen $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t$ - und die positiven oder leicht negativen ϵ_{Nd} -Werte von TTG-Granitoiden auf eine nur sehr geringfügige oder sogar nicht existente Wiedereingliederung der früharchaischen protokontinentalen Kruste²⁵ in den Mantel hin (MARTIN, 1994).

Nb und Ta haben eine niedrige Löslichkeit in metasomatischen Lösungen, welche inkompatible Elemente von der subduzierten ozeanischen Kruste bis zu dem darüberliegenden Mantel mobilisieren (SAUNDERS *et al.*, 1991; HAWKESWORTH *et al.*, 1993; TATSUMI *et al.*, 1986). Da die Löslichkeit von Nb und Ta in der Fluid-Phase niedrig ist, ist anzunehmen, daß während der partiellen Schmelze Nb und Ta an Mineralen, die einen hohen Gesamtverteilungskoeffizienten $(D)^{26}$ für diese Elemente haben, im Mantel festgehalten wurden. *Ti-Mineralen*, wie Titanit, Rutil oder Ilmenit, haben zwar einen hohen $D_{\text{Nb, Ta}}$, aber sie sind leicht löslich in mafischer Schmelze und deshalb können sie kein Nb und Ta vor der partiellen Schmelze retten. AYERS und WATSON (1993) haben herausgefunden, daß die Löslichkeit von Rutil in übersättigten wäßrigen Lösungen mit steigender Temperatur und mit fallendem Druck zunimmt. Diese beiden Autoren haben auch betont, daß während der Dehydrierung der subduzierten ozeanischen Kruste unter niedrigen Temperatur- und hohen Druckbedingungen Nb und Ta in residualen Rutilen festgehalten werden können. Alternativ haben sie vorgeschlagen, daß sich die aus der Platte stammenden Fluide ("slab-derived fluids") aus Rutil und anderen Ti-haltigen Mineralen mit hohem $D_{\text{Nb, Ta}}$ aus den tiefsten (und wärmsten) Bereichen des Mantels gelöst haben und sie in höhere Niveaus eingelagert wurden. Infolgedessen bilden sich Nb und Ta-verarmte Magmen aus der Schmelze der Mantelbasis. Dieses zweite Modell ist fraglich, da Mantelperidotite normalerweise keine Rutilen enthalten

²³ Tonalite-Trondhjemite-Granodiorite.

²⁴ Syntexis.

²⁵ Gekennzeichnet durch *graue Gneise*.

²⁶ $D = \sum_f w_f K_{DF}$, wobei w_f die Masseanteil der Phase f in einem Mineral

K_{DF} Verteilungskoeffizient eines Elements der Phase f zw. Mineral und Schmelze darstellt.

und es zu einer zusätzlichen Region entweder im oberen Mantel oder in der tiefsten Kruste führt, die Nb und Ta-angereicherte Rutilite speichert (IONOV und HOFMANN, 1995).

KELEMEN *et al.* (1990, 1993) behaupten, daß die HFSE²⁷-Verarmung in *Inselbögenmagmatiten* Wechselwirkungen zwischen dem Magma und einem verarmten Peridotit reflektiert. Da Olivin, Orthopyroxen und Spinel einen höheren D für HFSE haben als für die anderen inkompatiblen Elemente, ist zu erwarten, daß der Mantel an diesen Elementen verarmt ist. Falls dieser Prozeß in der TTG-Genese wirksam ist, wären die negativen Nb-Ta-Ti-Anomalien der TTG-Granitoide auf einen langsamen Aufstieg des TTG-Magmas entlang eines verarmten Mantel-Bereichs zurückzuführen (MARTIN, 1994).

Unabhängig von der spezifischen Natur²⁸ der Fluid-Phase, die das Volumen inkompatibler Elemente in der Subduktionszone transportiert, sind die festen Phasen entscheidend, die Nb und Ta einfangen und sie von den anderen Elementen fraktionieren können. Das kann ein Mineral sein, das im Vergleich zur mobilen Phase und den anderen festen Phasen einen genügend hohen $D_{Nb, Ta}$ hat. Dieses Mineral muß in fast allen Subduktionsbereichen anwesend sein, wo Nb und Ta von den anderen inkompatiblen Elementen fraktioniert wird. HOFMANN (1988) hat vorgeschlagen, daß **Amphibole**, eine der häufigsten OH-haltigen Phasen im oberen Mantel, ein wichtiger Wirt für Nb und Ta sein könnten.

Der Verteilungskoeffizient (K_D) für Nb und Ti zwischen Amphibol und intermediären bis felsischen Lösungen ist sehr hoch (Ti = 6; Nb = 4) (PEARCE und NORRY, 1979; LEMARCHAND *et al.*, 1987). Da diese Werte größer als 1 sind, könnte die Anwesenheit von Hornblende unter den residualen oder kumulativen Phasen eine Verarmung von HFSE in der Schmelze hervorrufen. Diese Hypothese ist sehr attraktiv, weil (MARTIN, 1994):

- a) Hornblende stellt eines der am meisten fraktionierten Minerale in TTG-Magmen dar, welches sowohl während der partiellen Aufschmelzung als auch während der fraktionierten Kristallisation im Gleichgewicht mit der Schmelze nah an der Liquiduskurve bleibt;
- b) Dieses Modell benötigt keine krustale Kontamination.

Vor diesem Hintergrund ergibt sich folgendes Bild: Die Nb-Ta-Ti-Anomalie der archaischen Granitoide ist während der frühesten Bildung der Erdkruste in zwei aufeinander folgenden Phasen entstanden. Die erste wichtige Krustenbildungsphase führt zur Bildung mafischer Gesteine²⁹ und zu einer ersten Nb-Ta-Ti-Verarmung in der Schmelze durch die Ausscheidung von Mineralen mit hohem $D_{Nb, Ta, Ti}$. In der zweiten Phase folgen zwei bedeutende intrakrustale magmatische Prozesse, welche die kontinentale Kruste in eine obere mit einer granodioritischen Gesamtzusammensetzung und in eine mafischere granulitische untere umgewandelt haben (Abb. 88). Dabei zeigt sich, daß sich im ersten Prozeß TTG-Granitoide aus Amphibolithen bilden. Außerdem verursacht die magmatische Differentiation der TTG-Granitoide (Abb. 89) eine weitere Nb-Ta-Ti-Verarmung. Diese TTG-Granitoide werden in einem zweiten, tektonischen Prozeß einer Dehydratationsaufschmelzung unterzogen, die wiederum jene Granitoide erzeugen, welche das Mutterpluton von Pegmatiten darstellen.

²⁷Hohe Feldstärke-Elemente: Ionenpotential $> 2,0$ – wie z.B. U, Th, Nb, Ta.

²⁸Neue Modelle für porösen Flüssigkeitsfluß ("porous fluid flow") deuten auf Flüssigkeitskanäle, die sich parallel zur Flußrichtung bilden (KELEMEN *et al.*, 1995). Diese verschmelzen wahrscheinlich in einem "fractal tree" (fraktalen Baum) (HART, 1994), welche eine umfassende Wechselwirkung zwischen Schmelze und dem darüberliegenden Mantel mit einem relativ kleinen Abstand zu dem Entstehungsort verhindert.

²⁹Als erstes erfolgt die Produktion mafischer Gesteine (Tholeiite) durch die partielle Aufschmelzung des ultramafischen Mantels (Peridotite). Große vulkanische Dome können sich auftürmen und danach absinken; das basaltische Material führt zur Entstehung mafischer Amphibolithe, granatreicher Granulite oder Eklogite (TAYLOR und MCLENNAN, 1985).

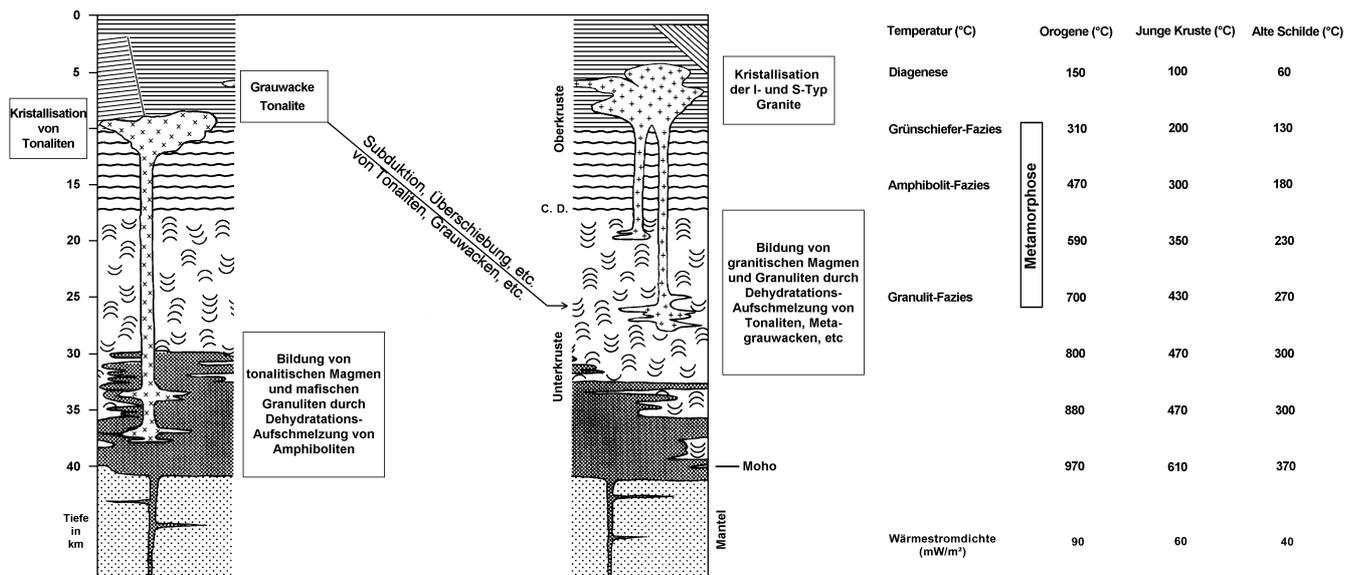


Abb. 88 - Die Skizze zeigt die wichtigen intrakrustalen Ereignisse für die Entstehung der kontinentalen Erdkruste (JOHANNES und HOLTZ, 1996). (1) Die Bildung von tonalitischem Magmen durch partielle Aufschmelzung von Amphiboliten, Eklogiten, etc. (links im Bild) (2) Subduktion, Überschiebung, etc. von Tonaliten und ihren sedimentären und metamorphen Vertretern. (3) Die Formation von granitischem Magmen (I- und S-Typ) durch Dehydrationsaufschmelzung von Tonaliten, Metagrauwacken, etc. (nach fig.4 von WEDEPOHL, 1991). Die Temperaturangaben für die verschiedenen Krustentypen auf der rechten Seite der Abbildung entsprechen den Angaben von CHAPMAN (1986).

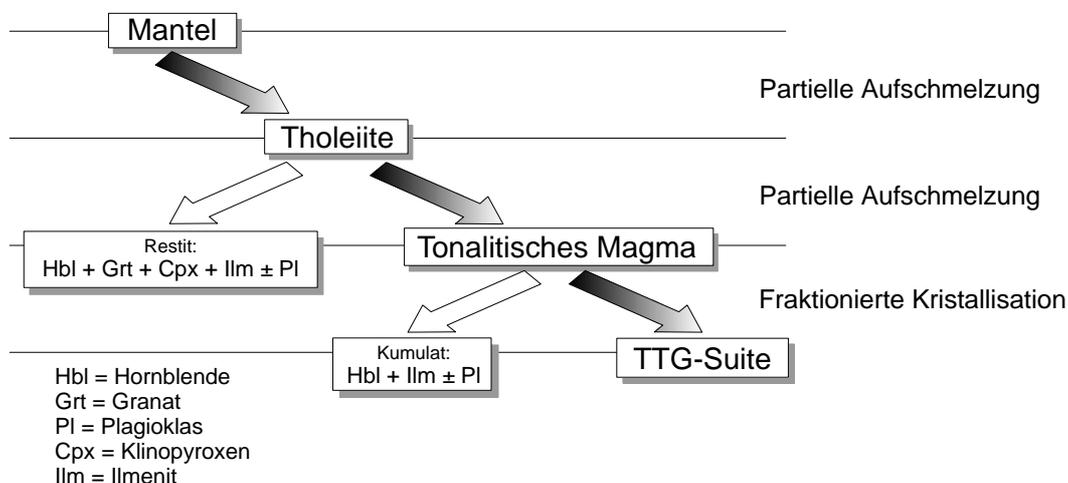
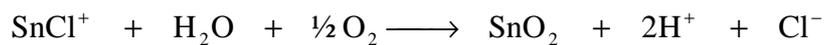


Abb. 89 - Die Skizze oben gibt einen zusammenfassenden Überblick über die unterschiedlichen Stadien der TTG-Petrogenese und deren Mineralausscheidung (verändert nach MARTIN, 1994). Die fraktionierte Kristallisation kann bei der Differenzierung von TTG-Suiten eine Rolle gespielt haben, dennoch kam sie nicht bei allen TTG-Suiten vor und erreichte nicht mehr als 30% (MARTIN, 1994).

Wie in Abb. 88 gezeigt wird, können sich anatektische Granite und Granodiorite außerdem durch partielle Aufschmelzung von (Meta-)Grauwacken bilden, da die meisten Grauwacken eine tonalitische Zusammensetzung haben (WEDEPOHL, 1995) und die Endprodukte der Aufschmelzung von Grauwacken fast identisch mit denjenigen von Tonaliten sein können (JOHANNES und HOLTZ, 1996). Dieses Entstehungsmodell erklärt zwar die REE- und einige Spurenelemente-Signaturen der archaischen TTG-Suite, aber nicht ihre Hauptelemente- und andere Spurenelemente-Eigenschaften (MARTIN, 1994).

3.3. Ta-Mineralisatoren³⁰: Beziehung zw. Mutterpluton und Pegmatit

Die physikalische und chemische Entwicklung von Pegmatiten ist äußerst kompliziert und viele Aspekte ihres Ursprunges und ihrer Entwicklung bleiben ungewiß. Sie sind zumindest überwiegend Produkte einer überkritischen wässrigen Lösung³¹, die sich aus einer granitischen Quelle entwickelten. Dieses von der Schmelze getrennte Fluid besitzt ein größeres Volumen als im aufgelösten Zustand. Auf diese Weise können Brüche sowohl im Pluton als auch in seiner Umgebung entstehen. Auf Grund der hohen Beweglichkeit der fluiden Phase verglichen mit der silikatischen Schmelze und Kristallen, und der Entstehung von Gängen im Nebengestein entlang der Bruchflächen, können die leichtflüchtigen Komponenten dem System entkommen, im Gegensatz zu einigen anderen wässrigen Lösungen, die in durchdringender Alteration verbraucht werden. Es besteht auch die Möglichkeit eines kontinuierlichen Übergangs von einem Zustand ausschließlich aus silikatischer Schmelze bis zu einem an extrem leichtflüchtigen Komponenten angereicherten Zustand. Im Falle der Pegmatit-Provinz von Nazareno kann dieses Kontinuum durch einige Bereiche, die im A- und B-Aufschluß beobachtet wurden, mit einem Greisen-Charakter belegt werden, d.h., mit einer Verarmung an Feldspäten (Abb. 90). Hier kann die Kristallisation von Kassiterit und die einhergehende Alteration von Feldspäten während der Greisenbildung mit Hilfe z.B. eines Chlorid-Komplexes als Folge der Oxidation des Sn ausgelöst werden, wie folgt:



welche die Umwandlung von Orthoklas in Muskovit fördert, wie folgt:

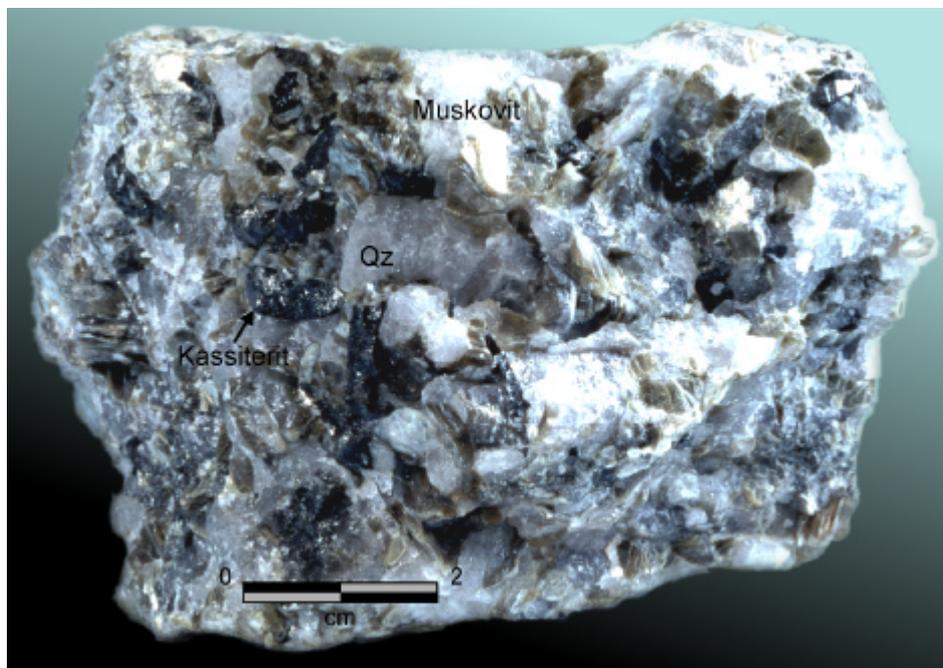
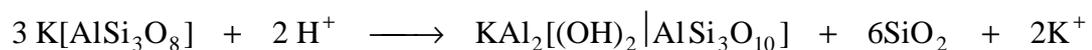


Abb. 90 - Bereich des A-Aufschlusses mit Greisen-Charakter, in dem Kassiterit nur mit Muskovit und Quarz assoziiert vorkommt.

³⁰"Agents minéralisateurs".

³¹ Die Entstehung dieser fluid-freien Phase wird häufig in der Literatur als *sekundäres*, *retrogrades* oder *wieder entstehendes Sieden* bezeichnet. Verwirrende Begriffe, die nichts anderes als eine einfache Übersättigung von Wasser in der silikatischen Schmelze bedeuten.

Wässrige Lösungen, die vom Magma stammen, haben magmatische Temperaturen, aber sobald sie in den konsolidierten Granit und in seine Nebengesteine eindringen, kühlen sie ab. Bei abnehmenden T und p beginnen diejenigen Phasen aus der Lösung auszuscheiden, die übersättigt sind, und so beginnen Teile des fluiden Präzipitats Pegmatite zu bilden. Diese Transport- und Konzentrationsprozesse führen zur Lagerstättenbildung, deren Eigenschaften durch Abweichungen in den T-p-X-Bedingungen beeinflusst werden, da sie alle³² zu einer möglichen Sättigung von granophilen Elementen in der Lösung und zu ihrer darauffolgenden Ausscheidung beitragen.

Jedes einzelne granophile Element erreicht die Sättigung unter etwas anderen Bedingungen, was je nach T-p-X-Bedingungen örtlich getrennt oder zeitlich nacheinander passiert. Daher könnte die Aufkonzentration an einem Ort geschehen und das Auslagern woanders, während die Lösung ununterbrochen zugegen ist, was zur häufig beobachteten Mineral-Zonierung in einer Lagerstätte führt. CLARKE (1992) hat für Sn und Ta folgende Werte ermittelt:

	Differentiertes Magma (ppm)	Anreicherungsfaktor (AF) in der Lösung	Konzentration in der Lösung (ppm)
Sn	232	0,52	120
Ta	120	2 (?) ³³	240

Wenn nach dem Transport von Metall-Anion-Komplexen das Auslagern durch Veränderungen in T-p-X beginnt, gibt es nur zwei Möglichkeiten für Kationen und Anionen (CLARKE, 1992):

1. Das Auslagern von Kationen und Anionen findet am gleichen Ort statt, aber in unterschiedlichen Mineralen. Indirekte Anhaltspunkte dafür können in der Lagerstätte existieren, die die Natur der Komplexe betreffen und für den Transport von Metallen verwendet werden könnten. Z.B. die Art des Vorkommens von Sn und F in vielen Lagerstätten deutet auf die Anwesenheit von Sn-F-Komplexen in der Lösung hin.
2. Das Auslagern von Kationen und Anionen findet an unterschiedlichen Orten statt. In diesem Fall gibt es vor Ort sehr wenige Informationen, welche Art von Komplexen entstanden sein können. Z.B. Kupferchlorid-Komplexe sind höchstwahrscheinlich sehr wichtig für die Entstehung von Cu-Lagerstätten, aber meistens wird dieses Cl dort nicht gefunden.

Das Problem besteht darin, in einzelnen Fall zu erkennen, was tatsächlich geschah. Um ein klares Modell dafür zu bekommen, müssen experimentell belegbare Indizien vorliegen. Es ist ein sehr komplexes Problem (konzeptionell, chemisch und experimentell), das Mineralisationspotential der Lösung entlang des T-p-X-Pfades in Raum und Zeit zu definieren.

Wenn die pegmatitische Lösung erscheint, wird sie für die inkompatiblen Elemente, die mangels irgendwelcher passender Kristallgitter in der silikatischen Schmelze geblieben sind, das geeignete Medium sein, sich von der Schmelze zu trennen. Und zwar unabhängig davon ob es viele Präkonzentrationen von granophilen Elementen in der Schmelze gegeben hat oder nicht. Zwei Faktoren spielen hier eine wichtige Rolle: erstens die durch die

³² - Temperatur (normalerweise abnehmend),
 - Druck (abnehmend während des Aufstiegs),
 - chemische Umgebung (Zusammensetzung der neuen Wirtsgesteine und Mineralen, pH-Wert, fO_2 , fS_2 , usw.).

³³ Das Fragezeichen entstammt dem Originalzitat und wird dort nicht kommentiert.

Verteilungskoeffizienten (K_D) bestimmte Gleichgewichtsverteilung eines Metalles über fluide Phase und silikatische Schmelze, und zweites ein mögliche Rayleigh'sche Fraktionierung³⁴. Die Kombination dieser zwei Faktoren führt zu einer erhöhten Abtrennung der Metalle von der silikatischen Schmelze. Andere wichtige Faktoren sind die Temperatur, welche die Löslichkeit der granophilen Elemente beeinflusst, die zur Verfügung stehende Menge an Fluiden (z.B. kleine isolierte Hohlräume, wie miarolithische Hohlräume, sind weniger mineralisiert als große Pegmatite) und besonders die Zusammensetzung der Lösung.

Die wässrige fluide Phase ist eine reaktive überkritische Lösung reich an vielen Arten von Ionen und ionischen Komplexen. In ihr können granophile Elemente aus der Schmelze sowohl als aufgelöste Kationen als auch in Form von kationischen bzw. anionischen Komplexen transportiert werden, wie z.B. durch Hydroxyl-Komplexe (CLARKE, 1992): $Me(OH)^+$, $Me(OH)_2^0$, $Me(OH)_3^-$, $Me(OH)_4^{2-}$, wobei Me irgendein Metall (in diesem Fall, ein zweiwertiges Metall) darstellt. Die anionischen Komponenten können auch Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , PH_3 , etc. sein.

Nach MANNING und PICHAVANT (1988) ist das Chloridion das dominierende Anion in wässriger Lösung, da $K_{D\ Cl}^{Lösung / Schmelze} \cong 50$ und $K_{D\ F}^{Lösung / Schmelze} \cong 0,2$ ist. Es kommt als Mineralisator jedoch nicht in Frage, da KEPPLER (pers. Mittl. zitiert nach IONOV und HOFMANN, 1995) durch experimentelle Arbeiten über Elementverteilungen (-fraktionierungen) zeigen konnte, daß Nb und Ta eine im Vergleich zu silikatischer Schmelze **niedrige** Löslichkeit in chlorid-reichen, wässrigen Lösungen haben. JACKSON *et al.* (1985) und KINNAIRD *et al.* (1985a, b) haben darauf hingewiesen, daß mineralisierte Plutone spät im magmatischen Zyklus auftreten, so daß sie einen hohen Gehalt an Fluor aufweisen können. In Folge dessen können sie Komplexe mit REEs und anderen hohen Feldstärke-Elementen (HFSE) wie z.B. Nb und Ta bilden. Die Mineralisation kommt zerstreut sowohl im Wirtspluton als auch in der Matrix grobkörniger Gänge vor, jedoch konzentriert in den Zonen der Aplit-Pegmatit-Gang-Systeme. Nach diesen zuletzt genannten Autoren kann der Einfluß des F während der partiellen Schmelze bis in die verarmte Quell-Region zurückreichen.

Nach CUNEY *et al.* (1985) hängt die Kristallisation von Albit und die Zunahme des Ta-Gehalts mit der Zunahme des Fluor-Gehalts in granitischen Schmelzen zusammen. Die Hinzufügung von Fluor reduziert in granitischen Schmelzen sowohl deren Liquidus- als auch deren Solidus-Temperaturen und erweitert die Fläche des Primär-Feldes von Quarz auf Kosten des Feldspat-Feldes in einem Qz-Ab-Or-System. Die Ursache dafür ist folgende: Die Anwesenheit von F produziert eine Erhöhung der Löslichkeit von H_2O , die zur Senkung der Liquidus-Temperaturen führt. Der Effekt von F ist wichtiger für die Na-reiche als für die K-reiche Phase, da die Verschiebung der kotektischen Zusammensetzung in Richtung des Feldspat-Feldes ausgeprägter bei Qz-Ab- als bei Qz-Or-Systemen ist (MANNING, 1981). Die Verschiebung des Temperaturminimums in Richtung des Ab-Or-Feldes reflektiert eine Abnahme der Aktivität der Feldspat-Komponenten in der Schmelze mit zunehmendem F-Gehalt. Diese Abnahme wurde durch NMR-Spektroskopie bestätigt und ist der Bildung von **Aluminofluorid**-Komplexen in der Schmelze zuzuschreiben (KOHLN *et al.*, 1991 und SCHALLER *et al.* 1992).

Demgegenüber können Aluminofluorid-Komplexe nicht in peralkaliner Schmelze existieren. VAN GROOS und WILLEY (1967) beobachteten in diesem System stattdessen die Bildung von Na-F- (oder allgemein Alkali-F-) Komplexen. Experimente sowohl mit natürlicher als auch mit synthetischer (dry) Si-haltiger Schmelze weisen darauf hin, daß Kationen mit hoher Ladung (wie z.B. Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Nb^{5+} und Ta^{5+}) höhere Löslichkeit

³⁴ Fraktionierte Kristallisation.

in peralkaliner Schmelze haben, als in meta-aluminöser und peraluminöser Schmelze (DICKENSON und HESS, 1981, 1986; WATSON und HARRISON, 1983; NASKI und HESS, 1984). Insbesondere können die Löslichkeiten von Fe-Mg-haltigen Mineralen (Biotite, Cordierite) oder von Mineralen, die in kleinerer Menge vorkommen (Apatit, Monazit, Zirkon), durch den Al-Gehalt in der koexistierenden Schmelze stark beeinflusst werden (JOHANNES und HOLTZ, 1996).

Der Effekt von F auf das Temperaturminimum alumosilikatischer Schmelzen und auf ihre kotektische Zusammensetzung wird durch die zunehmende Depolymerisierung der Schmelze mit zunehmendem F-Gehalt bestimmt, was eine Verringerung ihrer Viskosität zur Folge hat (DINGWELL *et al.*, 1985; DINGWELL, 1987). Die Viskosität ist bedeutend niedriger in hydratisierter als in dehydratisierter F-haltiger Schmelze. Bei einem relativ hohen Wassergehalt (6 Gew.% H₂O) läßt sich der Effekt des zusätzlichen F als eine extra Zufuhr von Wasser in der Schmelze interpretieren (BAKER und VAILLANCOURT, 1995). Für eine Konzentration niedriger als 10 Gew.% hat H₂O einen größeren Einfluß auf die Viskosität als F (DINGWELL, 1987).

Die Verringerung der Viskosität und die Senkung der Solidus-Temperaturen sind letztendlich für das groß- bis riesenkörnige Gefüge bei Pegmatiten verantwortlich. Niedrige Solidus-Temperaturen erlauben längere Kristallisationszeiten in pegmatitischen Systemen; eine niedrige Viskosität ermöglicht höhere Mobilität für mineralbildende Komponenten innerhalb des kristallisierenden Magmas. Das typische pegmatitische Gefüge kann nun während des dampf-gesättigten Kristallisationsstadiums entstehen.

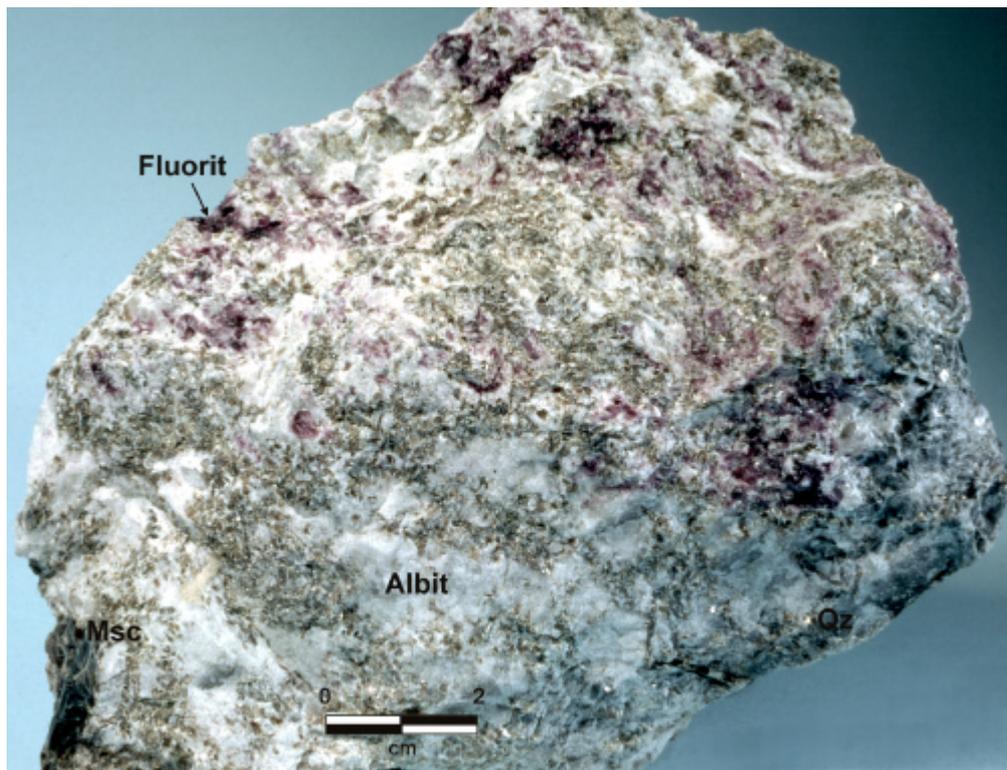


Abb. 91 - Feinkörniger Bereich des E-Aufschlusses mit Muskovit, Albit (Ca low), Quarz und Fluorit.

Ein klares Anzeichen für die Anwesenheit des Fluorions in der Restschmelze während des pegmatitischen Stadiums im Nazareno wird durch die Bildung von Fluorit geliefert (Abb. 91). Dennoch können Fluorit-Texturen keine Hinweise auf den Übersättigungsgrad der Lösung geben, da ihre kinetische Bildung ziemlich schnell verläuft, so daß normalerweise nur kubische Kristalle oder grobkörnige Aggregate entstehen können (RIMSTIDT, 1997).

Unabhängig davon, welche Faktoren die Löslichkeit des Fluorits in diesem System hätten beeinflussen können³⁵, wurde durch ihre Auskristallisation die Konzentration des Fluorions in der Lösung verringert, was sich auf die Na-Ca-Mikrolith-Varietäten durch eine negative Korrelation zwischen Ca^{2+} und F^- (Abb. 92) auswirken sollte, da dem System doppelt so viel F^- wie Ca^{2+} entzogen wird. Die Bildung von Albit könnte die Entstehung eines Ca-reicheren Mikrolith-Endglieds anschließend favorisieren.

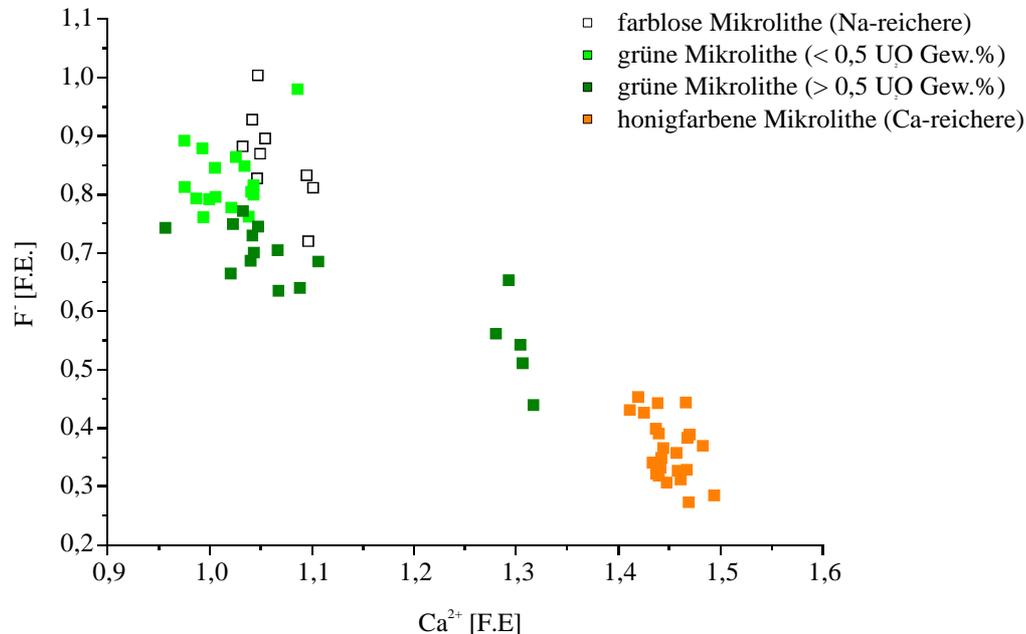


Abb. 92 - Das Korrelationsdiagramm zwischen Ca^{2+} und F^- pro Formeleinheit bei den Na-Ca-Mikrolith-Varietäten zeigt im Zusammenhang mit der Fluoritkristallisation eine negative Korrelation (s. Text).

Das Ta/Nb-Verhältnis in der Restschmelze kann durch die Kristallisation von Ti-haltigen Mineralen beeinflusst werden. Das $D_{\text{Ta}}/D_{\text{Nb}}$ -Verhältnis in Ti-haltigen Mineralen nimmt von Titanit (~ 3), über Rutil ($\sim 1,7$) und Ilmenit ($\sim 1,3$) bis zu Ti-haltigem Magnetit ($\sim 1,2$) ab (GREEN und PEARSON, 1987). Jedesmal wenn sich Titanit infolge einer fraktionierten Kristallisation gebildet hat, zeigt die Restschmelze ein niedrigeres Ta/Nb-Verhältnis. GREEN und PEARSON (1987) haben darauf hingewiesen, daß der Verteilungskoeffizient für Nb und Ta zwischen Titanit und Schmelze zunimmt, wenn die Temperatur abnimmt und der SiO_2 -Gehalt in der koexistierenden Lösung zunimmt.

Während der fraktionierten Kristallisation erfahren die an Seltenen Erden angereicherten felsischen Magmen nach TRUEMAN und ČERNÝ (1982) mit zunehmender Entfernung vom Mutterpluton zuerst eine Sättigung für Beryll und dann für Spodumen. Was die Ta, Nb, Fe und Mn-Fraktionierung betrifft, werden Nb und Fe als erstes ausgeschieden und Ta und Mn reichern sich in der Restschmelze an. 1996 ist MULJA *et al.* zu einem ähnlichen Ergebnis bei der Untersuchung von Mineralen der Columbit/Tantalit-Reihe gekommen. Der obengenannte Fraktionierungstrend bei Mineralen der Columbit/Tantalit-Reihe könnte gemäß den Autoren durch die unterschiedliche Löslichkeit der zwei Endglieder in der Schmelze erklärt werden. Ferrocolumbit ist weniger löslich und kristallisiert zuerst, dadurch reichern sich Mn und Ta in

³⁵ Mit abnehmender Temperatur und Druck nimmt die Löslichkeit von Fluorit generell ab, aber zwischen dem kritischen Punkt des Wassers (374°C , $221 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) und 150°C nimmt sie jedoch zu. Zusätzliches NaCl in der Lösung verursacht eine Erhöhung der Löslichkeit des Fluorits bei hohen Temperaturen. Die Erhöhung der Salinität führt zur Bildung von NaF , CaF^+ , MgF^+ und CaCl^+ . Mit abnehmendem pH-Wert nimmt die Löslichkeit von Fluorit zu, aber nur wenn er unterhalb der Grenze des pK-Werts von HF bleibt, ansonsten wird F^- in HF umgewandelt (RIMSTIDT, 1997).

der Restschmelze an und verursachen später die Kristallisation von Manganotantalit. 1993 zeigte KEPPLER, daß MnTa_2O_6 ungefähr neunmal löslicher als MnNb_2O_6 in F-freien Haplograniten ist. Aber wenn F in der Schmelze anwesend ist, dann kann das zur Bildung von Mn- und Ta-Fluorid-Komplexen (vermutlich meistens der letztere) in der Schmelze führen. Das verzögert die Kristallisation von Manganotantalit bis zu den spätesten Stadien in der pegmatitischen Entwicklung (ČERNÝ *et al.*, 1985, 1986). KEPPLER, (1993) zeigte, daß die Löslichkeit von Manganotantalit in der haplogranitischen Schmelze stark mit dem Anstieg des F-Gehalts zunimmt. Der Wert von $K_{\text{MnTa}_2\text{O}_6} / K_{\text{MnNb}_2\text{O}_6}$ ³⁶ ist der höchste in einem F-freien System, dann nimmt er ab, bis der F-Gehalt in der Schmelze 2 Gew.% erreicht und schließlich bleibt er konstant bei höheren F-Gehalten. Es gibt keine experimentellen Datensätze für Ferrocolumbite, aber aus theoretischen Gründen kann die Löslichkeit geschätzt werden, da die Feldstärken (Z^2 / r) von Nb bzw. Fe höher als jene von Ta bzw. Mn sind. In Anbetracht dessen sei Ferrocolumbit weniger löslich als sowohl Manganocolumbit als auch Manganotantalit (MULJA *et al.*, 1996). Ihre Hypothese, daß die Fluorid-Komplex-Bildung des Mn verglichen mit Fe bevorzugt wird, wird weder durch experimentelle Daten noch von der Theorie her unterstützt. Fe und Mn sind in dem Fall zweiwertige Kationen. Sie sind intermediär hinsichtlich des metallischen Charakters und auf diese Weise bilden sie ungerne Komplexe mit einem so starken Ligand wie F⁻ (PEARSON, 1963).

Aus dieser Diskussion ergeben sich die folgenden allgemeinen Schlüsse hinsichtlich der Frage, wie die Ta-Mineralisation entstanden sein kann: die Quelle des Granits kann bestimmend dafür sein, welcher Anreicherungsverlauf des Magmas in Gang gesetzt wird, aber die nachfolgenden Prozesse diktieren, welche Elemente schließlich in den Lagerstätten dominieren. Es läßt sich zumindest für das Fluor ein starker Einfluß bei der Ta-Anreicherung in den Pegmatiten der Lagerstätte von Nazareno, Minas Gerais, Brasilien postulieren. Abb. 93 illustriert zusammenfassend die vielfältigen Wechselbeziehungen der T-p-X-Variablen in Anreicherungsprozessen granophiler Elemente, wie sie im Text diskutiert wurden.

³⁶ K bedeutet das Löslichkeitsprodukt.

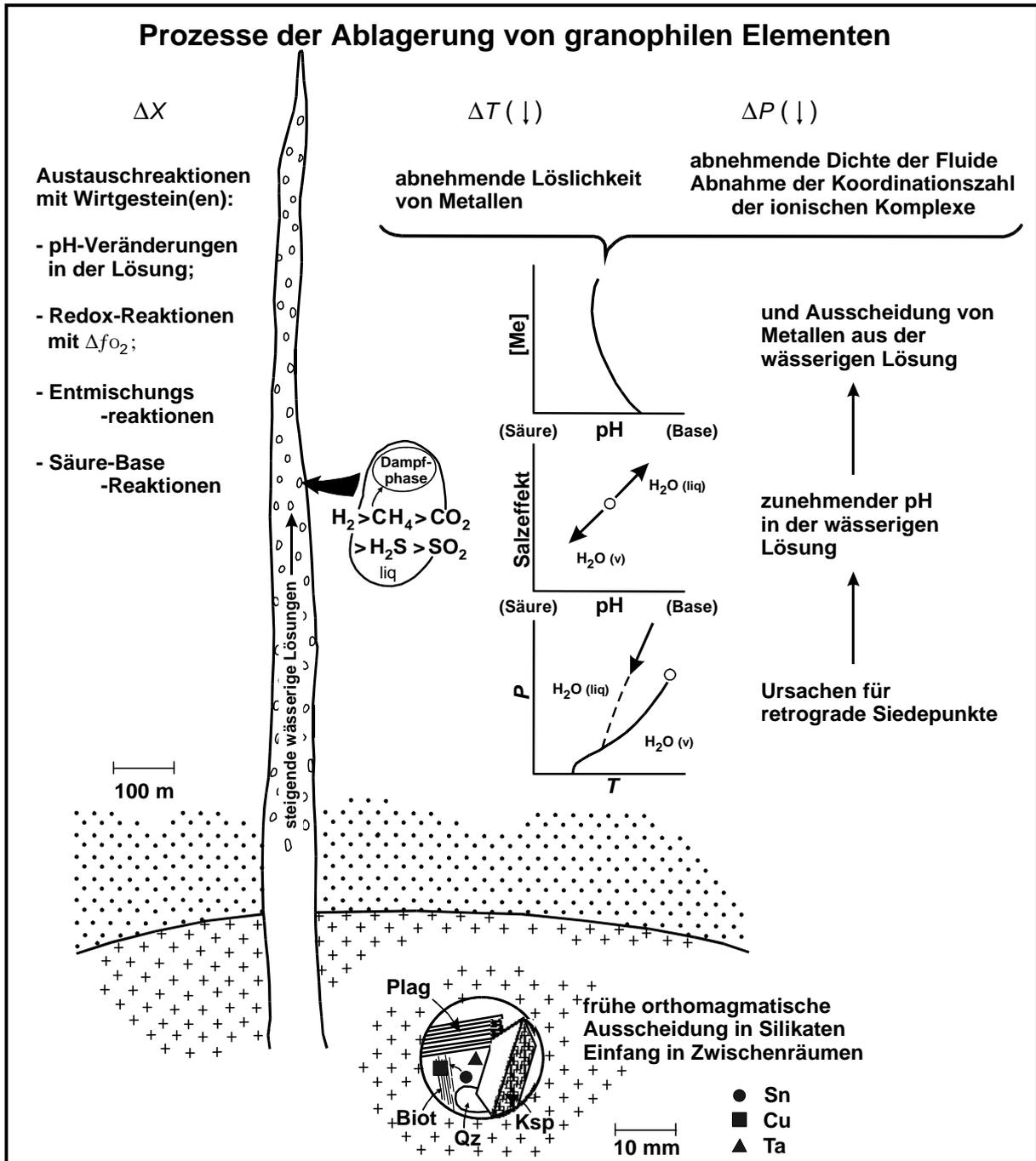


Abb. 93 - Skizze mit einer kurzen Zusammenfassung der Prozesse für die Fraktionierung von granophilen Elementen zwischen Pluton und Pegmatit: Verteilung zwischen Schmelze und fester Phase, Einfang von Fluiden in Zwischenräumen und Vielfalt von Veränderungen in den T-P-X-Bedingungen, um die Löslichkeit von Metallen zu verringern (CLARKE, 1992).

3.4. Beziehung zwischen granitischen Intrusionen und Pegmatiten in der Provinz von Nazareno

Die Anhaltspunkte, um eine Antwort auf die zweite Frage zu geben, welcher Pluton bei der Entstehung der Pegmatite eine Rolle gespielt haben könnte, werden durch eine Altersbestimmung der Pegmatite gesammelt. Auf diese Weise kann eine direkte Verknüpfung zu den Granitoiden der Provinz von Nazareno hergestellt werden. Schließlich werden die morphologisch unterscheidbaren Varietäten dieser Lagerstätte genetisch gegliedert.

3.4.1 Zirkon-Datierung

Für das untersuchte System wurden Pb-Pb-Isotopenaltersbestimmungen an Zirkonen im MPI, Arbeitskreis Massenspektrometrie, unter der Leitung von Dr. Todt durchgeführt.

Die Zirkone aus den Pegmatiten von Fundão, Volta Grande und Fumal sind idiomorph und meistens opak ausgebildet. Sie unterscheiden sich äußerlich durch ihre Eigenfarbe. Bei einigen Kristallen konnte ein durch Farben gekennzeichnete Zonarbau beobachtet werden (Abb. 94a und b).

Zirkone sind am ehesten als Kristallite des Granits selbst anzusehen und wenn ein Magma durch partielle Aufschmelzung bzw. durch Assimilation von Krustenmaterial entsteht, können sich "alte" Zirkone in dieses Magma begeben. Die "beherbergten" Zirkone lösen sich in peralkalinen Magmen auf, da diese Magmen ein hohes Sättigungsniveau für Zr haben. Demgegenüber können Zirkonkristalle in peraluminösen Schmelzen aufgrund ihres niedrigen Zr-Sättigungsniveaus erhalten werden, insbesondere wenn die koexistierende peraluminöse Schmelze relativ kühl und "trocken" (dry) ist (WATSON und HARRISON, 1983). "Beherbergte" Zirkon-Xenokristalle neigen dazu, viel von ihrem "frühen" Pb-Gehalt zu verlieren und können mit neuen Zirkonkristallen verwachsen oder überwachsen sein, was die Interpretation der Pb-Isotopie erschwert (DICKIN, 1995).

Um den genannten Gefahren zu begegnen, wurden Kathodenlumineszenzbilder von ausgewählten Kristallen mit der Mikrosonde Jeol Superprobe, Modell JXA.8900RL aufgezeichnet, mit Hilfe derer Informationen über Struktur- Texturmerkmale und Mineralverwachsungen der Zirkone erlangt wurden. Der Kathodenlumineszenz-Effekt entsteht, wenn bei Beschuß der Probe ein Teil der Energie des primären Elektronenstrahls in sichtbares Licht umgewandelt wird. Dieses schnelle Verfahren macht Mineralregionen sichtbar, die ähnliche optische Eigenschaften aufweisen, so daß Struktur- und Texturmerkmale viel besser zu erkennen sind. Gitterstörungen durch Kristalldefekte und daraus resultierende Restspannungen können auch die Emissionseigenschaften der Probe verändern. Deshalb ist es möglich, durch diese Technik Informationen über die Unordnung des Kristallgitters (kristallin/metamiktischer Zustand) zu erhalten.

Mit Hilfe der Kathodenlumineszenzbilder wurden folgende Kriterien für die Auswahl der zu datierenden Zirkone angewandt:

- a) Die Proben sollten nicht metamikt sein, da derartige Phasen eine ungewöhnliche Pb-Isotopen-Zusammensetzung aufweisen, die einem Verlust des radiogenen Pb zuzuschreiben ist, wobei der jeweilige Mechanismus dieses Pb-Verlusts sehr verschieden sein kann (DICKIN, 1995).
- b) Sie dürfen keine Mineralverwachsungen besitzen, um eine gestörte Pb-Isotopie zwischen verschiedenen alten Bereichen zu vermeiden.

Nach den obengenannten Kriterien kommen nur die semi-transparenten, rötlichen Varietäten (Abb. 94 b, e und f) in Frage. Die opaken Kristalle sind entweder metamikt (Abb. 94 c) oder beinhalten Keimfragmente "älterer" Zirkone (Abb. 94 d).

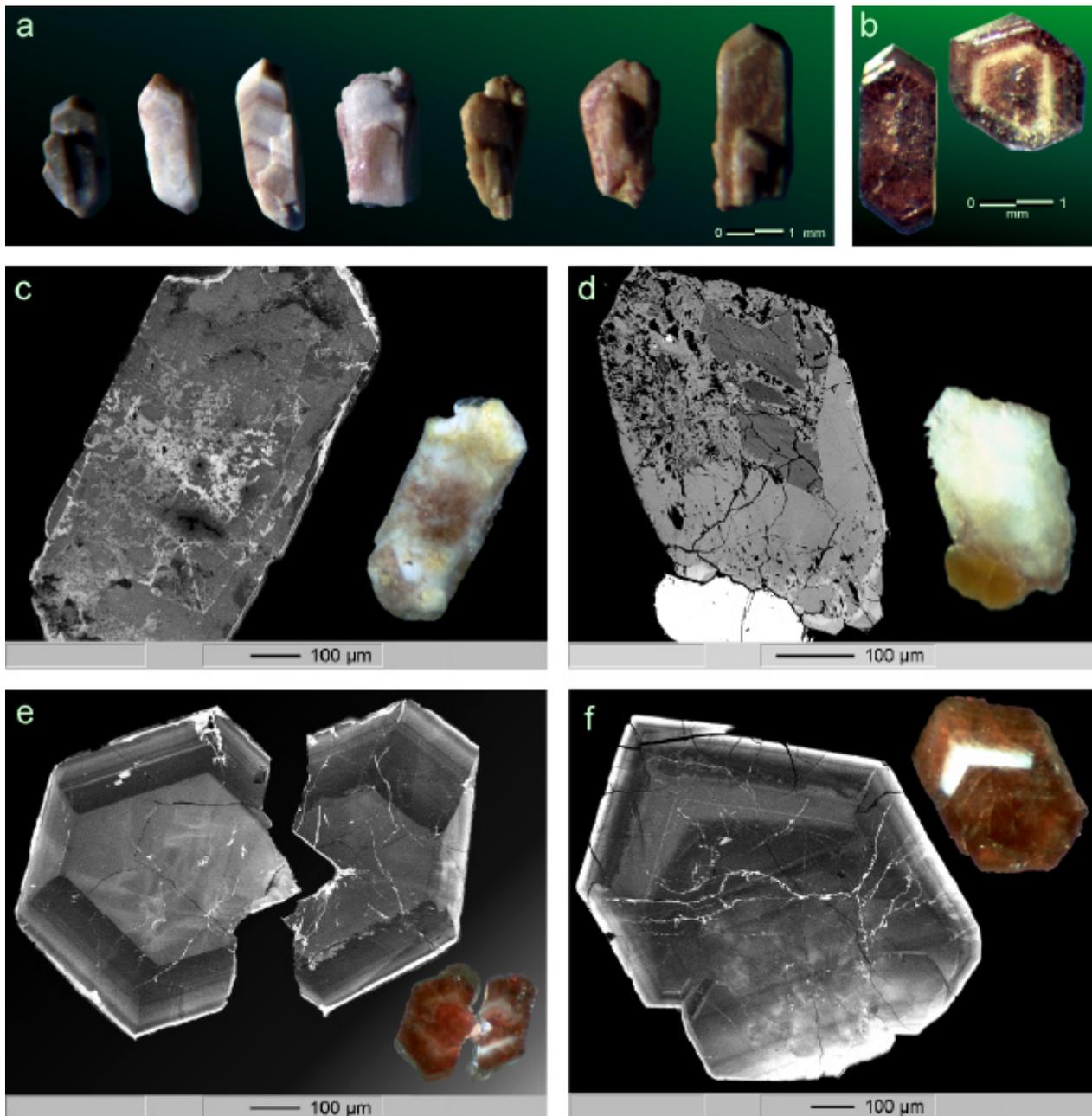


Abb. 94 - Zirkone aus den Pegmatiten von Nazareno, MG/Brasilien. **a)** Farbvariationen der opaken Varietäten. Die Kristalle sind idiomorph ausgebildet und zeigen äußerlich Verwachsungserscheinungen. Ein durch Farben gekennzeichneter Zonarbau kann am dritten Kristall von links beobachtet werden. **b)** Die (gelb)rötlichen Varietäten sind auch idiomorph ausgebildet, aber zeigen eine Semi-Transparenz, diamantartigen Glanz und eine ausgeprägte Zonierung. Vergleich zwischen Kathodenlumineszenzbildern (schwarzweiß) und Aufnahmen unter dem Mikroskop (in Farben). Der Maßstab unten ist auf die Kathodenlumineszenzbilder abgestimmt: **c)** Metamikt Zirkon. Obwohl ein durch Farben gekennzeichneter Zonarbau optisch noch zu erkennen ist, verschwindet er komplett in dem Kathodenlumineszenzbild. **d)** Verwachsung "älterer" Kerne mit "neuen" (aber metamikten) Zirkonen. Der "alte" Zirkonkern scheint zerbrochen zu sein, was auf eine Verwachsung nach mechanischen Beanspruchungen hinweist. **e)** und **f)** Kristalline Zirkone. Die Kathodenlumineszenzbilder verdeutlichen den Zonarbau der (gelb)rötlichen Varietäten.

Die Pb-Isotopen der (gelb)rötlichen Zirkonvarietäten sind in der Tab. 12 angegeben und zeigen erhöhte Werte für $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ und $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ³⁷. Diese erhöhte Konzentration ist nicht außergewöhnlich bei pegmatitischen Zirkonen. Sie können mehr U und Th als ihre granitische Quelle beinhalten infolge entweder isomorpher Ersetzung von $^{81}\text{Zr}^{4+}$ (IR = 0,84Å) durch $^{81}\text{U}^{4+}$ (1,00Å) und $^{81}\text{Th}^{4+}$ (1,05Å) oder der Anwesenheit von Thorit-Einschlüssen im Kristall (FAURE, 1986). Auch charakteristisch für diese Zirkone ist ihr hoher ^{205}Tl -Gehalt³⁸. Eine derartige Signatur wird z.B. auch bei Zirkonen des Taboões-Granitoids beobachtet (pers. Mittl. von PEIXOTO, 1998).

Tab. 12 - Massenspektrometer-Daten von vier (gelb)rötlichen Zirkonen aus den Pegmatiten von Nazareno, Minas Gerais, Brasilien:

Probenbeschreibung	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$s(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$s(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})$
1	76,84	0,72	21,811	$2,25 \times 10^{-5}$
2	201,86	2,20	39,079	$6,10 \times 10^{-6}$
3	203,31	1,14	39,500	$3,10 \times 10^{-6}$
4	77,38	0,37	22,041	$1,12 \times 10^{-5}$

Die Pb-Pb-Isotopenaltersbestimmung ergab für diese Zirkone ein Alter von $2,207 \pm 0,013$ Ga (Abb. 95). Dieses Alter stimmt mit frühproterozoischen Ereignissen im südlichsten Segment des Mineiro-Gürtels überein, welche im Kapitel 1 detailliert diskutiert wurden.

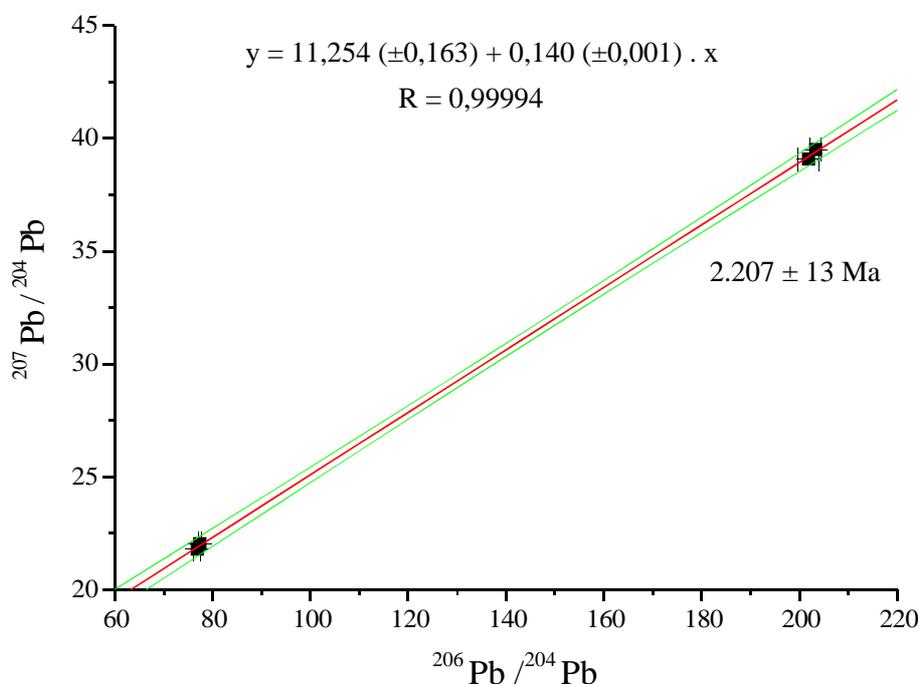


Abb. 95 – Isochrone für die Meßdaten der Tab. 12.

³⁷ ^{206}Pb bzw. ^{207}Pb sind Tochterisotope von ^{238}U bzw. ^{235}U . ^{204}Pb ist das einzige nichtradiogene Isotop von Pb. ^{208}Pb entsteht beim Zerfall vom ^{232}Th .
³⁸ $^{81}\text{Tl}^{3+}$ I.R. = 0,980 Å.

3.4.2 Mutterplutone und ihre derivativen Pegmatite

Das Alter der Zirkone aus den Pegmatiten von Fundão, Volta Grande und Fumal stellt den ersten Hinweis für eine Beziehung zwischen den Pegmatiten und einer granitischen Intrusion in der Provinz von Nazareno dar, aber die meisten dieser Intrusionen sind transamazonischen Alters (2,15-1,8 Ga). Die einzige Ausnahme ist der Bom Sucesso-Granit (Tab. 13, zum Vergleich s.a. Abb. 4 im Kapitel 1).

Die Entfernung zwischen pegmatitischen Gängen und ihrem Mutterpluton kann auch ein Begrenzungsfaktor für eine mögliche genetische Beziehung darstellen. Die Arbeit von BAKER (1998) über Ausbreitungsmuster von pegmatitischen Gängen hat darauf hingewiesen:

- die entferntesten Pegmatitkörper sollen im Umkreis von ungefähr 10km vom Mutterpluton liegen. Diese Entfernung wird gewöhnlich bei Pegmatiten beobachtet, die innerhalb der mittleren- bis zur Ober-Kruste plaziert wurden;
- im regionalen Maßstab zeigen Pegmatite normalerweise eine steigende chemische Zonierung, je weiter entfernt sie sich vom Pluton befinden;
- wegen der schnellen Abkühlungsrate kleiner Plutone und des hohen thermischen Gradients zwischen diesen Plutonen und ihren Nebengesteinen werden Pegmatite selten mit kleinen Plutonen ($< 5 \times 5 \times 5$ km) assoziiert. Aber wenn pegmatitische Gänge in die entstandenen Brüche des Nebengesteins passiv eindringen können, dann sind kleine Plutone in der Lage, Pegmatite zu generieren.

Der gesuchte Mutterpluton soll sich dann in der Nähe von Fundão, Volta Grande und Fumal befinden. Unter dieser Bedingung kommen der Bom Sucesso-, der Taboões- und der Santa Rita-Granitoid direkt in Frage (Abb. 96). Die Tab. 13 zeigt eine Zusammenfassung der isotopischen Daten dieser Granitoide. In Abb. 97 wird für sie eine Klassifizierung nach O'CONNOR (1965) dargestellt.

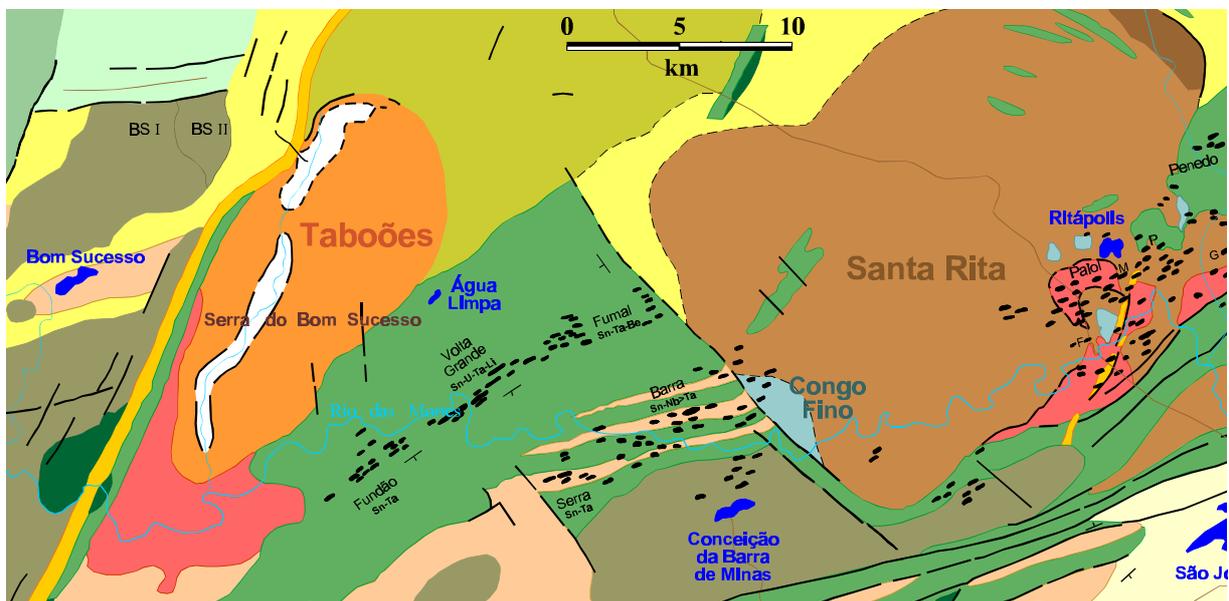


Abb. 96 - Lage von Fundão, Volta Grande und Fumal in der Provinz von Nazareno und ihre umgebenden Granitoide. Ein Ausschnitt der Abb.6 im Kapitel 1.

Gegen den **Bom Sucesso**-Granit sprechen sein Alter und die Lage des Taboões-Granitoids, der zwischen ihm und den Pegmatiten liegt. QUEMÉNÉUR (1995) berichtete für den BSI-Bereich (Abb. 96) eine Intragranularmatrix aus feinkörnigem polygonalen Quarz, Mikroklin und Plagioklas zwischen älteren Quarzkörnern. Das deutet auf syntektonische Rekristallisationsgefüge hin, die durch metasomatische Verdrängungsprozesse verursacht wurden, welche mit der Intrusion von Taboões in Verbindung stehen können, da der Bom Sucesso-Granit älter als Taboões ist.

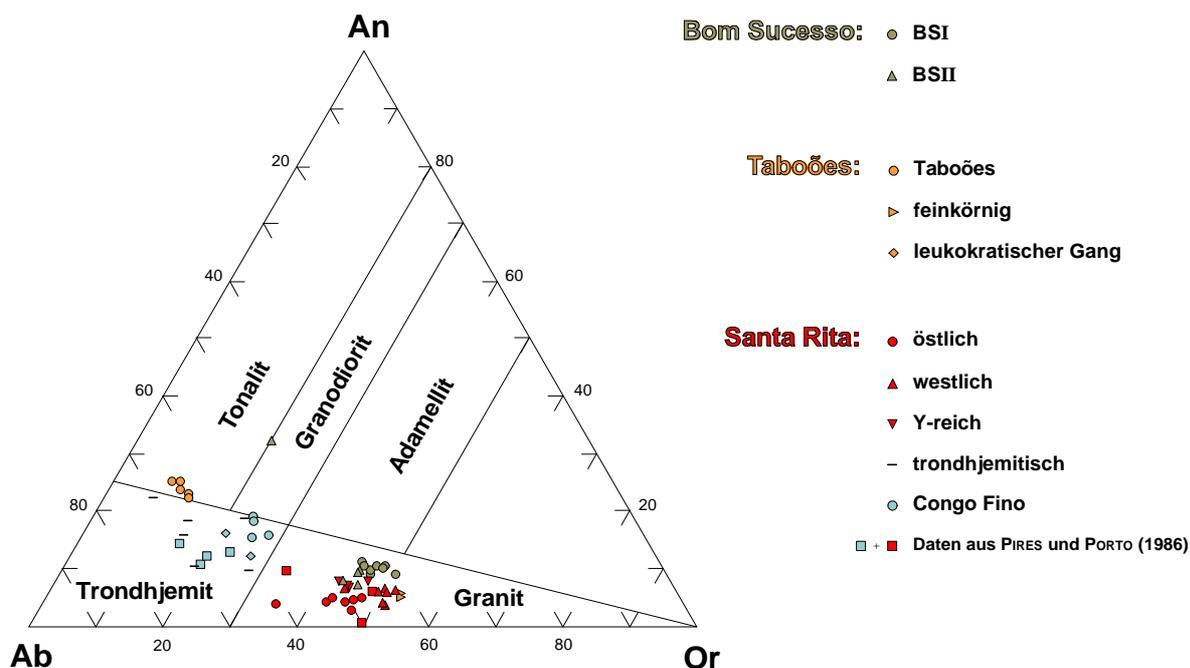


Abb. 97 - Das Dreieck-Diagramm stellt nach O'CONNOR (1965) die normierten Ab-An-Or-Komponenten der Bom Sucesso-, Taboões- und Santa Rita-Granitoid in Bezug auf die Endglieder der Kalkalkaligesteine dar. Chemische Daten aus PIRES und PORTO (1986) und QUEMÉNÉUR (1995).

Tab. 13 - Isotopische Daten der Bom Sucesso-, Taboões- und Santa Rita-Granitoid.

Bezeichnung	Alter (Ga)	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_I$	ϵ_{Nd}	Literatur
Bom Sucesso	2,748±060 (Rb-Sr- in Rutil)	0,7095		QUEMÉNÉUR, 1995
Taboões	1,932±021 Ga (Rb-Sr Gesamtgestein, granitischer Bereich einbezogen)	0,7025		QUEMÉNÉUR und VIDAL, 1989
	1,923±029 Ga (Rb-Sr Gesamtgestein, ohne granitischer Bereich)	0,7025		
	2,248±075 Ga (Rb-Sr Gesamtgestein)	0,7017		NOCE <i>et al.</i> , 1997
	2,36 (τ_{DM}) (Sm-Nd Gesamtgestein)		+0,13	NOCE <i>et al.</i> , 1997
Santa Rita	ca. 2,122±006 Ga (Pb-Pb in Zirkon)			ÁVILA <i>et al.</i> , 1998
	3,3 (τ_{DM}) (Sm-Nd Gesamtgestein)		-5,95	NOCE <i>et al.</i> , 1997
	3,1 (τ_{DM}) (Sm-Nd Gesamtgestein)		-6,95	
	1,863±044 Ga (Rb-Sr Gesamtgestein)	"sehr hoch" (> 0,71)		

Der **Taboões**-Granitoid hat ungefähr das gleiche Alter wie der Santa Rita-Granitoid und weist größtenteils eine tonalitisch/trondhjemitische Zusammensetzung auf (Abb. 97), welche

durch einen hohen Al-Gehalt ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 15\%$ bei $\text{SiO}_2 \cong 70\%$) und ein niedriges $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis ($0,24 \pm 0,03$) gekennzeichnet wird. Er zeigt ein mittel- bis feinkörniges Gefüge und sein modaler Mineralbestand nach Volumenprozenten ist wie folgt (QUEMÉNÉUR, 1995): 50-60% Oligoklas (An_{22-26}), 20-30% Quarz, 10% Mikroklin und 5-8% Biotit. Akzessorisch kommen Apatit, Epidot, Titanit, Allanit und Zirkon vor. NW am Rand erscheint er mikroporphyrisch (Kristalle mit 1 bis 2mm Durchmesser) und weist eine granitische Zusammensetzung auf (s.a. Abb. 97). In diesem Bereich lautet sein modaler Mineralbestand nach Volumenprozenten, wie folgt (QUEMÉNÉUR, 1995): 26-28% Plagioklas, 30% Quarz, 28-35% Mikroklin und 5-7% Biotit. Akzessorisch kommen Apatit, Epidot, Allanit (vom Epidot eingehüllt) und gerundete Zirkone vor. Südlich ist er vollständig verwittert.

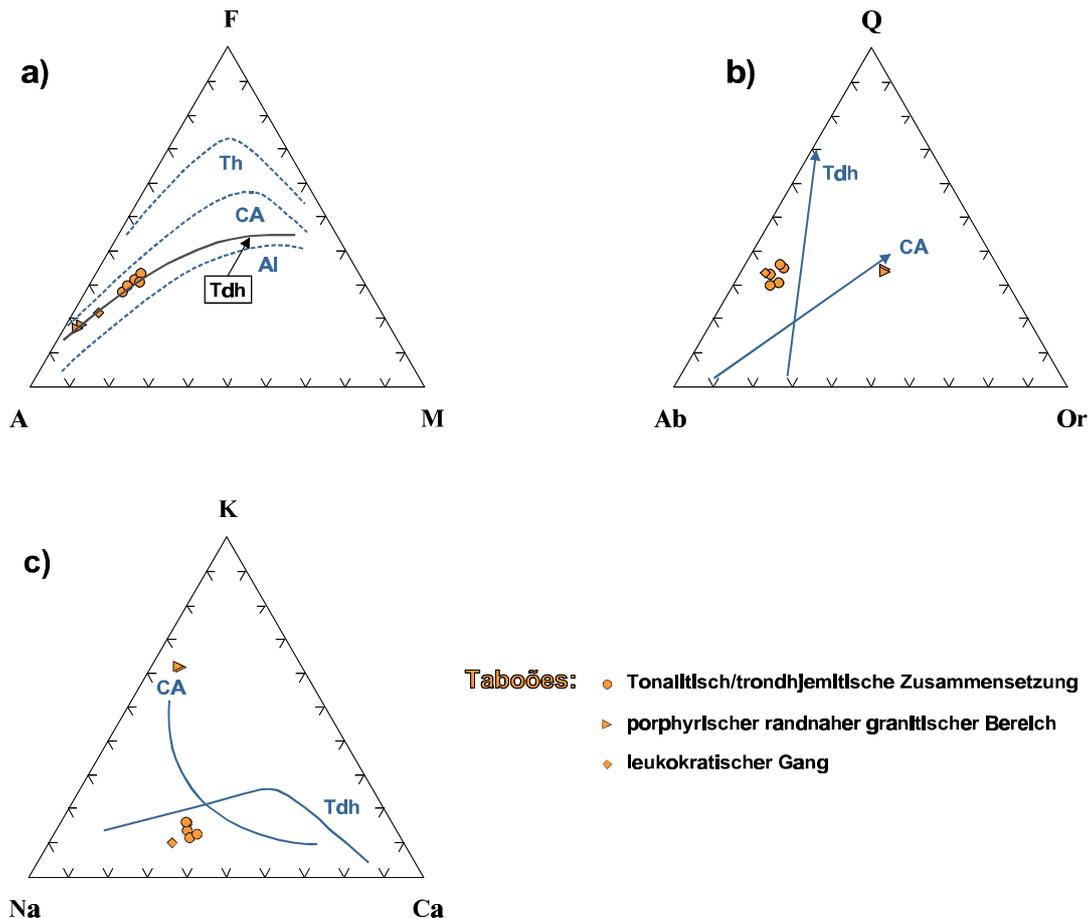


Abb. 98 - a) Das A-F-M ($\text{A} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; $\text{F} = \text{FeO} + 0,9 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{M} = \text{MgO}$)-Diagramm (nach KUNO, 1968) weist auf einen Kalkalkali-Charakter für den Taboões-Granitoid hin. Th steht für das tholeiitische, CA für das Kalkalkali- und Al für den Alkali-Trend. Die Tdh-Linie entspricht dem Differentiationstrend des trondhjemitischen Suite-Standards aus Südwestfinland nach BARKER und ARTH (1976). **b)** Die normative Q-Ab-Or-Darstellung (nach BARKER und ARTH, 1976) zeigt dennoch, daß sich die Punkte der tonalitisch/trondhjemitischen Bereiche etwas verteilt in der Nähe des trondhjemitischen Trends befinden, ohne jede Affinität zum klassischen Kalkalkali-Trend. Die einzigen Ausnahmen sind die Punkte des porphyrischen randnahen Bereichs. **c)** Ähnliche Tendenzen werden auch in der K-Na-Ca-Darstellung (nach BARKER und ARTH, 1976) beobachtet. Die tonalitisch/trondhjemitischen Bereiche entsprechen nicht der typischen K-Anreicherung der klassischen Kalkalkali-Suite. Chemische Daten aus QUEMÉNÉUR (1995).

Die Hauptgemengteile dieses Granitoids ($\text{A}/\text{CNK} < 1,1$; niedriges $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis, $\text{Na}_2\text{O} > 3,2$ und normative Korund $< 1\%$) weisen auf einen Granit des I- (CHAPPELL und WHITE, 1974) oder M-Typs (DIDIER *et al.*, 1982) hin. In dem A-F-M-Diagramm (Abb. 98a)

befinden sich die Analysepunkte dieses Granitoids in der Kalkalkali-Domäne direkt auf der Tdh-Linie von BARKER und ARTH (1976), wobei die fraktioniertesten Bereiche am äußersten Ende dieses Trends liegen. In dem Q-Ab-Or-Diagramm (Abb. 98b) liegen die Punkte der tonalisch/trondhjemitischen Bereiche etwas verteilt in der Nähe des trondhjemitischen Trends ohne jede Affinität zum klassischen Kalkalkali-Trend. Die einzigen Ausnahmen hier sind die Punkte des porphyrischen randnahen Bereichs. In der K-Na-Ca-Darstellung (Abb. 98c) wird auch beobachtet, daß die tonalisch/trondhjemitischen Bereiche dieses Granitoids nicht der typischen K-Anreicherung der klassischen Kalkalkali-Suite entsprechen.

Der positive ϵ_{Nd} -Wert unterstützt einen Ursprung für den Taboões-Granitoid aus dem verarmten Mantel, d.h. aus einer an LREE angereicherten tholeiitischen Kruste, deren Entstehung, wie bereits im Abschnitt 3.2 erwähnt wurde, die Verarmung des Mantels während des Archaikums verursacht und deren partielle Aufschmelzung die frühe kontinentale Kruste generiert haben soll (CHASE und PATCHETT, 1988; GALER und GOLDSTEIN, 1991; MARTIN, 1994). Nach diesem Entstehungsmodell ist der hohe Al-Gehalt des tonalisch/trondhjemitischen Bereichs des Taboões sowohl auf die Zusammensetzung der Quelle, die nach einer partiellen Aufschmelzung der archaischen Tholeite aus Granat-Amphiboliten bzw. Hornblende-Eklogiten bestehen soll, als auch auf die modale Zusammensetzung des Restits bzw. Kumulats zurückzuführen, welcher nach MARTIN (1994) hauptsächlich Hornblende bzw. Granat und untergeordnet Klinopyroxen bzw. Plagioklas enthalten soll. Die niedrigen $(^{87}Sr/^{86}Sr)_1$ -Werte zusammen mit dem positiven ϵ_{Nd} -Wert deuten auf eine schnelle Aufschmelzung des Protoliths nach seiner Differentiation vom Mantel hin, da diese isotopischen Merkmale denen des Mantels sehr ähnlich sind³⁹.

Die Spurenelemente-Signatur des Taboões-Granitoids zeigt Abweichungen, wenn die Daten aus QUEMÉNÉUR (1995) mit den Daten archaischer TTGs (>2,5 Ga) aus CONDIE (1993) und MARTIN (1994) verglichen werden (Abb. 99). In diesem Zusammenhang ist der Taboões etwas an LIL⁴⁰ und HFS Elemente angereichert, vor allem an Ba, Th und U, jedoch zeigt er sich verarmt an Rb⁴¹ und K. Vergleichbare Anreicherung wird generell am Ende des Archaikums sowohl in felsischen Gesteinen als auch in der Ober-Erdkruste beobachtet und ist mit einer geringfügigen Verringerung in den K/Rb, Ba/Rb und La/Th-Verhältnissen und mit einer Erhöhung der Eu-Anomalie verbunden (CONDIE, 1997). Das schnelle krustale Wachstum, das sich am Ende des Archaikums⁴² ereignet hat, wurde von TAYLOR und MCLENNAN (1985) als Ursache für eine solche Anreicherung vorgeschlagen. Jedoch hat CONDIE (1997) darauf hingewiesen, daß unabhängig von den kontinentalen Wachstumsraten die Entwicklung einer angereicherten Quelle am Anfang des Proterozoikums auch eine derartige Signatur bei Granitoiden auslösen könnte. Dieser Autor stellt zwei mögliche Szenarien vor:

- a) die sich auf Subduktionszonen beziehenden post-archaischen Magmen können infolge eines großen metasomatisch veränderten Bereichs des darüberliegenden Mantelkeils eine auffälligere geochemische Signatur (Anreicherung an LIL Elemente im Vergleich zu Nb und Ta) als archaische Magmen erlangen. Eine Verlängerung der Devolatilisationstiefe des subduzierenden Plattenfragments wäre dann der Grund für eine Erhöhung des Gesamtvolumens des metasomatisch veränderten darüberliegenden Mantelkeils.

³⁹ Vulkanite zeigen, daß der 2,7 Ga alte Mantel ein $(^{87}Sr/^{86}Sr)_1$ -Verhältnis von ca. 0,7011 hat (HART, 1977; MOORBATH, 1977; O'NIONS und PANKHURST, 1978; PETERMAN, 1979; MARTIN *et al.*, 1983b).

⁴⁰ Großionige, lithophile Elemente – Ionenpotential < 2,0: Rb, Cs, Ba, Pb und Tl.

⁴¹ Das Rb/Sr-Verhältnis für den Taboões (0,065±0,017) ist deutlich unter der archaisch-proterozoischen Grenze (0,12 bis 0,35 nach MARTIN, 1994).

⁴² Es ist gut möglich, daß am Ende des Archaikums bereits mehr als die Hälfte des gesamten heutigen Volumens kontinentaler Krustengesteine entstanden waren (EISBACHER, 1996).

- b) anfangs bilden sich archaische TTGs durch partielle Aufschmelzung aus metasomatisch unveränderten verdickten Kernzonen von intraozeanischen Plateaus und später verschiebt sich die Quelle bis zu dem metasomatisch veränderten Mantelsubstrat.

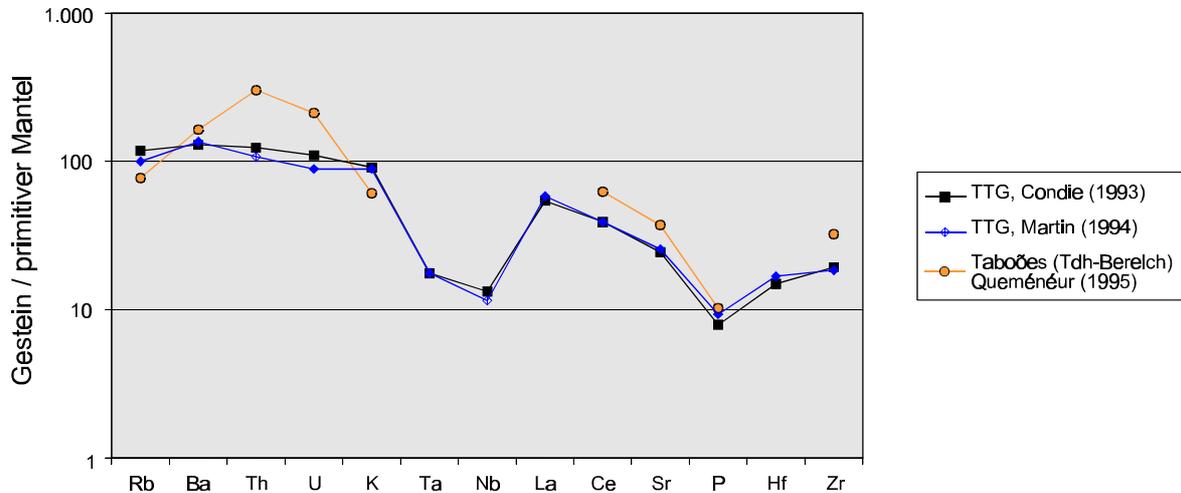


Abb. 99 - Vergleich zwischen den Daten des tonalitisches/trondhjemitischen Bereichs des Taboões aus QUEMÉNÉUR (1995) mit den Daten archaischer TTGs (>2,5 Ga) aus CONDIE (1993) und MARTIN (1994). Der Taboões ist etwas an LIL und HFS Elementen angereichert, vor allem an Ba, Th und U, jedoch zeigt er sich verarmt an Rb und K.

Wie im Kapitel 1 ausführlich beschrieben wurde, erreichte der São Francisco Kraton frühestens um ca. 1,9 Ga seine Konsolidierung nach polyzyklischen tektonischen Ereignissen. Diese komplexe Entwicklung kann die isotopischen Signaturen des Taboões-Granitoids beeinflusst haben und die Abweichungen zwischen den Altersbestimmungen von NOCE *et al.* (1997) und den von QUEMÉNÉUR und VIDAL (1989) erklären. Da das Sm-Nd-System wesentlich stabiler gegenüber sekundären Störungen als das Rb-Sr-System ist, kann die τ_{DM} (= 2,36 Ga) als das Alter des magmatischen Ereignisses und 1,93 Ga als das durchschnittliche Alter der letzten Re-Homogenisierung⁴³ des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Wertes in diesem Granitoid interpretiert werden (vgl. Abb.8).

Der **Santa Rita**-Granitoid ist vorherrschend leukokrat, hat ein fein- bis grobkörniges Gefüge und eine extrem schwache Foliation (PIRES und PORTO, 1986; QUEMÉNÉUR, 1995). Sein modaler Mineralbestand nach Volumenprozenten ist wie folgt (QUEMÉNÉUR, 1995): 30-40% K-Feldspat (4-8mm Durchmesser), 30-40% Quarz, 15-30% Plagioklas, ein wenig "saussuritisiert", bestehend hauptsächlich aus Albit und Oligoklas (An_{12}) und 3-5% Biotit. Akzessorisch kommen Allanit, Titanit, Ilmenit, Epidot, Apatit, und Zirkon vor. Weitere Bereiche lassen sich innerhalb dieses Plutons unterscheiden, welche von trondhjemitischer über granodioritische bis zu granitischer Zusammensetzung reichen (s.a. Abb. 97), etwas dunkler gegenüber der granitoiden Matrix erscheinen und als isolierte Magmareste oder Mischungszone interpretiert werden können. Zwei dieser Bereiche können durch ihren modalen Mineralbestand nach Volumenprozenten gekennzeichnet werden, wie folgt (QUEMÉNÉUR, 1995):

- a) der Y-reiche nordöstlich randnahe Bereich (Korngröße 1-4mm) - 40-45% K-Feldspat, 15-20% Albit und Oligoklas (An_{18-19}), 30-40% Quarz, und 6-7% Biotit. Akzessorisch kommen Allanit, Monazit und Xenotim vor.

⁴³ Die "erste" Homogenisierung des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Wertes (= 0,7017, NOCE *et al.*, 1997) entspricht in Übereinstimmung mit der Sm-Nd-Datierung dem magmatischen Ereignis um ca. $2,248 \pm 0,075$ Ga. Die "letzte" Re-Homogenisierung im Rb-Sr-System ($(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0,7025$, QUEMÉNÉUR und VIDAL, 1989) fand um ca. 1,927 Ga statt.

- b) der südwestliche Congo Fino-Bereich (Korngröße 0,5-2mm) - 40-50% Plagioklas, 8-15% K-Feldspat, 30-35% Quarz, und 6-10% Biotit. Akzessorisch kommen Titanit, Apatit, Epidot, Allanit und Zirkon vor. Dieser Bereich enthält Fließflächen und Schlieren⁴⁴.

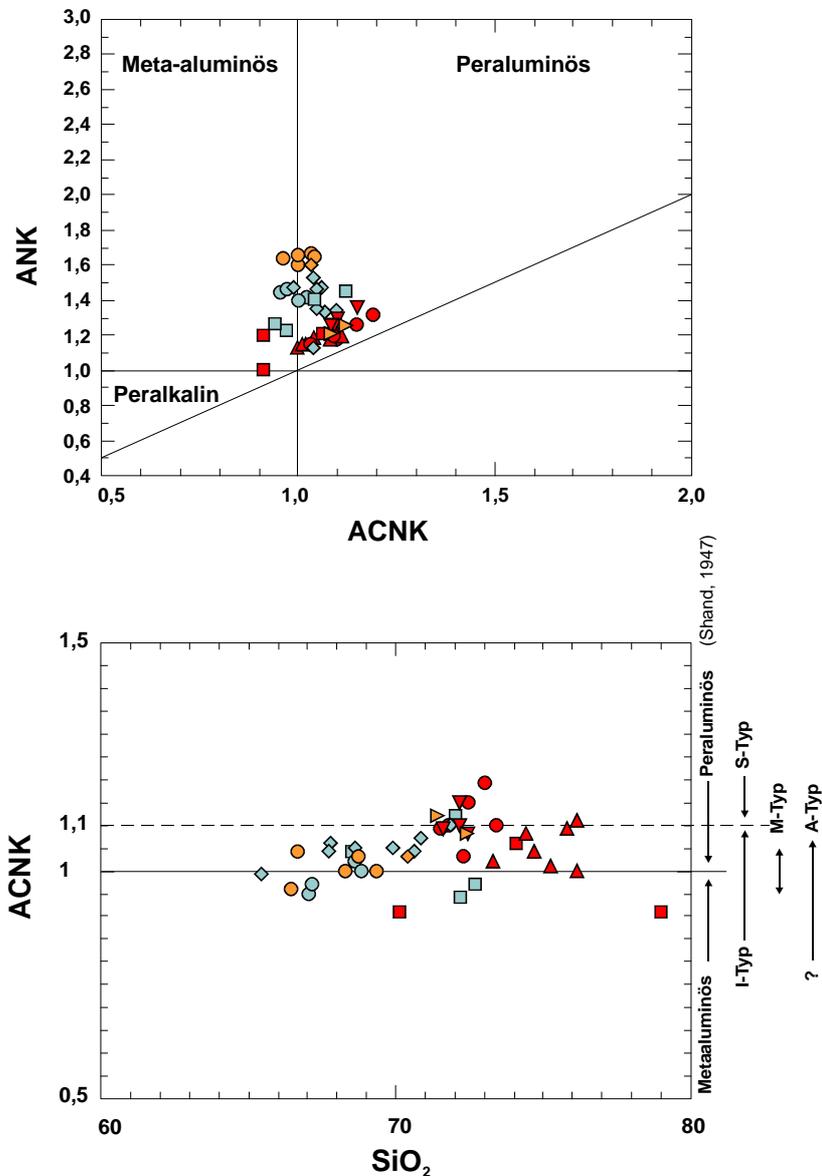


Abb. 100 - Oben: Klassifizierung für den Taboões- und den Santa-Rita-Granitoid nach dem Al-Sättigungskonzept. Das ACNK-Verhältnis steht für das molare $[Al_2O_3/(CaO+Na_2O+K_2O)]$ - und ANK für das molare $[Al_2O_3/(Na_2O+K_2O)]$ -Verhältnis (nach MANIAR und PICCOLI, 1989). **Unten:** Chemische Zusammensetzung und vermuteter Ursprung (I-Schema von CHAPPELL und WHITE, 1974). Die Datensätze beziehen sich auf die chemischen Analysen aus PIRES und PORTO (1986) und QUEMÉNÉUR (1995) nach den Symbolen der Abb. 97.

Die Hauptgemengteile des Santa Rita-Granitoids weisen größtenteils auf einen Granit des I- (CHAPPELL und WHITE, 1974) oder M-Typs (DIDIER *et al.*, 1982) hin (Abb. 100 unten). Übergänge von einer A/CNK-Gruppe zur anderen werden in der peraluminös-meta-aluminös-peralkalinen Klassifizierung (Abb. 100 oben) beschrieben, deren Ursache sehr unterschiedlich sein kann. Mit Rücksicht auf die vernünftige Annahme, daß alle drei chemischen Typen von granitoiden Magmen (peraluminös, meta-aluminös und peralkalin) vorkommen können,

⁴⁴ Gesteinseinschlüsse bestehend aus Hornblende, Plagioklas und Quarz.

müssen sie kein chemisches Muster ewig beibehalten. Einige Prozesse⁴⁵ können die Entwicklung eines Magmas während der Abkühlung beeinflussen, andere wirken auf die konsolidierten Gesteine. Je niedriger der CaO-Gehalt, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß peraluminöse und peralkaline Granitoide zusammen gefunden werden können (CLARKE, 1992).

Den Klassifizierungen in Abb. 101 zur Folge ist der Santa Rita-Granitoid stark mit der klassischen Kalkalkali-Suite verbunden. In dem A-F-M-Diagramm (Abb. 101a) befinden sich die Analysepunkte dieses Granitoids in der kalk-alkalischen Domäne. Auch in dem Q-Ab-Or-Diagramm (Abb. 101b) liegen die Punkte direkt oder in unmittelbarer Nähe des Kalkalkali-Trends. Darüber hinaus wird in der K-Na-Ca-Darstellung (Abb. 101c) beobachtet, daß die Analysepunkte der typischen K-Anreicherung der klassischen Kalkalkali-Suite entsprechen.

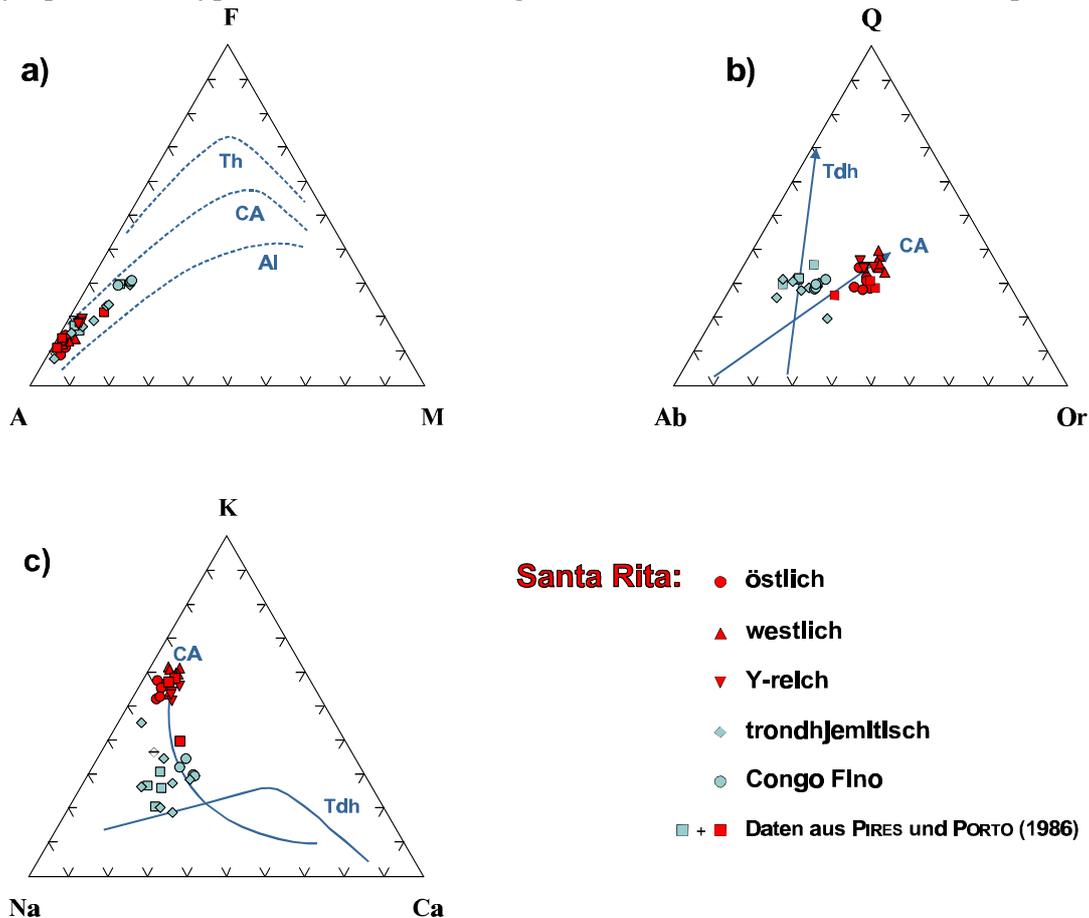


Abb. 101 - a) Das A-F-M (A = Na₂O+K₂O; F = FeO + 0,9×Fe₂O₃; M = MgO)-Diagramm (nach KUNO, 1968) weist auf einen Kalkalkali-Charakter für den Santa Rita-Granitoid hin. Th steht für das tholeiitische, CA für das Kalkalkali- und Al für den Alkali-Trend. **b)** Die normative Q-Ab-Or-Darstellung (nach BARKER und ARTH, 1976) zeigt, daß sich die Punkte direkt oder in unmittelbarer Nähe des Kalkalkali-Trends befinden. **c)** Gleiche Tendenzen werden auch in der K-Na-Ca-Darstellung (nach BARKER und ARTH, 1976) beobachtet. Die Analysepunkte entsprechen der typischen K-Anreicherung der klassischen Kalkalkali-Suite.

⁴⁵ Wechselnde Zusammensetzung während der partiellen Schmelze, Grad der partiellen Schmelze, Typ der partiellen Schmelze, Veränderung bei den Mineral/Schmelze-Verteilungskoeffizienten ($f(T, P, X, f_{O_2}, \text{etc.})$); und wechselnde Zusammensetzung im Laufe der Differentiation: nur silikatische Schmelze, silikatische Schmelze plus Kognatkristalle, silikatische Schmelze plus Fremdkristalle, etc. (CLARKE, 1992).

Die hohen negativen ϵ_{Nd} -Werte (-5,95 bzw. -6,95, NOCE *et al.*, 1997) und das sehr hohe $(^{87}Sr/^{86}Sr)_I$ -Verhältnis deuten auf Aufschmelzung⁴⁶ einer viel älteren kontinentalen Kruste hin, welche sich nach der Sm-Nb-Datierung zwischen 3,3 und 3,1 Ga gebildet haben soll. Die $^{207}Pb/^{206}Pb$ -Altersbestimmung von Zirkonen ($2,122 \pm 0,006$) Ga aus den trondhjemitischen Bereichen und das Alter von $2,121 \pm 0,007$ Ga aus den granitischen porphyrischen Bereichen (ÁVILA *et al.*, 1998) soll dem Alter zur Zeit des magmatischen Ereignisses entsprechen und den Anfang der **transamazonischen Orogenese** (2,15-1,8 Ga) ankündigen. Die Rb/Sr-Datierung des Gesamtgesteins ($1,863 \pm 0,044$ Ga, NOCE *et al.*, 1997) soll sich dann auf die letzte Re-Homogenisierung des $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Wertes im Santa Rita-Granitoid beziehen.

An Hand der obengenannten Altersinformationen und der Lage der Plutone ist es schwierig sich vorzustellen, daß nur der **Santa Rita-Granitoid** für die Entstehung von Fundão, Volta Grande und Fumal verantwortlich war, wie 1986 PIRES und PORTO vorgeschlagen haben. Eher vorstellbar ist, daß die beiden naheliegenden jüngsten Intrusionen, Taboões- und Santa Rita-Granitoid, ausschlaggebend für die Entstehung dieser Pegmatite waren.

Wenn das Alter des Kristallisationsvorgangs sowohl für Taboões-, Santa Rita-Granitoid als auch für ihre derivativen Pegmatite 2,2 Ga beträgt, worauf die Pb-Pb-Datierung an Zirkonen hindeutet, dann sind die an den Pegmatiten zu sehenden Deformationsstrukturen eindeutig Anzeichen von postmagmatisch-tektonischen Ereignissen.

3.4.3 Datierung der Pyrochlore

Die Diskussion⁴⁷ des häufig beobachteten "Zonarbaus" der Mikrolithe aus den Pegmatiten der Provinz von Nazareno ergab, daß mindestens zwei Bildungsereignisse unterschiedlichen Alters auftreten. Aus diesen Gründen wurden Altersbestimmungen an ausgewählten Mikrolithen durchgeführt. Methodisch bot sich auch hier für das untersuchte System die Pb-Pb-Isotopenaltersbestimmung an (Tab. 14). Auch sie wurde am MPI, Arbeitskreis Massenspektrometrie, unter der Leitung von Dr. Todt durchgeführt. Um eine möglichst hohe Genauigkeit und Präzision der Messungen zu erzielen, kam dabei die ^{202}Pb - ^{205}Pb -Doppel-"Spike"-Methode (TODT *et al.*, 1993) zum Einsatz, mit deren Hilfe Fraktionierungen der Pb-Isotope im Massenspektrometer korrigiert werden.

Tab. 14- Massenspektrometer-Daten von Mikrolithen aus Nazareno, Minas Gerais, Brasilien.
 $f = 1,57\text{‰}$ pro AMU ($f_1 = 1,0047$ und $f_2 = 1,0031$).

Probenbeschreibung	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$s(^{207}Pb/^{204}Pb)$	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$s(^{206}Pb/^{204}Pb)$	$^{207}Pb/^{204}Pb$ - f ₁ -korr.	$^{206}Pb/^{204}Pb$ - f ₂ -korr.
NBS Standard SRM 981					15,4891	16,9386
farblos	16,6202	0,0110	25,3204	0,0170	16,6985	25,3999
grün	22,9246	0,0090	84,4260	0,0310	23,0326	84,6911
dunkelgrün	42,7180	0,0270	299,7324	0,1690	42,9192	300,6736
honigfarben	18,9894	0,0026	44,7175	0,0040	19,0789	44,8579
rosa (a)	19,5975	0,0021	79,2429	0,0086	19,6898	79,4917
rosa (b)	23,0516	0,0079	95,5285	0,0230	23,1601	95,8285
olivgrün (Kern einer zonierten Probe)	35,4313	0,0190	325,4031	0,1700	35,5982	326,4248
zoniert	24,4864	0,0026	140,5818	0,0120	24,6017	141,0232
schwarz	45,9953	0,0140	432,8230	0,1300	46,2119	434,1821

⁴⁶ Kalk-alkalischen Magmen entstehen durch Aufschmelzung des darüberliegenden metasomatisch veränderten Mantel-Keils während eines Subduktionsprozesses (MARTIN, 1994).

⁴⁷ Die optischen und elektronenmikroskopischen Beobachtungen in Zusammenhang mit den Ergebnissen der Kristallchemie.

Die Daten der Tab. 14 wurden in Abb. 102 dargestellt, in welcher sich zwei Isochrone unterscheiden lassen. Eine entspricht einem Alter von 1,513 Ga und die andere einem Alter von 980 Ma. Diese Angaben weichen vollkommen von den erwarteten Werten von 2,2 oder 1,9 Ga ab und fallen in die Zeitspanne des thermo-tektonischen Ereignisses **Brasiliano** (s.a. Abschnitt 2.3.2 im Kapitel 1).

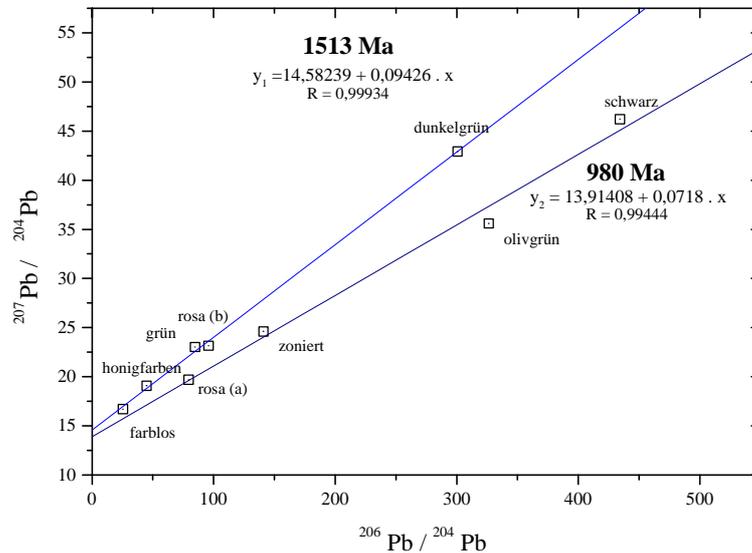


Abb. 102- Pb-Pb-Datierung von Mikrolithen aus Nazareno, Minas Gerais.

Die elektronenmikroskopischen Beobachtungen haben gezeigt, daß Na-Ca-Mikrolithe (sowohl die Na- als die Ca-reichere Varietät) einen deutlichen Zonarbau besitzen, der sich an kristallographischen Flächen orientiert und der denen aus dem Wachstumsmodell für den theoretischen Habitus entspricht (s.a. Abschnitt 4.11.3 im Kapitel 2). Infolgedessen ist anzunehmen, daß die Na-reichen farblosen und die Ca-reichen honigfarbenen durchsichtigen⁴⁸ Kristalle dieser Mikrolithvarietäten die geochemischen Signaturen der Mikrolithe aus der Zeit der primären Kristallisation bzw. der Entstehung der Pegmatite bewahrt haben. Auf Grund dessen wurde eine "Referenz-Isochrone" in Abb. 103 gezeichnet, welche parallel zu der Isochrone von 2,2 Ga der Pb-Pb-Datierung bei Zirkonen verläuft. Sie beschreibt die Meßpunkte der farblosen und der honigfarbenen Varietät sehr gut.

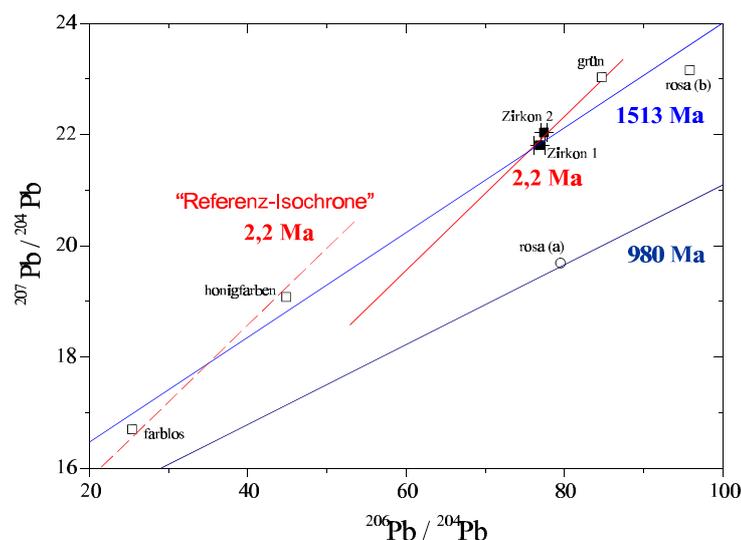


Abb. 103 - Ein Ausschnitt der Abb. 102, in dem eine "Referenz-Isochrone" aufgezeichnet wurde, welche parallel zu der Isochrone der Pb-Pb-Datierung bei Zirkonen verläuft.

⁴⁸ Der Zerfall des Zonarbaus ist immer mit einer Trübung der Mikrolithe assoziiert.

Da die Meßpunkte aller anderen Proben signifikant außerhalb dieses Entstehungsalters zu liegen kommen, muß die Bildung und die fortschreitende Entwicklung von Reaktionssäumen an Mikrolithen mit einer Alteration der Na-Ca-Varietäten zusammenhängen, nachdem sie das Magmenstadium durchlaufen haben. Eindeutige Anzeichen für postmagmatische Ereignisse werden sowohl bei den Pegmatiten (s.a. Abschnitt 3.1 in diesem Kapitel) als auch bei ihren korrelierten Granitoiden Santa Rita und Taboões (PIRES und PORTO, 1986; QUEMÉNÉUR, 1995) beobachtet. Nach den kristallchemischen Ergebnissen hat diese Alteration den Zerfall des Zonarbaus durch eine homogenisierende Umkristallisation bzw. eine kristallchemische Re-Äquilibrierung an Mikrolithkristallen verursacht. Dadurch wurde die Kristallisation der Ba-haltigen Phase sowohl an den angegriffenen Oberflächen als auch in den Umrißregionen der verdrängten Na-Ca-haltigen Mikrolithe ermöglicht, ohne daß eine Zufuhr von Nb und Ta notwendig war. Höchstwahrscheinlich hat sie mit Hilfe von intergranularen Lösungen hydrothermalen Charakters stattgefunden.

Das nächste dokumentierte Ereignis für diese Lagerstätte fand um ca. 1,9 Ga statt und war der Auslöser für die Re-Homogenisierung des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Wertes sowohl beim Taboões- als auch beim Santa Rita-Granitoid. Diese Re-Homogenisierung muß mit einer Mobilisation von Fluiden zusammenhängen, da wenn Fluide im Gestein statisch bleiben, das aus Rb-haltigen Mineralen (wie Glimmer und K-Feldspat) freigegebene Sr dazu tendiert, vom nächsten Sr-Fänger wie Plagioklas oder Apatit aufgenommen zu werden. Der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Wert des Gesamtgesteins bleibt dann unverändert (DICKIN, 1995). Aus der Literatur ist bekannt, daß das Rb-Sr-System während einer K-Metasomatose oder einer mit Cl- bzw. F-haltigen Fluiden verbundenen Alteration hochempfindlich reagiert (PATCHETT, 1994). Das re-homogenisierende Ereignis könnte dann durch eine niedriggradige Metamorphose mit oder ohne Aktivität von hydrothermalen Fluiden hervorgerufen worden sein, welches nach den Angaben der Tab. 15 schon ab ca. 320° C stattfinden kann, der Schließungstemperatur von Biotit.

Tab. 15 - Schließungstemperaturen des Rb-Sr-Systems in verschiedenen Mineralen (EISBACHER, 1996).

Biotit	~ 320°C
Muskovit	> 500° C
Apatit, Feldspat	~ 350° C
Phengit	~ 550° C

Für die in Abb. 102 vorliegenden Daten konnte die Isochrone nicht ermittelt werden, die den für die Re-Homogenisierung des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Wertes im Santa Rita bzw. Taboões-Granitoid verantwortlichen Prozeß um 1,9 Ga widerspiegelt. Die Isochronen der Abb. 102 (1,513 Ga und 980 Ma) deuten daher mindestens einen weiteren thermischen Puls in diesem Gebiet an. Geologische Hinweise dafür, die in unmittelbarer Nähe der Pegmatite zu sehen sind und mit dem **thermo-tektonischen Ereignis Brasiliano** (1,8 – 0,6 Ga) in Verbindung gebracht werden können, sind mittelproterozoische Sedimentgesteine und einige tektonische Strukturen mit **Brasiliano**-Alter (s.a. Abschnitt 2.3.2 des Kapitels 1). Ein weiterer Hinweis auf einen späteren thermischen Puls wird durch K-Ar-Datierungen (1,105±0,039 Ga und 1,186±0,098 Ga, DIRAC und EBERT, 1967) an Muskoviten des Volta Grande-Pegmatits geliefert. Diese Werte entsprechen nicht dem Entstehungsalter dieser Pegmatite und lassen sich auf einen Ar-Verlust zurückführen, welcher z. B. durch Eingriff wässriger Lösungen im Rahmen eines Alterationsprozesses entstanden sein könnte.

Auf diese Weise könnten die Pb-Rehomogenisierungen und die Bildung Ba-haltiger Mikrolith-Varietäten durch lokale Segregationen entlang isolierter Porenräume oder Bruchzonen verursacht worden sein, so daß die Fluide "statisch" im Gestein blieben und nicht das Rb-Sr-System des Gesamtgesteins störten. Ein Pb-Verlust an Mikrolithen aufgrund

oberflächennaher Pb-Auslaugung ist ausgeschlossen, da sich die heutigen Pb-Isotopendaten auf einer Isochrone befinden. Ein Pb-Verlust wäre dann nur rezent möglich gewesen. Die Frage nach dem Entstehungsalter der Ba-haltigen Mikrolithe läßt sich mit den vorliegenden Daten leider nicht abschließend beantworten.

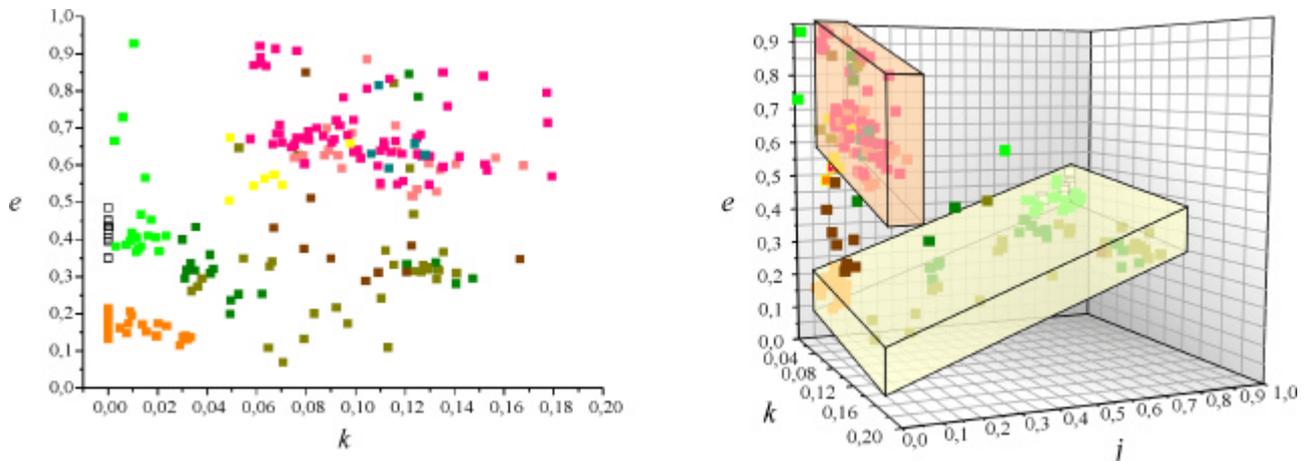


Abb. 104 - Links ein Korrelationsdiagramm zwischen e aus dem Ersetzungsmechanismus $A_e^{2+} X_{2e}^{2-} \longrightarrow X_{2e}^{1-} f_e^A$ und $k (= 2 \times U^{4+})$ aus einer Projektion der rechts abgebildeten dreidimensionalen Darstellung mit allen Mikrolith-Varietäten bzw. kristallchemischen Mikrolith-Klassifizierungen, wobei eine Uran-Anreicherung in den Ba-haltigen Mikrolithen im Vergleich zu den Na-Ca-Mikrolithen deutlich zu erkennen ist.

Für einen späteren thermischen Puls in diesem Gebiet sprechen außerdem folgende chemischen und kristallographischen Merkmale der untersuchten Mikrolithe:

1. die **Uran-Anreicherung** in den Ba-haltigen Mikrolithen im Vergleich zu den Na-Ca-Mikrolithen (Abb. 104). U^{4+} kann zwar auf Grund der ähnlichen Wirkungsradien Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} und Mg^{2+} ersetzen, aber Uran als ein HFS⁴⁹-Element hat eine stark polarisierende Wirkung und erzeugt so relativ kovalente Bindungen, was es zu einem unbequemem Besetzer eines Me^{2+} -Platzes in einem überwiegend ionogenen Kristall (wie Pyrochlor) macht. Das Ionenpotential⁵⁰ des Kations, einer mit der Elektronegativität des Elementes zusammenhängenden Eigenschaft, ist ein Maß seiner Kraft, ein Anion zu polarisieren und einen Teil der überschüssigen Elektronendichte anzuziehen – je geringer die polarisierende Kraft ist, desto "reiner" wird die Ionenverbindung. Deshalb wäre zu erwarten, daß unter sonst gleichen Bedingungen eine Anreicherung an Uran eher bei Na-Ca-Mikrolithen als bei Ba-haltigen Mikrolithen auftreten würde, da das Ionenpotential in der Reihenfolge $Ba^{2+} < Pb^{2+} < Ca^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+}_{[HS]} < Mg^{2+}$ zunimmt. Diese Anreicherung wäre dann auf das Uran-Angebot in der Lösung zurückzuführen, welches mit den in einer magmatischen und metamorphen Umgebung entscheidenden Faktoren zusammenhängt (DAHLKAMP, 1993):
 - a) interne Differentiation des Batholiths;
 - b) Art der Intrusions-Platznahme (orogen oder anorogen) und Herkunft der Quelle (Kruste oder Mantel);
 - c) Komplexbildungen, z.B. Einfluß vom F während der partiellen Schmelze, usw;
 - d) postmagmatische Prozesse (pneumatolytische Alteration, Metasomatose, usw.).

Wobei **a**, **b** und **c** Ursachen des Uran-Angebots in der Lösung während einer primären Kristallisation von Mikrolithen darstellen, d.h. Ursachen für die unterschiedlichen U-Gehalte bei den Na-Ca-haltigen Varietäten, und **d** den Beleg für eine Uran-Anreicherung in den Ba-haltigen Mikrolithen durch einen "späteren" thermischen Puls,

⁴⁹ Hohe Feldstärke Elemente – Ionenpotential $> 2,0$: z.B. U, Th, Nb und Ta

⁵⁰ $\phi = z / r$, wobei z = nominelle Ladung des Ions und r = Ionenradius

da Uran unter diesen Bedingungen z.B. als Uranylkomplex mobilisiert werden und dann in der weitgehend vakanten A-Position eingebaut werden kann.

2. Der fortschreitende **Metamiktisierungsgrad** der grünen Na-Ca-haltigen im Vergleich zu den rosa Ba-haltigen Varietäten. Unterschiedliche Gründe für die Metamiktisierung eines Minerals wurden im Laufe der Zeit von verschiedenen Autoren entwickelt (BRÖGER, 1896; MÜGGE, 1922; GOLDSCHMIDT und THOMASSEN, 1924; VEGARD, 1927), wobei die Radioaktivität der betreffenden Minerale immer im Vordergrund stand. Seit seiner Kristallisation wurden Mikrolithe durch radioaktiven Zerfall von U, Th⁵¹ und deren Zerfallsprodukte zersetzt. Die Gesamtwirkung der Radioaktivität resultiert hauptsächlich aus Emission von α -Teilchen, β -Umwandlung, Emission elektromagnetischer Strahlung (γ -Strahlen), weniger aus spontaner Kernspaltung ("fission") und schließlich aus der Radioaktivität der umgebenden Minerale. Da die U- und Th-Konzentration des betrachteten Minerals erheblich größer ist, als deren Konzentration in den umgebenden Mineralen, kann der Beitrag letzterer außer acht gelassen werden. Unter normalen Bedingungen sei der Grad einer radioaktiven Zerstörung proportional zu der Gesamtdosis der α -Strahlen (HURLEY und FAIRBAIRN, 1953; MAKEYEV *et. al.*, 1980). Die Voraussetzung für die gitterzerstörende Wirkung der α -Strahlen ist eine gewisse Schwäche der chemischen Bindung in dem betreffenden Kristall. Deshalb tritt metamikte Umbildung bei solchen Mineralen auf, welche Verbindungen *schwacher Basen mit schwachen Säuren* sind, wie Silikate, Tantalate, Niobate und Titanoniobate der Seltenerd-Elemente (GOLDSCHMIDT und THOMASSEN, 1924). Angenommen, daß die grünen und rosa Mikrolith-Varietäten gleich alt wären, dann sollte der Grad der radioaktiven Zerstörung zumindest gleich oder sogar bei den grünen Varietäten niedriger sein, da diese weniger Uran in ihr Kristallgitter eingebaut haben ($0,00 \leq k \leq 0,03$, Abb. 104). Es scheint, daß der spätere thermische Puls die Kristallisation der Ba-haltigen Varietäten zur Zeit der homogenisierenden Umbildung hervorgerufen hat, aber nicht die Rückbildung des kristallinen Zustandes bei den Na-Ca-haltigen Mikrolithen.

Die zuletzt genannte Beobachtung über den unterschiedlichen Kristallisationszustand der Na-Ca- und der Ba-Mikrolithe unterstützt ebenfalls die These der Bildung der Ba-haltigen Mikrolithe durch lokale Segregationen entlang isolierter Porenräume oder Bruchzonen mittels Fluiden. In diesem Zusammenhang unterscheiden WATSON und BRENNAN (1986) die Wirkungsweise verschiedenartiger Fluide, um pseudomorphe Umwandlungsprozesse im Rahmen einer solchen Alteration zu verstehen: *Nicht-netzwerkbildende Fluide* (die CO₂-haltigen eingeschlossen) treten in isolierten Porenräumen auf. Das Gestein bleibt eigentlich undurchlässig für sie, wenn die Porosität unter ca. 4% ist, so daß Porenräume nicht miteinander verknüpft werden können. In diesem Fall werden sie sich wahrscheinlich nur entlang von Bruchflächen bewegen. Die *netzwerkbildenden Fluide* bilden dagegen einen niedrigen Dieder- ("diedral") Winkel mit den umgebenden Mineralkörnern. Auf diese Weise entsteht ein miteinander verknüpftes Porennetzwerk, welches selbst bei sehr niedrigen Porositäten eine begrenzte Permeabilität beibehält. *Netzwerkbildende Fluide* können sich, wenigstens im Prinzip, im Gestein durchdringend fortbewegen (YARDLEY und SHMULOVICH, 1995).

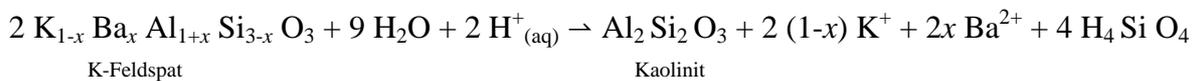
⁵¹ Bei den untersuchten Mikrolithen ist der Th- gegenüber dem U-Gehalt vernachlässigbar.

Nun stellt sich die Frage, aus welcher Quelle das Ba stammt. Dies kann jedoch nur hypothetisch beantwortet werden, da kein anderes so hoch an Ba angereichertes Mineral in den Pegmatiten dieser Lagerstätte gefunden wurde.

Ein mögliches Modell muß folgende Beobachtungen erklären:

- Ba-haltige Mikrolithe wurden nur in den Aufschlußbereichen gefunden, die stark alteriert sind.
- "Intakte" Proben, d.h. solche, die zwar Risse, aber keine Trübung zeigen, wurden nur in den Pegmatit-Bereichen beobachtet, die nicht alteriert sind (vgl. Abb.27 und 28, im Kapitel 2).

Feldspäte können ein so großes Ion wie Ba in ihrer Struktur einbauen – $X Z_4 O_8$, wobei: $X = Na^+, K^+, Rb^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}$ und Sr^{2+} und $Z = Al^{3+}$ und Si^{4+} . Kalifeldspäte kieselsäurereicher magmatischer Gesteine enthalten bis etwa 1 Gew.% BaO und in Kalifeldspäten aus Pegmatiten wurden bis 10 Gew% Celsian⁵² gefunden (SCHRÖCKE und WEINER, 1981). Das Ba^{2+} könnte dann durch wässrige Lösungen in einer durchdringenden Alteration freigegeben und wie folgt abtransportiert werden:



Die Bildung vom Kaolinit aus K-Feldspat wird solange fortgesetzt, wie folgende Bedingungen erfüllt werden:

- a) Um $H^+_{(aq)}$ für die Reaktion zu liefern, muß Hydrolyse eines Salzes aus einer Reaktion zwischen einer schwachen Säure und einer starken Base⁵³ erfolgen;
- b) Die wässrige Lösung muß mit einer ausreichenden Rate fließen, um die aufgelösten Produkte (K^+ , Ba^{2+} und H_4SiO_4) vom System abzutransportieren.

Um zu entscheiden, welcher Prozeß und somit welche Art von Fluiden die ausschlaggebende Rolle für die Bildung der Ba-haltigen Mikrolithe gespielt haben, sind umfangreiche Untersuchungen über Variablen wie der Porosität oder der Temperatur notwendig, die jenseits des Rahmens dieser Arbeit liegen. Vom gegenwärtigen Standpunkt aus kommen daher prinzipiell beide Prozesse in Frage.

⁵² Ba $[Al_2Si_2O_8]$. $K_{1-x} Ba_x [Al_{1+x} Si_{3-x} O_8]$ -Mischkristalle werden als *Hyalophan* bezeichnet.

⁵³ Z. B. Dissoziation von H_2SO_4 , H_2CO_3 , etc.

Zusammenfassung

Mit Hilfe einer neuen Formel für die Minerale der Pyrochlor-Gruppe werden sämtliche Endglieder der Na-Ca-Mikrolithe und der Ba-haltigen Mikrolithe aus der Pegmatit-Provinz Nazareno beschrieben:

$$(\mathbf{f}_{d+e+(k-j)/2}^A A_j^{1+} A_{2-(d+e+j/2+k)}^{2+} A_{k/2}^{4+})_{\Sigma 2} (B_{2-c}^{5+} B_c^{4+})_{\Sigma 2} (X_{6-(c+2e)}^{2-} X_{c+2e}^{1-})_{\Sigma 6} (Y_{1-d}^{2-} \mathbf{f}_d^Y)_{\Sigma 1}$$

Die Na-reichsten Proben haben nahezu die Idealzusammensetzung eines *idealen* Pyrochlores, d.h. $A_2 B_2 X_6 Y_1 = (Na_1^{1+} Ca_1^{2+})_{\Sigma 2} (B_{2-c}^{5+} B_c^{4+})_{\Sigma 2} (X_{6-c}^{2-} X_c^{1-})_{\Sigma 6} Y_1^{1-}$. Die Ca-reichsten Varietäten weisen maximal $(\mathbf{f}_{0,40}^A A_{0,05}^{1+} A_{1,55}^{2+})_{\Sigma 2} (B_{2-c}^{5+} B_c^{4+})_{\Sigma 2} X_6^{2-} (Y_{c+0,42}^{1-} Y_{0,37-c}^{2-} \mathbf{f}_{0,21}^Y)_{\Sigma 1}$ auf, wobei der Besetzungsanteil des Ca am A^{2+} ca. 93% beträgt. Die Ba-haltigen Mikrolithe sind durch eine Defektstruktur gekennzeichnet, wobei für das mögliche Endglied $\mathbf{f}_1 A_1 B_2 X_6 \mathbf{f}_1$ kein Beispiel in den Daten vorliegt. Das Endglied mit dem geringsten *Defektcharakter* hat folgende Stöchiometrie: $\mathbf{f}_{1,520}^A A_{0,48} B_2 X_6 (K_{0,075}^+ Y_{0,0125}^{1-} \mathbf{f}_{0,9125}^Y)_{\Sigma 1}$, das mit dem größten *Defektcharakter*: $\mathbf{f}_{1,975}^A A_{0,025}^{4+} (B_{2-c}^{5+} B_c^{4+})_{\Sigma 2} (X_{4,1-c}^{2-} X_{c+1,9}^{1-})_{\Sigma 6} \mathbf{f}_{1,00}^Y$.

H₂O und OH⁻ wurden bei den rosa Mikrolith-Varietäten durch thermische Analysen in Verbindung mit Röntgenpulveraufnahmen nachgewiesen. Wie die Strukturuntersuchung dieser Varietäten ergab, besetzt Ba²⁺ bevorzugt die A-Position. Es liegt also keine *inverse* Verteilung vor, wie durch das Radienverhältnis ($r_A:r_B > 1:2$) zwischen ¹⁸¹Ba²⁺ und den ⁶¹B-Atomen (= Ta⁵⁺, Nb⁵⁺, Sn⁴⁺, Ti⁴⁺) zu erwarten war.

Der Zonarbau, der sich an kristallographischen Flächen orientiert, entspricht dem aus dem Wachstumsmodell nach der PBC-Theorie für den theoretischen Habitus. Reaktionssäume entwickeln sich entlang der Risse und deuten auf Austauschreaktionen hin. Optisch werden sie durch eine Trübung der durchsichtigen Matrix gekennzeichnet. Eine fortgeschrittene Entwicklung der Reaktionssäume ist wahrscheinlich die Ursache für die Farbverläufe. Die Zerstörung des Zonarbaus erfolgt durch die Entstehung und die fortschreitende Entwicklung der Reaktionssäume kann als Folge einer kristallchemischen Re-Äquilibrierung verstanden werden. Die Elementverteilungsanalyse zeigt, daß Reaktionsareolen die Na-Ca-Bereiche umgeben und sie von den Ba-haltigen Bereichen trennen.

An Hand der Pb-Pb-Isotopenaltersbestimmung (2,207±0,013 Ga) an Zirkonen der Pegmatite von Fundão, Volta Grande und Fumal und der Lage der Plutone wird gefolgert, daß die beiden naheliegenden jüngsten Intrusionen, Taboões- und Santa Rita-Granitoid, ausschlaggebend für die Entstehung dieser Pegmatite waren und nicht nur der Santa Rita-Granitoid, wie in der Literatur (PIRES und PORTO, 1986) angenommen wird.

Da bei fraktionierter Kristallisation ein Wachstum nach kristallographischen Flächen beobachtet wird, lassen sich aus den optischen und elektronenmikroskopischen Beobachtungen in Zusammenhang mit den Ergebnissen der kristallchemischen Diskussion zwei Bildungsereignisse unterscheiden: Während der transamazonischen Orogenese (2,2-1,9 Ga) entstanden Na-Ca-haltige Mikrolithe und in einem Zeitraum, der in den Rahmen des thermotektonischen Ereignisses Brasiliano (1,8-0,6 Ga) fällt, haben sich Ba-haltige Mikrolithe in den Rissen der primären Na-Ca-Mikrolithe gebildet und diese von dort aus pseudomorph ersetzt.

ALMEIDA, F. F. M. (1976). Estruturas do Pré-cambriano inferior brasileiro. *in: Congr. Bras. Geol. Ouro Preto, Soc. Bras. Geol.* **29**: S. 201-202.

ALMEIDA, F. F. M. und **LITWINSKI, N.** (1984). Província Mantiqueira - Setor Setentrional. *in: O Pré-Cambriano no Brasil. F. F. M. Almeida und Y. Hasui (Ed.). São Paulo, Blücher:* S. 282-344.

ANDREIS, R. R.; RIBEIRO, A. und **PACIULLO, F. V. P.** (1989a). Ciclos deposicionais no Proterozóico das folhas Barbacena e Divinópolis (setor sul) 1:250.000. *in: Res. do I Simp. Geol. Sudeste. Rio de Janeiro, Soc. Bras. Geol.:* S. 97-98.

ANDREIS, R. R.; PACIULLO, F. V. P. und **RIBEIRO, A.** (1989b). Caracterização Preliminar de Ciclos Depositionais Proterozóicos do Sudeste de Minas Gerais (Folhas Barbacena e Divinópolis, 1:250.000). *in: Res. do I Simp. Geol. do Sudeste. Rio de Janeiro, Soc. Bras. Geol.:* S. 101-102.

ÁVILA, C. A. (1992). Geologia, petrografia e geoquímica das rochas pré-cambrianas (unidade metadiorítica Itutinga e unidade metatrompémítica Caburú) intrusivas nas rochas do greenstone belt Barbacena, São João Del Rei, Minas Gerais. *Magisterarbeit, IGEO-UFRJ. Rio de Janeiro:* 268 S.

ÁVILA, C. A.; VALENÇA, J. G.; MOURA, C.; RIBEIRO, A. und **PACIULLO, F.** (1998). Idades $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ em zircões de corpos metaplutônicos da região de São João Del Rei, borda sul do Cráton São Francisco, Minas Gerais. *in: XL Congresso Brasileiro de Geologia, Belo Horizonte, SBG-MG,* S. 34.

AYERS, J. C. und **WATSON, E. B.** (1993). Rutil solubility and mobility in supercritical aqueous fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **114**: S. 321-330.

BABINSKI, M.; CHEMALE JR., F. und **VAN SCHMUS, W. R.** (1993). A idade das formações ferríferas bandadas do Supergrupo Minas e sua correlação com aquelas da África do Sul e Austrália. *in: II Simpósio sobre o Cráton do São Francisco - Evolução Tectônica e Metalogenética, Salvador, Bahia, SBG-SGM,* S. 152-153.

BAKER, W. W.; WHITE, P. S. und **KNOP, O** (1976). Pyrochlores X - Madelung energies of pyrochlores and defect fluorites. *Canad. J. Chem.* **54**: S. 2316-2334.

BAKER, D. R. und **VAILLANCOURT, J.** (1995). The low viscosities of F+H₂O-bearing granitic melts and implications for melt extraction and transport. *Earth Planet. Sci. Lett.* **132**: S. 199-211.

BAKER, D. R. (1998). The escape of pegmatite dikes from granitic plutons: constraints from new models of viscosity and dike propagation. *Can. Min.* **36**: S. 255-263.

BARBOSA, O. (1954). Évolution du géosynclinal Espinhaço. *in: 19th Inter. Geol. Congr., Alger, Comptes Rendus, sec.13, fasc. 14:* S. 17-36.

- BARKER, F.** und **ARTH, J. G.** (1976). Generation of trondhjemitic-tonalitic liquids and Archaean bimodal trondhjemite-basalt suites. *Geology* **4**: S. 596-600.
- BIRKENSTOCK, J.** (1999). persönliche Mitteilung.
- BRANDALISE, L. A.** *et al.* (1991). Folha Barbacena, SF.23-X-C-III, 1:100.000, Estado de Minas Gerais, Progr. Levantamentos Geológicos Básicos. Brasília, *DNPM/CPRM*.
- BRÖGGER, W. C.** (1896). Über die verschiedenen Gruppe der amorphen Körper. *Zeits. Krist.* **25**: S. 427.
- BURT, D. M.** (1989). Compositional an phase relations among rare earth element minerals. *Reviews in Mineralogy*. **21**: S. 259-307.
- BUTLER, M. A.** und **BIEFELD, R. M.** (1979). NMR study of proton motion in the defect pyrochlores HTaWO₆ and HTaWO₆·H₂O. *Physical Review* **B. 19**: S. 5455-5462.
- CAMERON, E. N.; JAHNS, R. H.; MCNAIR, A. H.** und **PAGE, L. R.** (1949). Internal structure of granite pegmatites. *Econ. Geol. Mon.*, **2**: 115 S.
- CATTI, M.; MARI, C. M.** und **VALERIO, G.** (1992). Potential energy maps and H⁺ conduction mechanism in HTaWO₆·H₂O pyrochlore. *J. Solid State Chem.* **98**: S. 269-277.
- ÈERNÝ, P.** (ed.) (1982). Short course in granitic pegmatites in science and industry, vol 8. Winnipeg, *Min. Ass. Can.*: 555 S.
- ÈERNÝ, P.** und **ERCIT, T. S.** (1985). Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element granitic pegmatites. *Bulletin de Minéralogie* **108**: S. 499-532.
- ÈERNÝ, P.; GOAD, B. E.; HAWTHORNE, F. C.** und **CHAPMAN, R.** (1986). Fractionation trends of the Nb- and Ta- bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, southeastern Manitoba. *Am. Min.* **71**: S. 501-517.
- ÈERNÝ, P.** und **MEINTZER, R. E.** (1988). Fertile granites in the Archean and Proterozoic fields of rare-element pegmatites: crustal environment, geochemistry and petrogenetic relationships. *in: Recent Advances in the Geology of Granite-Related Mineral Deposits.* R. P. Taylor und D. F. Strong (Ed.). Montréal, *The Canadian Institute of Mining and Metallurgy*. **39**: S. 170-207.
- CHAKOUMAKOS, B. C.** (1984). Systematics of the pyrochlore structure type, ideal A₂B₂X₆Y. *J. Sol. State Chem.* **53**: S. 120-129.
- CHAKOUMAKOS, B. C.** (1986). Pyrochlore. *in: McGraw-Hill Yearbook of Science and Technology, 1987.* S. P. Parker (Ed.). New York, *McGraw-Hill*: S. 393-395.
- CHAPMAN, D. S.** (1986). Thermal gradients in the continental crust. *in: The Nature of the Lower Continental Crust.* J. B. Dawson, D. A. Carswell, J. Hall und K. H. Wedepohl (Ed.). *Geol. Soc. Spec. Publ.* **24**: S. 23-34.

- CHAPPELL, B. W.** und **A. J. R. WHITE** (1974). Two contrasting granite types. *Pacific Geol.* **8**: S. 173-174.
- CHASE, C. G.** und **PATCHETT, P. J.** (1988). Stored mafic/ultramafic crust and Early Archean mantle depletion. *Earth Planet. Sci. Lett.* **91**: S. 66-72.
- CHEMALE JR., F.; ROSIÈRE, C. A.** und **ENDO, I.** (1991). Evolução tectônica do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais - um modelo. *Pesquisas.* **18** (2): S. 104-127.
- CHEVALIER, N.; GAUME-MAHN, F.; JANIN, J.** und **ORIOU, J.** (1962). Distribution des pièges responsables de la phosphorescence de substances à base de fluoroméile. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Science. Ser. C* **255**: S. 1096-1098.
- CLARKE, D. F.** (1992). Granitoid Rocks: Topics in the Earth Sciences, vol. 7. London, *Chapman & Hall*: 283 S.
- COLOPIETRO, M. R.** und **FRIBERG, L. M.** (1987). Tourmaline-biotite as a potential geothermometer for metapelites, Black Hills, South Dakota. *Geol. Soc. Am. Abstr.* **19**: S. 624.
- CONDIE, K. C.** (1993). Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geol.* **104**: S. 1-37.
- CONDIE, K. C.** (1997). Plate Tectonics and Crustal Evolution. 4th ed. Oxford, *Butterworth-Heinemann*, 282 S.
- CORDANI, U. G.; KAWASHITA, K.; MÜLLER, G.; QUADE, H.; REIMER, V.** und **ROESER, H.** (1980). Interpretação tectônica e petrológica do embasamento no bordo sudoeste do Quadrilátero Ferrífero, M. G. *An. Acad. Bras. Cienc.* **52** (4): S. 785-799.
- CORDANI, U. G.** und **BRITO NEVES, B. B.** (1982). The geologic evolution of South America during the Archean and Early Proterozoic. *Rev. Bras. Geoc.* **12** (1-3): S. 78-88.
- CORDANI, U. G., SATO, K.** und **MARINHO, M. M.** (1985). The geological evolution of the ancient granite-greenstone terrane of Central-Southern Bahia, Brazil. *Precambrian Res.* **27**: S.187-213.
- CUNEY, M.; AUTRAN, A.** und **BURNOL, L.** (1985). Premiers résultats sur le sondage G. P. F. de 900 m réalisé sur le granite sodolithique et fluoré à minéralisation disséminée de Beaurai. *Chron. Rech. Min.* **481**: S. 59-63.
- DAHLKAMP, F. J.** (1993). Uranium Ore Deposits. Berlin, *Springer-Verlag*, 460 S.
- DARRIET, B.; RAT, M.; GALY, J.** und **HAGENMÜLLER, P.** (1971). Sur quelques nouveaux pyrochlores des systèmes MTO_3-WO_3 et MTO_3-TeO_3 (M = K, Rb, Cs, Tl; T = Nb, Ta). *Mat. Res. Bull.* **6**: S. 1305-1316.
- DICKENSON, M. P.** und **HESS, P. C.** (1981). Redox equilibria and the structural role of iron in aluminosilicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **78**: S. 353-357.

- DICKENSON, M. P.** und **HESS P. C.** (1986). The structural role and homogeneous redox equilibria of iron in peraluminous, metaluminous and peralkaline silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **92**: S. 207-217.
- DIDIER, J.;** **DUTHOU, J. L.** und **LAMEYRE, J.** (1982). Mantel and crustal granites: genetic classification of orogenic granites and the nature of their enclaves. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **14**: S. 125-132.
- DINGWELL, D. B.;** **SCARFE, C. M.** und **CRONIN, D. J.** (1985). The effect of fluorine on viscosities in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: implications for phonolites, trachytes and rhyolites. *Am. Min.* **70**: S. 80-87.
- DINGWELL, D. B.** (1987). Melt viscosities in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}^{-1}$. in: Magmatic processes: physicochemical principles. B. O. Mysen (Ed.). San Antonio, Texas, The Geochemical Society. *USA Spec. Publ.* No. **1**: S. 423-433.
- DIRAC, F. M.** und **EBERT, H.** (1967). Isotopic ages from the pegmatite provinces of eastern Brazil. *Nature* **215**: S. 948-949.
- DOOR, I., J. V. N.** (1969). Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. *U.S.G.S.* **641A**. Prof. Pap., 110 S.
- EBERT, H.** (1957). Beitrag zur Gliederung des Präkambriums in Minas Gerais. *Geol. Rundschau.* **45**: S. 471-521.
- EBERT, H.** (1971). Os paraibides entre São João Del Rei, MG e Itapira, SP e a bifurcação entre paraibides e araxaídes. *SBG-SP. Publ.* **12/1984**: S. 72-103.
- EISBACHER, G. H.** (1996). Einführung in die Tektonik. 2nd. ed. Stuttgart, *Enke*, 374 S.
- ERCIT, T. S.;** **CERNÝ, P.** und **HAWTHORNE, F. C.** (1993). Cestibtantite - a geologic introduction to the inverse pyrochlores. *Min. Petrol.* **48**: S. 235-255.
- ERCIT, T. S.;** **HAWTHORNE, F. C.** und **CERNÝ, P.** (1994). The structural chemistry of kalipyrochlore, a "hydropyrochlore". *Can. Min.* **32**: S. 415-420.
- ERIKSSON, K. A.** und **FEDO, C. M.** (1994). Archean synrift and stable-shelf sedimentary successions. in: Archean Crustal Evolution. K. C. Condie (Ed.). Amsterdam, *Elsevier*: S. 171-203.
- FAURE, G.** (1986). Principles of Isotope Geology. 2nd. ed. New York, *John Wiley & Sons*, 589 S.
- FERSMANN, A.** (1931). Geochemische Diagramme. *Neues Jahrb. für Mineral.* Band **64**: S. 663-680.
- FRANCESCONI, R.** (1972). Pegmatitos da região de São João Del Rei - MG. *Doktorarbeit.* IG/USP, São Paulo: S. 1-101.
- GALER, S. J. G.** und **GOLDSTEIN, S. L.** (1991). Early mantle differentiation and its thermal consequences. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**: S. 227-239.

GAUPP, R.; MÖLLER, P. und MORTEANI, G. (1984). Tantal-Pegmatite, Geologische, Petrologische und Geochemische Untersuchungen. Monograph Series on Mineral Deposits. Berlin, Stuttgart, *Gebriüder Borntraeger*. **23**: 124 S.

GINZBOURG, A. I. (1960). Specific geochemical features of the pegmatitic process. *Report of the XXI Int. Geol. Congress Norden Pt. 17*: S. 111-121.

GOLDSCHMIDT, V. M. und THOMASSEN, L. (1924). Geochemische Verteilungsgesetze III. *Vidensk. Selsk. Skr. I. Mat.-nat. KL. 5*: 51 S.

GOODENOUGH, J. B. und CASTELLANO, R. N. (1982). Defect pyrochlores as catalyst supports. *Journal of Solid State Chemistry*. **44**: S. 108-112.

GOODWIN, A. M. (1996). Principles of Precambrian Geology. London, *Academic Press*: 327 S.

GRINS, J. (1980). Studies on some pyrochlore type solid electrolytes. *Chem. Commun.* (Stockholm). **8**: S. 1-70.

GROULT, D.; PANNETIER, J. und RAVEAU, B. (1982). Neutron diffraction study of the defect pyrochlores TaWO_{5,5}, HTaWO₆, H₂Ta₂O₆ and HTaWO₆·H₂O. *J. Solid State Chem.* **41**: S. 277-285.

GUIMARÃES, D. und GUEDES, S. V. (1944). Nota preliminar sobre a região estanífera de São João Del Rei - Minas Gerais. *DNPM*. Avulso **58**.

GUIMARÃES, D. und BELEZKIJ, W. (1956). Mineralização tântalo-estanífera e uranífera do município de São João Del Rei, Minas Gerais. *DNPM/MME*. Avulso **99**: 83 S.

HART, S. R. (1977). The geochemistry and evolution of the early Precambrian mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **61**: S. 109-128.

HART, S. R. (1994). Equilibration during mantle melting: a fractal tree model. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **90**: S. 11914-11918.

HARTMAN, P. (1987). Modern PBC Theory. *in: Morphology of Crystals*. I. Sunagawa (Ed.). Tokyo, *TerraScientific Publishing Company*. Part **A**: S. 269-319.

HAWKESWORTH, C. J.; GALLAGHER, K.; HERGT, J. M. und MC-DERMOTT, F. (1993). Trace element fractionation processes in the generation of island arc Basalts. *Philos. Trans. R. Soc. London. A* **342**: 179-191.

HEINRICH, E. W. M. (1964). Tin-tantalum-lithium pegmatites of the São João Del Rei District, Minas Gerais, Brazil. *Econ. Geol.* **59**: S. 982-1002.

HILL, R. J. und FISCHER, R. X. (1990): Profile agreement indices in Rietveld and pattern-fitting analysis, *J. Appl. Cryst.*, **23**, S. 462-468

HOFMANN, A. W. (1988). Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci.* **90**: S. 297-314.

- HOFMEISTER, W.** (1981). Die Pyrochlor-Struktur im System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-ZrO}_2$. Ein Beitrag zur Kristallchemie von Dreiwertigem Wismut. *Doktorarbeit*. Geowissenschaften., Johannes Gutenberg-Universität Mainz: 91 S.
- HOGARTH, D. D.** (1959). A mineralogical study of pyrochlore and betafite. *Doktorarbeit*. Mc. Gill. University, Toronto.
- HOGARTH, D. D.** (1977). Classification and nomenclature of the pyrochlore group. *Am. Min.* **62**: S. 403-410.
- HOLNESS, M. B.** und **GRAHAM, C. M.** (1991). Equilibrium dihedral angles in the system $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl-calcite}$, and implications for fluid flow during metamorphism. *Contrib. Min. Petrol.* **108**: S. 368-383.
- HOPPE, A.; KLEIN, H.; CHOUDHURI, A.** und **SCHMIDT, W.** (1985). Eclogitos pré-cambrianos no sudoeste de Minas Gerais. *in: Anais do Simp. Geol. Minas Gerais* . **3**: S. 180-192.
- HUNTER, B. A.** (1997). Rietica for 95/NT – Version 1.54.
- HURLEY, P. M.** und **FAIRBAIRN, H. W.** (1953). Radiation damage in zirkon: a possible age method. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **64**, No. 6: S. 659-674.
- INDA, H. A. V.** (1982). Mapa Geológico do Brasil. O Cráton do São Francisco. Cap. V, Região IV. Brasília, *D.N.P.M.*
- IONOV, D. A.** und **HOFMANN, A. W.** (1995). Nb-Ta-rich mantle amphiboles and micas: implication for subduction-related metasomatic trace element fractionations. *Earth Planet. Sci. Lett.* **131**: S. 341-356.
- JACKSON, N. J.; DRYSDALL, A. R.** und **STOESER, D. B.** (1985). Alkali granite and associated mineralization of the Arabian Shield: a major peralkaline province. *in: Recent Advances in the Geology of Granite Related Mineral Deposits*. R. P. Taylor und D. F. Strong (Ed.). Montréal, *Can. Inst. Mining and Metall. Spec.* **39**: S. 142-148.
- JAHN, B.-M.** und **SCHRANK, A.** (1983). REE geochemistry of komatiites and associated rocks from Piumhi, Southeastern Brazil. *Precambrian Res.* **21**: S. 1-20.
- JAHN, B. M.; VIDAL, P.** und **KRÖNER, A.** (1984). Multichronometric ages and origin of Archean tonalitic gneisses in Finnish Lapland: a case for long crustal residence time. *Contrib. Mineral. Petrol.* **86**: S. 398-408.
- JAHS, R. H.** und **BURNHAM, C. W.** (1969). Experimental studies of pegmatite genesis – I: a model for the derivation and crystallization of granitic pegmatites. *Econ. Geol.* **64**: S. 843-864.
- JOHANNES, W.** und **HOLTZ, F.** (1996). Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. *in: Minerals and Rocks*, No. **346**. Berlin, *Springer*: S. 335.
- KALITA, A. P.** (1957). Composition of obruchevite, a hydrated U-Y-Variety of Pyrochlor. *Dokl. Akad. Nauk.U. S. R. R.* **117**: S. 117-120.

- KELEMEN, P. B.; JOHNSON, K. T. M.; KINZLER, R. J. UND IRVING, A. J.** (1990). High-field-strength element depletion in arc basalts due to mantle-magma interaction. *Nature* **345**: S. 521-524.
- KELEMEN, P. B.; SHIMIZU, N. und DUNN, T.** (1993). Relative depletion of niobium in some arc magmas and the continental crust: partitioning of K, Nb, La und Ce during melt/rock reaction in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **120**: S. 111-134.
- KELEMEN, P. B., WHITEHEAD, J. A. und JORDAHL, K. A.** (1995). Experiments on flow focussing in soluble porous media, with application to melt extraction from the mantle. *J. Geophys. Res.*, submitted 1995.
- KEPPLER, H.** (1993). Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks. *Contrib. Min. Petrol.* **114**: S. 479-488.
- KHAIN, V. E. und BOZHKO, N. A.** (1996). Historical Geotectonics - Precambrian. Russian Translations Series, **116**. Rotterdam/Brookfield, A. A. *Balkema Publishers*, 453 S.
- KINNAIRD, J. A.; BATCHELOR, R. A.; WHITLEY, J. E. und MACKENZIE, A. B.** (1985a). Geochemistry, mineralization and hydrothermal alteration of the Nigerian high heat producing granites. *in: High Heat Production (HHP) Granites, Hydrothermal Circulation and Ore Genesis*. London, *The Institution of Mining and Metallurgy*: S. 169-195.
- KINNAIRD, J.; BOWDEN, A., P.; IXER, R. A. und ODLING, N. W. A.** (1985b). Mineralogy, geochemistry and mineralization of the Ririwai complex, northern Nigeria. *J. African Earth Sci.* **3**: S. 185-221.
- KLEIN, C. und BEUKES, N. J.** (1992). Proterozoic iron-formations. *in: Proterozoic Crustal Evolution*. K. C. Condie (Ed.). Amsterdam, *Elsevier*. **10**: S. 383-417.
- KOHN, S. C.; DUPREE, R.; MORTUZA, M. G. und HENDERSON, C. M. B.** (1991). NMR evidence for five- and six-coordinated aluminum fluoride complexes in F-bearing aluminosilicate glasses. *Am. Mineral.* **76**: S. 309-312.
- KÖRNER, A.** (1991). Tectonic evolution in the Archaean and Proterozoic. *Tectonophysics*. **187**: S. 393-410.
- KUNO, H.** (1968). Differentiation of basalt magmas. *in: The Poldervaart Treatise on Rocks of Basaltic Composition*. H. H. Hess und A. Poldervaart (Ed.), *Interscience*. **2**: S. 623-688.
- LEMARCHAND, F.; VILLEMANT, B. und CALAS, G.** (1987). Trace element distribution coefficients in alkaline series. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**: S. 1071-1081.
- LUMPKIN, G. R. und EWING, R. C.** (1988). Alpha-decay damage in minerals of the pyrochlor group. *Phys. Chem. Minerals*. **16**: S. 2-20.
- MACHADO, N.; NOCE, C. M.; BELO DE OLIVEIRA, O. A. und LADEIRA, E. A.** (1989). Evolução geológica do Quadrilátero Ferrífero no Arqueano e no Proterozóico Inferior, com base em geocronologia U/Pb. *in: V Simp. Geologia - Núcleo Minas Gerais / I Simp. Geologia - Núcleo Brasília, Belo Horizonte, Brazil, SBG*, S. 1-5.

MACHADO, N. und NOCE, C. M. (1993). A evolução do setor sul do cráton São Francisco entre 3,1 e 0,5 Ga baseada em geocronologia de U-Pb. *in: II Simpósio sobre o Cráton do São Francisco - Evolução Tectônica e Metalogenética*, Salvador, Bahia, *SBG: SGM*, S. 100-102.

MACHADO FILHO, L.; RIBEIRO, M. W.; GONZALES, S. R.; SCHENINI, C. A.; SANTOS NETO, A.; PALMEIRA, R. C. B.; PIRES, J. L.; TEIXEIRA, W. und CASTRO, H. E. F. (1983). Folhas SF. 23/24. *in: Geologia do Rio de Janeiro/Vitória*. Rio de Janeiro, *MME, Proj. Radam Brasil*. v. **32**: S. 27-304.

MAKEYEV, A. I.; LEVCHENKOV, O. A. und BUBNOVA, R. S. (1980). Radiation damage as an age measure for natural zircons. *Geochem. Intern.* **17**, No. 1: S. 92-97.

MANNING, D. A. C. (1981). The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess of water at 1 kb. *Contrib. Mineral. Petrol.* **86**: S. 286-293.

MANNING, D. A. C. und PICHAVANT, M. (1988). Volatiles and their bearing on the behaviour of metals in granitic systems. *in: Recent Advances in the Geology of Granite Related Mineral Deposits*. R. P. Taylor und D. F. Strong (Ed.). Montréal, *Can. Inst. Mining and Metall. Spec.* **39**: S. 13-24.

MARSHAK, S. und ALKMIM, F. F. (1989). Proterozoic extension/contraction tectonics of the southern São Francisco Craton and adjacent regions, Minas Gerais, Brasil: a kinematic model relating Quadrilátero Ferrífero, São Francisco basin and cordilheira do Espinhaço. *Tectonics*. **8**: S. 555-571.

MARTIN, H.; CHAUVEL, C.; JAHN, B. M. und VIDAL, PH. (1983). Rb-Sr and Sm-Nd isotopic ages and geochemistry of Archaean granodioritic rocks from eastern Finland. *Precambrian Res.* **20**: S. 79-91.

MARTIN, H. (1994). The Archean grey gneisses and the genesis of continental crust. *in: Archean Crustal Evolution*. K. C. Condie (Ed.). Amsterdam, *Elsevier*. **11**: S. 205-259.

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R.B.; COX, D.E.; LOUËR D. und SCARDI, P. (1999): Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Cryst.*, **32**, S. 36-50

MEFFERT, R. (1999). persönliche Mitteilung.

MEGAW, H. D. (1957). Ferroelectricity in Crystals. London, *Methuen & Co. LTD*, 219 S.

MENEZES FILHO, M. R. et al. (1977). Projeto Três Marias. Belo Horizonte, *DNPM/CPRM*.

MIYAWAKI, R. und NAKAI, I. (1993). Crystal structures of rare earth minerals. *in: Handbook on the Physics of Rare Earths*. A. K. Gshneidner Jr. und L. Eyring (Ed.), *Elsevier Science Publishers B. V.* **16**: S. 249-545.

MOORBATH, S. (1977). Aspects of the geochronology of ancient rocks related to continental evolution. *in: The Continental Crust and Its Mineral Deposits*. D. W. Strangway (Ed.), *Geol. Ass. Can. Spec. Paper.* **20**: S. 89-115.

- MULJA, T.; WILLIAMS-JONES, A. E.; MARTIN, R. F. und WOOD, S. A.** (1996). Compositional variation and structural state of columbite-tantalite in rare-element granitic pegmatites of the Preissac-Lacorne batholith, Quebec, Canada. *Am. Mineral.* **81**: S. 146-157.
- MÜGGE, O.** (1922). Über isotrop gewordene Kristalle. *Zentralblatt für Mineralogie*: S. 721-739 und 753-765.
- NASKI, G. und HESS, P.** (1984). SnO₂ solubility: experimental results in peraluminous and peralkaline high silica glasses. *EOS* **66**: S. 412.
- NOCE, C. M.** (1987). Estudo geológico-estrutural do grupo São João Del Rei, na região de Tiradentes-Barroso-Barbacena, MG e considerações sobre seu embasamento. *Doktorarbeit*, IGEO-UFRJ, Rio de Janeiro: 156 S.
- NOCE, C. M.; TEIXEIRA, W.; QUÉMÉNEUR, J. J. G. und MARTINS, V. T. S.** (1997). Isotopic data on the Paleoproterozoic Mineiro Belt, southern São Francisco Craton, a review. *in: South-American Symposium on Isotope Geology, Brasilien*, S. 213-215.
- NORTON, J. J.** (1973). Lithium, Cesium and Rubidium - the rare alkali metals. *in: United States Mineral Resources. D. A. Brobst und W. P. Pratt (Ed.), U.S. Geol. Surv. Paper* **820**: S. 365-378.
- NORTON, J. J.** (1981). Origin of lithium-rich pegmatitic magmas, Southern Black Hills, South Dakota. *Geol. Soc. Am., Abstr. Programs* **13**: S. 221.
- O' NIONS, R. K. und PANKHURST, R. J.** (1978). Early Archean rocks and geochemical evolution of the Earth's crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **38**: S. 211-236.
- O'CONNOR, J. T.** (1965). A classification of quartz-rich igneous rocks based on feldspar ratios. *US Geol. Surv. Prof. Pap.* **525B**: S. 79-84.
- PALACHE, C.; BERMAN, H. und FRONDEL, C.** (1944). Elements, sulfides, sulfosalts, oxides. *In: The System of Mineralogy of J. D. Dana and E. S. Dana*, New York.
- PATCHETT, P. J.** (1992). Isotopic studies of Proterozoic crustal growth and evolution. *in: Proterozoic Crustal Evolution. K. C. Condie (Ed.)*. Amsterdam, *Elsevier*. **10**: S. 481-508.
- PEARCE, J. A. und NORRY, M. J.** (1979). Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y and Nb variations in the volcanic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* **69**: S. 33-47.
- PEARCE, J. A.; HARRIS, N. B. W. und TINDLE, A. G.** (1984). Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrol.* **25**: S. 956-983.
- PEARSON, R. G.** (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society* **85**: S. 3533-3539.
- PEIXOTO, F. und GUIMARÃES, D.** (1950). Problemas de Cronogeologia. *An. Acad. Bras. Ciências*, **Tom. XXIV, Nr. 3**: S. 315-327.
- PEIXOTO, F.** (1998). persönliche Mitteilung.

PINTO, C. P.; BRANDALISE, L. A.; VIANA, H. S. und BRUNO, E. M. (1992). Suíte metamórfica São Bento dos Torres, Serra da Mantiqueira - MG. *REM: Rev. da Esc. de Minas.* **45** (1 e 2): S. 187-189.

PIRES, F. R. M. (1977). Geologia do distrito manganésífero de Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais. *Doktorarbeit.* Inst. Geoc., UFRJ, Rio de Janeiro: 344 S.

PIRES, F. R. M. (1978). The Archean Barbacena greenstone belt in it's typical development and the Itabirite distribution at the Lafaiete district. *An. Acad. Bras. Ciênc.* **50**: S. 599-600.

PIRES, F. R. M. und PORTO, J. R. R. (1986). A mineralização de Sn-Ta-Nb-Li e o granito Santa Rita, São João Del Rei, Minas Gerais. *in: Anais do 34. Cong. Bras. Geol.* Goiânia. **5**: S. 2023-2024.

PIRES, F. R. M. und BARBOSA, M. I. M. (1993). O limite meridional do cráton São Francisco e o posicionamento de granitos colisionais. *in: II Simpósio sobre o Cráton do São Francisco - Evolução Metalogenética do Cráton do São Francisco.* Salvador, *SBG/SGM*: S. 33-38.

QUEMÉNÉUR, J. J. G. und VIDAL, P. (1989). Primeiras datações radiométricas dos granitos de São João Del Rei. *in: Anais do Simp. Geol. Núcleo Minas Gerais - 5. Simp. Geol. Núcleo Brasília.* Belo Horizonte, *Soc. Bras. Geol.* **1**: S. 50-54.

QUEMÉNÉUR, J. (1995). Os magmatismos de idade arqueana e transamazônica na região das Vertentes, MG (sul do cráton São Francisco) com base em dados geoquímicos e geocronológicos. *Livre Docência*, IGC-UFMG. Belo Horizonte: 79 S.

RAPP, R. P. und WATSON E. B. (1995). Dehydration melting of metabasalt at 8-32 kBar: Implications for continental growth and crust-mantle recycling. *J. Petrol.* **36**: S. 891-931.

REUNING, E. (1933). Varieties of microlite from Donkerhuk, Southwest Africa. *Chemie der Erde.* **8**: S. 186-217.

RIBEIRO, A.; PACIULLO, F. V. P.; ANDREIS, R. R.; TROUW, R. A. J. und HEILBRON, M. (1990). Evolução policíclica proterozóica no sul do cráton São Francisco: Análise da região de São João Del Rei e Andrelândia, MG. *in: Anais do 36 Cong. Bras. Geol. Natal.* **6**, *SBG/SGM*: S. 2605-2614.

RIBEIRO, A.; TROUW, R. A. J.; ANDREIS, R. R.; PACIULLO, F. V. P. und VALENÇA, J. G. (1995). Evolução das bacias proterozóicas e o termo-tectonismo Brasileiro na margem sul do cráton do São Francisco. *Rev. Bras. Geociências.* **25**(4): S. 235-248.

RIMSTIDT, J. D. (1997). Gange mineral transport and deposition. *in: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits.* H. L. Barnes (Ed.). New York, *John Wiley & Sons*: S. 487-516.

ROTELLA, F. J.; JORGENSEN, J. D.; BIEFELD, R. M. und MOSOSIN, B. (1982). Location of deuterium sites in the defect pyrochlore DTaWO₆ from neutron powder diffraction data. *Acta Crystallogr. A* **32**: S. 1697-1703.

SATTERLY, J. (1956). Radioactive minerals occurrences in the Bancroft area. Toronto, *65 ann. Report Ont. Dept. Mines.*

SAUNDERS, A. D.; NORRY, M. J. und TARNEY, J. (1991). Fluid influence on the trace element compositions of subduction zone magmas. *Trans. R. Soc. London.* **A335**: S. 377-392.

SCHORSCHER, H. D. (1976). Polimetamorfismo do Pré-cambriano na região de Itabira, Minas Gerais, Brasil. *in*: Congr. Bras. Geol. (Ed.). Ouro Preto, *SBG*. **29**: S. 194-195.

SCHORSCHER, H. D.; SAUTANA, F. C.; POLONIA, J. C. und MOREIRA, J. M. P. (1982). Quadrilátero Ferrífero-Minas Gerais State: Rio das Velhas greenstone belt and Proterozoic rocks. *in*: Excursions Annex, International Symposium on Archean and Early Proterozoic Geologic Evolution and Metallogenesis (ISAP), Coord. da Prod. Min. da Sec. de Minas e Energia do Estado da Bahia, Salvador, Bahia, *SBG*: S. 44.

SCHRÖCKE, H. und WEINER, K. L. (1981). Mineralogie - Ein Lehrbuch auf systematischer Grundlage. *Walter de Gruyter*, Berlin, 952 S.

SHAND, S. J. (1947). Eruptive Rocks. Their Genesis, Composition, Classification, and their Relation to Ore-Deposits. 3rd ed. *J. Wiley & Sons*, New York, 488 S.

SHANNON, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta. Cryst.* **A32**: S. 751-767.

SHMAKIN, B. M. (1983). Geochemistry and origin of granitic pegmatites. *Geochem. Int.* **20**: S. 1-8.

SODERHOLM, L.; STAGER, C. V. und GREEDAN, J. E. (1982). Crystal field effects on the magnetic behavior of $\text{Yb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ and $\text{Tm}_2\text{V}_2\text{O}_7$. *Journal of Solid State Chemistry.* **43**: S. 175-180.

SUBRAMANIAN, M. A.; ARAVAMUDAN, G. und SUBBA RAO, G. V. (1983). Oxide pyrochlores - A review. *Prog. Solid St. Chem.* **15**: S. 55-143.

TATSUMI, Y.; HAMILTON, D. L. und NESBITT, R. W. (1986). Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: Evidence from high-pressure experiments and natural rocks. *J. Volcan. Geotherm. Res.* **29**: S. 293-309.

TAYLOR, S. R. und MCLENNAN, S. M. (1985). The continental crust: its composition and evolution. Oxford, *Blackwell Scientific*, 312 S.

TEIXEIRA, W. (1985). A evolução geotectônica da porção meridional do cráton São Francisco com base em interpretações geocronológicas. *Doktorarbeit*, USP. São Paulo.

TEIXEIRA, W.; CORDANI, U. G.; KAWASHITA, K.; TAYLOR, P. N. und VAN SCHMUS, W. R. (1987). Archean and Early Proterozoic crustal evolution in the southern part of the São Francisco Craton. *in*: Granites and Associated Mineralizations, Salvador, *SBG*: S. 37-40.

TEIXEIRA, W. und FIGUEIREDO, M. C. H. (1991). An outline of Early Proterozoic crustal evolution in the São Francisco Craton, Brazil: a review. *Precambrian Res.* **53**: S. 1-22.

TEIXEIRA, W. (1993). Avaliação do acervo de dados geocronológicos e isotópicos do cráton do São Francisco - implicações tectônicas. *in*: O Cráton do São Francisco. J. M. L. Dominguez und A. Misi (Ed.). Salvador, *SBG : SGM : CNPq*: S. 11-33.

- TODT, W.; CLIFF, R. A.; HANSER, A. und HOFMANN, A. W.** (1996). Evaluation of a ^{202}Pb - ^{205}Pb double spike for high-precision lead isotope analysis. *Geophysical Monograph* **95**: S. 429-437.
- TREHOUX, J.; ABRAHAM, F. und THOMAS, D.** (1983). Echange du potassium par le proton dans les pyrochlores contenant du bismuth pentavalent. *Mat. Res. Bull.* **18**: S. 1335-1341.
- TRUEMAN, D. E. und ÈERNÝ P.** (1982). Exploration of rare-element granitic pegmatites. *in: Granitic Pegmatites in Science and Industry*. P. Èerný (Ed.), *Min.l Assoc. Can. Short Course Handb.* **8**: S. 463-491.
- VAN DER VEEN, A. H.** (1963). A study of pyrochlor. *Druk van J. J. Groen & ZN. N. V.*, Leiden, 188 S.
- VAN GROOS, A. F. K. und WYLLIE; P. J.** (1967). Melting relationships in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - NaF - H_2O to 4 kb pressure. *J. Geol.* **76**: S. 50-70.
- VEGARD, L.** (1927). Results of crystal analysis. *Phil. Mag. (7)* **4**: S. 509-525.
- WATSON, E. B. und HARRISON, T. M.** (1983). Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in variety of crustal magma types. *Earth Planet. Sci. Lett.* **64**: S. 295-304.
- WATSON, E. B. und BRENNAN, J. M.** (1987). Fluids in the lithosphere, 1. Experimentally determined wetting characteristics of CO_2 - H_2O fluids and their implications for fluid transport, host rock physical properties, and fluid inclusion formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **85**: S. 497-515.
- WEDEPOHL, K. H.** (1991). Chemical composition and fractionation of the continental crust. *Geol. Rundsch.* **80**: S. 207-223.
- WEDEPOHL, K. H.** (1995). The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**: S. 1217-1232.
- WELLS, A. F.** (1984). Structural Inorganic Chemistry. 5th. ed. Oxford, *Clarendon Press*, 1382 S.
- WINCHELL, A. N. und WINCHELL, H.** (1951). Elements of optical, mineralogy. *in: Descriptions of Minerals*, 4th ed. New York. Part II.
- YARDLEY, B. W. D. und SHMULOVICH, K. I.** (1995). An introduction to crustal fluids. *in: Fluids in the Crust: Equilibrium and transport properties*. K. I. Shmulovich, B. W. D. Yardley und G. G. Gonchar (Ed.). London, *Chapman & Hall* : S. 1-12.
- YOUNG, R. A. et al.** (1993). The rietveld method, International Union of Crystallography, *Oxford University Press*, 296 S.

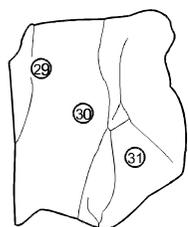
EMS-Analysen von Mikrolithen aus der Lagerstätte Nazareno, MG, Brasilien

Na-Ca-Mikrolithe	141
Farblose Mikrolithe.....	141
Grüne Mikrolithe (< 0,5 U ₂ O Gew.).....	144
Grüne Mikrolithe (> 0,5 U ₂ O Gew.).....	149
Honigfarbene Mikrolithe.....	154
Zonierte Proben	159
Ba-Mikrolith	182
Pb-Mikrolith	188
Fe-Mikrolith	191
Ba-Pb-Mikrolith	193

Tab. 15 - Probe: DJF1 (farblos)

Bezeichnung: FARBLOS

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysenr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
29	5,151	0,000	10,558	0,070	0,000	0,000	0,000	0,050	0,102	2,154	74,950	0,019	0,585	3,429	0,000	97,068	1,444	95,624
30	5,134	0,030	10,612	0,079	0,000	0,000	0,000	0,106	0,000	2,523	74,312	0,013	0,531	3,055	0,107	96,502	1,286	95,216
31	5,209	0,006	10,589	0,000	0,026	0,000	0,000	0,056	0,000	2,352	75,214	0,036	0,604	3,197	0,128	97,417	1,346	96,071



Formelberechnung

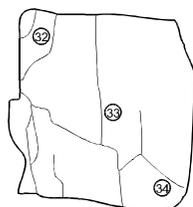
Analysenr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
29	0,018	0,000	0,925	1,047	0,005	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004	1,982	0,090	1,887	0,001	0,022	2,000
30	0,014	0,000	0,923	1,054	0,006	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	1,986	0,106	1,874	0,001	0,020	2,000
31	0,028	0,000	0,927	1,042	0,000	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	1,972	0,098	1,878	0,002	0,022	2,000

Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
29	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	1,004	0,007	0,000	1,011	0,023	0,000	0,485	0,000	0,925	0,925	0,000
30	6,000	0,000	6,000	0,000	0,004	0,896	0,068	0,033	1,000	0,021	0,036	0,438	0,000	0,927	0,923	0,004
31	6,000	0,000	6,000	0,000	0,001	0,928	0,032	0,039	1,000	0,025	0,039	0,452	0,000	0,928	0,927	0,001

Tab. 16 - Probe: DJF2 (farblos)

Bezeichnung: FARBLOS

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysenr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
32	4,470	0,000	11,126	0,002	0,007	0,001	0,000	0,006	0,000	2,894	74,363	0,000	0,533	2,475	0,507	96,384	1,042	95,342
33	4,664	0,000	11,210	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	3,439	73,720	0,000	0,528	2,798	0,292	96,652	1,178	95,474
34	4,646	0,000	11,207	0,014	0,040	0,001	0,000	0,012	0,081	3,356	74,172	0,028	0,570	2,888	0,273	97,288	1,216	96,072



Formelberechnung [pro Formeleinheit]

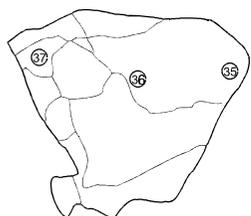
Analysenr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
32	0,106	0,000	0,797	1,096	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	1,894	0,120	1,860	0,000	0,020	2,000
33	0,070	0,000	0,829	1,101	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,930	0,143	1,838	0,000	0,019	2,000
34	0,077	0,000	0,821	1,095	0,001	0,003	0,000	0,000	0,000	0,003	1,923	0,138	1,839	0,002	0,021	2,000

Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
32	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,720	0,126	0,154	1,000	0,020	0,154	0,350	0,000	0,797	0,797	0,000
33	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,811	0,101	0,088	1,000	0,019	0,088	0,396	0,000	0,829	0,829	0,000
34	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,833	0,085	0,082	1,000	0,023	0,082	0,405	0,000	0,821	0,821	0,000

Tab. 17 - Probe: DJF3 (farblos)

Bezeichnung: FARBLOS

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysenr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
35	5,089	0,001	10,669	0,000	0,000	0,000	0,000	0,025	0,000	2,478	75,178	0,008	0,534	2,996	0,238	97,216	1,261	95,955
36	5,010	0,000	10,510	0,005	0,000	0,000	0,000	0,062	0,051	2,318	74,665	0,000	0,422	2,816	0,302	96,161	1,186	94,975
37	5,079	0,000	10,467	0,000	0,009	0,000	0,006	0,000	0,061	2,573	75,014	0,026	0,367	3,031	0,257	96,89	1,276	95,614



Formelberechnung

Analysenr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
35	0,043	0,000	0,906	1,050	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	1,957	0,103	1,877	0,001	0,020	2,000
36	0,047	0,000	0,903	1,046	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002	1,953	0,097	1,887	0,000	0,016	2,000
37	0,059	0,000	0,906	1,032	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	1,941	0,107	1,878	0,002	0,013	2,000

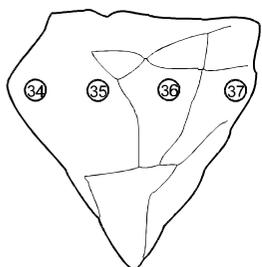
Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
35	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,870	0,058	0,072	1,000	0,020	0,072	0,425	0,000	0,906	0,906	0,000
36	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,828	0,080	0,092	1,000	0,016	0,092	0,406	0,000	0,903	0,903	0,000
37	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,882	0,040	0,078	1,000	0,015	0,078	0,434	0,000	0,906	0,906	0,000

Tab. 18 - Probe: DJL1 (hellgrün – durchsichtig)

Bezeichnung: GRÜNE MIKROLITHE (< 0,5 UO₂ GEW. %)

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
34	4,925	0,001	10,491	0,041	0,056	0,000	0,249	0,101	0,038	4,176	74,287	0,015	0,663	2,989	0,463	98,495	1,259	97,236
35	4,969	0,000	10,696	0,022	0,025	0,000	0,280	0,119	0,000	4,168	73,028	0,010	0,824	2,659	0,476	97,276	1,120	96,156
36	5,124	0,000	10,605	0,055	0,000	0,000	0,308	0,012	0,005	4,117	73,794	0,025	0,774	2,736	0,478	98,033	1,152	96,881
37	5,013	0,000	10,662	0,041	0,015	0,007	0,224	0,000	0,010	3,783	73,347	0,008	0,619	2,826	0,341	96,896	1,190	95,706

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
34	0,126	0,000	0,854	1,005	0,003	0,004	0,000	0,005	0,002	0,001	1,874	0,169	1,807	0,001	0,024	2,000
35	0,076	0,000	0,873	1,038	0,002	0,002	0,000	0,006	0,003	0,000	1,924	0,171	1,799	0,001	0,030	2,000
36	0,076	0,000	0,893	1,021	0,004	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	1,924	0,167	1,803	0,002	0,028	2,000
37	0,060	0,000	0,887	1,043	0,003	0,001	0,001	0,005	0,000	0,000	1,940	0,156	1,821	0,001	0,023	2,000

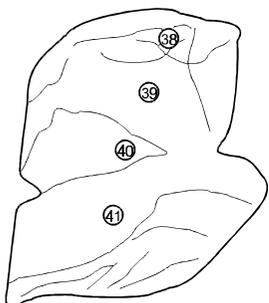
Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
34	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,845	0,018	0,137	1,000	0,025	0,137	0,410	0,010	0,854	0,854	0,000
35	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,762	0,096	0,142	1,000	0,030	0,142	0,366	0,011	0,873	0,873	0,000
36	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,778	0,081	0,142	1,000	0,029	0,142	0,374	0,012	0,893	0,893	0,000
37	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,816	0,082	0,102	1,000	0,023	0,102	0,396	0,009	0,887	0,887	0,000

Tab. 19 - Probe: DJL2 (hellgrün – durchsichtig)

Bezeichnung: GRÜNE MIKROLITHE (< 0,5 UO₂ GEW. %)

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
38	5,323	0,004	10,670	0,004	0,000	0,000	0,182	0,000	0,000	2,987	74,513	0,045	0,813	2,795	0,318	97,654	1,177	96,477
39	5,205	0,000	10,452	0,063	0,024	0,000	0,234	0,042	0,071	2,405	75,204	0,011	0,726	2,983	0,245	97,665	1,256	96,409
40	5,366	0,002	10,703	0,000	0,016	0,000	0,288	0,119	0,000	3,895	73,493	0,029	1,027	2,975	0,256	98,169	1,253	96,916
41	5,431	0,000	10,866	0,037	0,000	0,002	0,078	0,000	0,000	4,590	72,955	0,026	0,984	2,821	0,333	98,123	1,188	96,935

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
38	0,016	0,000	0,939	1,041	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	1,984	0,123	1,844	0,003	0,030	2,000
39	0,034	0,000	0,924	1,026	0,005	0,002	0,000	0,005	0,001	0,003	1,966	0,100	1,873	0,001	0,027	2,000
40	0,018	0,000	0,938	1,034	0,000	0,001	0,000	0,006	0,003	0,000	1,982	0,159	1,802	0,002	0,037	2,000
41	0,009	0,000	0,943	1,043	0,003	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	1,991	0,186	1,777	0,002	0,035	2,000

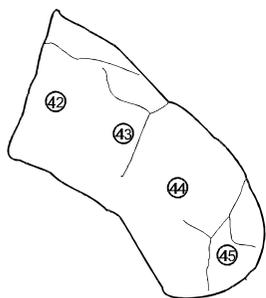
Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
38	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,805	0,100	0,096	1,000	0,033	0,096	0,386	0,007	0,939	0,939	0,000
39	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,864	0,062	0,074	1,000	0,027	0,074	0,418	0,010	0,924	0,924	0,000
40	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,848	0,075	0,076	1,000	0,039	0,076	0,405	0,012	0,938	0,938	0,000
41	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,799	0,103	0,098	1,000	0,037	0,098	0,381	0,003	0,943	0,943	0,000

Tab. 20 - Probe: DJL3 (hellgrün – durchsichtig)

Bezeichnung: GRÜNE MIKROLITHE (< 0,5 UO₂ GEW. %)

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
42	4,815	0,000	11,175	0,000	0,005	0,000	0,327	0,000	0,038	3,888	72,776	0,019	1,227	3,417	0,029	97,716	1,439	96,277
43	0,005	0,010	3,539	0,083	0,000	0,007	0,172	0,264	0,000	4,425	84,717	0,000	1,438	0,178	5,162	100	0,075	99,925
44	0,023	0,023	0,675	0,023	0,010	0,011	0,304	0,042	0,000	4,471	86,337	0,000	1,386	0,000	6,695	100	0,000	100
45	0,877	0,007	5,668	0,010	0,044	0,014	0,072	0,072	0,000	4,745	82,114	0,058	0,881	0,912	4,526	100	0,384	99,616

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
42	0,059	0,000	0,847	1,086	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,001	1,941	0,159	1,795	0,001	0,044	2,000
43	1,688	0,000	0,001	0,296	0,005	0,000	0,001	0,003	0,006	0,000	0,312	0,156	1,799	0,000	0,045	2,000
44	1,932	0,000	0,003	0,056	0,001	0,001	0,001	0,005	0,001	0,000	0,068	0,155	1,802	0,000	0,042	2,000
45	1,366	0,000	0,137	0,488	0,001	0,003	0,002	0,001	0,002	0,000	0,634	0,173	1,796	0,004	0,028	2,000

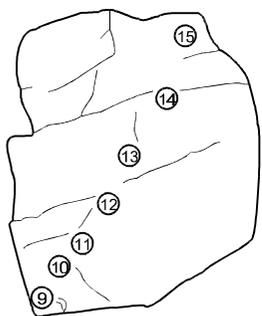
Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
42	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,980	0,011	0,009	1,000	0,046	0,009	0,467	0,013	0,847	0,847	0,000
43	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,044	0,000	0,614	0,659	0,045	0,956	0,729	0,006	0,002	0,001	0,001
44	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,766	0,768	0,042	1,000	0,927	0,010	0,005	0,003	0,002
45	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,232	0,000	0,646	0,879	0,032	0,768	0,665	0,003	0,138	0,137	0,001

Tab. 21 - Probe: DR12 (olivgrün)

Bezeichnung: GRÜNE MIKROLITHE (< 0,5 UO₂ GEW. %)

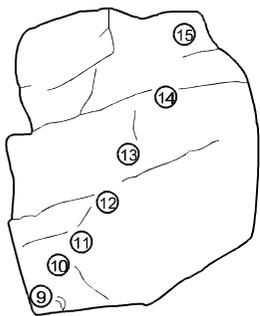
EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
9	4,758	0,001	10,272	0,000	0,000	0,000	0,436	0,006	0,000	4,229	73,598	0,015	0,577	3,081	0,485	97,458	1,297	96,161
10	4,676	0,012	10,051	0,000	0,000	0,000	0,395	0,000	0,000	4,169	73,086	0,036	0,730	2,837	0,682	96,674	1,195	95,479
11	4,290	0,009	10,317	0,000	0,000	0,005	0,514	0,134	0,000	4,225	73,088	0,007	1,139	2,677	0,831	97,236	1,127	96,109
12	4,011	0,001	10,268	0,002	0,022	0,000	0,578	0,000	0,000	4,124	71,691	0,014	1,274	2,753	0,793	95,531	1,159	94,372
13	3,755	0,000	10,104	0,000	0,047	0,000	0,374	0,000	0,120	3,923	74,022	0,017	0,710	3,130	0,808	97,010	1,318	95,692
14	4,437	0,000	10,325	0,024	0,000	0,003	0,331	0,152	0,070	4,182	73,214	0,044	0,760	2,772	0,703	97,017	1,167	95,850
15	4,249	0,000	10,266	0,059	0,000	0,005	0,488	0,000	0,181	4,909	72,729	0,028	0,690	2,796	0,775	97,175	1,177	95,998

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
9	0,166	0,000	0,832	0,993	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000	1,834	0,172	1,806	0,001	0,021	2,000
10	0,195	0,000	0,821	0,976	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	1,805	0,171	1,800	0,002	0,026	2,000
11	0,244	0,000	0,748	0,994	0,000	0,000	0,001	0,010	0,003	0,000	1,756	0,172	1,787	0,000	0,041	2,000
12	0,269	0,000	0,711	1,006	0,000	0,002	0,000	0,012	0,000	0,000	1,731	0,170	1,782	0,001	0,046	2,000
13	0,354	0,000	0,656	0,975	0,000	0,004	0,000	0,007	0,000	0,004	1,646	0,160	1,814	0,001	0,026	2,000
14	0,209	0,000	0,777	0,999	0,002	0,000	0,000	0,007	0,004	0,002	1,791	0,171	1,799	0,003	0,027	2,000
15	0,253	0,000	0,739	0,987	0,004	0,000	0,001	0,010	0,000	0,006	1,747	0,199	1,774	0,002	0,025	2,000

Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>k</i>	<i>j</i>	<i>j_A</i>	<i>j_Y</i>
9	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,879	0,000	0,121	1,000	0,022	0,121	0,452	0,018	0,832	0,832	0,000
10	6,000	0,000	6,000	0,000	0,001	0,813	0,000	0,186	1,000	0,029	0,187	0,410	0,016	0,822	0,821	0,001
11	6,000	0,000	6,000	0,000	0,001	0,761	0,000	0,238	1,000	0,041	0,239	0,368	0,021	0,749	0,748	0,001
12	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,796	0,000	0,204	1,000	0,047	0,204	0,409	0,024	0,711	0,711	0,000
13	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,892	0,000	0,108	1,000	0,027	0,108	0,566	0,015	0,656	0,656	0,000
14	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,792	0,000	0,208	1,000	0,030	0,208	0,382	0,013	0,777	0,777	0,000
15	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,793	0,000	0,207	1,000	0,027	0,207	0,406	0,019	0,739	0,739	0,000

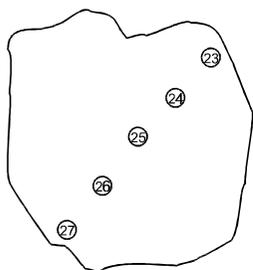


Tab. 22 - Probe: DR13 (olivgrün)

Bezeichnung: GRÜNE MIKROLITHE (> 0,5 UO₂ GEW. %)

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysenr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
23	1,966	0,004	13,146	0,379	0,252	0,000	1,011	0,000	0,302	3,505	72,941	0,072	0,792	2,249	0,400	97,019	0,947	96,072
24	1,867	0,029	13,173	0,355	0,250	0,000	1,203	0,121	0,000	3,357	72,333	0,104	0,860	1,746	0,605	96,003	0,735	95,268
25	1,936	0,000	13,299	0,316	0,271	0,000	1,198	0,127	0,000	3,111	72,830	0,075	0,934	1,503	0,692	96,292	0,633	95,659
26	2,016	0,000	13,161	0,323	0,273	0,000	1,279	0,278	0,131	3,194	72,743	0,013	0,973	1,854	0,495	96,733	0,781	95,952
27	1,897	0,013	12,979	0,380	0,179	0,002	1,516	0,073	0,000	2,915	72,845	0,039	1,423	1,929	0,615	96,805	0,812	95,993

Formelberechnung



Analysenr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
23	0,277	0,000	0,350	1,293	0,029	0,019	0,000	0,021	0,000	0,011	1,723	0,145	1,821	0,005	0,029	2,000
24	0,284	0,000	0,335	1,306	0,028	0,019	0,000	0,025	0,003	0,000	1,716	0,140	1,821	0,007	0,032	2,000
25	0,262	0,000	0,347	1,317	0,025	0,021	0,000	0,025	0,003	0,000	1,738	0,130	1,830	0,005	0,034	2,000
26	0,250	0,000	0,362	1,304	0,025	0,021	0,000	0,026	0,007	0,005	1,750	0,134	1,830	0,001	0,036	2,000
27	0,304	0,000	0,339	1,280	0,030	0,014	0,000	0,031	0,002	0,000	1,696	0,121	1,824	0,003	0,052	2,000

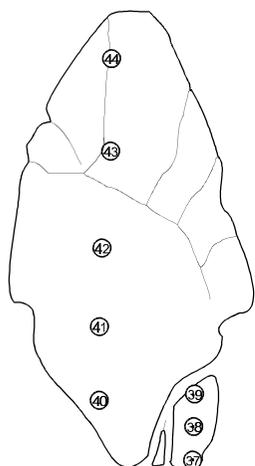
Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
23	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,653	0,225	0,122	1,000	0,034	0,122	0,309	0,041	0,350	0,350	0,000
24	6,000	0,000	6,000	0,000	0,003	0,511	0,300	0,186	1,000	0,039	0,189	0,236	0,050	0,338	0,335	0,003
25	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,439	0,349	0,212	1,000	0,040	0,212	0,200	0,049	0,347	0,347	0,000
26	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,542	0,306	0,152	1,000	0,037	0,152	0,253	0,053	0,362	0,362	0,000
27	6,000	0,000	6,000	0,000	0,002	0,562	0,250	0,187	1,000	0,055	0,189	0,253	0,062	0,341	0,339	0,002

Tab. 23 - Probe: DR15 (grün mit vielen Rissen)

Bezeichnung: GRÜNE MIKROLITHE (> 0,5 UO₂ GEW. %)

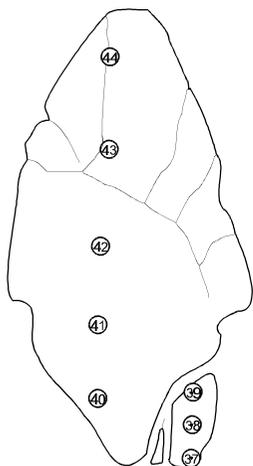
EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
37	3,778	0,030	10,693	0,090	0,000	0,000	1,026	0,030	0,000	4,595	71,752	0,082	1,356	2,706	0,758	96,896	1,139	95,757
38	4,068	0,006	10,834	0,051	0,000	0,000	0,835	0,000	0,061	4,718	71,676	0,055	1,551	2,571	0,772	97,198	1,083	96,115
39	3,769	0,000	10,710	0,000	0,036	0,000	0,871	0,000	0,101	4,521	71,500	0,037	1,386	2,395	0,905	96,231	1,008	95,223
40	2,644	0,021	8,337	0,077	0,098	0,000	0,762	0,260	0,854	4,825	72,845	0,030	1,495	1,776	2,317	96,341	0,748	95,593
41	4,055	0,000	11,028	0,071	0,035	0,016	1,060	0,133	0,040	4,640	71,227	0,032	1,668	2,467	0,672	97,144	1,039	96,105
42	0,771	0,019	11,201	0,096	0,000	0,000	0,878	0,230	0,000	4,541	71,423	0,014	1,424	2,231	1,660	94,488	0,939	93,549
43	4,313	0,000	11,326	0,166	0,027	0,007	0,776	0,000	0,000	4,361	71,376	0,034	1,328	2,377	0,491	96,582	1,001	95,581
44	4,391	0,008	11,054	0,136	0,078	0,000	0,769	0,012	0,030	4,624	72,045	0,000	1,276	2,228	0,687	97,338	0,938	96,400

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
37	0,279	0,000	0,660	1,032	0,007	0,000	0,000	0,021	0,001	0,000	1,721	0,187	1,759	0,006	0,049	2,000
38	0,227	0,000	0,708	1,042	0,004	0,000	0,000	0,017	0,000	0,002	1,773	0,191	1,749	0,004	0,055	2,000
39	0,273	0,000	0,662	1,040	0,000	0,003	0,000	0,018	0,000	0,004	1,727	0,185	1,762	0,003	0,050	2,000
40	0,693	0,000	0,453	0,790	0,006	0,007	0,000	0,015	0,006	0,030	1,307	0,193	1,752	0,002	0,053	2,000
41	0,188	0,000	0,710	1,067	0,005	0,003	0,002	0,021	0,003	0,001	1,812	0,189	1,748	0,002	0,060	2,000
42	0,745	0,000	0,136	1,088	0,007	0,000	0,000	0,018	0,006	0,000	1,255	0,186	1,761	0,001	0,051	2,000
43	0,100	0,000	0,762	1,106	0,013	0,002	0,001	0,016	0,000	0,000	1,900	0,180	1,770	0,002	0,048	2,000
44	0,134	0,000	0,767	1,067	0,010	0,006	0,000	0,015	0,000	0,001	1,866	0,188	1,766	0,000	0,046	2,000

Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _Λ	j _Y
37	6,000	0,000	6,000	0,000	0,003	0,771	0,000	0,225	1,000	0,054	0,228	0,358	0,041	0,663	0,660	0,003
38	6,000	0,000	6,000	0,000	0,001	0,730	0,041	0,228	1,000	0,059	0,229	0,335	0,033	0,709	0,708	0,001
39	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,686	0,043	0,271	1,000	0,053	0,271	0,317	0,035	0,662	0,662	0,000
40	6,000	0,000	6,000	0,000	0,002	0,497	0,000	0,501	1,000	0,055	0,503	0,400	0,030	0,455	0,453	0,002
41	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,704	0,096	0,200	1,000	0,062	0,200	0,321	0,043	0,710	0,710	0,000
42	6,000	0,000	6,000	0,000	0,002	0,640	0,000	0,358	1,000	0,052	0,360	0,434	0,035	0,138	0,136	0,002
43	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,685	0,167	0,148	1,000	0,051	0,148	0,317	0,031	0,762	0,762	0,000
44	6,000	0,000	6,000	0,000	0,001	0,635	0,160	0,204	1,000	0,046	0,205	0,295	0,031	0,768	0,767	0,001

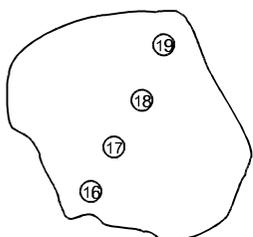


Tab. 24 - Probe: DR1a (olivgrün)

Bezeichnung: GRÜNE MIKROLITHE (> 0,5 UO₂ GEW. %)

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
16	4,252	0,003	10,648	0,000	0,006	0,000	3,258	0,006	0,000	4,461	68,395	0,136	2,671	2,566	0,399	96,801	1,080	95,721
17	4,289	0,003	10,520	0,000	0,000	0,001	3,576	0,072	0,222	4,569	67,475	0,145	2,717	2,393	0,389	96,371	1,008	95,363
18	4,146	0,019	10,473	0,063	0,000	0,000	3,472	0,078	0,040	4,765	68,757	0,147	2,573	2,311	0,603	97,447	0,973	96,474
19	4,325	0,032	10,470	0,000	0,000	0,000	2,975	0,108	0,081	4,653	69,578	0,132	2,040	2,599	0,433	97,426	1,094	96,332

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
16	0,128	0,000	0,757	1,047	0,000	0,000	0,000	0,067	0,000	0,000	1,871	0,185	1,708	0,009	0,098	2,000
17	0,103	0,000	0,770	1,043	0,000	0,000	0,000	0,074	0,002	0,008	1,897	0,191	1,698	0,010	0,100	2,000
18	0,170	0,000	0,731	1,021	0,005	0,000	0,000	0,070	0,002	0,001	1,830	0,196	1,701	0,010	0,093	2,000
19	0,147	0,000	0,765	1,023	0,000	0,000	0,000	0,060	0,003	0,003	1,854	0,192	1,725	0,009	0,074	2,000

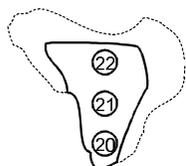
Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
16	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,745	0,134	0,121	1,000	0,107	0,121	0,319	0,133	0,757	0,757	0,000
17	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,701	0,180	0,119	1,000	0,110	0,119	0,295	0,147	0,770	0,770	0,000
18	6,000	0,000	6,000	0,000	0,002	0,665	0,152	0,181	1,000	0,103	0,183	0,281	0,141	0,733	0,731	0,002
19	6,000	0,000	6,000	0,000	0,004	0,749	0,117	0,130	1,000	0,083	0,134	0,333	0,121	0,769	0,765	0,004

Tab. 25 - Probe: DR1b (hellgrün)

Bezeichnung: GRÜNE MIKROLITHE (> 0,5 UO₂ GEW. %)

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysenr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
20	0,000	0,030	0,679	0,014	0,000	0,000	3,376	0,012	0,076	5,025	79,823	0,096	1,705	0,121	9,043	100	0,051	99,949
21	4,209	0,020	9,792	0,000	0,000	0,000	3,267	0,259	0,091	4,092	71,176	0,084	1,676	2,576	0,625	97,867	1,085	96,782
22	0,013	0,000	1,055	0,002	0,000	0,000	3,428	0,092	0,200	4,206	79,730	0,069	1,778	0,046	9,381	100	0,019	99,981

Formelberechnung



Analysenr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
20	1,265	0,612	0,000	0,059	0,001	0,000	0,000	0,061	0,000	0,002	0,735	0,184	1,755	0,006	0,055	2,000
21	0,225	0,000	0,744	0,956	0,000	0,000	0,000	0,066	0,006	0,003	1,775	0,169	1,765	0,006	0,061	2,000
22	1,061	0,773	0,002	0,093	0,000	0,000	0,000	0,063	0,002	0,006	0,939	0,156	1,781	0,004	0,058	2,000

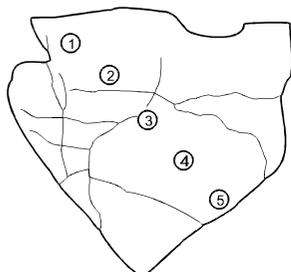
Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
20	6,000	0,000	6,000	0,000	0,003	0,031	0,000	0,966	1,000	0,061	0,969	0,845	0,122	0,003	0,000	0,003
21	6,000	0,000	6,000	0,000	0,002	0,743	0,067	0,188	1,000	0,067	0,190	0,338	0,133	0,746	0,744	0,002
22	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,012	0,000	0,988	1,000	0,062	0,988	0,784	0,125	0,002	0,002	0,000

Tab. 26 - Probe: DJH1 (bräunlich honigfarben)

Bezeichnung: HONIGFARBEN

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
1	0,690	0,000	14,781	0,132	0,021	0,000	0,482	0,000	0,084	3,894	72,869	0,055	0,966	1,109	1,079	96,162	0,467	95,695
2	0,628	0,000	14,807	0,189	0,091	0,000	0,584	0,000	0,000	4,150	72,601	0,037	0,812	1,270	0,956	96,125	0,535	95,590
3	0,700	0,000	14,744	0,145	0,023	0,000	0,498	0,000	0,059	4,114	72,147	0,035	1,100	1,355	0,957	95,877	0,571	95,306
4	0,593	0,028	14,939	0,129	0,048	0,000	0,389	0,000	0,015	4,183	73,610	0,047	0,966	1,204	1,107	97,258	0,507	96,751
5	0,671	0,000	14,707	0,143	0,000	0,000	0,238	0,112	0,000	3,877	73,414	0,046	0,907	1,491	0,993	96,599	0,628	95,971

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
1	0,414	0,000	0,122	1,439	0,010	0,002	0,000	0,010	0,000	0,003	1,586	0,160	1,801	0,004	0,035	2,000
2	0,411	0,000	0,111	1,444	0,015	0,007	0,000	0,012	0,000	0,000	1,589	0,171	1,797	0,003	0,029	2,000
3	0,411	0,000	0,124	1,440	0,011	0,002	0,000	0,010	0,000	0,002	1,589	0,170	1,788	0,002	0,040	2,000
4	0,441	0,000	0,103	1,434	0,010	0,004	0,000	0,008	0,000	0,001	1,559	0,169	1,793	0,003	0,034	2,000
5	0,438	0,000	0,118	1,425	0,011	0,000	0,000	0,005	0,003	0,000	1,562	0,159	1,806	0,003	0,033	2,000

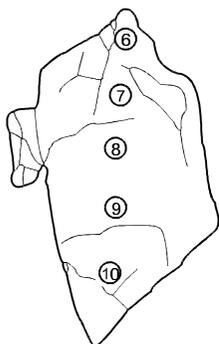
Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _V
1	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,319	0,356	0,325	1,000	0,039	0,325	0,140	0,019	0,122	0,122	0,000
2	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,366	0,346	0,288	1,000	0,032	0,288	0,167	0,024	0,111	0,111	0,000
3	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,391	0,320	0,289	1,000	0,042	0,289	0,174	0,020	0,124	0,124	0,000
4	6,000	0,000	6,000	0,000	0,003	0,341	0,327	0,329	1,000	0,038	0,332	0,152	0,016	0,106	0,103	0,003
5	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,426	0,276	0,297	1,000	0,036	0,297	0,195	0,010	0,118	0,118	0,000

Tab. 27 - Probe: DJH2 (bräunlich honigfarben)

Bezeichnung: HONIGFARBEN

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
6	0,309	0,000	15,009	0,134	0,073	0,000	0,336	0,000	0,083	2,445	74,693	0,056	0,586	1,268	0,931	95,923	0,534	95,389
7	0,661	0,000	15,003	0,189	0,028	0,000	0,187	0,053	0,059	4,655	72,716	0,065	0,943	1,172	1,098	96,829	0,493	96,336
8	0,572	0,000	14,688	0,132	0,113	0,000	0,115	0,112	0,000	2,872	73,329	0,069	0,783	1,221	0,988	94,994	0,514	94,480
9	0,614	0,019	14,669	0,169	0,000	0,000	0,216	0,065	0,000	2,497	73,444	0,016	0,819	1,504	0,793	94,825	0,633	94,192
10	0,618	0,000	14,871	0,149	0,065	0,000	0,202	0,000	0,000	2,465	73,938	0,054	1,047	1,333	0,904	95,646	0,561	95,085

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
6	0,436	0,000	0,055	1,483	0,010	0,006	0,000	0,007	0,000	0,003	1,564	0,102	1,873	0,004	0,022	2,000
7	0,421	0,000	0,115	1,441	0,014	0,002	0,000	0,004	0,001	0,002	1,579	0,189	1,773	0,004	0,034	2,000
8	0,416	0,000	0,103	1,457	0,010	0,009	0,000	0,002	0,003	0,000	1,584	0,120	1,846	0,005	0,029	2,000
9	0,404	0,000	0,111	1,466	0,013	0,000	0,000	0,004	0,002	0,000	1,596	0,105	1,863	0,001	0,030	2,000
10	0,398	0,000	0,111	1,470	0,012	0,005	0,000	0,004	0,000	0,000	1,602	0,103	1,855	0,004	0,039	2,000

Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _V
6	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,370	0,345	0,285	1,000	0,025	0,285	0,172	0,014	0,055	0,055	0,000
7	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,332	0,341	0,327	1,000	0,038	0,327	0,147	0,007	0,115	0,115	0,000
8	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,357	0,339	0,303	1,000	0,034	0,303	0,162	0,005	0,103	0,103	0,000
9	6,000	0,000	6,000	0,000	0,002	0,444	0,309	0,245	1,000	0,032	0,247	0,206	0,009	0,113	0,111	0,002
10	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,389	0,335	0,277	1,000	0,042	0,277	0,173	0,008	0,111	0,111	0,000

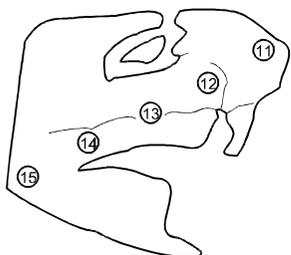
Tab. 28 - Probe: DJH3 (bräunlich honigfarben)

Bezeichnung: HONIGFARBEN

EMS-Analysen [Gew. %]

Analysenr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
11	0,552	0,000	14,720	0,103	0,017	0,000	0,760	0,106	0,034	3,420	71,993	0,013	1,247	1,119	1,003	95,087	0,471	94,616
12	0,451	0,013	14,765	0,104	0,050	0,000	0,782	0,000	0,000	3,272	73,171	0,020	1,173	1,059	1,105	95,965	0,446	95,519
13	0,552	0,000	14,625	0,113	0,012	0,000	0,817	0,053	0,158	3,488	72,435	0,055	1,227	1,109	1,075	95,719	0,467	95,252
14	0,388	0,000	15,007	0,162	0,061	0,000	0,711	0,000	0,025	3,465	72,987	0,028	1,141	0,945	1,104	96,024	0,398	95,626
15	0,468	0,000	14,879	0,094	0,032	0,000	0,741	0,000	0,000	3,353	73,205	0,042	0,919	1,078	1,050	95,861	0,454	95,407

Formelberechnung



Analysenr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
11	0,414	0,000	0,099	1,458	0,008	0,001	0,000	0,016	0,003	0,001	1,586	0,143	1,810	0,001	0,046	2,000
12	0,445	0,000	0,080	1,447	0,008	0,004	0,000	0,016	0,000	0,000	1,555	0,135	1,821	0,001	0,043	2,000
13	0,431	0,000	0,098	1,437	0,009	0,001	0,000	0,017	0,001	0,006	1,569	0,145	1,807	0,004	0,045	2,000
14	0,430	0,000	0,069	1,469	0,013	0,005	0,000	0,014	0,000	0,001	1,570	0,143	1,813	0,002	0,042	2,000
15	0,431	0,000	0,083	1,461	0,007	0,002	0,000	0,015	0,000	0,000	1,569	0,139	1,825	0,003	0,034	2,000

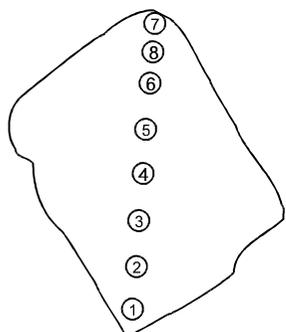
Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _V
11	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,327	0,365	0,308	1,000	0,047	0,308	0,140	0,031	0,099	0,099	0,000
12	6,000	0,000	6,000	0,000	0,002	0,306	0,357	0,336	1,000	0,044	0,337	0,131	0,032	0,082	0,080	0,002
13	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,322	0,351	0,327	1,000	0,049	0,327	0,137	0,033	0,098	0,098	0,000
14	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,273	0,392	0,335	1,000	0,043	0,335	0,115	0,029	0,069	0,069	0,000
15	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,312	0,368	0,319	1,000	0,036	0,319	0,138	0,030	0,083	0,083	0,000

Tab. 29 - Probe: DR22 (honigfarben, durchsichtig)

Bezeichnung: HONIGFARBEN

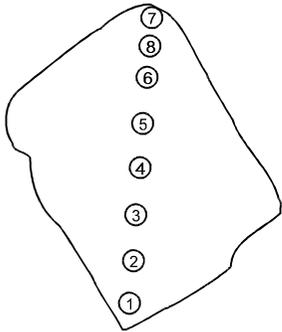
EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
1	0,379	0,013	15,112	0,180	0,000	0,003	0,000	0,036	0,000	3,062	73,805	0,038	0,489	0,977	1,053	95,147	0,411	94,736
2	0,937	0,063	14,341	0,091	0,124	0,001	0,000	0,000	0,111	4,113	72,502	0,000	0,497	1,484	0,877	95,141	0,625	94,516
3	0,527	0,000	14,849	0,152	0,047	0,000	0,000	0,097	0,040	3,845	73,880	0,000	0,589	1,217	1,093	96,336	0,512	95,824
4	0,636	0,013	14,668	0,199	0,019	0,000	0,000	0,000	0,101	3,472	74,748	0,004	0,607	1,586	0,959	97,012	0,668	96,344
5	0,796	0,000	14,682	0,194	0,083	0,000	0,000	0,000	0,000	3,324	74,057	0,013	0,548	1,531	0,854	96,082	0,645	95,437
6	0,467	0,002	14,961	0,162	0,051	0,000	0,000	0,018	0,231	3,166	74,253	0,005	0,540	1,324	0,934	96,114	0,557	95,557
7	0,332	0,000	15,071	0,168	0,021	0,000	0,000	0,006	0,000	3,156	74,912	0,009	0,519	1,145	1,108	96,447	0,482	95,965
8	0,635	0,000	14,846	0,145	0,000	0,000	0,000	0,061	0,000	3,080	75,390	0,015	0,591	1,396	1,024	97,183	0,588	96,595

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
1	0,423	0,000	0,068	1,494	0,014	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	1,577	0,128	1,852	0,003	0,018	2,000
2	0,401	0,000	0,167	1,411	0,007	0,010	0,000	0,000	0,000	0,004	1,599	0,171	1,811	0,000	0,018	2,000
3	0,447	0,000	0,093	1,442	0,012	0,004	0,000	0,000	0,002	0,001	1,553	0,158	1,821	0,000	0,021	2,000
4	0,448	0,000	0,111	1,420	0,015	0,001	0,000	0,000	0,000	0,004	1,552	0,142	1,836	0,000	0,022	2,000
5	0,399	0,000	0,141	1,439	0,015	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	1,601	0,137	1,842	0,001	0,020	2,000
6	0,425	0,000	0,083	1,468	0,013	0,004	0,000	0,000	0,000	0,008	1,575	0,131	1,849	0,000	0,020	2,000
7	0,460	0,000	0,058	1,467	0,013	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	1,540	0,130	1,851	0,001	0,019	2,000
8	0,440	0,000	0,111	1,437	0,011	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	1,560	0,126	1,852	0,001	0,021	2,000

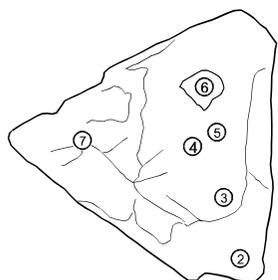
Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
1	6,000	0,000	6,000	0,000	0,002	0,285	0,391	0,322	1,000	0,021	0,324	0,132	0,000	0,070	0,068	0,002
2	6,000	0,000	6,000	0,000	0,007	0,431	0,295	0,267	1,000	0,018	0,274	0,206	0,000	0,174	0,167	0,007
3	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,349	0,322	0,329	1,000	0,021	0,329	0,164	0,000	0,093	0,093	0,000
4	6,000	0,000	6,000	0,000	0,001	0,453	0,259	0,287	1,000	0,022	0,288	0,215	0,000	0,112	0,111	0,001
5	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,443	0,299	0,259	1,000	0,021	0,259	0,211	0,000	0,141	0,141	0,000
6	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,383	0,333	0,284	1,000	0,020	0,284	0,182	0,000	0,083	0,083	0,000
7	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,329	0,337	0,334	1,000	0,019	0,334	0,155	0,000	0,058	0,058	0,000
8	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,399	0,294	0,307	1,000	0,022	0,307	0,188	0,000	0,111	0,111	0,000



Tab. 30 - Probe: DJE1 (grün-bräunlich – verfigert mit dunkleren Bereichen)

Bezeichnung: ZONIERT

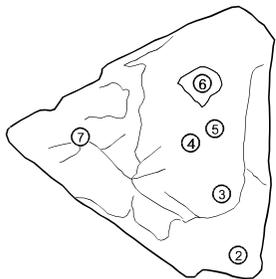
EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
2	0,032	0,388	0,375	0,161	0,000	0,014	2,385	1,045	4,772	5,151	73,924	0,126	2,445	0,023	8,366	99,207	0,010	99,197
3	0,050	0,452	0,124	0,251	0,001	0,000	2,896	0,535	5,861	4,890	75,272	0,103	1,689	0,061	7,815	100	0,026	99,974
4	0,054	0,432	0,234	0,308	0,099	0,000	2,029	0,332	6,033	6,006	76,438	0,143	1,827	0,000	6,065	100	0,000	100
5	0,032	0,362	0,344	0,335	0,000	0,000	2,316	0,166	4,670	4,914	74,726	0,098	2,713	0,000	8,617	99,293	0,000	99,293
6	0,065	0,312	0,185	0,050	0,112	0,021	1,553	0,421	6,442	4,649	78,688	0,098	1,169	0,000	6,235	100	0,000	100
7	0,042	0,408	0,345	0,251	0,179	0,002	1,943	1,060	5,017	4,462	74,001	0,115	1,863	0,061	7,977	97,726	0,026	97,700



Formelberechnung

Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
2	1,000	0,720	0,005	0,034	0,012	0,000	0,002	0,045	0,024	0,159	1,000	0,198	1,711	0,008	0,083	2,000
3	1,074	0,626	0,008	0,011	0,018	0,000	0,000	0,055	0,012	0,196	0,926	0,189	1,747	0,007	0,057	2,000
4	1,679	0,025	0,009	0,021	0,021	0,007	0,000	0,037	0,007	0,194	0,321	0,223	1,708	0,009	0,060	2,000
5	1,000	0,739	0,005	0,031	0,024	0,000	0,000	0,043	0,004	0,154	1,000	0,187	1,715	0,006	0,091	2,000
6	1,642	0,070	0,010	0,016	0,004	0,008	0,003	0,029	0,009	0,210	0,358	0,175	1,780	0,006	0,039	2,000
7	1,000	0,695	0,007	0,032	0,019	0,013	0,000	0,038	0,025	0,171	1,000	0,176	1,752	0,008	0,065	2,000

Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>k</i>	<i>j</i>	<i>j_A</i>	<i>j_Y</i>
2	4,592	1,408	6,000	0,000	0,042	0,006	0,000	0,952	1,000	0,091	0,994	0,662	0,090	0,047	0,005	0,042
3	4,673	1,327	6,000	0,000	0,049	0,016	0,000	0,935	1,000	0,064	0,984	0,640	0,110	0,057	0,008	0,049
4	4,635	1,365	6,000	0,000	0,045	0,000	0,000	0,955	1,000	0,069	1,000	0,648	0,074	0,054	0,009	0,045
5	4,547	1,453	6,000	0,000	0,039	0,000	0,000	0,961	1,000	0,098	1,000	0,678	0,087	0,044	0,005	0,039
6	4,613	1,387	6,000	0,000	0,033	0,000	0,000	0,967	1,000	0,045	1,000	0,671	0,057	0,044	0,010	0,033
7	4,634	1,366	6,000	0,000	0,045	0,017	0,000	0,938	1,000	0,072	0,983	0,655	0,075	0,052	0,007	0,045

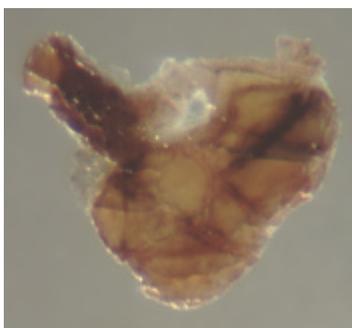
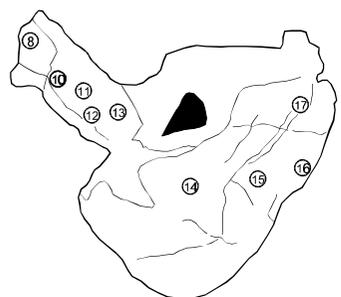


Tab. 31 - Probe: DJE2 (von dunkelbraunen bis zu honigfarbenen Bereichen)

Bezeichnung: ZONIERT

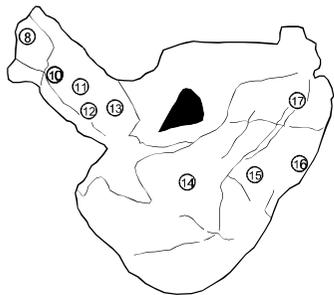
EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analyse-nr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
8	1,384	0,004	12,908	0,000	0,050	0,000	1,783	0,129	0,000	4,328	73,005	0,097	1,480	0,704	1,697	97,569	0,296	97,273
10	0,000	0,059	2,176	0,771	0,266	0,010	2,119	0,019	0,955	3,185	81,154	0,070	2,595	0,000	6,621	100	0,000	100
11	0,748	0,018	13,177	2,580	0,006	0,000	1,579	0,031	0,000	3,416	71,580	0,122	1,568	0,974	0,833	96,632	0,410	96,222
12	1,375	0,017	10,907	1,553	0,074	0,000	1,990	0,148	0,010	3,202	73,755	0,121	2,015	1,223	1,674	98,064	0,515	97,549
13	1,568	0,000	13,849	0,844	0,201	0,000	2,005	0,153	0,000	3,035	70,774	0,124	1,846	1,622	0,339	96,360	0,683	95,677
14	2,251	0,005	12,688	0,505	0,025	0,014	2,361	0,209	0,010	3,491	70,569	0,274	1,840	1,487	0,743	96,472	0,626	95,846
15	3,396	0,000	11,224	0,194	0,059	0,001	2,739	0,055	0,142	3,835	71,570	0,299	1,697	1,977	0,786	97,974	0,832	97,142
16	1,581	0,019	12,193	0,459	0,098	0,000	2,256	0,025	0,000	3,593	71,041	0,302	1,515	1,761	0,995	95,838	0,741	95,097
17	0,372	0,009	14,767	2,659	0,336	0,022	2,667	0,279	0,276	4,174	65,460	0,284	2,789	1,323	0,000	95,417	0,557	94,860

Formelberechnung



Analyse-nr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
8	0,488	0,000	0,239	1,231	0,000	0,004	0,000	0,035	0,003	0,000	1,512	0,174	1,767	0,006	0,053	2,000
10	1,540	0,130	0,000	0,190	0,053	0,018	0,001	0,038	0,000	0,030	0,460	0,117	1,795	0,004	0,084	2,000
11	0,331	0,000	0,134	1,300	0,201	0,000	0,000	0,032	0,001	0,000	1,669	0,142	1,792	0,008	0,058	2,000
12	0,552	0,000	0,238	1,043	0,117	0,006	0,000	0,040	0,004	0,000	1,448	0,129	1,791	0,008	0,072	2,000
13	0,205	0,000	0,283	1,384	0,067	0,016	0,000	0,042	0,004	0,000	1,795	0,128	1,795	0,009	0,069	2,000
14	0,250	0,000	0,402	1,252	0,039	0,002	0,002	0,048	0,005	0,000	1,750	0,145	1,768	0,019	0,068	2,000
15	0,236	0,000	0,596	1,088	0,015	0,004	0,000	0,055	0,001	0,005	1,764	0,157	1,761	0,020	0,061	2,000
16	0,428	0,000	0,282	1,200	0,036	0,008	0,000	0,046	0,001	0,000	1,572	0,149	1,774	0,021	0,055	2,000
17	0,108	0,000	0,069	1,506	0,214	0,027	0,003	0,056	0,007	0,010	1,892	0,180	1,694	0,020	0,106	2,000

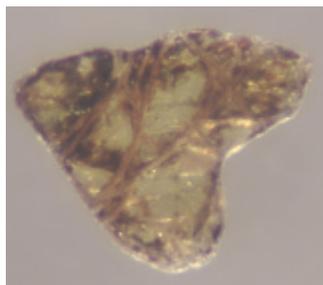
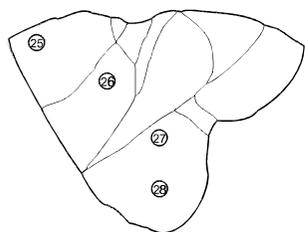
Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>k</i>	<i>j</i>	<i>j_A</i>	<i>j_Y</i>
8	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,198	0,299	0,503	1,000	0,059	0,503	0,070	0,071	0,239	0,239	0,000
10	4,657	1,343	6,000	0,006	0,006	0,000	0,000	0,994	0,994	0,088	1,000	0,627	0,077	0,006	0,000	0,006
11	6,000	0,000	6,000	0,002	0,002	0,284	0,460	0,255	0,998	0,066	0,257	0,109	0,065	0,136	0,134	0,002
12	6,000	0,000	6,000	0,002	0,002	0,345	0,157	0,496	0,998	0,080	0,498	0,133	0,079	0,240	0,238	0,002
13	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,478	0,417	0,105	1,000	0,077	0,105	0,201	0,083	0,283	0,283	0,000
14	6,000	0,000	6,000	0,000	0,001	0,433	0,339	0,227	1,000	0,087	0,227	0,173	0,097	0,403	0,402	0,001
15	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,566	0,199	0,235	1,000	0,082	0,235	0,242	0,110	0,596	0,596	0,000
16	6,000	0,000	6,000	0,003	0,002	0,512	0,184	0,302	0,997	0,076	0,305	0,218	0,092	0,284	0,282	0,002
8	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,398	0,653	0,503	1,000	0,059	0,503	0,070	0,071	0,239	0,239	0,000



Tab. 32 - Probe: DJE4 (grün, durchsichtig mit dunkleren Bereichen auf der Oberfläche des Kristalls)

Bezeichnung: ZONIERT

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysenr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
25	3,435	0,000	11,957	0,146	0,025	0,000	0,953	0,000	0,224	4,736	71,361	0,337	1,439	2,348	0,690	97,651	0,989	96,662
26	3,460	0,009	11,764	0,130	0,033	0,000	0,907	0,012	0,041	4,235	72,318	0,248	1,326	2,156	0,820	97,459	0,908	96,551
27	0,034	0,015	1,845	0,530	0,210	0,041	1,411	0,000	3,037	4,320	76,113	0,249	2,342	0,102	8,183	98,432	0,043	98,389
28	3,377	0,003	12,060	0,121	0,029	0,000	0,841	0,068	0,000	4,247	72,034	0,226	1,259	2,048	0,774	97,087	0,862	96,225



Formelberechnung

Analysenr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
25	0,220	0,000	0,595	1,145	0,011	0,002	0,000	0,019	0,000	0,008	1,780	0,191	1,735	0,023	0,051	2,000
26	0,236	0,000	0,602	1,131	0,010	0,002	0,000	0,018	0,000	0,001	1,764	0,172	1,764	0,017	0,047	2,000
27	1,000	0,644	0,006	0,166	0,038	0,015	0,005	0,026	0,000	0,100	1,000	0,164	1,741	0,016	0,079	2,000
28	0,215	0,000	0,590	1,165	0,009	0,002	0,000	0,017	0,002	0,000	1,785	0,173	1,766	0,015	0,045	2,000

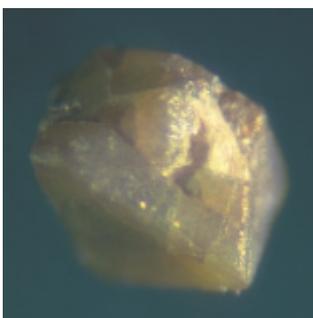
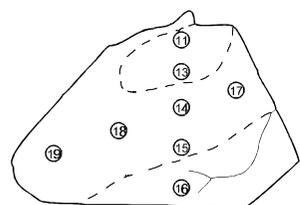
Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
25	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,664	0,133	0,204	1,000	0,074	0,204	0,295	0,038	0,595	0,595	0,000
26	6,000	0,000	6,000	0,000	0,001	0,612	0,144	0,243	1,000	0,064	0,244	0,274	0,036	0,603	0,602	0,001
27	4,640	1,360	6,000	0,000	0,002	0,027	0,000	0,971	1,000	0,094	0,973	0,647	0,053	0,007	0,006	0,002
28	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,584	0,185	0,231	1,000	0,061	0,231	0,262	0,034	0,591	0,590	0,000

Tab. 33 - Probe: DJK2 (grün mit rosa Bereichen – der DZ009 ähnlich)

Bezeichnung: ZONIERT

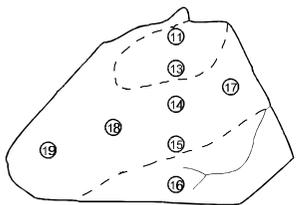
EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
11	0,035	0,138	0,034	0,009	0,000	0,000	3,761	0,343	2,957	5,031	78,107	0,083	2,069	0,048	7,385	100	0,020	94,736
13	0,011	0,083	0,020	0,015	0,044	0,019	4,857	0,130	0,388	5,031	77,722	0,114	2,271	0,004	9,291	100	0,002	94,516
14	0,049	0,163	0,039	0,061	0,000	0,034	4,794	0,200	2,431	4,926	76,121	0,084	2,632	0,000	8,466	100	0,000	95,824
15	0,031	0,218	0,088	0,067	0,079	0,000	1,957	0,278	6,114	4,536	73,604	0,247	1,686	0,000	8,283	97,188	0,000	96,344
16	0,012	0,227	0,029	0,075	0,000	0,034	2,639	0,325	4,424	4,922	74,554	0,262	2,572	0,000	9,004	99,079	0,000	95,437
17	0,063	0,255	0,039	0,105	0,035	0,000	2,037	0,730	7,776	4,338	74,036	0,135	1,698	0,000	7,754	99,001	0,000	95,557
18	0,007	0,201	0,021	0,065	0,035	0,012	2,011	0,732	6,139	4,987	74,232	0,090	1,442	0,000	8,319	98,293	0,000	95,965
19	0,063	0,195	0,021	0,041	0,000	0,012	1,828	0,385	5,739	4,417	76,721	0,065	1,453	0,000	8,670	99,610	0,000	96,595

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
11	1,562	0,256	0,006	0,003	0,001	0,000	0,000	0,069	0,008	0,095	0,438	0,186	1,741	0,005	0,068	2,000
13	1,172	0,714	0,002	0,002	0,001	0,003	0,002	0,089	0,003	0,012	0,828	0,186	1,732	0,007	0,074	2,000
14	1,202	0,606	0,008	0,003	0,004	0,000	0,004	0,089	0,004	0,079	0,798	0,185	1,722	0,005	0,087	2,000
15	1,000	0,722	0,005	0,008	0,005	0,006	0,000	0,038	0,007	0,209	1,000	0,179	1,746	0,016	0,059	2,000
16	1,000	0,782	0,002	0,003	0,005	0,000	0,004	0,050	0,007	0,146	1,000	0,188	1,709	0,017	0,086	2,000
17	1,000	0,652	0,011	0,004	0,008	0,003	0,000	0,040	0,017	0,266	1,000	0,171	1,760	0,009	0,059	2,000
18	1,000	0,724	0,001	0,002	0,005	0,003	0,002	0,039	0,017	0,208	1,000	0,195	1,749	0,006	0,050	2,000
19	1,000	0,749	0,010	0,002	0,003	0,000	0,002	0,035	0,009	0,191	1,000	0,170	1,776	0,004	0,049	2,000

Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>k</i>	<i>j</i>	<i>j_A</i>	<i>j_Y</i>
11	4,421	1,579	6,000	0,000	0,014	0,012	0,000	0,973	1,000	0,073	0,988	0,759	0,137	0,020	0,006	0,014
13	4,329	1,671	6,000	0,000	0,009	0,001	0,000	0,990	1,000	0,081	0,999	0,795	0,177	0,011	0,002	0,009
14	4,479	1,521	6,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,983	1,000	0,093	1,000	0,714	0,177	0,025	0,008	0,017
15	4,576	1,424	6,000	0,000	0,024	0,000	0,000	0,976	1,000	0,075	1,000	0,675	0,076	0,029	0,005	0,024
16	4,453	1,547	6,000	0,000	0,024	0,000	0,000	0,976	1,000	0,103	1,000	0,722	0,099	0,026	0,002	0,024
17	4,725	1,275	6,000	0,000	0,028	0,000	0,000	0,972	1,000	0,068	1,000	0,604	0,079	0,039	0,011	0,028
18	4,595	1,405	6,000	0,000	0,022	0,000	0,000	0,978	1,000	0,056	1,000	0,674	0,078	0,023	0,001	0,022
19	4,530	1,470	6,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,979	1,000	0,053	1,000	0,708	0,069	0,031	0,010	0,021

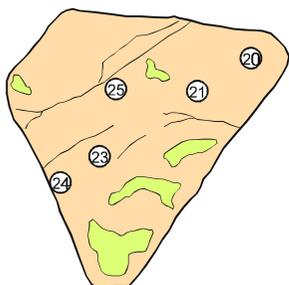


Tab. 34 - Probe: DJK3 (grün mit braunen Äderchen in der Nahe der Rissen)

Bezeichnung: ZONIERT

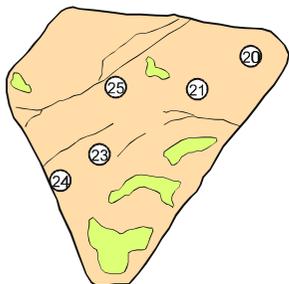
EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
20	0,011	0,275	0,025	0,238	0,000	0,001	1,815	0,573	6,436	4,515	75,040	0,033	1,273	0,000	8,142	98,377	0,000	98,377
21	0,011	0,191	0,022	0,088	0,000	0,000	2,850	0,148	2,950	4,920	77,766	0,099	1,966	0,111	8,878	100	0,047	99,953
22	0,055	0,212	0,058	0,093	0,008	0,000	2,471	0,496	4,824	5,166	76,422	0,073	1,687	0,040	8,395	100	0,017	99,983
23	0,000	0,188	0,016	0,258	0,034	0,000	2,524	0,809	5,072	3,785	75,664	0,044	2,182	0,000	8,471	99,047	0,000	99,047
24	0,043	0,239	0,016	0,328	0,000	0,030	1,723	0,403	6,491	4,498	75,840	0,000	1,016	0,000	8,119	98,746	0,000	98,746
25	0,032	0,286	0,000	0,091	0,053	0,011	2,399	0,754	5,724	5,325	74,632	0,054	1,668	0,000	8,412	99,441	0,000	99,441

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
20	1,000	0,710	0,002	0,002	0,018	0,000	0,000	0,035	0,013	0,220	1,000	0,178	1,776	0,002	0,044	2,000
21	1,175	0,665	0,002	0,002	0,006	0,000	0,000	0,052	0,003	0,095	0,825	0,184	1,746	0,006	0,065	2,000
22	1,127	0,636	0,009	0,005	0,007	0,001	0,000	0,046	0,011	0,159	0,873	0,196	1,743	0,005	0,056	2,000
23	1,000	0,739	0,000	0,001	0,019	0,002	0,000	0,048	0,019	0,171	1,000	0,148	1,775	0,003	0,075	2,000
24	1,000	0,700	0,007	0,001	0,024	0,000	0,004	0,033	0,009	0,221	1,000	0,176	1,789	0,000	0,035	2,000
25	1,000	0,728	0,005	0,000	0,007	0,004	0,001	0,046	0,017	0,192	1,000	0,206	1,734	0,003	0,057	2,000

Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>k</i>	<i>j</i>	<i>j_A</i>	<i>j_Y</i>
20	4,633	1,367	6,000	0,000	0,031	0,000	0,000	0,969	1,000	0,046	1,000	0,661	0,070	0,033	0,002	0,031
21	4,345	1,655	6,000	0,000	0,020	0,029	0,000	0,951	1,000	0,071	0,971	0,807	0,105	0,022	0,002	0,020
22	4,509	1,491	6,000	0,000	0,023	0,011	0,000	0,966	1,000	0,061	0,989	0,720	0,092	0,032	0,009	0,023
23	4,562	1,438	6,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,979	1,000	0,078	1,000	0,680	0,097	0,021	0,000	0,021
24	4,650	1,350	6,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,974	1,000	0,035	1,000	0,657	0,066	0,033	0,007	0,026
25	4,600	1,400	6,000	0,000	0,031	0,000	0,000	0,969	1,000	0,060	1,000	0,670	0,091	0,036	0,005	0,031

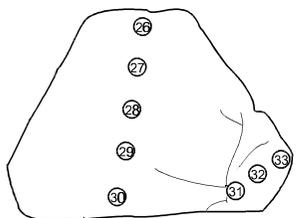


Tab. 35 - Probe: DJK4 (grün-bräunlich mit braunen Äderchen)

Bezeichnung: ZONIERT

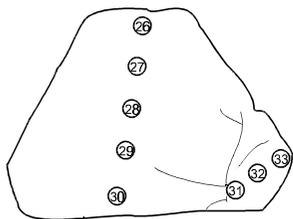
EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
26	0,025	0,240	0,000	0,350	0,135	0,004	4,572	1,656	4,605	4,619	73,105	0,124	1,622	0,000	7,651	98,708	0,000	98,708
27	0,021	0,291	0,022	0,054	0,145	0,038	3,437	0,986	6,140	5,019	72,952	0,083	1,086	0,025	7,605	97,904	0,011	97,893
28	0,053	0,224	0,006	0,208	0,314	0,014	2,837	0,811	6,408	5,267	74,549	0,050	1,206	0,000	7,841	99,788	0,000	99,788
29	0,026	0,190	0,025	0,175	0,260	0,018	2,576	0,831	5,819	4,990	75,011	0,040	1,140	0,000	8,079	99,180	0,000	99,180
30	0,023	0,185	0,037	0,273	0,259	0,003	2,600	1,255	5,058	5,108	74,180	0,065	1,043	0,000	8,057	98,146	0,000	98,146
31	0,027	0,306	0,000	0,217	0,081	0,002	3,038	1,609	4,964	5,320	73,380	0,039	0,997	0,000	7,926	97,906	0,000	97,906
32	0,005	0,241	0,039	0,145	0,099	0,014	3,842	1,531	5,289	4,579	72,491	0,071	1,262	0,000	7,568	97,176	0,000	97,176
33	0,016	0,164	0,015	0,335	1,164	0,001	3,232	1,154	4,776	4,448	72,545	0,049	1,016	0,000	7,214	96,129	0,000	96,129

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
26	1,000	0,671	0,004	0,000	0,026	0,010	0,001	0,090	0,039	0,159	1,000	0,184	1,751	0,008	0,057	2,000
27	1,000	0,670	0,004	0,002	0,004	0,011	0,005	0,068	0,023	0,213	1,000	0,201	1,755	0,006	0,038	2,000
28	1,000	0,660	0,009	0,001	0,015	0,023	0,002	0,054	0,019	0,217	1,000	0,206	1,750	0,003	0,041	2,000
29	1,000	0,694	0,004	0,002	0,013	0,019	0,002	0,050	0,019	0,197	1,000	0,195	1,763	0,003	0,039	2,000
30	1,000	0,702	0,004	0,003	0,020	0,019	0,000	0,050	0,029	0,173	1,000	0,201	1,758	0,004	0,036	2,000
31	1,000	0,705	0,005	0,000	0,016	0,006	0,000	0,059	0,038	0,171	1,000	0,211	1,751	0,003	0,035	2,000
32	1,000	0,675	0,001	0,004	0,011	0,007	0,002	0,077	0,037	0,186	1,000	0,185	1,765	0,005	0,045	2,000
33	1,000	0,621	0,003	0,001	0,026	0,088	0,000	0,065	0,028	0,169	1,000	0,181	1,779	0,003	0,037	2,000

Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>k</i>	<i>j</i>	<i>j_A</i>	<i>j_Y</i>
26	4,794	1,206	6,000	0,000	0,027	0,000	0,000	0,973	1,000	0,065	1,000	0,570	0,179	0,031	0,004	0,027
27	4,773	1,227	6,000	0,000	0,033	0,007	0,000	0,960	1,000	0,044	0,993	0,595	0,135	0,037	0,004	0,033
28	4,758	1,242	6,000	0,000	0,025	0,000	0,000	0,975	1,000	0,045	1,000	0,598	0,109	0,034	0,009	0,025
29	4,687	1,313	6,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,979	1,000	0,042	1,000	0,636	0,099	0,025	0,004	0,021
30	4,676	1,324	6,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,979	1,000	0,041	1,000	0,642	0,101	0,025	0,004	0,021
31	4,701	1,299	6,000	0,000	0,034	0,000	0,000	0,966	1,000	0,037	1,000	0,631	0,119	0,039	0,005	0,034
32	4,778	1,222	6,000	0,000	0,028	0,000	0,000	0,972	1,000	0,050	1,000	0,586	0,153	0,028	0,001	0,028
33	4,865	1,135	6,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,981	1,000	0,040	1,000	0,548	0,130	0,022	0,003	0,019



Tab. 36 - Probe: DR14 (olivgrün mit hellrosa Bereichen)

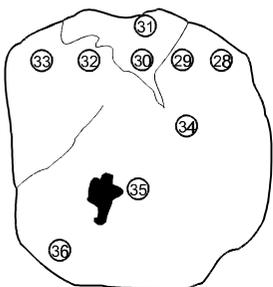
Bezeichnung: ZONIERT

EMS-Analysen [Gew. %]

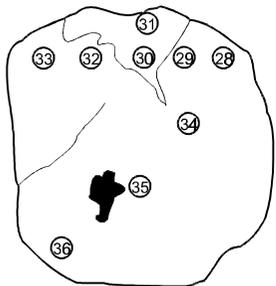
Analysenr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
28	4,618	0,002	10,158	0,049	0,001	0,000	3,263	0,366	0,000	4,403	68,279	0,148	1,943	2,766	0,169	96,165	1,165	95,000
29	4,728	0,000	10,218	0,010	0,000	0,000	3,253	0,222	0,000	4,272	69,474	0,155	2,196	2,333	0,477	97,338	0,982	96,356
30	0,016	0,289	0,041	0,053	0,084	0,000	2,877	2,422	6,750	4,893	70,299	0,017	1,408	0,000	7,109	96,258	0,000	96,258
31	0,014	0,149	0,416	0,139	0,066	0,000	3,259	0,417	3,459	4,957	72,535	0,176	2,184	0,000	8,480	96,251	0,000	96,251
32	4,506	0,019	10,451	0,000	0,030	0,000	3,119	0,258	0,040	4,229	68,719	0,185	1,829	2,448	0,282	96,115	1,031	95,084
33	0,280	0,017	10,211	0,000	0,027	0,000	2,946	0,234	0,100	4,370	68,554	0,151	1,927	2,615	1,546	92,978	1,101	91,877
34	4,822	0,008	9,815	0,000	0,000	0,013	3,452	0,078	0,000	4,347	70,127	0,150	1,714	2,385	0,508	97,419	1,004	96,415
35	4,625	0,020	10,316	0,007	0,000	0,000	3,168	0,282	0,000	4,818	68,721	0,198	1,953	2,535	0,357	97,010	1,067	95,933
36	4,738	0,001	10,414	0,010	0,014	0,000	3,072	0,138	0,000	4,282	69,331	0,172	1,757	2,399	0,322	96,650	1,010	95,640

Formelberechnung

Analysenr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
28	0,069	0,000	0,835	1,015	0,004	0,000	0,000	0,068	0,009	0,000	1,931	0,186	1,732	0,010	0,072	2,000
29	0,084	0,000	0,840	1,004	0,001	0,000	0,000	0,066	0,005	0,000	1,916	0,177	1,732	0,011	0,080	2,000
30	1,000	0,622	0,003	0,004	0,004	0,006	0,000	0,058	0,060	0,242	1,000	0,202	1,746	0,001	0,051	2,000
31	1,000	0,753	0,002	0,039	0,010	0,005	0,000	0,063	0,010	0,118	1,000	0,195	1,718	0,012	0,076	2,000
32	0,069	0,000	0,814	1,043	0,000	0,002	0,000	0,065	0,006	0,001	1,931	0,178	1,741	0,013	0,068	2,000
33	0,858	0,000	0,051	1,018	0,000	0,002	0,000	0,061	0,006	0,004	1,142	0,184	1,734	0,011	0,071	2,000
34	0,107	0,000	0,856	0,963	0,000	0,000	0,002	0,070	0,002	0,000	1,893	0,180	1,747	0,010	0,063	2,000
35	0,090	0,000	0,823	1,014	0,001	0,000	0,000	0,065	0,007	0,000	1,910	0,200	1,715	0,014	0,071	2,000
36	0,050	0,000	0,850	1,032	0,001	0,001	0,000	0,063	0,003	0,000	1,950	0,179	1,744	0,012	0,065	2,000



Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>k</i>	<i>j</i>	<i>j_A</i>	<i>j_Y</i>
28	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,816	0,132	0,052	1,000	0,083	0,052	0,367	0,135	0,835	0,835	0,000
29	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,676	0,179	0,144	1,000	0,091	0,144	0,293	0,133	0,840	0,840	0,000
30	4,849	1,151	6,000	0,000	0,034	0,000	0,000	0,966	1,000	0,052	1,000	0,549	0,117	0,037	0,003	0,034
31	4,547	1,453	6,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,983	1,000	0,087	1,000	0,683	0,126	0,019	0,002	0,017
32	6,000	0,000	6,000	0,000	0,002	0,721	0,190	0,087	1,000	0,081	0,089	0,320	0,129	0,816	0,814	0,002
33	5,504	0,496	6,000	0,000	0,002	0,769	0,000	0,229	1,000	0,082	0,231	0,592	0,122	0,053	0,051	0,002
34	6,000	0,000	6,000	0,000	0,001	0,691	0,155	0,153	1,000	0,073	0,154	0,309	0,141	0,857	0,856	0,001
35	6,000	0,000	6,000	0,000	0,002	0,736	0,154	0,109	1,000	0,085	0,111	0,325	0,129	0,825	0,823	0,002
36	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,702	0,200	0,099	1,000	0,077	0,099	0,313	0,126	0,850	0,850	0,000

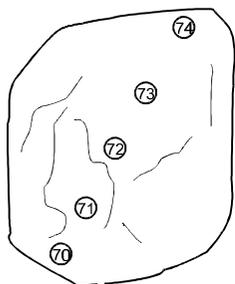


Tab. 37 - Probe: DR58 (dunkelrosa mit grün-honigfarbenen Bereichen)

Bezeichnung: ZONIERT

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
70	0,022	0,190	0,047	0,426	0,052	0,000	1,980	0,690	5,641	4,464	72,471	0,183	1,829	0,059	8,030	96,084	0,025	96,059
71	0,000	0,196	0,023	0,164	0,164	0,009	2,059	0,532	5,670	4,602	71,667	0,136	2,529	0,066	8,206	96,023	0,028	95,995
72	0,065	0,381	0,018	0,186	0,014	0,021	2,951	0,187	5,059	4,710	70,241	0,124	3,254	0,030	8,152	95,393	0,013	95,380
73	0,013	0,400	0,026	0,035	0,039	0,001	2,394	0,187	4,999	4,940	71,929	0,133	2,178	0,030	8,389	95,693	0,013	95,680
74	0,000	0,033	0,145	0,000	0,003	0,006	2,145	0,000	0,000	4,802	80,496	0,148	2,160	0,000	10,062	100	0,000	100

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
70	1,000	0,705	0,004	0,004	0,032	0,004	0,000	0,039	0,016	0,196	1,000	0,179	1,745	0,012	0,065	2,000
71	1,000	0,723	0,000	0,002	0,012	0,012	0,001	0,040	0,013	0,196	1,000	0,183	1,719	0,009	0,089	2,000
72	1,000	0,732	0,011	0,002	0,014	0,001	0,003	0,058	0,004	0,175	1,000	0,188	1,689	0,008	0,115	2,000
73	1,000	0,767	0,002	0,002	0,003	0,003	0,000	0,047	0,004	0,172	1,000	0,196	1,719	0,009	0,076	2,000
74	1,212	0,737	0,000	0,012	0,000	0,000	0,001	0,038	0,000	0,000	0,788	0,173	1,749	0,009	0,069	2,000

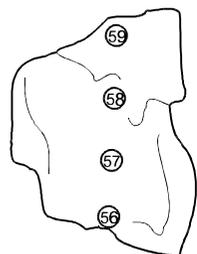
Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH	Σ	f ^Y	K ⁺	F	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
70	4,593	1,407	6,000	0,000	0,021	0,017	0,000	0,962	1,000	0,077	0,983	0,674	0,078	0,025	0,004	0,021
71	4,540	1,460	6,000	0,000	0,022	0,018	0,000	0,960	1,000	0,098	0,982	0,690	0,081	0,022	0,000	0,022
72	4,553	1,447	6,000	0,000	0,043	0,008	0,000	0,949	1,000	0,123	0,992	0,666	0,116	0,054	0,011	0,043
73	4,510	1,490	6,000	0,000	0,045	0,008	0,000	0,947	1,000	0,085	0,992	0,707	0,094	0,047	0,002	0,045
74	4,105	1,895	6,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,997	1,000	0,078	1,000	0,909	0,076	0,003	0,000	0,003

Tab. 38 - Probe: DR5b (rosa honigfarben mit dunklen verfingeren Bereichen)

Bezeichnung: ZONIERT

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
56	0,045	0,207	0,029	0,000	0,042	0,022	2,704	0,793	8,209	4,413	70,875	0,074	1,403	0,000	7,119	95,935	0,000	95,935
57	0,004	0,205	0,051	0,212	0,000	0,007	2,175	0,297	5,158	4,596	74,270	0,079	1,703	0,000	8,498	97,255	0,000	97,255
58	0,032	0,273	0,052	0,141	0,000	0,004	2,064	0,436	6,460	4,452	73,044	0,042	1,942	0,059	8,001	97,002	0,025	96,977
59	0,047	0,293	0,046	0,355	0,090	0,023	2,875	0,486	5,322	5,274	70,151	0,122	3,488	0,060	8,125	96,757	0,025	96,732

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
56	1,000	0,614	0,008	0,003	0,000	0,003	0,003	0,055	0,020	0,294	1,000	0,182	1,761	0,005	0,051	2,000
57	1,000	0,752	0,001	0,005	0,016	0,000	0,001	0,042	0,007	0,176	1,000	0,181	1,755	0,005	0,059	2,000
58	1,000	0,706	0,005	0,005	0,011	0,000	0,001	0,040	0,010	0,223	1,000	0,177	1,751	0,003	0,068	2,000
59	1,000	0,703	0,008	0,004	0,026	0,007	0,003	0,056	0,011	0,182	1,000	0,208	1,663	0,008	0,121	2,000

Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
56	4,841	1,159	6,000	0,000	0,024	0,000	0,000	0,976	1,000	0,077	0,983	0,674	0,078	0,025	0,004	0,021
57	4,535	1,465	6,000	0,000	0,023	0,000	0,000	0,977	1,000	0,098	0,982	0,690	0,081	0,022	0,000	0,022
58	4,610	1,390	6,000	0,000	0,031	0,016	0,000	0,953	1,000	0,123	0,992	0,666	0,116	0,054	0,011	0,043
59	4,584	1,416	6,000	0,000	0,033	0,017	0,000	0,950	1,000	0,085	0,992	0,707	0,094	0,047	0,002	0,045

Tab. 39 - Probe: DR5e (rosa mit hellgrünen zonierten Bereichen)

Bezeichnung: ZONIERT

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
66	0,019	0,268	0,022	0,356	0,045	0,014	3,718	1,870	4,027	4,089	70,498	0,050	1,683	0,000	7,486	94,145	0,000	94,145
67	0,000	0,028	0,057	0,000	0,000	0,005	4,107	0,024	0,038	4,879	77,523	0,124	1,827	0,000	10,074	98,686	0,000	98,686
68	0,076	0,419	0,000	0,199	0,018	0,028	3,426	1,498	3,972	4,305	69,425	0,000	1,655	0,000	7,459	92,480	0,000	92,480
69	0,000	0,060	0,026	0,000	0,000	0,018	3,666	0,031	0,181	4,404	78,852	0,098	1,501	0,000	10,094	98,931	0,000	98,931

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
66	1,000	0,694	0,003	0,002	0,028	0,003	0,002	0,076	0,046	0,145	1,000	0,170	1,765	0,003	0,062	2,000
67	1,000	0,917	0,000	0,005	0,000	0,000	0,001	0,076	0,001	0,001	1,000	0,183	1,749	0,008	0,060	2,000
68	1,000	0,712	0,014	0,000	0,016	0,001	0,004	0,071	0,038	0,145	1,000	0,181	1,757	0,000	0,061	2,000
69	1,000	0,921	0,000	0,002	0,000	0,000	0,002	0,068	0,001	0,006	1,000	0,165	1,779	0,006	0,050	2,000

Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
66	4,728	1,272	6,000	0,000	0,031	0,000	0,000	0,969	1,000	0,065	1,000	0,603	0,152	0,034	0,003	0,031
67	4,253	1,747	6,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,997	1,000	0,068	1,000	0,839	0,152	0,003	0,000	0,003
68	4,693	1,307	6,000	0,000	0,050	0,000	0,000	0,950	1,000	0,061	1,000	0,623	0,142	0,064	0,014	0,050
69	4,244	1,756	6,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,994	1,000	0,056	1,000	0,850	0,135	0,006	0,000	0,006

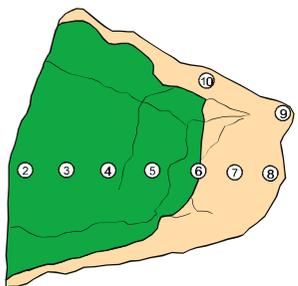
Tab. 40 - Probe: DR62 (zoniert: olivgrün und rosa)

Bezeichnung: ZONIERT

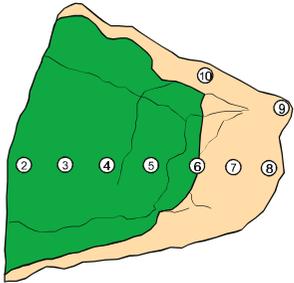
EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysenr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
2	4,620	0,000	10,169	0,058	0,022	0,000	3,054	0,204	0,000	4,542	70,498	0,101	1,728	2,430	0,507	97,933	1,023	96,910
3	4,566	0,001	9,963	0,029	0,012	0,000	3,106	0,244	0,111	4,160	70,568	0,055	1,549	2,487	0,454	97,305	1,047	96,258
4	4,596	0,003	10,163	0,023	0,043	0,000	2,759	0,267	0,000	4,139	71,283	0,069	1,521	2,776	0,349	97,991	1,169	96,822
5	3,994	0,007	10,177	0,000	0,025	0,000	3,298	0,243	0,141	4,288	70,605	0,102	1,891	2,463	0,634	97,868	1,037	96,831
6	0,037	0,338	0,000	0,120	0,125	0,000	3,206	0,205	4,586	4,810	72,961	0,013	2,088	0,000	8,304	96,793	0,000	96,793
7	0,028	0,462	0,010	0,125	0,022	0,000	2,831	0,596	5,458	4,768	70,890	0,029	1,476	0,000	7,690	94,385	0,000	94,385
8	0,021	0,362	0,000	0,084	0,086	0,010	3,143	0,675	5,505	4,662	71,957	0,021	1,767	0,000	7,828	96,121	0,000	96,121
9	0,030	0,471	0,023	0,065	0,051	0,002	3,158	1,138	5,062	4,678	70,764	0,058	1,915	0,000	7,713	95,128	0,000	95,128
10	0,017	0,374	0,000	0,050	0,399	0,000	3,217	0,870	4,733	4,196	71,680	0,048	1,567	0,000	7,665	94,816	0,000	94,816

Formelberechnung

Analysenr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
2	0,121	0,000	0,815	0,991	0,004	0,002	0,000	0,062	0,005	0,000	1,879	0,187	1,744	0,007	0,063	2,000
3	0,126	0,000	0,815	0,982	0,002	0,001	0,000	0,064	0,006	0,004	1,874	0,173	1,766	0,004	0,057	2,000
4	0,125	0,000	0,813	0,994	0,002	0,003	0,000	0,056	0,007	0,000	1,875	0,171	1,769	0,005	0,055	2,000
5	0,222	0,000	0,705	0,993	0,000	0,002	0,000	0,067	0,006	0,005	1,778	0,176	1,748	0,007	0,069	2,000
6	1,000	0,752	0,006	0,000	0,009	0,009	0,000	0,062	0,005	0,157	1,000	0,190	1,736	0,001	0,073	2,000
7	1,000	0,717	0,005	0,001	0,010	0,002	0,000	0,057	0,015	0,194	1,000	0,196	1,749	0,002	0,053	2,000
8	1,000	0,711	0,004	0,000	0,006	0,006	0,001	0,062	0,016	0,193	1,000	0,188	1,747	0,001	0,063	2,000
9	1,000	0,714	0,005	0,002	0,005	0,004	0,000	0,063	0,028	0,179	1,000	0,191	1,736	0,004	0,069	2,000
10	1,000	0,709	0,003	0,000	0,004	0,030	0,000	0,065	0,021	0,168	1,000	0,172	1,768	0,003	0,057	2,000



Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
2	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,699	0,149	0,152	1,000	0,070	0,152	0,315	0,124	0,815	0,815	0,000
3	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,724	0,138	0,138	1,000	0,061	0,138	0,332	0,127	0,815	0,815	0,000
4	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,801	0,094	0,105	1,000	0,060	0,105	0,371	0,112	0,813	0,813	0,000
5	6,000	0,000	6,000	0,000	0,001	0,709	0,100	0,190	1,000	0,076	0,191	0,317	0,134	0,706	0,705	0,001
6	4,580	1,420	6,000	0,000	0,000	0,000	0,190	0,962	1,000	0,074	1,000	0,673	0,125	0,044	0,006	0,038
7	4,673	1,327	6,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,947	1,000	0,055	1,000	0,636	0,114	0,058	0,005	0,053
8	4,676	1,324	6,000	0,000	0,000	0,000	0,155	0,959	1,000	0,064	1,000	0,630	0,125	0,045	0,004	0,041
9	4,676	1,324	6,000	0,000	0,000	0,000	0,154	0,946	1,000	0,073	1,000	0,626	0,127	0,059	0,005	0,054
10	4,693	1,307	6,000	0,000	0,000	0,000	0,200	0,957	1,000	0,060	1,000	0,623	0,130	0,046	0,003	0,043

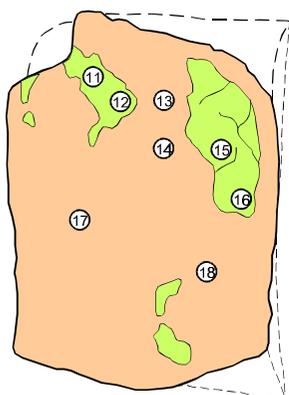


Tab. 41 - Probe: DR63 (zoniert: hellgrün und rosa-honigfarben)

Bezeichnung: ZONIERT

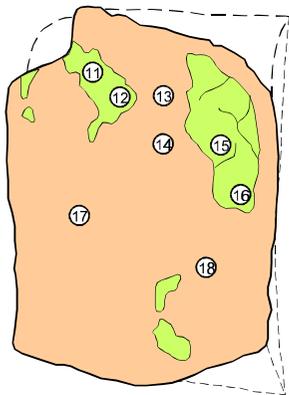
EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
11	0,057	0,248	0,130	0,002	0,013	0,020	3,100	0,115	0,601	4,496	79,110	0,093	1,642	0,000	9,943	99,570	0,000	99,570
12	0,070	0,140	0,532	0,042	0,013	0,001	3,149	0,000	0,000	4,890	78,495	0,065	1,644	0,000	9,875	98,916	0,000	98,916
13	0,203	0,650	0,124	0,140	0,010	0,016	2,507	0,427	5,780	4,057	71,858	0,000	1,223	0,071	7,225	94,291	0,030	94,261
14	0,220	0,504	0,078	0,061	0,000	0,007	2,944	0,946	6,684	4,339	71,595	0,000	1,345	0,000	7,079	95,802	0,000	95,802
15	4,248	0,000	10,187	0,023	0,033	0,000	2,852	0,255	0,000	4,708	70,962	0,090	1,236	2,487	0,581	97,662	1,047	96,615
16	2,137	0,038	5,826	0,000	0,003	0,001	3,152	0,274	0,000	4,623	73,670	0,057	1,392	1,196	3,448	95,817	0,504	95,313
17	0,151	0,447	0,033	0,000	0,016	0,018	2,816	0,508	5,016	4,349	73,667	0,013	1,186	0,021	7,916	96,157	0,009	96,148
18	0,105	0,260	0,059	0,042	0,003	0,014	2,534	0,230	2,557	4,374	78,421	0,061	0,985	0,000	9,284	98,929	0,000	98,929

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
11	1,000	0,898	0,009	0,011	0,000	0,001	0,002	0,057	0,003	0,019	1,000	0,167	1,773	0,006	0,054	2,000
12	1,000	0,880	0,011	0,047	0,003	0,001	0,000	0,058	0,000	0,000	1,000	0,182	1,760	0,004	0,054	2,000
13	1,000	0,669	0,036	0,012	0,011	0,001	0,002	0,051	0,011	0,207	1,000	0,168	1,788	0,000	0,045	2,000
14	1,000	0,626	0,039	0,008	0,005	0,000	0,001	0,060	0,023	0,238	1,000	0,179	1,773	0,000	0,049	2,000
15	0,190	0,000	0,749	0,993	0,002	0,003	0,000	0,058	0,006	0,000	1,810	0,194	1,755	0,006	0,045	2,000
16	1,000	0,018	0,365	0,549	0,000	0,000	0,000	0,062	0,006	0,000	1,000	0,184	1,763	0,004	0,049	2,000
17	1,000	0,724	0,026	0,003	0,000	0,001	0,002	0,056	0,012	0,175	1,000	0,175	1,782	0,001	0,042	2,000
18	1,000	0,837	0,017	0,005	0,003	0,000	0,002	0,047	0,005	0,084	1,000	0,167	1,796	0,004	0,033	2,000

Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>k</i>	<i>j</i>	<i>j_A</i>	<i>j_Y</i>
11	4,277	1,723	6,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,974	1,000	0,060	1,000	0,832	0,114	0,035	0,009	0,026
12	4,301	1,699	6,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,985	1,000	0,058	1,000	0,821	0,116	0,026	0,011	0,015
13	4,738	1,262	6,000	0,000	0,076	0,021	0,000	0,904	1,000	0,045	0,979	0,619	0,102	0,112	0,036	0,076
14	4,837	1,163	6,000	0,000	0,059	0,000	0,000	0,941	1,000	0,049	1,000	0,557	0,119	0,098	0,039	0,059
15	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,715	0,110	0,174	1,000	0,051	0,174	0,332	0,115	0,749	0,749	0,000
16	5,343	0,657	6,000	0,000	0,004	0,333	0,000	0,663	1,000	0,053	0,667	0,469	0,123	0,369	0,365	0,004
17	4,638	1,362	6,000	0,000	0,051	0,006	0,000	0,943	1,000	0,043	0,994	0,662	0,111	0,077	0,026	0,051
18	4,398	1,602	6,000	0,000	0,028	0,000	0,000	0,972	1,000	0,037	1,000	0,783	0,095	0,045	0,017	0,028

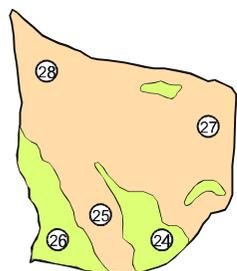


Tab. 42 - Probe: DR64 (zoniert: hellrosa und hellgrün)

Bezeichnung: ZONIERT

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysenr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
24	0,001	0,034	0,481	0,015	0,024	0,013	1,694	0,000	0,000	4,394	80,994	0,035	1,188	0,000	10,399	99,272	0,000	99,272
25	0,000	0,256	0,008	0,096	0,261	0,033	1,708	0,587	5,313	4,452	71,607	0,000	2,172	0,000	8,136	94,629	0,000	94,629
26	0,016	0,063	0,012	0,000	0,000	0,020	1,693	0,000	0,276	4,684	79,695	0,004	1,978	0,000	10,695	99,136	0,000	99,136
27	0,000	0,050	0,120	0,000	0,045	0,009	1,893	0,000	0,057	5,189	80,068	0,063	1,831	0,000	10,675	100	0,000	100
28	0,037	0,028	0,722	0,000	0,001	0,005	1,743	0,000	0,029	4,878	79,225	0,052	1,383	0,000	10,163	98,266	0,000	98,266

Formelberechnung



Analysenr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
24	1,000	0,923	0,000	0,042	0,001	0,002	0,002	0,031	0,000	0,000	1,000	0,162	1,797	0,002	0,039	2,000
25	1,000	0,734	0,000	0,001	0,007	0,020	0,004	0,034	0,014	0,186	1,000	0,180	1,742	0,000	0,077	2,000
26	1,000	0,954	0,003	0,001	0,000	0,000	0,002	0,031	0,000	0,009	1,000	0,172	1,763	0,000	0,064	2,000
27	1,030	0,920	0,000	0,010	0,000	0,003	0,001	0,034	0,000	0,002	0,970	0,188	1,749	0,004	0,059	2,000
28	1,000	0,896	0,006	0,064	0,000	0,000	0,001	0,032	0,000	0,001	1,000	0,181	1,770	0,003	0,045	2,000

Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH	Σ	f ^Y	K ⁺	F	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
24	4,179	1,821	6,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,996	1,000	0,041	1,000	0,890	0,062	0,004	0,000	0,004
25	4,553	1,447	6,000	0,000	0,029	0,000	0,000	0,971	1,000	0,077	1,000	0,685	0,068	0,029	0,000	0,029
26	4,092	1,908	6,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,993	1,000	0,064	1,000	0,922	0,061	0,010	0,003	0,007
27	4,110	1,890	6,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,995	1,000	0,062	1,000	0,914	0,068	0,005	0,000	0,005
28	4,218	1,782	6,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,997	1,000	0,049	1,000	0,867	0,064	0,009	0,006	0,003

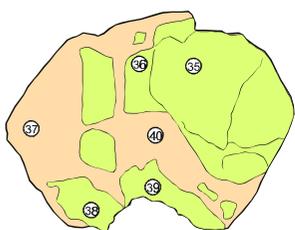
Tab. 43 - Probe: DR66 (zoniert: grün, honigfarben und hellrosa)

Bezeichnung: ZONIERT

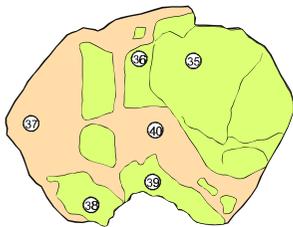
EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
35	4,317	0,010	10,848	0,013	0,049	0,002	1,645	0,194	0,000	3,726	73,047	0,035	1,227	2,541	0,497	98,151	1,070	97,081
36	4,326	0,002	10,867	0,024	0,000	0,000	1,617	0,120	0,000	3,749	72,994	0,053	1,159	2,439	0,554	97,904	1,027	96,877
37	0,014	0,008	0,692	0,017	0,024	0,002	1,687	0,000	0,000	3,430	81,862	0,057	1,279	0,000	10,219	99,291	0,000	99,291
38	4,276	0,004	10,686	0,087	0,080	0,009	1,358	0,017	0,050	3,281	74,185	0,035	1,035	2,576	0,563	98,242	1,085	97,157
39	0,038	0,495	0,000	0,110	0,026	0,001	1,729	0,411	5,946	4,083	72,308	0,000	1,738	0,057	7,867	94,809	0,024	94,785
40	0,033	0,021	0,750	0,032	0,000	0,000	1,600	0,000	0,000	3,806	80,274	0,011	1,618	0,000	10,124	98,269	0,000	98,269

Formelberechnung

Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
35	0,144	0,000	0,759	1,054	0,001	0,004	0,000	0,033	0,005	0,000	1,856	0,153	1,801	0,002	0,044	2,000
36	0,145	0,000	0,761	1,056	0,002	0,000	0,000	0,033	0,003	0,000	1,855	0,154	1,801	0,004	0,042	2,000
37	1,000	0,903	0,002	0,061	0,001	0,002	0,000	0,031	0,000	0,000	1,000	0,127	1,827	0,004	0,042	2,000
38	0,171	0,000	0,750	1,036	0,007	0,006	0,001	0,027	0,000	0,002	1,829	0,134	1,826	0,002	0,037	2,000
39	1,000	0,728	0,007	0,000	0,008	0,002	0,000	0,035	0,010	0,210	1,000	0,166	1,771	0,000	0,062	2,000
40	1,000	0,898	0,005	0,066	0,002	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	1,000	0,142	1,804	0,001	0,053	2,000



Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>k</i>	<i>j</i>	<i>j_A</i>	<i>j_Y</i>
35	6,000	0,000	6,000	0,000	0,001	0,728	0,122	0,148	1,000	0,047	0,150	0,341	0,066	0,760	0,759	0,001
36	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,700	0,134	0,166	1,000	0,046	0,166	0,327	0,065	0,761	0,761	0,000
37	4,209	1,791	6,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,999	1,000	0,045	1,000	0,873	0,062	0,003	0,002	0,001
38	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,737	0,094	0,168	1,000	0,040	0,169	0,349	0,055	0,750	0,750	0,000
39	4,584	1,416	6,000	0,000	0,057	0,016	0,000	0,927	1,000	0,062	0,984	0,685	0,069	0,064	0,007	0,057
40	4,208	1,792	6,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,998	1,000	0,054	1,000	0,869	0,059	0,007	0,005	0,002

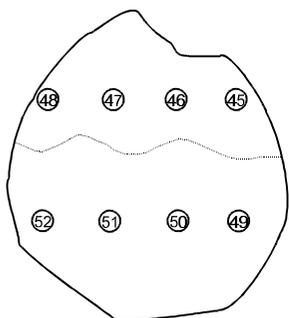


Tab. 44 - Probe: DR57 (rosa, Querschnitt fast // zu der c-Achse)

Bezeichnung: BA-MIKROLITH

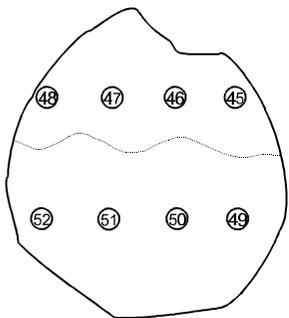
EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
45	0,000	0,132	0,000	0,006	0,044	0,003	2,891	0,000	0,000	5,159	78,265	0,070	2,379	0,000	10,539	99,488	0,000	99,488
46	0,000	0,372	0,001	0,029	0,000	0,000	2,931	0,079	5,168	4,304	71,399	0,027	2,648	0,104	8,164	95,226	0,044	95,182
47	0,021	0,474	0,071	0,296	0,020	0,007	2,470	0,302	5,979	4,661	71,770	0,000	1,747	0,221	7,593	95,632	0,093	95,539
48	0,034	0,525	0,000	0,003	0,000	0,003	2,339	1,285	6,370	4,678	72,452	0,000	1,505	0,022	7,655	96,871	0,009	96,862
49	0,000	0,325	0,018	0,213	0,036	0,003	2,263	1,383	4,064	3,855	75,106	0,000	1,584	0,000	8,390	97,240	0,000	97,240
50	0,028	0,328	0,073	0,600	0,268	0,000	2,187	1,467	3,854	4,093	71,124	0,052	1,543	0,000	7,644	93,261	0,000	93,261
51	0,012	0,380	0,015	0,104	0,015	0,006	2,334	1,517	6,806	4,461	71,136	0,000	1,566	0,000	7,366	95,718	0,000	95,718
52	0,031	0,587	0,000	0,123	0,000	0,000	2,114	1,442	6,142	3,789	70,607	0,000	1,488	0,073	7,203	93,599	0,031	93,568

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
45	1,000	0,944	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,052	0,000	0,000	1,000	0,189	1,729	0,004	0,077	2,000
46	1,000	0,757	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,058	0,002	0,181	1,000	0,173	1,731	0,002	0,094	2,000
47	1,000	0,698	0,004	0,007	0,022	0,001	0,001	0,049	0,007	0,210	1,000	0,189	1,749	0,000	0,062	2,000
48	1,000	0,693	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,046	0,031	0,223	1,000	0,189	1,758	0,000	0,054	2,000
49	1,000	0,762	0,000	0,002	0,016	0,003	0,000	0,044	0,033	0,140	1,000	0,153	1,792	0,000	0,055	2,000
50	1,000	0,702	0,005	0,007	0,047	0,021	0,000	0,045	0,036	0,138	1,000	0,169	1,771	0,004	0,056	2,000
51	1,000	0,660	0,002	0,001	0,008	0,001	0,001	0,047	0,037	0,243	1,000	0,183	1,760	0,000	0,057	2,000
52	1,000	0,680	0,006	0,000	0,010	0,000	0,000	0,044	0,036	0,224	1,000	0,159	1,786	0,000	0,055	2,000

Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>k</i>	<i>j</i>	<i>j_A</i>	<i>j_V</i>
45	4,149	1,851	6,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,986	1,000	0,081	1,000	0,885	0,105	0,014	0,000	0,014
46	4,519	1,481	6,000	0,000	0,042	0,029	0,000	0,929	1,000	0,096	0,971	0,707	0,116	0,042	0,000	0,042
47	4,628	1,372	6,000	0,000	0,054	0,063	0,000	0,883	1,000	0,062	0,937	0,686	0,098	0,058	0,004	0,054
48	4,700	1,300	6,000	0,000	0,060	0,006	0,000	0,934	1,000	0,054	0,994	0,626	0,093	0,066	0,006	0,060
49	4,544	1,456	6,000	0,000	0,036	0,000	0,000	0,964	1,000	0,055	1,000	0,701	0,088	0,036	0,000	0,036
50	4,659	1,341	6,000	0,000	0,038	0,000	0,000	0,962	1,000	0,060	1,000	0,641	0,089	0,043	0,005	0,038
51	4,761	1,239	6,000	0,000	0,044	0,000	0,000	0,956	1,000	0,057	1,000	0,591	0,094	0,046	0,002	0,044
52	4,713	1,287	6,000	0,000	0,070	0,021	0,000	0,909	1,000	0,055	0,979	0,627	0,087	0,075	0,006	0,070

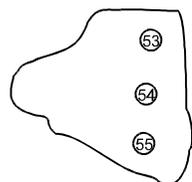


Tab. 45 - Probe: DR5a (rosa, homogen)

Bezeichnung: BA-MIKROLITH

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
53	0,000	0,276	0,000	0,102	0,031	0,010	1,998	0,926	6,023	4,179	74,023	0,000	1,640	0,029	8,083	97,320	0,012	97,308
54	0,034	0,233	0,006	0,297	0,100	0,024	1,884	1,576	6,505	4,123	73,527	0,000	1,096	0,044	7,523	96,972	0,019	96,953
55	0,000	0,304	0,011	0,228	0,055	0,057	1,981	1,214	6,243	4,297	72,922	0,000	1,577	0,000	7,734	96,623	0,000	96,623

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
53	1,000	0,720	0,000	0,000	0,008	0,002	0,001	0,039	0,022	0,208	1,000	0,167	1,776	0,000	0,058	2,000
54	1,000	0,655	0,006	0,001	0,023	0,008	0,003	0,038	0,038	0,229	1,000	0,167	1,794	0,000	0,039	2,000
55	1,000	0,684	0,000	0,001	0,017	0,004	0,008	0,039	0,029	0,218	1,000	0,173	1,770	0,000	0,056	2,000

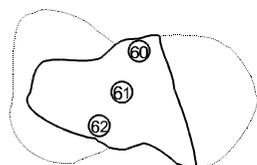
Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
53	4,605	1,395	6,000	0,000	0,031	0,008	0,000	0,961	1,000	0,058	0,992	0,673	0,078	0,031	0,000	0,031
54	4,732	1,268	6,000	0,000	0,027	0,012	0,000	0,961	1,000	0,039	0,988	0,620	0,075	0,033	0,006	0,027
55	4,691	1,309	6,000	0,000	0,035	0,000	0,000	0,965	1,000	0,056	1,000	0,626	0,079	0,035	0,000	0,035

Tab. 46 - Probe: DR5c (rosa mit sehr kleinen verfingeren Bereichen)

Bezeichnung: BA-MIKROLITH

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
60	0,033	0,243	0,000	0,324	0,000	0,019	3,064	2,499	6,520	4,483	69,912	0,000	2,055	0,000	7,055	96,207	0,000	96,207
61	0,043	0,290	0,014	0,420	0,073	0,001	3,210	2,008	6,260	4,488	68,482	0,000	2,221	0,000	6,918	94,428	0,000	94,428
62	0,061	0,264	0,000	0,313	0,000	0,010	2,876	2,769	6,344	4,160	66,674	0,000	1,851	0,000	6,557	91,879	0,000	91,879

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
60	1,000	0,608	0,006	0,000	0,025	0,000	0,003	0,062	0,062	0,234	1,000	0,185	1,740	0,000	0,075	2,000
61	1,000	0,608	0,008	0,001	0,033	0,006	0,000	0,066	0,050	0,228	1,000	0,188	1,729	0,000	0,082	2,000
62	1,000	0,588	0,011	0,000	0,026	0,000	0,001	0,062	0,072	0,240	1,000	0,181	1,748	0,000	0,071	2,000

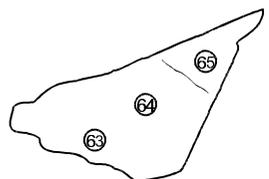
Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH	Σ	f ^Y	K ⁺	F	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
60	4,855	1,145	6,000	0,000	0,028	0,000	0,000	0,972	1,000	0,075	1,000	0,535	0,125	0,034	0,006	0,028
61	4,862	1,138	6,000	0,000	0,034	0,000	0,000	0,966	1,000	0,082	1,000	0,528	0,133	0,042	0,008	0,034
62	4,896	1,104	6,000	0,000	0,032	0,000	0,000	0,968	1,000	0,071	1,000	0,516	0,123	0,043	0,011	0,032

Tab. 47 - Probe: DR5d (rosa)

Bezeichnung: BA-MIKROLITH

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysenr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
63	0,030	0,255	0,014	0,406	0,000	0,012	2,531	2,921	5,552	4,124	67,141	0,001	0,847	0,000	6,572	90,406	0,000	96,207
64	0,013	0,351	0,006	0,088	0,000	0,014	2,874	2,351	7,101	4,329	67,961	0,004	1,077	0,000	6,554	92,723	0,000	94,428
65	0,014	0,216	0,000	0,228	0,045	0,000	3,247	2,467	4,849	4,834	72,185	0,000	1,235	0,000	7,645	96,965	0,000	91,879

Formelberechnung

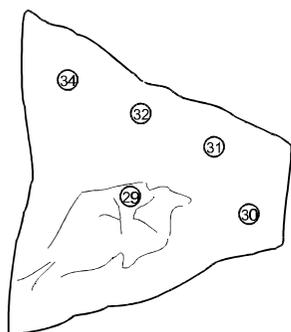


Analysenr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
63	1,000	0,613	0,006	0,001	0,034	0,000	0,002	0,055	0,077	0,213	1,000	0,182	1,785	0,000	0,033	2,000
64	1,000	0,599	0,002	0,001	0,007	0,000	0,002	0,061	0,061	0,267	1,000	0,188	1,771	0,000	0,041	2,000
65	1,000	0,682	0,002	0,000	0,017	0,003	0,000	0,065	0,060	0,170	1,000	0,196	1,760	0,000	0,044	2,000

Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
63	4,877	1,123	6,000	0,000	0,032	0,000	0,000	0,968	1,000	0,033	1,000	0,545	0,110	0,037	0,006	0,032
64	4,923	1,077	6,000	0,000	0,043	0,000	0,000	0,957	1,000	0,041	1,000	0,518	0,123	0,045	0,002	0,043
65	4,743	1,257	6,000	0,000	0,025	0,000	0,000	0,975	1,000	0,044	1,000	0,606	0,130	0,027	0,002	0,025

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
29	0,026	0,572	0,000	0,283	0,475	0,000	3,523	0,646	4,839	4,965	70,714	0,181	1,787	0,072	7,455	95,538	0,030	95,508
30	0,021	0,469	0,010	0,171	0,178	0,016	3,937	0,425	4,452	4,510	71,021	0,097	2,372	0,000	7,827	95,506	0,000	95,506
31	0,023	0,563	0,000	0,102	0,158	0,004	4,165	0,515	4,661	4,771	69,491	0,119	2,378	0,000	7,602	94,552	0,000	94,552
32	0,028	0,511	0,011	0,143	0,000	0,000	3,310	0,630	6,162	4,450	70,973	0,103	1,492	0,000	7,379	95,192	0,000	95,192
34	0,002	0,443	0,010	0,286	0,373	0,021	2,904	0,974	3,990	4,460	71,750	0,124	1,302	0,000	7,760	94,399	0,000	94,399

Formelberechnung



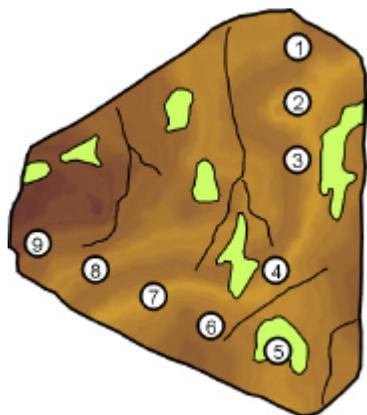
Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
29	1,000	0,682	0,005	0,000	0,021	0,036	0,000	0,070	0,016	0,170	1,000	0,201	1,723	0,012	0,064	2,000
30	1,000	0,723	0,004	0,001	0,013	0,013	0,002	0,078	0,010	0,156	1,000	0,182	1,727	0,007	0,085	2,000
31	1,000	0,714	0,004	0,000	0,008	0,012	0,001	0,084	0,013	0,165	1,000	0,195	1,711	0,008	0,086	2,000
32	1,000	0,681	0,005	0,001	0,011	0,000	0,000	0,067	0,015	0,220	1,000	0,183	1,756	0,007	0,054	2,000
34	1,000	0,723	0,000	0,001	0,022	0,028	0,003	0,058	0,024	0,141	1,000	0,182	1,763	0,008	0,047	2,000

Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH	Σ	f ^Y	K ⁺	F	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
29	4,739	1,261	6,000	0,000	0,065	0,020	0,000	0,915	1,000	0,076	0,980	0,602	0,140	0,070	0,005	0,065
30	4,670	1,330	6,000	0,000	0,053	0,000	0,000	0,947	1,000	0,091	1,000	0,619	0,157	0,057	0,004	0,053
31	4,707	1,293	6,000	0,000	0,065	0,000	0,000	0,935	1,000	0,094	1,000	0,599	0,168	0,069	0,004	0,065
32	4,765	1,235	6,000	0,000	0,059	0,000	0,000	0,941	1,000	0,061	1,000	0,587	0,134	0,064	0,005	0,059
34	4,667	1,333	6,000	0,000	0,051	0,000	0,000	0,949	1,000	0,055	1,000	0,639	0,117	0,051	0,000	0,051

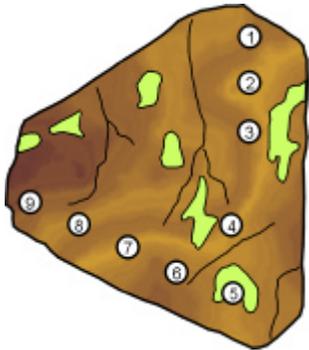
Tab. 49 - Probe: DJK1 (braun-schwarz mit grünen Bereichen und dunkelbraun verfigert)

Bezeichnung: PB-MIKROLITH

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
1	0,005	0,000	0,000	0,119	0,000	0,004	2,013	20,248	0,081	3,385	65,609	0,066	1,270	0,000	5,287	98,087	0,000	98,087
2	0,011	0,030	0,000	0,820	0,041	0,003	2,666	17,895	0,004	3,242	64,191	0,031	1,838	0,000	5,074	95,846	0,000	95,846
3	0,005	0,000	0,000	0,434	0,085	0,010	2,397	19,242	0,058	3,187	64,080	0,084	1,512	0,000	5,009	96,103	0,000	96,103
4	0,018	0,011	0,054	0,409	0,000	0,000	1,561	17,618	0,112	3,596	68,988	0,021	0,937	0,000	5,955	99,280	0,000	99,280
5	3,242	0,002	10,611	0,110	0,000	0,000	3,913	0,375	0,190	3,840	68,912	0,083	0,989	2,444	0,234	94,945	1,029	93,916
6	0,000	0,019	0,000	0,526	0,000	0,036	1,777	18,580	0,296	3,540	66,204	0,000	0,906	0,056	5,273	97,213	0,024	97,189
7	0,024	0,040	0,027	0,178	0,020	0,008	1,972	15,067	0,090	4,095	70,016	0,075	1,180	0,000	6,695	99,487	0,000	99,487
8	0,000	0,010	0,008	0,151	0,000	0,000	2,762	17,896	0,130	3,532	65,170	0,048	1,749	0,019	5,560	97,035	0,008	97,027
9	0,004	0,015	0,004	0,611	0,000	0,000	2,305	20,145	0,067	3,399	63,813	0,048	1,972	0,000	4,935	97,318	0,000	97,318
10	0,020	0,041	0,569	0,028	0,005	0,011	2,234	0,634	0,023	4,713	81,590	0,042	1,458	0,000	8,632	100	0,000	100

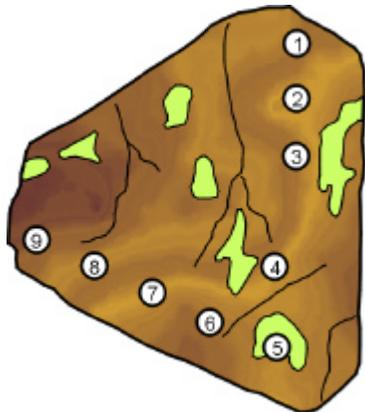


Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f^A	H_2O	Na^+	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Mg^{2+}	U^{4+}	Pb^{2+}	Ba^{2+}	Σ	Nb^{5+}	Ta^{5+}	Ti^{4+}	Sn^{4+}	Σ
1	1,000	0,393	0,001	0,000	0,010	0,000	0,001	0,045	0,547	0,003	1,000	0,154	1,791	0,005	0,051	2,000
2	1,000	0,373	0,002	0,000	0,071	0,003	0,000	0,060	0,490	0,000	1,000	0,149	1,774	0,002	0,074	2,000
3	1,000	0,366	0,001	0,000	0,038	0,007	0,002	0,055	0,530	0,002	1,000	0,148	1,784	0,006	0,062	2,000
4	1,000	0,464	0,003	0,006	0,033	0,000	0,000	0,033	0,457	0,004	1,000	0,156	1,806	0,002	0,036	2,000
5	0,204	0,000	0,601	1,086	0,009	0,000	0,000	0,083	0,010	0,007	1,796	0,166	1,790	0,006	0,038	2,000
6	1,000	0,397	0,000	0,000	0,045	0,000	0,005	0,040	0,501	0,012	1,000	0,160	1,803	0,000	0,036	2,000
7	1,000	0,553	0,004	0,003	0,014	0,002	0,001	0,041	0,379	0,003	1,000	0,173	1,778	0,005	0,044	2,000
8	1,000	0,440	0,000	0,001	0,013	0,000	0,000	0,061	0,480	0,005	1,000	0,159	1,768	0,004	0,070	2,000
9	1,000	0,341	0,001	0,000	0,053	0,000	0,000	0,052	0,550	0,003	1,000	0,156	1,761	0,004	0,080	2,000
10	1,450	0,439	0,003	0,049	0,002	0,000	0,001	0,040	0,014	0,001	0,550	0,171	1,780	0,003	0,047	2,000

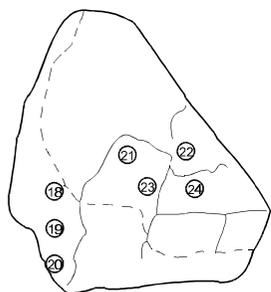
Analysenr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
1	5,247	0,753	6,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	0,056	1,000	0,349	0,090	0,001	0,001	0,000
2	5,299	0,701	6,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,996	1,000	0,077	1,000	0,312	0,121	0,006	0,002	0,004
3	5,310	0,690	6,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	0,068	1,000	0,311	0,109	0,001	0,001	0,000
4	5,100	0,900	6,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,999	1,000	0,037	1,000	0,431	0,067	0,004	0,003	0,001
5	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,738	0,188	0,074	1,000	0,044	0,074	0,347	0,166	0,601	0,601	0,000
6	5,232	0,768	6,000	0,000	0,002	0,018	0,000	0,980	1,000	0,036	0,982	0,375	0,079	0,002	0,000	0,002
7	4,927	1,073	6,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,995	1,000	0,049	1,000	0,512	0,082	0,009	0,004	0,005
8	5,166	0,834	6,000	0,000	0,001	0,006	0,000	0,993	1,000	0,073	0,994	0,384	0,123	0,001	0,000	0,001
9	5,339	0,661	6,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,998	1,000	0,083	1,000	0,289	0,104	0,003	0,001	0,002
10	4,251	1,749	6,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,996	1,000	0,049	1,000	0,850	0,080	0,007	0,003	0,004



Tab. 50 - Probe: DJE3 (rot-bräunlich)

Bezeichnung: FE-MIKROLITH

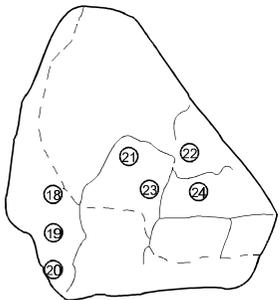
EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
18	0,063	0,168	0,394	0,036	4,667	0,005	1,284	1,425	0,743	4,155	75,220	0,459	1,640	0,000	7,214	97,473	0,000	97,473
19	0,103	0,178	0,639	0,000	2,163	0,000	1,351	0,997	1,451	4,067	79,917	0,424	1,391	0,054	7,265	100	0,023	99,977
20	0,085	0,212	0,591	0,000	2,731	0,000	1,702	2,501	1,688	4,610	75,893	0,506	2,176	0,000	7,305	100	0,000	100
21	0,098	0,113	0,421	0,000	3,847	0,035	1,800	0,921	1,015	4,966	74,641	0,581	2,250	0,077	7,775	98,540	0,032	98,508
22	0,085	0,183	0,362	0,000	1,025	0,020	2,604	2,211	2,061	4,064	77,288	0,190	1,723	0,000	8,184	100	0,000	100
23	0,100	0,195	0,581	0,006	3,392	0,008	1,877	0,914	1,611	4,524	75,137	0,587	2,220	0,000	7,720	98,872	0,000	98,872
24	0,080	0,187	0,482	0,036	3,901	0,000	1,564	0,844	1,194	3,897	76,761	0,429	1,827	0,000	7,620	98,822	0,000	98,822



Formelberechnung

Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
18	1,000	0,534	0,010	0,036	0,003	0,335	0,001	0,024	0,033	0,025	1,000	0,161	1,753	0,030	0,056	2,000
19	1,375	0,311	0,016	0,056	0,000	0,148	0,000	0,025	0,022	0,047	0,625	0,150	1,778	0,026	0,045	2,000
20	1,160	0,439	0,014	0,053	0,000	0,191	0,000	0,032	0,056	0,055	0,840	0,174	1,722	0,032	0,072	2,000
21	1,000	0,584	0,016	0,038	0,000	0,269	0,004	0,034	0,021	0,033	1,000	0,188	1,700	0,037	0,075	2,000
22	1,081	0,630	0,014	0,033	0,000	0,072	0,003	0,049	0,050	0,068	0,919	0,155	1,775	0,012	0,058	2,000
23	1,000	0,583	0,016	0,052	0,000	0,238	0,001	0,035	0,021	0,053	1,000	0,172	1,717	0,037	0,074	2,000
24	1,000	0,577	0,013	0,044	0,003	0,275	0,000	0,029	0,019	0,040	1,000	0,149	1,763	0,027	0,061	2,000

Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH ⁻	Σ	f ^Y	K ⁺	F ⁻	O ²⁻	H ₂ O	Σ	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>k</i>	<i>j</i>	<i>j_Λ</i>	<i>j_Y</i>
18	4,905	1,095	6,000	0,000	0,018	0,000	0,000	0,982	1,000	0,086	1,000	0,505	0,049	0,029	0,010	0,018
19	4,593	1,407	6,000	0,000	0,019	0,014	0,000	0,967	1,000	0,071	0,986	0,675	0,049	0,035	0,016	0,019
20	4,768	1,232	6,000	0,000	0,023	0,000	0,000	0,977	1,000	0,104	1,000	0,564	0,063	0,036	0,014	0,023
21	4,761	1,239	6,000	0,000	0,012	0,020	0,000	0,968	1,000	0,112	0,980	0,574	0,067	0,028	0,016	0,012
22	4,611	1,389	6,000	0,000	0,020	0,000	0,000	0,980	1,000	0,070	1,000	0,659	0,098	0,034	0,014	0,020
23	4,798	1,202	6,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,979	1,000	0,111	1,000	0,545	0,070	0,037	0,016	0,021
24	4,823	1,177	6,000	0,000	0,020	0,000	0,000	0,980	1,000	0,089	1,000	0,544	0,059	0,033	0,013	0,020

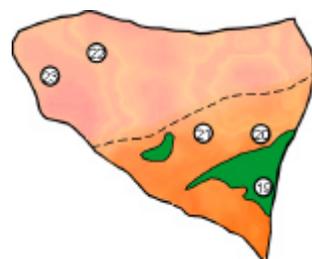


Tab. 51 - Probe: DR6a (rot-bräunlich)

Bezeichnung: BA-PB-MIKROLITH

EMS-Analysen [Gew. %]																		
Analysennr.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	UO ₂	PbO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	F	H ₂ O ⁺	Σ	O = F	Summe
19	0,026	0,309	0,002	0,100	0,000	0,000	2,730	4,683	4,038	4,330	68,208	0,101	2,092	0,000	7,265	93,884	0,000	93,884
20	0,023	0,383	0,000	0,115	0,000	0,012	3,145	3,589	3,374	4,138	69,460	0,128	2,491	0,000	7,679	94,537	0,000	94,537
21	0,035	0,315	0,000	0,270	0,017	0,001	3,132	3,000	3,219	4,760	70,306	0,141	2,850	0,029	8,073	96,148	0,012	96,136
22	0,007	0,382	0,000	0,209	0,030	0,000	2,605	3,033	4,063	4,564	68,419	0,178	2,514	0,000	7,665	93,669	0,000	93,669
23	0,025	0,191	0,024	0,000	0,000	0,020	2,884	0,842	1,174	5,073	74,609	0,152	1,987	0,000	9,546	96,527	0,000	96,527

Formelberechnung



Analysennr.	A-Position [F.E.]											B-Position [F.E.]				
	f ^A	H ₂ O	Na ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	U ⁴⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Σ	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Σ
19	1,000	0,664	0,005	0,000	0,008	0,000	0,000	0,057	0,118	0,148	1,000	0,183	1,732	0,007	0,078	2,000
20	1,000	0,712	0,004	0,000	0,009	0,000	0,002	0,064	0,088	0,121	1,000	0,171	1,729	0,009	0,091	2,000
21	1,000	0,726	0,006	0,000	0,020	0,001	0,000	0,062	0,072	0,112	1,000	0,191	1,698	0,009	0,101	2,000
22	1,000	0,706	0,001	0,000	0,016	0,002	0,000	0,053	0,075	0,146	1,000	0,189	1,707	0,012	0,092	2,000
23	1,000	0,878	0,004	0,002	0,000	0,000	0,003	0,055	0,019	0,039	1,000	0,195	1,728	0,010	0,067	2,000

Analysennr.	X-Position [F.E.]			Y-Position [F.E.]						Variablen aus der Gleichungen [2.31] und [2.32]						
	O ²⁻	OH	Σ	f ^Y	K ⁺	F	O ²⁻	H ₂ O	Σ	c	d	e	k	j	j _A	j _Y
19	4,731	1,269	6,000	0,000	0,037	0,000	0,000	0,963	1,000	0,085	1,000	0,592	0,113	0,042	0,005	0,037
20	4,645	1,355	6,000	0,000	0,045	0,000	0,000	0,955	1,000	0,100	1,000	0,627	0,128	0,049	0,004	0,045
21	4,582	1,418	6,000	0,000	0,036	0,008	0,000	0,956	1,000	0,110	0,992	0,658	0,124	0,042	0,006	0,036
22	4,633	1,367	6,000	0,000	0,045	0,000	0,000	0,955	1,000	0,104	1,000	0,631	0,106	0,046	0,001	0,045
23	4,293	1,707	6,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,979	1,000	0,077	1,000	0,815	0,109	0,025	0,004	0,021

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, durchgeführt.

Mein Dank gilt in erster Linie meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. Wolfgang Hofmeister. Er hat mich während meiner wissenschaftlichen Tätigkeiten stets mit Rat und Tat unterstützt und mir die notwendige Freiheit zur Realisierung meiner Vorhaben gelassen.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) danke ich für die mehrjährige finanzielle Unterstützung mittels eines Promotionsstipendiums und für die Übernahme der Flugkosten zu meiner Geländearbeit zwischen dem 02.03.1995 und 04.05.1995. Bei Frau H. Wahre vom DAAD möchte ich mich für alle ihre Bemühungen bedanken, die meinen Aufenthalt in Deutschland erleichtert haben.

Der Companhia Industrial Fluminense bin ich für den Zutritt zu ihrem Gelände und für die Hilfsbereitschaft bei der Probennahme sehr dankbar.

Mein Dank gilt ebenso folgenden Personen, die mich während der experimentellen Phasen dieser Arbeit unterstützt haben:

- Herrn Prof. Dr. H. von Platen: für alle Diskussionen und wertvollen praktischen und theoretischen Tips;
- Dr. Andreas Kronz und Dr. Joachim Zang: für die Vorbereitung des Meßprogramms und die hilfreichen praktischen Tips an der Elektronenstrahlmikrosonde, CAMEBAX MICROBEAM-Sonde;
- Andreas Weinrich: für die Einführung in das Rückstreuелеktronenbild (*Backscattered Electron Images*) mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde Jeol Superprobe, Modell JXA.8900RL;
- Bettina Becker: für die Bedienung des Rasterelektronenmikroskops;
- Dr. Dieter Schollmeier, Institut für Anorganische Chemie: für die DSC-Analyse;
- Dr. Wolfgang Todt, Max-Planck-Institut: für die Pb-Pb-Datierung an Zirkonen und Mikrolithen;
- Johannes Birkenstock: für die unentbehrliche Hilfe und Unterstützung in der Rietveld-Methode und der Strukturverfeinerung der rosa Mikrolith-Varietäten.

Ich möchte mich ebenfalls bei meinen Kollegen der Edelsteinforschung herzlich bedanken, die für das richtige Arbeitsklima gesorgt haben.

Es liegt mir sehr daran, denen zu danken, die bereit waren, die ersten Leser dieser Arbeit zu sein, um mir mit ihren Bemerkungen bei der Verbesserung zu helfen: meine Frau Sabine Theis, Johannes Birkenstock und P. D. Dr. Thomas Wenzel. Entscheidende Ratschläge zur allgemeinen Textorganisation gaben mir Herr Prof. Dr. Wolfgang Hofmeister und Dr. Wolfgang Todt.