Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 50 (1970)

Heft: 1: Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralien

Artikel: Erste Ergebnisse organisch-geochemischer Untersuchungen am Pegmatit Hagendorf-Süd

Autor: Kranz, Reimar

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-39251

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Erste Ergebnisse organisch-geochemischer Untersuchungen am Pegmatit Hagendorf-Süd

Von *Reimar Kranz* (Jülich)*)

Mit 3 Figuren und 2 Tabellen im Text

Zusammenfassung

Am Beispiel des Hagendorfer Pegmatitkörpers wurde die Verteilung organischer Verbindungen in den Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse der Mineralien untersucht. Hierbei wurde eine stark inhomogene Verteilung innerhalb der Lagerstätte festgestellt. Anreicherungen organischer Substanz fanden sich in Höhe der oberen Phosphatzone, sowohl im Feldspat, wie auch im Triphylin, sowie im Kalifeldspat der 89-m-Sohle im WNW-Teil der Lagerstätte, wiederum in der Nähe des Quarzkernes. Ähnliche Anreicherungen wurden in der äusseren Quarz-Feldspatzone beobachtet, während in etwa 74 m Teufe eine deutliche Verarmung auftrat. In Proben der Eutektzone, im Triphylin, wie auch in den Sprossquarzen der äusseren Aplitzone konnten neben niedermolekularen Kohlenwasserstoffen und Aminen auch heterocyclische Stickstoffverbindungen wie Pyrrol-, Pyrrolidin- und Pyridinderivate identifiziert werden.

Bei der Durchsicht organisch-geochemischer Literatur ist es erstaunlich festzustellen, dass bisher fast ausnahmslos sedimentäres oder meteoritisches Material auf organische Bestandteile untersucht wurde, während primäre Mineralien und Gesteine von vornherein aufgrund ihrer angenommenen magmatischen Entstehungsweise und der damit verbundenen hohen Temperaturbelastung während der Genese für wenig lohnende Untersuchungsobjekte gehalten wurden. Hinzu kommt, dass die Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen in den Gas- und Flüssigkeitseinschlüssen der Mineralien bisher mangels geeigneter Analysenverfahren auf ungewöhnliche Schwierigkeiten stiess, und dass allein hierdurch alle früheren Resultate stark umstritten waren. Aus dieser Tatsache heraus erwuchs der Wunsch, den Spurenbeimengungen der in den Mineralien eingeschlossenen Gase mit modernen Untersuchungsmethoden genauer nachzugehen und hierbei insbesondere die Frage

*) Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 517 Jülich 1, Deutschland.

nach der Beteiligung organischer Verbindungen an den Gasinhalten solcher Einschlüsse zu klären.

Mit Hilfe der Gaschromatographie, der Massenspektrometrie, sowie der Kombination beider Verfahren, konnten vor einigen Jahren am Beispiel der Wölsendorfer Flussspäte eine Vielzahl flüchtiger Kohlenwasserstoffe und deren Fluorabkömmlinge identifiziert und bestimmt werden (R. Kranz, 1966/1968). Im weiteren Verlauf der Untersuchungen fanden sich in einigen keramisch-interessanten Feldspatproben eine Reihe niedermolekularer organischer Aminoverbindungen, insbesondere Amine und Nitrile, neben Kohlenwasserstoffen und Ammoniak, aus deren Vorhandensein sogar Rückschlüsse auf das spätere Schmelzverhalten der Rohfeldspäte (also der nicht keramisch aufbereiteten Feldspäte)[1]) gezogen werden konnten (R. Kranz, 1967). Es schien daher interessant und erfolgversprechend, sich auch einmal über die geochemische Verteilung der organischen Komponenten in einer einzelnen Feldspatlagerstätte Klarheit zu verschaffen. Als Beispiel wurde die Lagerstätte Hagendorf-Süd bei Waidhaus/Opf. ausgewählt (Fig. 1).

Von einer Aufnahme der Hagendorfer Feldspatvorräte hinsichtlich ihrer keramischen Verwendbarkeit, die der Verfasser in den Jahren 1961 bis 1963 durchführte, waren noch eine Reihe innerhalb der Lagerstätte genau lokalisierte Handstücke vorhanden, die sich für eine erste, allerdings zunächst oberflächliche Bearbeitung eigneten. Ergänzt wurden diese Proben durch neue Aufsammlungen aus den neu aufgeschlossenen Strecken im Westteil der Lagerstätte.

Diese ersten Analysen zeigten folgende Ergebnisse: 1. In den Feldspäten des Hagendorfer Vorkommens konnten folgende organische Verbindungen nachgewiesen werden:

Gesättigte Kohlenwasserstoffe $C_1 - C_4$, Äthylen, Methyl- und Äthylamin neben freiem Ammoniak, sowie Fluormethan. Die Gasabgabe bei der Extraktion der Einschlüsse ist stark unterschiedlich und bewegt sich zwischen 500 und 2500 mm^3 NTP[2])/g; hiervon entfällt die Hauptmenge auf Wasser, auf die anorganischen Gase Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxid etwa 15–50 mm^3 NTP/g, während die organischen Komponenten nur 100–500 vpm[3]) ausmachen, so dass auf eine Einzelverbindung nur etwa 10–100 vpm (das heisst ca. 10^{-7} – 10^{-9} g) entfallen. Die Fig. 2 zeigt typische Massenspektren einzelner aus einem Feldspat extrahierter Gasfraktionen; die Tabelle 1 gibt eine Auswahl der Analysenergebnisse.

---

[1]) Sämtliche Untersuchungen dieser Arbeit wurden am Rohfeldspat durchgeführt. Auf die keramische Verwendbarkeit der aufbereiteten Feldspatprodukte haben die organischen Spurenbeimengungen selbstverständlich keinerlei Einfluss.

[2]) NTP = Normal Temperature Pressure: 0° C, 760 Torr.

[3]) vpm = Volumenteile in einer Million; analog ppm.

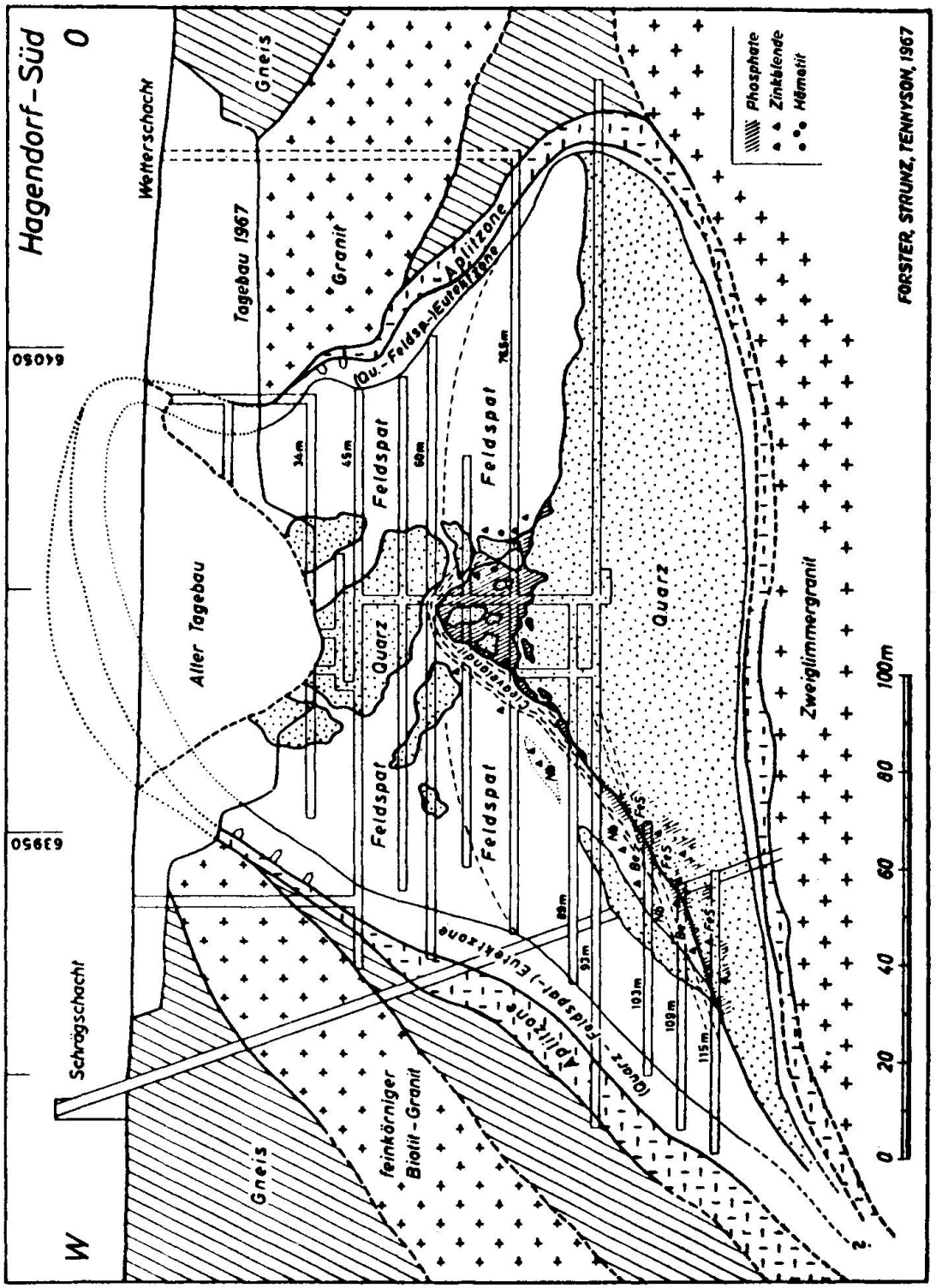

Fig. 1. Querschnitt durch die Lagerstätte Hagendorf-Süd (aus A. Forster, H. Strunz, Ch. Tennyson, 1967).

Tabelle 1. *Organische Verbindungen in den Gaseinschlüssen der Mineralien der Hagendorfer Lagerstätte*

Mineral	Fundort	CH_4	C_2H_6–C_4H_{10}	C_2H_4	NH_3	Amine	Hetero-cyclen	CH_3F	U
K-Feldspat	51-m-Sohle, WNW am Quarzkern	+	//	/	/	///	—	/	///
	51-m-Sohle, WNW Mitte der FS-Zone	//	/	//	//	//	—	/	//
	67-m-Sohle, W Mitte der FS-Zone	+	//	//	//	/	—	—	/
	67-m-Sohle, E	//	/	/	/	/	—	/	/
	74-m-Sohle, W am Quarzkern	//	//	/	//	//	—	—	//
	74-m-Sohle, E	///	/	/	//	/	—	/	/
	89-m-Sohle, WNW 168470–495 N/63950 E	///	//	//	///	///	—	—	//
	89-m-Sohle, NE 168500 N/64040 E	//	//	//	//	//	/ (?)	/	//
	89-m-Sohle, W Eutektzone	+	///	///	+	///	// (2)	//	///∓
	110-m-Bohrung, W								/
Triphylin	(Triphylin) 76-m-Sohle	///	+	/	///	//	// (2)	/	/
Kernquarz	89-m-Sohle	+	+	///	/	—	—	///	//
Kappenquarz	?	+	//	///	/	//	/// (5)	+	//

Gasanalysen:

/ = 1–10 vpm /// = 50–100 vpm
// = 10–50 vpm + = 100 vpm

Urananalysen:

/ = 1– 5 ppm /// = 10–25 ppm
// = 5–10 ppm + = 25–50 ppm

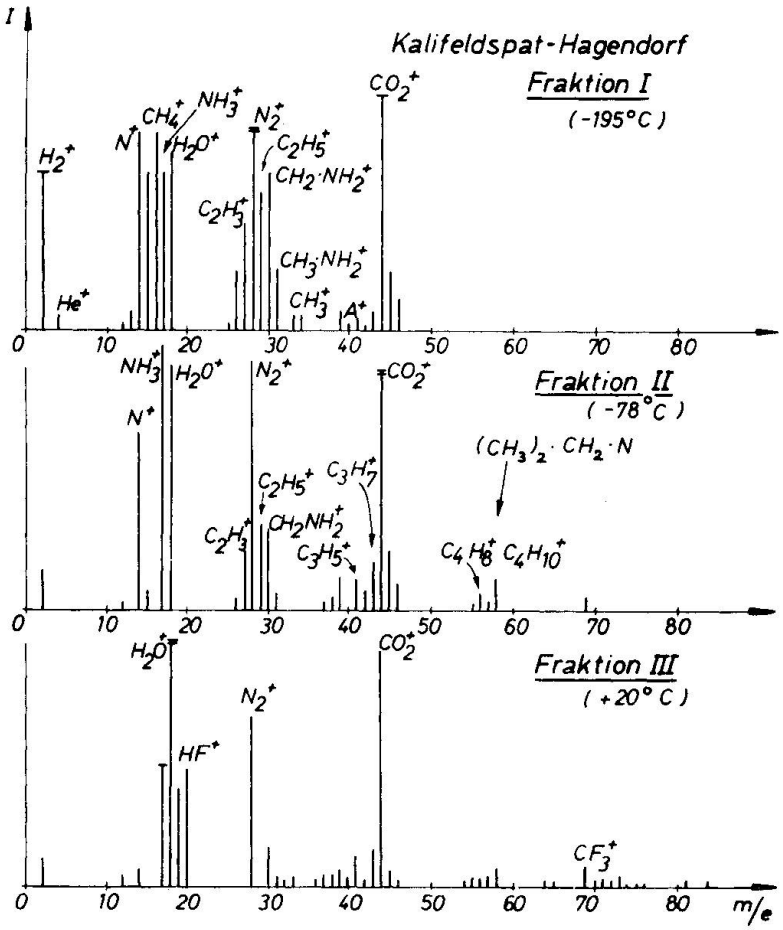

Fig. 2. Massenspektren der aus einem Hagendorfer Feldspat extrahierten Gase. (Kaltextraktion durch Mahlen unter Vakuum, Gasfraktionierung durch Ausfrieren. ┬ = Ionenstrom · 10; ╤ = Ionenstrom · 100).

2. Die Verteilung organischer Verbindungen innerhalb der Lagerstätte ist stark inhomogen. Auf der 89-m-Sohle ist eine deutliche Anreicherung in der äusseren Quarz-Feldspatzone (Eutektzone nach A. FORSTER, H. STRUNZ, CH. TENNYSON; 1967) sowie am inneren Quarzkern zu beobachten, und zwar sowohl an der Grenze Orthoklas-Cleavelandit, wie auch am Quarz-Feldspatkontakt. Im Osten der Lagerstätte ist diese zonare Verteilung der organischen Komponenten in den Einschlüssen nicht mehr deutlich. In vertikaler Richtung tritt am Quarzkontakt im Westteil der Lagerstätte in etwa 74 m Teufe eine deutliche Verarmung ein. Anreicherungen organischer Substanz finden sich in Höhe der oberen Phosphatzone, sowohl im Feldspat, wie auch im Triphylin, sowie im Kalifeldspat der 89-m-Sohle im WNW-Teil der Lagerstätte, wiederum in der Nähe des Quarzkernes.

3. Während in der Hauptmasse des Feldspates die Zusammensetzung der Gaseinschlüsse ein recht eintöniges Verhalten zeigt, sind in den Proben der „Eutektzone" wie auch im Triphylin hochmolekulare Komponenten deutlich nachzuweisen.

Bei der Auftrennung eines bei etwa 90° C aus einer Triphylinprobe extrahierten Gasgemisches in einer gaschromatographischen Säule mit 2% Polyäthy-

lenglycol (sog. Carbowax W) als stationärer Phase auf Teflonpulver konnten zwei Komponenten abgetrennt werden, deren Massenspektren deutlich auf Derivate stickstoffhaltiger Heterocyclen hinweisen. In der Fig. 3 sind zum Vergleich auch die Massenspektren von Pyrrol und Pyridin dargestellt. Zu beachten ist, dass die beiden Vergleichsspektren dem Atlas des American-Petroleum-Institutes (1965) entnommen wurden und mit einer Energie der ionisierenden Elektronen von 70 eV aufgenommen wurden, während bei der gaschromatographisch getrennten Fraktion zwecks Ausschaltung der Heliumionisation mit einer Elektronenenergie von 20 eV gearbeitet wurde. Ein quantitativer Vergleich ist daher nicht möglich. Trotzdem sind deutliche Parallelen zu erkennen. Besonders charakteristisch ist die Erhaltung der Ringstruktur bei der Ionisierung, kenntlich am Bruch der C-C-Bindung der Seitenkette in einer β-Position zum Ring. Die Länge der Seitenkette lässt sich bei so kleinen Substanzmengen nicht feststellen. Der Gehalt, der durch Mahlen freigesetzten Gase

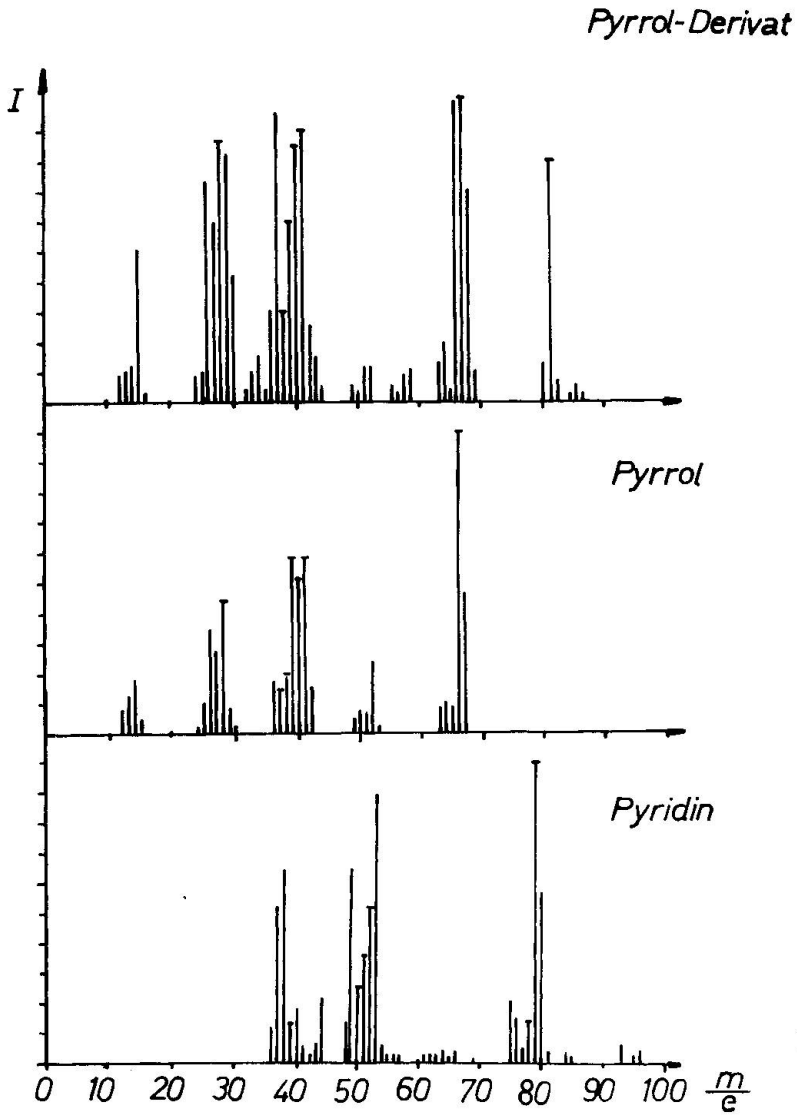

Fig. 3. Massenspektren N-haltiger Heterocyclen.

Tabelle 2. *Analysen Hagendorfer Feldspäte*

Fundort	Glühverl. (1000° C)	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Rb_2O	P_2O_5
67-m-Sohle, W Mitte der FS-Zone	0,33	63,19	—	20,19	0,12	0,15	0,11	12,35	2,65	0,21	0,69
89-m-Sohle, WNW 168485 N / 63950 E	0,97	62,88	0,10	16,12	0,08	0,20	2,50	13,40	2,34	0.48	1,64
110 m Tiefe (Bohrkern), Mai 1962	0,41	61,49	—	21,21	0,09	—	0,30	11,80	1,66	0,51	0,88
Feldspatmehl (Anal. HUTSCHENREUTHER, 1960)	0,33	64,65	—	19,79	0,12	0,14	0,10	12,89	2,21	n. b.	n. b.
Kalifeldspat (Anal. MÜCKE, 1966) Perthit, 89-m-Sohle	0,36	61,86	n. b. MnO 0,08	19,48	0,20	0,90	0,86	12,35	3,21	n. b.	0,73

an diesen Verbindungen beträgt etwa 1–10 vpm, das heisst bei Aufbereitung von 10 g Material stehen je Komponente maximal 100 ng zur Verfügung.

4. Die Gehalte flüchtiger organischer Verbindungen verlaufen weitgehend den Phosphatkonzentrationen der Feldspäte parallel. Neben den Hauptphosphatanreicherungen an der Grenze Feldspat-Quarzkern zwischen der 60- und der 76-m-Sohle (Triphylin) und der 93-m- und der 115-m-Sohle im Westfeld (Zwieselit) besitzt auch der Kalifeldspat dieses Vorkommens einen verhältnismässig hohen P_2O_5-Gehalt, der allein nicht aus mikroskopischen Phosphatmineral-Einschlüssen hergeleitet werden kann (Tab. 2). Nach A. Forster, H. Strunz und Ch. Tennysson (1967) ist ein Einbau von Phosphor in das Silikatgitter anzunehmen, wobei ein Teil der SiO_4- bzw. AlO_4-Tetraeder in der Feldspatstruktur durch PO_4-Baugruppen ersetzt wird. Ein Ladungsausgleich ist hierbei einerseits durch eine Verschiebung des Si : Al-Verhältnisses, andererseits durch das variable Alkali-Erdalkali-Verhältnis möglich.

5. Vom Kernquarz wurde eine Probe der 89-m-Sohle analysiert. Auffallend ist vor allem der verhältnismässig hohe Kohlenwasserstoffgehalt. Ammoniak ist ebenfalls nachweisbar, jedoch fehlen Amine. Ein ursprünglicher Fluorgehalt macht sich durch einen verhältnismässig hohen Gehalt an Fluormethan bemerkbar; freies Fluor, Fluorwasserstoff oder Siliciumfluorid konnte nicht beobachtet werden.

Als Gegenstück zu dieser grossen Menge des Kernquarzes finden sich in der äusseren Aplitzone die bekannten Spross- oder Kappenquarze, die idiomorph, teilweise korrodiert senkrecht zur Kontaktfläche in die Quarz-Feldspatzone hineinragen. Die organischen Gasinhalte einer solchen Probe aus dem alten Tagebau sind viel komplexer zusammengesetzt, als die des Zentralquarzes. Wiederum finden sich hohe Kohlenwasserstoffgehalte neben erheblichen Mengen fluorierter Kohlenwasserstoffe, wie Mono-, Di- und Trifluormethan und Fluoräthan. Niedrige organische Amine liegen in etwa der gleichen Konzentration vor wie im Feldspat. Bei einer gaschromatographischen Vortrennung der bei 150° C extrahierten Gase in einer Carbowax-Säule konnten eine Reihe heterocyclicher Stickstoffverbindungen identifiziert werden. Während schon im Triphylin zwei Pyrrolderivate gefunden wurden, treten hier auch Pyrrolidin- und Pyridin-Homologe hinzu. Insgesamt handelt es sich um fünf Komponenten geringer Konzentration, von denen Pyrrol (C_4NH_5) und Pyridin (C_5NH_5) gaschromatographisch und massenspektrometrisch, Pyrrolidin (C_4NH_9) und β-Picolin ($C_5NH_4 \cdot CH_3$) ausschliesslich gaschromatographisch aus den Retentionszeiten und ein höher fluoriertes Pyrrol-Derivat aus dem aufgenommenen Massenspektrum der Verbindung identifiziert wurden. Die geringe Grösse des aufbereiteten Sprossquarzes (etwa 60×20 mm) liess eine Kontrollbestimmung mit grosser Materialmenge zur genaueren Identifizierung der Einzelkomponenten nicht zu, zumal vor der Analyse ein grosser Teil zur Ausschaltung mögli-

cher Kontamination entfernt werden musste. Es ist jedoch zu erwarten, dass eine ausführliche Untersuchung noch eine grosse Anzahl weiterer Verbindungen nachweisen wird. Insbesondere ist bei einer Aufbereitung des Minerals bei erhöhten Temperaturen grundsätzlich mit möglichen Zersetzungsaktionen und „Crack"-Prozessen höher molekularer Verbindungen zu rechnen.

Sämtliche hier analysierten Gase wurden durch Kaltextraktion durch Aufmahlen des Minerals im Hochvakuum gewonnen. Dass hierbei alle denkbaren Vorsichtsmassnahmen zur Ausschaltung möglicher organischer Kontaminationen eingehalten werden müssen, ist selbstverständlich. Die mit frisch destilliertem Benzol, bidestilliertem Wasser und Methanol gewaschenen und im Vakuum getrockneten Handstücke wurden in einer Glove-Box unter Reinstargon so zersägt, dass nur der innere Kern des Minerals zur weiteren Analyse gelangte, um äussere Kontaminationen mit Sicherheit auszuschalten. Diese Probe wurde anschliessend ebenfalls unter Argon grob zerkleinert und nochmals mit frisch destilliertem Benzol, Wasser und Methanol gereinigt. Die so vorbereitete Korngrössenfraktion 3–1 mm ⌀ wurde im Hochvakuum von adsorbierten Gasen und Lösungsmittelresten befreit ($p = 1 \cdot 10^{-6}$ Torr / 24 Stunden) und anschliessend in einem Mahlbehälter aus Edelstahl mit zwei Widiakugeln im Vakuum gemahlen.

Während bei den Flussspatuntersuchungen die mit organischem Material gefüllten Einschlüsse mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie sichtbar gemacht werden konnten, war dies bei den Feldspäten nicht möglich, so dass eine Lokalisierung der organischen Verbindungen bisher nicht vorgenommen werden konnte. Es bestand daher die Befürchtung, dass es sich zumindest bei den schwereren organischen Komponenten um Material aus Oberflächenwässern handeln könne, das auf Kapillarrissen im Mineral adsorbiert war. Zur Entkräftung dieser Vermutung wurde daher zur Kontrolle ein Teil der Probe in kleinerer Ausgangskorngrösse (0,1–0,4 mm ⌀) in den Mahlbehälter eingesetzt und vor der Gasextraktion bis 300° C im Hochvakuum ausgeheizt ($p = 10^{-7}$ Torr). Auch nach dieser Vorbehandlung wurden die gleichen flüchtigen Verbindungen gefunden wie in den übrigen Proben. Ebenso war die Gaszusammensetzung identisch.

Ein Teil der auf organische Gashinhalte untersuchten Feldspatproben wurde ausserdem auf Uran und Thorium analysiert, nachdem sich bei den Flussspatuntersuchungen ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Auftreten bestimmter organischer Verbindungen und dem Urangehalt gezeigt hatte.

Die analytische Bestimmung erfolgte radiochemisch nach vorhergehender Aktivierung der Proben durch Reaktorneutronen über die Kernreaktionen:

$$^{235}\mathrm{U}\ (\mathrm{n, f})\ ^{140}\mathrm{Ba}\ (6{,}32\,\%;\ 12{,}9\ \mathrm{d}),\ ^{235}\mathrm{U}\ (\mathrm{n, f})\ ^{139}\mathrm{Ba}\ (6{,}2\,\%;\ 82{,}9\ \mathrm{m}),$$

$$^{232}\mathrm{Th}\ (\mathrm{n}, \gamma),\ ^{233}\mathrm{Th} \xrightarrow[23{,}5\ \mathrm{min}]{\beta^-, \gamma} {}^{233}\mathrm{Pa}\ (27{,}4\ \mathrm{d}).$$

Die Messung der Einzelnuklide erfolgte mit Hilfe eines Einkanalspektrometers nach vorheriger chemischer Abtrennung.

Auch beim Hagendorfer Feldspat ist eine ausgeprägte Abhängigkeit des Vorkommens organischer Stickstoffverbindungen vom Urangehalt zu erkennen. Einen für die Vielfalt der gefundenen organischen Substanzen auffallend niedrigen Gehalt an natürlichen radioaktiven Elementen weist die analysierte

Triphylinprobe auf, in welcher auch der sonst so bezeichnende „Gleichlauf" der Elemente Uran und Thorium einerseits und der seltenen Erden andererseits unterbrochen ist. Noch wesentlich krasser finden sich diese Verhältnisse im Kappenquarz der äusseren Quarz-Feldspatzone. Sicher werden weitere systematische Untersuchungen der Lagerstätte in dieser Hinsicht und gerade der äusseren Kontaktzone neue Erkenntnisse auch im Hinblick auf die genetische Entwicklung des gesamten Pegmatitkörpers bringen.

LITERATUR

Forster, A., Strunz, H., Tennyson, Ch. (1967): Aufschluss-Sonderheft Nr. 16.
Kranz, R. (1966): Naturwiss. *53*, 493.
Kranz, R. (1967): Ber. dt. Keram. Ges. *44*, 430.
Kranz, R. (1968): Applied Earth Science, Trans. B. Inst. Min. Met. *77*, 26.
Kranz, R. (1968): Messtechnik *6*, 121.