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

Band: 75 (1995)

Heft: 3

Bibliographie: Symposium Mineralogie und Industrie : Zusammenfassung der Vorträge und Poster

Autor: [s.n.]

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: 06.07.2025

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

SCHWEIZ. MINERAL. PETROGR. MITT. 75, 467–482, 1995

Symposium
Mineralogie und Industrie

174. Jahresversammlung SANW – Aarau, 5. Oktober 1994

SMPG
SCHWEIZERISCHE MINERALOGISCHE UND PETROGRAPHISCHE GESELLSCHAFT
SOCIÉTÉ SUISSE DE MINÉRALOGIE ET PÉTROGRAPHIE

SASTE
SCHWEIZERISCHE ARBEITSGEMEINSCHAFT FÜR STEINE UND ERDEN
GROUPE SUISSE POUR L'ÉTUDE DES MATIÈRES PREMIÈRES MINÉRALES

Zusammenfassungen der Vorträge und Poster
Abstracts of communications and posters

W.R. Alexander, T.E. Milodowski, H.N. Khoury and E. Salameh (Bern, Nottingham, Amman):

Why go to Jordan to worry about Wellenberg? A study of the interaction between cement-derived hyperalkaline waters and sedimentary rocks.

Cements and concretes are widely used in both toxic waste and radioactive waste (radwaste) isolation. Models of the interaction of the host formation groundwaters with the cement indicate the production of hyperalkaline leachates (K/NaOH initially then $Ca(OH)_2$ buffered) which, on interaction with the host formation, may alter those retardation properties (such as low groundwater flux) for which the site was originally chosen. Nagra's (National Co-operative for Radioactive Waste Disposal) proposed radwaste repository at Wellenberg would utilise some 1.5×10^6 tonnes of cement and so it was deemed prudent to investigate the potential alteration of the host rock by cement leachates.

As part of this programme, Nagra is studying an unique site at Maqarin, northern Jordan, where K/NaOH and $Ca(OH)_2$ groundwaters occur naturally. The hyperalkaline groundwaters (up to pH 12.9, analogous to cementitious leachates from a cementitious repository) are produced by interaction between a sanidinite and pyroxene hornfels facies mineral assemblage (high temperature/low pressure metamorphosed marls and limestones produced by in situ combustion of kerogen), which is analogous to the cementitious repository itself, and the local Ca-bicarbonate groundwaters. These so produced hyperalkaline waters then migrate (by fracture flow) through the host rock (analogous to a repository host rock) and the subsequent interaction has been studied at one site in the Maqarin area in great detail (NAGRA, 1994). The results can be summarized as a four stage alteration of the host rock and fracture system:

1: Carbonate stage: Precipitation of aragonite and calcite on fracture walls, possibly as a result of mixing of the $Ca(OH)_2$ saturated groundwaters with the original bicarbonate porewaters of the marl. Carbonate coatings present to about 80 m downstream from the cement zone.

2: Ettringite-thaumasite stage: Precipitation of fracture-filling thaumasite (with minor ettringite in solid solution). Initiation of wallrock alteration with dissolution of clay minerals and carbonates. This stage can be observed all along the 130 m of the studied flow path.

3: CSH stage: Partial dissolution and replace-

ment of ettringite-thaumasite accompanied by the precipitation of amorphous to microcrystalline CSH(I)/CASH/tobermorite initially then subsequently CSH(II)/jennite. CSH stage is observed to about 90 m downstream from the cement.

4: Zeolite stage: Partial replacement of stages 2 and 3 mineralization by fracture sealing zeolites: initially high Si zeolites of mordenite-dachiardite composition then subsequently zeolites progressively varying from epistilbite to yugarawaralite and, finally, laumontite. The zeolite stage affects the fracture wallrock only very slightly and is limited to 2–3 m of the cement zone.

The systematic variation is presumably a combination of changes in the hyperalkaline water chemistry, as it moves downstream, through reaction with the fracture wall and change in the chemistry of the hyperalkaline water entering the system due to evolution of the source cement zone. The full effects of such host rock interactions on a potential radwaste repository at Wellenberg, in the Palfris Formation, are still under consideration (further study of newly aquired drill-core from Maqarin is planned) but may include sealing of major fractures and an increase in the contaminant retardation capacity of the host formation due to the production of zeolites.

NAGRA (1992): A natural analogue study of the Maqarin hyperalkaline groundwaters. 1: Source term description. Nagra Technical Report Series NTB 91-10, Nagra, Wettingen.

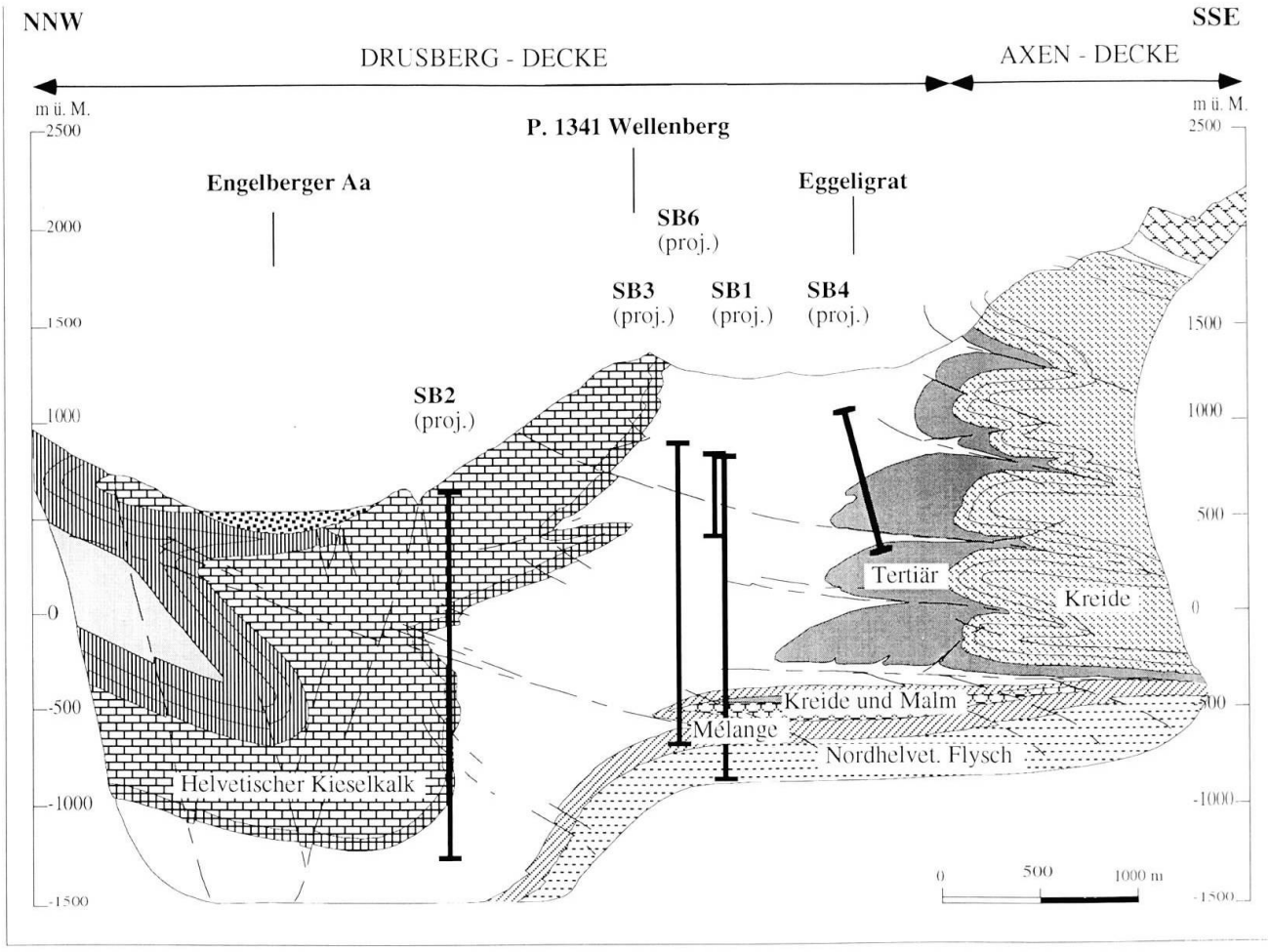
NAGRA (1994): A natural analogue study of the Maqarin hyperalkaline groundwaters. 11: Hyperalkaline groundwater/host rock interaction. Nagra Technical Report Series NTB (in prep.), Nagra, Wettingen.

H.-R. Bläsi (Bern):

Wellenberg-Stratigraphie und -Fazies – die geologischen Gundlagen der Wellenberg-Modelle.

Stratigraphy and facies of Wellenberg – geologic base of Wellenberg models.

Die stratigraphische Gliederung der Bohrkerne der Wellenberg-Sondierbohrungen ist die reale Grundlage zur Eruierung eines tektonischen Modells, eines hydrogeologischen Modells und letztlich der Sicherheitsanalyse des Wellenberg-Standortes. Aus der Definition der stratigraphischen Abfolgen an den fünf Bohrstandorten



kann der mögliche Verlauf der Schichten, die Ausdehnung der potentiellen Wirtgesteinseinheit sowie deren seitliche und basale Begrenzung gefolgert werden.

Die nördliche Begrenzung besteht aus den unterkretazischen Kalkeinheiten der Drusberg-Decke: Ein in Kleinfalten gelegter mächtiger Kieselkalk, graue Mergelschiefer und Diphyoides-Kalk bilden im oberen Teil von SB2 einen normal lagernden Faltenschenkel. Darunter folgen steilstehende Schichten des Diphyoides-Kalkes, des Sichel-Kalkes, des Äquivalents der Gemsmättli-Schicht, und der grauen Mergelschiefer.

Aus den Bohrungen SB1 und SB3 wird die enorme tektonische Anhäufung der Palfris-Formation an der Basis der Drusberg-Decke ersichtlich. Spektakulär ist deren Liegendes, wo nach einem Mélange mit Fremdgesteinskomponenten (u.a. Quarzite und Südhelvetischer Flysch) bei SB3 wenig Öhrli-Formation vorhanden ist und bei SB1 in einer Teufe von 1139–1453 Metern eine vollständige, normalstratigraphische Tertiär-Kreide-Malm-Schichtreihe folgt. Sie besteht aus Schimberg-Schiefern, Hohgant-Formation, Klimsenhorn-Formation, helvetischem Kieselkalk, Betlis-Kalk, Öhrli-Formation, Graspass-Schichten und Tros-Kalk. Diese Schichten stammen aus dem nordhelvetischen Ablagerungsraum und sind demzufolge heute der Axen-Decke oder einer noch nördlicheren tektonischen Einheit zuzuordnen. Faziell können sie der Wissberg-Firrenband-Schuppe östlich Engelbergs angegliedert werden und analog dazu strukturell als isolierte Schuppe oder andererseits als unterste Falte der Axen-Decke (Pfiffner, mündl. Mitt.) interpretiert werden. Darunter folgt erneut ein Mélange, das in SB1 mächtige Pakete von Dachschiefern und Altdorfer Sandstein (nordhelvetischer Flysch) enthält.

Aus der Bohrung SB4 geht hervor, dass der Kontakt von der Drusberg-Decke zur Axen-Decke verfaltet sein muss, da unterhalb des Axen-Decken-Tertiärs aus Globigerinenmergeln mit sedimentären Brekzien nochmals Palfris-Formation und wieder brekzienführende Globigerinenmergel folgen.

L.W. Diamond and D.D. Marshall
(Bern, Lausanne):

Low-grade CH_4–H_2O–NaCl fluid inclusions at Wellenberg, Switzerland; implications for a proposed radioactive waste repository.

Switzerland's final underground repository for low- and intermediate-level radioactive waste is planned to be built in carbonaceous marls of the Palfris Formation at Wellenberg. As part of a geological assessment of the long-term safety of the site, fluid inclusions have been analyzed in quartz-calcite veins and vugs recovered from boreholes within the marls.

From the fluid inclusions, two contemporaneous but immiscible vein fluids have been identified in all examined boreholes and at all examined depths (170–1400 m): (1) a weakly saline, CH_4-saturated aqueous "liquid" (mol: 97.9% H_2O, 0.6% NaCl, 1.5% CH_4, < 0.1% CO_2; ($\overline{V}$ = 19 cm^3/mol), and (2) a conjugate, H_2O-saturated methane "vapour" (mol: 3.2% H_2O, 95.3% CH_4, 1.5% CO_2; ($\overline{V}$) = 46 cm^3/mol). The vein minerals precipitated from this two-phase system between 190–245 °C, over fluid pressures spanning from 400–2500 bars.

The range of formation temperatures is interpreted to reflect prolonged fluid migration into the veins, coinciding with, and outlasting, the local peak of Alpine metamorphism at ~ 20 Ma. Whereas fluid temperatures remained rockbuffered, the spread in fluid pressures reflects fluctuating hydrodynamic regimes during cavity opening and mineral deposition, largely independent of the lithostatic load. The fluctuations are ascribed to variable relative rates of porosity generation and fluid migration, dictated in turn by changing rates of regional deformation. Model calculations suggest the lowest deduced fluid pressures were in fact sub-hydrostatic.

A variety of fluid inclusion and mineralogic evidence indicates that the two vein fluids were generated in the immediately adjacent wall rocks, within a geochemically and hydrodynamically closed system. CH_4 presumably evolved from progressive thermal decomposition of wall rock carbonaceous matter during Alpine metamorphic heating, whereas the NaCl–H_2O component was derived from sea water originally trapped in rock pores during sedimentation and later diluted by H_2O evolved by metamorphic dehydration of matrix clay minerals. The observed state of immiscibility in the veins is thus a direct consequence of in-situ fluid production below the CH_4–H_2O–NaCl solvus.

The major-component chemistry of the fluid inclusions matches some of the free gases and deep groundwaters found upon drilling impermeable sections of the Palfris Formation. Even sub-hydrostatic pressures are locally measured in the boreholes today, in parallel with the inclusion evidence for under-pressured metamorphic fluids. The down-hole fluids thus appear to be emanating from vugs in nearby wall rocks, which today still contain Alpine metamorphic fluids.

These results imply that zones of the Palfris Formation have remained hydrodynamically tight for many millions of years. There is therefore good reason to expect that such zones will remain impermeable well into the future, and hence they may provide a hydrodynamically safe environment for the disposal of radioactive waste.

U. Mäder und M. Engi (Bern):

Aquifer thermal energy storage: a quantitative geochemical model for long-term cyclic storage and recovery.

The evolution of aquifer properties in ATES (aquifer thermal energy storage) systems is modeled based on data from the SPEOS (Lausanne) test site where 50–70 °C-water has been injected and withdrawn over 3–6 month cycles for several years into a glacio-fluvial aquifer: The geochemical model is based on reactive transport code (MPATH, LICHTNER, 1992) that includes a kinetically formulated reaction module for mineral-fluid equilibria. The code has been modified to allow for transient, cyclic temperature profiles.

Numerical simulations were carried out for a number of aquifer and water compositions, e.g., accounting for mineralogical variability, and for addition of hydrochloric acid to avoid clogging of surface piping and heat exchangers. Results are best represented in time slices of distance vs reaction rate (or mineral volume fraction). The processes are dominated by carbonate reactions, modified to some extend by Fe-hydroxides and Al-silicates, resulting in a complex pattern of reaction fronts and associated changes in porosity and pH. Results also indicate that dolomite precipitation may occur in aquifers with relativity little calcite and large clay fractions.

LICHTNER, P.C. (1992): Time-space continuum description of fluid-rock interaction in permeable media. J. Geophys. Res. 28, 3135–3155.

M. Mazurek (Bern):

Palfris-Formation am Wellenberg: Zusammenhang zwischen Gesteinsdeformation, Permeabilität, Wasser/Gesteins-Interaktionen und rezentem Grundwasserfluss.

Palfris-formation at Wellenberg: relation between rock deformation, permeability, rock/water interaction, and recent groundwater flow.

Die unterkretazischen Ton- und Kalkmergel der Palfris-Formation und der Vitznau-Mergel (helvetische Drusberg-Decke) sind am Wellenberg (Gemeinde Wolfenschiessen, NW) tektonisch akkumuliert und werden als Wirtsgestein für die Lagerung radioaktiver Abfälle untersucht. Das Untersuchungsprogramm umfasst im wesentlichen eine geologische, geochemische, hydrochemische und hydrogeologische Charakterisierung, welche sich zu einem grossen Teil auf Daten aus fünf Tiefbohrungen (total 5628 Bohrmeter unterhalb des Quartärs) stützt. Wegen der mengenmässigen Dominanz der Palfris-Formation wird im folgenden nur diese beschrieben, wobei analoge Befunde auch für die Vitznau-Mergel wie auch für mergelige Lithologien tertiären Alters ihre Gültigkeit haben.

Primäre und alpine Strukturen und deren Beziehung zur Permeabilität: Primär besteht die Palfris-Formation hauptsächlich aus Tonmergeln und wechselgelagerten Serien, welche aus alternierenden, dm bis 1 m mächtigen Ton- und Kalkmergelbänken bestehen. Diese primäre Abfolge wurde durch die mehrphasige, komplexe Deformation der Gesteine teilweise gestört. *Tonmergelige Partien* wurden im Verlauf der alpinen Überschiebung und Platznahme des helvetischen Deckenstapels vorwiegend plastisch deformiert, und duktile Scherzonen nehmen ca. 20% der erbohrten Kernstrecken ein. Drucklösung war der dominante Deformationsmechanismus, und gelöstes Karbonat wurde innerhalb weniger dm in Extensionsadern wieder ausgefällt. Diese Prozesse sind bei Temperaturen von 190–245 °C und Drücken bis 2,7 kbar abgelaufen. Wegen des hauptsächlich duktilen Deformationsstils ist die heutige Permeabilität innerhalb von duktilen Scherzonen nicht höher als diejenige des undeformierten Gesteins, und diskrete Zuflüsse von Formationswasser ins Bohrloch sind in solchen Scherzonen nicht festzustellen. *Kalkmergel- und Kalkbänke* innerhalb der Palfris-Formation wurden im Verlauf der Deformation geklüftet und boudiniert, wobei die Klüfte und Boudin Necks, insbesondere in schwächer deformierten Bereichen, nur unvollständig mit Adercalcit verheilt worden sind. Daher waren Kalkbänke während der alpinen Deformation wichtige Fluid-Fliesspfade, und auch heute sind diese Strukturen in beschränktem Ausmass Pfade für Grundwasserfluss.

Spröde Deformation und heutige Permeabilität: Nach der mehrheitlich duktilen Deformation, welche mit den alpinen Deckenbewegungen im Helvetikum zusammenhängt, wurden die Gesteine von einer spröden Deformation erfasst, die sich durch steilstehende kataklastische Störungszonen verschiedener Grössenordnungen äussert. Die Bildung dieser Störungszonen öffnete neue

Fliesspfade für Grundwasserfluss, und kataklastische Störungen sind heute die dominanten permeablen Strukturen in der Palfris-Formation. Die Transmissivitäten einzelner Strukturen können in oberflächennahen Bereichen Werte von 10^{-6} m^2/s erreichen, sind aber in Tiefen von einigen hundert Metern um Grössenordnungen kleiner und zum Teil unterhalb der Messempfindlichkeit von ca. 10^{-9} m^2/s.

Wasser/Gesteins-Interaktionen während und nach der kataklastischen Deformation sind sehr bescheiden und beschränken sich auf die Ausfällung geringer Mengen Calcit auf kataklastischen Strukturen. Solche jungen Calcit-Beläge fehlen in den alpin geklüfteten und boudinierten Kalkbänken (s.o.) vollständig, was auf eine bedeutende Änderung des hydrogeologischen Regimes im Verlauf und nach der kataklastischen Deformationsphase schliessen lässt. Während die geklüfteten Kalkbänke im Verlauf der alpinen Deformation dominante Fliesswege darstellten, ist ihre heutige Bedeutung im Vergleich zu den kataklastischen Strukturen untergeordnet.

Strukturen und Grundwasserfluss im Massstab vom Hunderten von Metern: Die seitliche und vertikale Ausdehnung kataklastischer Brüche im Wirtsgestein lässt sich aufgrund des Oberflächen- und Bohrbefundes nur sehr grob charakterisieren. Zumindest bei grossen Brüchen ist eine Ausdehnung quer durch das ganze Untersuchungsgebiet möglich. Hingegen sprechen hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen in den Bohrungen gegen eine uneingeschränkte hydraulische Verbindung zumindest in der vertikalen Dimension. Transmissivitäten, Wasserdrücke, Grundwasser-Zusammensetzungen und Salinitäten lassen auf eine grob gesehen horizontale Anordnung verschiedener hydrogeologischer Einheiten schliessen, welche durch die steilstehenden Störungszonen nicht oder nur wenig beeinflusst wird. Insbesondere wurde im zentralen Teil der Formation in mehreren Bohrungen eine Zone mit sehr geringen Transmissivitäten und anomal tiefen Formationsdrücken angetroffen, welche ebenfalls für eine äusserst geringdurchlässige hydraulische Verbindung mit der Oberfläche sprechen.

H. N. Waber (Bern):

Charakterisierung von Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen mit isotopengeochemischen Methoden – Fallstudie Sedimentgesteine Wellenberg.

Characterization of rock/water interactions with isotope geochemical methods – case study of sediments from Wellenberg.

Die Entwicklungsgeschichte des Formationsfluids ist von grosser Bedeutung für die Eignung einer Gesteinsformation als Wirtgestein eines Lagers für radioaktive und sonstige industrielle Abfälle, gibt diese doch Auskunft über Herkunft (intern und/oder extern) und Alter des entsprechenden Fluids. Isotopengeochemische Untersuchungen am Gesamtgestein, an Aderfüllungen und am heutigen Grundwasser sind aussagekräftige Hilfsmittel zur Abklärung sowohl der Entwicklungsgeschichte eines Formationsfluids als auch der rezenten Wasser/Gesteins-Beziehungen. Am Kernmaterial von fünf Tiefbohrungen vom Wellenberg (potentieller Standort für radioaktive Abfälle) wurden solche isotopengeochemischen Untersuchungsmethoden an den tonmergeligen bis kalkigen Sedimentgesteinen der helvetischen Drusberg- und Axen-Decke und an den in den Bohrungen beprobten Grundwässern durchgeführt.

Die einzelnen kretazischen und darin eingefalteten tertiären litho-stratigraphischen Einheiten am Wellenberg weisen deutliche Unterschiede in ihrer C-, O- und Sr-Isotopenzusammensetzung des Matrixcalcites auf. Die Erhaltung dieser primären, relativen Unterschiede weist auf ein tiefes Wasser/Gesteins-Verhältnis während der späten Diagenese und der tiefgradigen, neo-alpinen Metamorphose hin, wobei die Wasserzirkulation vorwiegend auf die einzelnen litho-stratigraphischen Einheiten beschränkt war. Entsprechend den isotopengeochemischen Daten betrug die Infiltration eines bestimmten Formationswassers von einer Einheit in die nächstgelegene nicht mehr als wenige Meter.

Während der gesamten Metamorphose bestand das Formationsfluid aus einer wässrigen, NaCl-reichen und einer gasförmigen, CH_4-reichen Phase. Bei dem für die Metamorphose von fluiden Einschlüssen erhaltenen Temperaturbereich von 190–245 °C variiert das berechnete $\delta^{18}O_{SMOW}$ des Formationswassers in den kretazischen Gesteinen zwischen 16–19‰ und in den tertiären Gesteinen zwischen 14–16‰. Die von der Isotopenzusammensetzung von Matrixcalcit angedeutete leichte Temperaturabnahme von den Einheiten der Axen-Decke zu denjenigen der Drusberg-Decke weist auf eine Anlegung der Isotopensignaturen zu einer Zeit hin, als die Drusberg-Decke noch auf der Axen-Decke lag. In beiden tektonischen Einheiten ist keine Fraktionierung in den C- und O-Isotopen zwischen Gesamtgestein und den zwei ältesten, metamorphen Adercalciten zu beobachten. Somit wurden auch diese Adern im gleichen, generell geschlossenen System gebildet, d.h. das Fluid und die dar-

aus präzipitierenden Adercalcite wurden vom lokalen Gesamtgestein isotopengeochemisch gepuffert.

Ein dritter metamorpher Adercalcit-Typ weist in den oberen Einheiten der Drusberg-Decke (Kiesekalk und Sichel-Kalk) auf eine Bildung unter leicht erhöhter Temperatur gegenüber dem lokalen Gesamtgestein hin, währenddem er in der Palfris-Formation, als tiefster Einheit der Drusberg-Decke und eigentlichem Abscherungshorizont, und der Axen-Decke nicht vom Gesamtgestein unterscheidbar ist. Dieser Temperaturanstieg dürfte mit der bei der Abscherung der Drusberg-Decke von der Axen-Decke entstandenen Druckentlastung und relativem Aufstieg der wärmeren, vorher tiefer gelegenen Axen-Decke zusammenhängen.

In der Palfris-Formation findet sich auf späten kataklastischen Störungszonen ein jüngster Calcit-Typ, welcher sich gegenüber den älteren Adercalciten durch sehr hohe $\delta^{13}C$- und $\delta^{18}O$-Werte auszeichnet. Die Entstehung dieses Calcites kann durch eine lokale Öffnung des Systems, verbunden mit Kochen des Fluids und CO_2-Entgasung, entlang den kataklastischen Störungszonen erklärt werden. Dieser jüngste Calcit-Typ ist bei den heutigen Formationstemperaturen in C-, O- und Sr-isotopengeochemischem Gleichgewicht mit dem heute in einer geringdurchlässigen, zentraleren Zone der Palfris-Formation beprobten NaCl-Formationswasser ($\delta^{18}O$ = –1‰ bis +2.7‰), nicht aber mit den seichten Na–HCO_3-Grundwässern ($\delta^{18}O$ = –11‰ bis –10‰). Die wässrigen und gasförmigen Phasen der heute beprobten NaCl-Formationsfluids sind in der chemischen und isotopischen Zusammensetzung sehr gut mit dem Fluid in Einschlüssen von metamorphem Adercalcit vergleichbar. Dies weist darauf hin, dass sich der zentrale Bereich der Palfris-Formation seit der Anlegung der kataklastischen Störungszonen als geschlossenes System verhalten hat.

Im Kiesekalk und Sichel-Kalk der Drusberg-Decke finden sich demgegenüber Calcite auf offenen Adern mit sehr tiefen $\delta^{13}C$- und $\delta^{18}O$-Werten verglichen mit den älteren Adercalciten. Die Isotopenzusammensetzung dieser Calcite kann durch teilweisen bis vollständigen Isotopenaustausch zwischen Calcit und infiltrierendem, meteorischem Wasser während der generellen Abkühlung des Systems erklärt werden. Diese Adercalcite sind nur vereinzelt im isotopengeochemischem Gleichgewicht mit den heute beprobten Grundwässern. Diese Grundwässer sind demnach zu jung, als dass eine vollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen Calcit und Wasser hätte stattfinden können.

Aus isotopengeochemischer Sicht lässt sich demzufolge eine Zone mit in sich abgeschlossener Entwicklung des Formationswassers ohne externe Einflüsse seit der Bildung der kataklastischen Störungszonen von Zonen mit relativ jungen Einflüssen von meteorischem Wasser unterscheiden.

D. Ballanti und R. Nüesch (Zürich):

Die Bentonite der Insel Milos (Ägäischer Inselbogen, Griechenland).

Bentonites of Milos (Aegean Island arc, Greece).

Zahlreiche mächtige Bentonitlagerstätten treten auf der vulkanischen Insel Milos auf. Bentonite sind neben Alunit, Kaolinit, Pb-Zn-Sulfiden und Baryt die wichtigsten Produkte eines pleistozänen hydrothermalen Systems, das vor allem im östlichen Teil der Insel aktiv war. Heisse Quellen, Hot Grounds und Fumarolen besonders an der SO-Küste von Milos sind der Beweis eines noch heute gegenwärtigen hydrothermalen Systems.

In den Bentonitlagerstätten kann vom Liegenden zum Hangenden folgende Mineralzonierung beobachtet werden: Bentonit-Zone, eine eher geringmächtige rote Oxydationsschicht und eine z.T. silifizierte Kaolinit/Alunit-Zone.

Die Hauptgemengteile der Bentonite sind: Ca-Montmorillonit, eine Si-Phase (Quarz, Cristobalit und/oder Opal) sowie Feldspäte (Sanidin und Plagioklas). Daneben treten Kaolinit, Sulfide und Karbonate auf. Vereinzelt wurde Mordenit nachgewiesen. In der Lagerstätte Tsandili, in der Nähe eines grossen Barytvorkommens, bestehen die Tonminerale aus mixed layered Illit/Montmorillonit. Der Übergang Montmorillonit zu mixed layered Illit/Montmorillonit am Kontakt zwischen den Bentoniten und den späteren Barytadern resultiert aus der thermischen Beeinflussung der Baryt produzierenden Wässer. Die rote Farbe der Oxydationsschicht ist durch Hämatit und Siderit gegeben, welche zusammen mit Calcit, Alunit und Gips auftreten. Die oberste Zone besteht aus Kaolinit, Quarz, Sulfaten (Alunit, Jarosit) und Karbonaten (Calcit, Ankerit). Die Karbonat- und Sulfat-Adern der Bentonitlagerstätten, eine spätere Kaolinitisierung und eine aktive Fumarolentätigkeit sind Zeugen mehrerer hydrothermaler Ereignisse des gesamten Systems.

Im NO-Teil von Milos liegen die Ausgangsgesteine der Bentonite als Pillow-Laven/-Brekzien und Hyaloklastite (Pillow-Lava-Hyaloklastit Formation, PLHF, DIETRICH et al., 1993) vor, welche

im oberen Pliozän als voluminöse Ergüsse andesitischer bis quarzlatitischer Magmen in einem E–W streichenden Grabensystem gefördert wurden. Im SO-Teil der Insel liegen dagegen als Bentonitmuttergesteine rhyodazitische bis rhyolithische Bimsbrekzien und Ignimbrite vor. Diese Bentonite sind demzufolge reicher an Kaolinit als die Bentonite der nördlichen Zone, welche aus basischen bis intermediären Vulkaniten entstanden sind.

Somit stellt die Zusammensetzung der Ausgangsgesteine die wichtigste Eigenschaft der Bentonitbildung dar, insbesondere für die Gehalte von Si, Al und Mg. Diese Tatsache beeinflusst auch die chemische Zusammensetzung der Montmorillonite und deren Variabilität (CHRISTIDIS und DUNHAM, 1993). Transport von Si, Al und Mg, dies zumindest im Fall der basischen bis intermediären Bentonite, war während der Bentonitisierung durch die hydrothermalen Lösungen nicht nötig. Im Gegensatz dazu waren "leaching Prozesse" bei Temperaturen um 150–180 °C von Ca, Na, K, Ba, Sr, Rb und LREE aus der glas-reichen PLHF nötig, um ideale Montmorillonitzusammensetzungen zu erreichen.

Der Unterschied der hydrothermalen Veränderung von Bentonit- zur Kaolinit-Zone scheint das Resultat mindestens zwei verschiedener Fluide gewesen zu sein: pH-neutrale Chloridwässer müssen für die Bentonitisierung verantwortlich gewesen sein. Saure sulfathaltige Wässer führten zur Paragenese Kaolinit-Alunit (HENLEY und ELLIS, 1983; HEDENQUIST, 1990).

Diese Arbeit wird im Rahmen des Nationalfondsprojektes Nr. 2000-037363.93/1 ausgeführt.

CHRISTIDIS, G. und DUNHAM, A.C. (1993): Compositional variations in smectites derived from intermediate volcanic rocks. A case study from Milos Island, Greece. Clay Minerals, 28, 255–273.

DIETRICH, V., BALLANTI, D. und NÜESCH, R. (1993): The origin of the Milos bentonite deposits. Bull. Soc. Greece, 28/2, 329–340.

HEDENQUIST, J.W. (1990): The thermal and geochemical structure of the Broadlands-Ohaaki geothermal system, New Zealand. Geothermics, 19, 151–185.

HENLEY, R.W. und ELLIS, A.J. (1983): Geothermal system, ancient and modern. Earth-Sci. Rev., 19, 1–50.

M. Colak (Fribourg):

Clay minerals from the Esbey-Emet borate deposit, Kutahya-Turkiye.

The Esbey borate deposit is located in western Anatolia, 5 km north of Emet. Borates represent a Tertiary-age sedimentary sequence of lacustrine origin, composed of basal conglomerate, tuff, andesitic/dacitic volcanics, alternations of laminary limestone-marl-lignite lenses-tuff, lower limestone, clay-marl and chert layers.

The existence of colemanite, cahnite, hydroboracite, ulexite, tunellite, meyerhofferite, veachite-A, realgar, orpiment, calcite, clay (montmorillonite), illite and chlorite minerals was determined by ATAMAN and BAYSAL (1978), DÜNDAR et al. (1984) and HELVACI (1984). A lack of detailed studies on clay minerals, the excesses of clay potential during the excavation and the shortage of the Esbey borate deposit clays are at the origin of this study.

Clay was sampled in the borate zones, the main mineral of all samples is calcite; quartz, plagioclase, feldspar, colemanite, cahnite are the other mineral components. The composition of the clay fraction (< 2 μm) in all samples is similar but slightly variable. Smectite predominates the clay fraction at the upper layer of the profile with 40–90 wt%; this proportion decreases at the lower layers to 5–30 wt%. Smectite is always accompanied by 20–90 wt% illite, a small amount of kaolinite and Fe-chlorite is also present.

What kind of smectite was found? On the XRD pattern an intense (001) basal reflection located near 14 Å in the air-dried state expands up to 17 Å after saturation with ethylene glycol. The d(060) reflection is near 1.52 Å–1.53 Å and it characterizes a trioctahedral structure. The chemical analysis results of the pure smectite samples show MgO richness of about 20–25 wt% and Al_2O_3 and Fe_2O_3 values are 7–8 wt% and 3–5 wt% respectively. The samples include a low amount of Li_2O.

The data show the existence of Li-bearing saponite in the Esbey Borate deposit.

ATAMAN, G. and BAYSAL, O. (1978): Clay mineralogy of Turkish borate deposits. Chem. Geol., 22, 233–247.

DÜNDAR, A., et al. (1984): Geological studies on the Emet borate basin of Kütahya. Mineral Research and Exploration Institute of Turkey (unpublished).

HELVACI, C. (1984): Occurrence of rare borate minerals; Veachite-A, tunellite, teruggite and cahnite in the Emet borate deposits, Turkey. Mineral. Deposita 19, 217–226.

D. Fürst (Freiburg):

Ziegeleirohstoffe und Phonolithzusatz *(siehe p. 288–289 in Heft 74/2).*

Brick raw material and phonolite additives *(see p. 288–289 in issue 74/2).*

B. Kübler et Ch. Kettiger (Neuchâtel):

Cristallinité des kaolinites à usage industriel.

Cristallinity of industrially used kaolinite.

Si la kaolinite a d'abord été utilisée pour la porcelaine puis les terres cuites spéciales, l'industrie papetière en est devenue le plus gros consommateur, plus de 36% de la production totale aux Etats Unis. Or, suivant l'usage, charge ou couchage, les qualités requises sont spécifiques. Pour la valorisation des gisements, les tests comme la surface spécifique, la granulométrie, la porosité, l'analyse des impuretés sont indispensables. De plus, les défauts et lacunes dans le réseau cristallin doivent être aussi connus. En plus de l'analyse thermique différentielle, plusieurs tests radiocristallographiques ont été proposés:

Intensités des pics 001, largeur de Scherrer (LS), tests de Hinckley, de Liétard ont été comparés aux surfaces spécifiques, aux capacités d'échange cationiques (CEC) sur 7 kaolinites de références et 9 kaolinites de Bretagne. Les kaolinites bien cristallisées ont de fortes intensités de 001 et 002, de faibles largeurs de Scherrer, de faibles capacités d'échange cationiques et de faibles surfaces spécifiques. Dans une série de kaolinites à cristallinité décroissante, la LS et l'intensité des pics 001 se corrèlent le mieux avec la CEC et la surface spécifique. Si les coéfficients de Liétard se corrèlent aussi bien avec la CEC et la surface spécifique, les quotients de Hinckley ne sont corrélés qu'avec la CEC. LS et intensités sont des paramètres faciles à mésurer. De leurs excellentes corrélations avec les paramètres physiques, on en a conclu que l'augmentation de la surface spécifique et de la CEC est d'autant le resultat d'un désordre d'empilement selon c que selon a et b. Ces recherches ont pu être realisées grâce au matériel et aux analyses aimablement communiquées par MM. Cazes et Yvon du Centre de Recherche sur la Valorisation des Minérais de Nancy.

R. Kündig (Zürich):

Die mineralischen Rohstoffe der Schweiz: Neuauflage in Vorbereitung.

Industrial minerals of Switzerland: new edition in preparation.

Die Definition «mineralische Rohstoffe der Schweiz» kann vielfältig sein. Wurden früher hauptsächlich Erze und Kohlen darunter verstanden, so hat sich im Laufe der Zeit der Begriff erweitert und schliesst heute vielerlei Rohstoffe der steinverarbeitenden Industrie ein: Bausteine genauso wie auch etwa das Abfall- oder Zwischenprodukt Kieswaschschlamm. Auch auf den ersten Blick exotische Kategorien wie Erdwärme, Erdgas oder diverse Recyclingmaterialien fallen sehr wohl unter diesen Überbegriff. Nur – wer versteht heute was darunter? Wo liegt der Unterschied zwischen nutzbaren Gesteinen im heutigen Sinn und im Sinne früherer Anwendungen? Welche Ansprüche stellt die moderne, rohstoffverarbeitende Industrie an die natürlichen Rohstoffvorkommen, oder warum sind an und für sich hochwertige mineralische Rohstoffe aus der Schweiz für gewisse technische Verfahren ungeeignet? Und vor allem, wer hat nähere Informationen zu diesem riesigen Themenkreis?

Es wäre vermessen, zu behaupten, die Geotechnische Kommission (GTK) würde diese Kenntnis besitzen. Heute ist wohl kaum eine Institution oder gar Einzelperson in der Lage, angesichts der Vielfalt des Themas sowie verschiedenster Spezialisierungsrichtungen, umfassend über «mineralische Rohstoffe» informiert und dokumentiert zu sein. Viele diesbezügliche Anfragen und deren oftmals unbefriedigend oder nur mit grossem Zeitaufwand zu lösende Beantwortung haben bei der GTK den Wunsch und später das Ausführungsprojekt bewirkt, ein neues, umfassendes Buch zu diesem Thema in Angriff zu nehmen. Seit Jahren fehlt ein zeitgemässes Nachschlagewerk, obschon es in der Schweiz einige ältere, z.T auch zusammenfassende Literatur zu diesem Thema gibt (z.B. «Die nutzbaren Gesteine der Schweiz», «Technische Petrographie» oder «Fundstellen mineralischer Rohstoffe der Schweiz»). Gerade die interdisziplinären Problemlösungen und die Zusammenarbeit von Industrie, Hochschule und Öffentlichkeit sollten dabei selbstverständlicher Inhalt eines neuen Werkes sein. Quantitative Angaben, etwa in bezug auf den Verbrauch an verschiedenen Rohstoffen, waren bisher schwer zu finden oder sind mittlerweile überholt. Hinweise auf die letzten 20 bis 30 Jahre der technischen Entwicklung im Bereich der Steine- und Erden-Industrie und die daraus folgenden qualitativen Ansprüche an die Rohstoffe sind in der allgemein zugänglichen Literatur nur spärlich zu finden. Auch aktuelle Probleme wie etwa die Verwendung von Ausbruchmaterial für verschiedene Bauzwecke oder auch betreffend Substitution hochwertiger, primärer Rohstoffe durch Rezyklate werden zurzeit noch nirgends zusammenfassend behandelt. Ebenso fehlt oft der Einbezug der Umweltschutzgesetzgebung, insbesondere in der Rohstoffplanung und -sicherung.

Vor rund drei Jahren wurde das Buchprojekt aus der Taufe gehoben. Ein Redaktionskomitee ist gegründet worden, und etwa 30 Autoren aus Industrie und Forschung liessen sich zur Mitarbeit motivieren. Mitte 1992 wurde der Schritt an die Öffentlichkeit gewagt, einerseits um das Interesse an diesem Projekt zu wecken, andererseits um mittels einer Gönneraktion den Druck des Buches absichern zu können (noch nicht ganz gelöst). Der redaktionelle Hürdenlauf gegen die Zeit entwickelte sich in der Zwischenzeit zum spannenden Rennen. Erfreulicherweise konnten dabei die meisten Hindernisse mit entsprechendem, z.T. mehrmaligem Anlauf genommen werden. Somit steht nun das Buch kurz vor der Vollendung und kann bald im Handel bezogen werden.

B. Misteli (Holderbank):

Klinkermikroskopie.

Microscopy of cement clinker.

Die Mikroskopie hat sich in der Zementindustrie bisher vor allem als Instrumentarium für «Troubleshooting»-Einsätze bewährt. Dies mag erstaunen, wenn man weiss, dass die mineralogische Zusammensetzung eines Zementklinkers weitgehend durch den Chemismus der eingesetzten Rohmischung und der gegebenenfalls im Verlauf des Brennprozesses eingetragenen Kohlenasche vorbestimmt ist. Im Gegensatz zur chemischen Analyse erlaubt jedoch insbesondere die Auflichtmikroskopie Rückschlüsse auf die Rohmaterialaufbereitung. Monomineralisches Grobkorn kann den Brennprozess ebensosehr beeinträchtigen wie eine ungenügende Homogenisierung. Die Neubildung von Ca-Silikaten im industriellen Zementofen verläuft im allgemeinen immer unvollständig und wird routinemässig über den Gehalt an ungebundenem CaO kontrolliert. Die Ursache von ungebundenem CaO oder sog. Freikalk ist nicht nur auf Schwachbrandeinflüsse beschränkt. Zerfallserscheinungen sowie ausgebrochenes Material von Ofenansätzen und kurzfristige Prozessfluktuationen überlagern das langfristig angestrebte Freikalkniveau ebenfalls. Es bleibt der Mikroskopie vorbehalten, im Zweifelsfalle die Ursachen aufzuschlüsseln. Dabei ergeben sich zusätzliche Hinweise auf die potentiellen Eigenschaften des Endproduktes Zement, die zu einem erheblichen Teil von mineralogischen Faktoren abhängig sind:

– Feinkristalline Ca-Silikate erhöhen die Frühfestigkeiten.

– Grobkristalline Ca-Silikate und der Anfall von Klinkerstaub (schwache Sinterung) verschlechtern die Klinkermahlbarkeit.

– Schwachbrandtendenzen verkürzen die Abbindezeiten und senken die Endfestigkeiten.

– Zerfallserscheinungen senken die Früh- und Endfestigkeiten.

– Die vorzeitige Bildung von Hydratationsprodukten (Lagerungsschäden) beeinträchtigt insbesondere die Frühfestigkeiten.

Die Mikroskopie kann somit – entsprechende Erfahrung in der Klinkergefüge-Interpretation vorausgesetzt – Basisinformationen für sinnvolle Optimierungsmassnahmen im Prozess- oder Produktebereich der Zementindustrie liefern.

LOCHER, F.W., RICHARTZ, W., SPRUNG, S. und SYLLA, H.M. (1982): Erstarren von Zement, Teil 3: Einfluss der Klinkerherstellung, Zement-Kalk-Gips, 12/1982, 669–676.

MISTELI, B. (1985): Interpretation of clinker phenomena, HMC-Microscopy-Workshop 1985, L. 10.

SCHEUBEL, B. und BALZER, H.J. (1983): Mikroskopische Untersuchungen an Zementklinkern mit Hilfe der Linearanalyse zur Bestimmung der Klinkermahlbarkeit. Zement-Kalk-Gips, 11/1983, 624–627.

UCHIKAWA, H., OGAWA, K. und UCHIDA, S. (1985): Influence of character of clinker on the early hydration process and rheological property of cement paste. Cem. Concr. Research, Vol. 15, 561–572.

Th. Mumenthaler (Zürich):

Le rôle de la minéralogie dans le contrôle de qualité et le développement des matériaux de construction.

The role of mineralogy for quality control and development of building materials.

La minéralogie appliquée et en particulier celle concernant les matériaux de construction, a toujours été un parent pauvre de l'enseignement et de la recherche au sein de nos hautes écoles. Par le passé, si d'éminents professeurs, comme P. Niggli et F. de Quervain ont à maintes reprises signalé l'importance de la minéralogie dans l'étude et le développement des matériaux de construction, force est de constater qu'ils n'ont été que peu suivis. Il suffit par exemple de consulter le Bulletin suisse de Minéralogie et Pétrographie de ces dernières 30 années pour s'apercevoir du peu d'intérêt manifesté en Suisse pour ce domaine pourtant essentiel de notre économie.

Cette lacune a cependant été partiellement comblée grâce à l'initiative de certains Instituts de Minéralogie et Pétrographie, notamment ceux de Berne et Fribourg, et à leur bonne collaboration avec l'industrie. Il en est résulté un échange fructueux pour les deux parties et en particulier une meilleure connaissance des matières premiè-

res suisses et des transformations minérales affectant les mélanges lors de la fabrication. Ce sont précisément ces changements minéralogiques qui confèrent aux produits finis résistance et durabilité.

Comme illustration, deux exemples de transformation sont examinés sous leur aspect minéralogique et pétrographique:

– d'une part celle affectant les mélanges argileux lors de la cuisson en four tunnel jusqu'à environ 1000 °C qui est à la base de la fabrication de la terre cuite (tuiles et briques),

– d'autre part la transformation que subit un mélange de sable et de chaux lors du durcissement en autoclave (200 °C, 16 bar de pression de vapeur d'eau) qui est à la base de la fabrication du béton cellulaire et des briques silicocalcaires.

La terre cuite est en fait le produit d'un métamorphisme thermique à pression normale et en milieu plus ou moins sec. Lors de l'élévation de température, le mélange argileux calcaire[1] passe par les trois phases suivantes:

– phase de décomposition jusqu'à environ 900 °C (minéraux argileux, carbonates)

– phase métastable (700–900 °C)

– phase de néoformation à partir de 850–900 °C avec apparition principalement de géhlenite, diopside-hédenbergite, wollastonite et anorthite.

La qualité et la durabilité du produit fini dependent essentiellement de sa microstructure et de sa composition minéralogique qui sont ellesmêmes déterminées par la minéralogie du mélange de départ, la finesse des composants et les conditions de cuisson. Les efforts de recherche actuels se concentrent notamment sur l'influence de la composition de l'atmosphère de cuisson (teneur en O_2, H_2O, CO_2, F^-, Cl^-, SO_2) sur les réactions entre les minéraux argileux et les carbonates.

Le durcissement hydrothermal en autoclave est basé sur le fait qu'à température et pression élevées la solubilite des silicates, et spécialement celle du quartz, augmente considerablement. Si un mélange de sable contenant du quartz et du liant (chaux, ciment) est soit pressé, soit coulé dans un moule puis passé à l'autoclave, la silice mise en solution va réagir avec le CaO du liant pour former des silicates de calcium hydratés dont le plus connu est la tobermorite.

La aussi, des connaissances minéralogiques approfondies sont indispensables pour assurer la qualité et la durabilité des produits. Dans ce domaine, ainsi que dans celui de la terre cuite, un important projet[2] de recherche est en cours, mené conjointement par les Instituts de Minéralogie et Pétrographique de Berne et Fribourg ainsi que par les industries concernées.

[1] En Suisse, les matières premières de l'industrie de la terre cuite sont pratiquement toutes calcaires.

[2] Projet CERS (Commission pour l'encouragement de la recherche scientifique) no 2645.2: Recyclage de déchets industriels inorganiques peu problématiques comme matières premières pour la terre cuite et les matériaux silicocalcaires.

Tj. Peters (Bern):

Anwendung der Phasenpetrologie in der angewandten Gesteinskunde.

Applied phase petrology.

In den letzten 100 Jahren haben Phasendiagramme für die Herstellung verschiedenster industrieller Erzeugnisse der Keramik und Metallurgie eine enorme Bedeutung gehabt. Mit dem Wandel des Auflösungsvermögens der Untersuchungsmethoden sind die Ansprüche an die Phasendiagramme stark gestiegen. Dieser Wandel ging in den letzten Jahren Hand in Hand mit der Abnahme der Korngrösse der Ausgangsmaterialien für die neuen Produkte.

Bei der Erstellung Zehntausender Phasendiagramme geht man neue Wege und versucht u.a., diese aus den thermodynamischen Daten zu rechnen. Hiezu braucht es allerdings zuerst die Grunddaten.

In vielen industriellen Produkten, wie z.B. Backsteinen und Ziegeln, werden im industriellen Prozess praktisch nie die Gleichgewichtsparagenesen erreicht. Der Brennprozess wird meistens irgendwo auf dem Weg zum Gleichgewicht unterbrochen, so dass die Reaktionskinetik der verschiedenen Reaktionsschritte eine immer grössere Rolle spielt. Auch in anderen Bereichen wäre es sehr wünschenswert, mehr kinetische Kenngrössen zu kennen.

Auch beim «betagten» Zement und Beton sind für die verschiedensten Anwendungen, wie bei der Einkapselung von toxischen und radioaktiven Abfällen, thermodynamische Daten der verschiedenen CS- und CSH-Phasen von allergrösster Wichtigkeit. Nur mit guten thermodynamischen Daten lassen sich Freisetzungsraten und Reaktionen mit der Geosphäre rechnen. Auch hier genügen Gleichgewichtsberechnungen nicht, und man muss sich mit der Dynamik der Reaktionsprozesse auseinandersetzen. Dies erfordert sehr viele grundlegende Daten, welche nur durch ausgeklügelte und exakte Experimente zu erhalten sind.

K. Ramseyer (Bern):

Neue Methoden in der angewandten Forschung.

New methods for applied research.

Mineralneubildungen und Reaktionsabläufe, die durch das Brennen grobkeramischer Produkte entstehen, wurden von IBERG et al. (1972), PETERS und JENNI (1973) und MEYER et al. (1984) mittels Heizdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie und Kathodenlumineszenz charakterisiert.

Die neugebildeten Phasen sind normalerweise von submikroskopischer Grösse und liegen oft als mechanische Mischungen oder Mischkristalle vor. Für die Ortung und Bestimmung der Phasen in grobkeramischen Scherben sind Untersuchungsmethoden hilfreich, die die Phasen aufgrund ihrer chemischen Hauptelemente und ihrer mineralspezifischen Lumineszenz lokalisieren können.

Durch die Kombination von rasterelektronenmikroskopischen Elementverteilungsbildern und Kathodenlumineszenz-Verteilungsbildern/-Spektroskopie können die Stoffwanderungen, die beim Brennvorgang durch den Zerfall des Karbonats entstehen, gezeigt werden. Mangan und/oder dreiwertiges Eisen als Spurenelemente in Mineralen wie CaO, Wollastonit, Anorthit, Gehlenit, Periklas, Spinell, Diopsid und Sanidin zeigen in der Kathodenlumineszenz und vor allem in der Spektroskopie eine charakteristische Lumineszenz, die für das jeweilige Mineral diagnostisch ist.

Der Mobilitätsunterschied von Kalzium und Magnesium während des Abbaus von dolomitischen Komponenten kann eindeutig nachgewiesen werden. In ehemaligen dolomitischen Komponenten ist nach erfolgtem Brennen nur noch Periklas vorhanden; kalziumführende Phasen sind auf die Umgebung ehemaliger kalzitischer oder dolomitischer Komponenten beschränkt.

Das Zusammenwirken von Elektronenmikroskopie und Kathodenlumineszenz kann, wie das Beispiel des Karbonatzerfalls während des Brennvorganges in keramischen Scherben zeigt, zu einem besseren Verständnis der Stoffwanderungen und Neubildungen führen. Mit herkömmlichen Methoden können diese Vorgänge nicht oder nur mit grossem Aufwand ermittelt werden.

IBERG, R., PETERS, TJ. und MUMENTHALER, TH. (1972): Beitrag zur Thermochemie von Ziegelton. Tonind. Ztg. 96, 34–37.

MEYER, CH., KAUFMANN, B. und KELLER, HJ. (1984): Das Mikrogefüge grobkeramischer Scherben. Beitr. Geol. Schweiz, Geotechn. Serie 63, 1–136.

PETERS, TJ. und JENNI, J.-P. (1973): Mineralogische Untersuchungen über das Brennverhalten von Ziegeltonen. Beitr. Geol. Schweiz, Geotechn. Serie 50, 1–59.

M. Romer (Zürich):

Asbest – Nutzen und Nachteil einer kleinen Auswahl von Mineralien.

Asbestos – useful and harmful properties of a small group of minerals.

Asbest ist beinahe überall anzutreffen: in Schall- und Wärmeisolationen, Reib- und Bodenbelägen, Wandverkleidungen, Dichtungen, Filtern, als Füllstoffe, Schnüre oder Textilien. Asbest ist ein kommerzieller Begriff und umfasst einige natürliche Mineralien, die in feinstfaseriger Ausbildung und abbauwürdigen Mengen vorliegen: Chrysotil (weisser Asbest, Serpentinmineral), Krokydolith (blauer Asbest, Amphibol), Amosit (brauner Asbest, Amphibol) sowie faserige Varietäten der Amphibolmineralien Anthophyllit, Aktinolith und Tremolit. Chrysotil (aus Kanada und der ehemaligen UdSSR) deckt den Weltasbestverbrauch zu ca. 95% ab. Daneben sind nur Krokydolith und untergeordnet Amosit (beide aus Südafrika) von Bedeutung.

Die vielfältige Verwendung von Asbest geht auf seine ausserordentlich guten technischen Eigenschaften zurück. Beim Mahlen trennen sich die Asbestfasern in Längsrichtung immer weiter auf und erreichen untere Faserdurchmesser von 0.02 bis 0.05 μm. Asbestiforme Mineralien sind durch hohe Zugfestigkeit und Flexibilität der Fasern bei geringen Faserdurchmessern und grossen Längen- zu Breiten-Verhältnissen charakterisiert. Die hervorragenden physikalischen Eigenschaften sind für die Amphibolasbeste gekoppelt mit guter chemischer Beständigkeit.

Die geringen Faserdurchmesser führen dazu, dass in der Luft dispergierte Asbestfasern via Atemwege in die untersten Abschnitte der Lungen gelangen können. Die Inhalation von Asbestfasern, und deren Zurückhaltung im Gewebe aufgrund der Fasermorphologie, kann verschiedene Erkrankungen der Atemorgane hervorrufen: Asbestose und asbestinduzierter Lungenkrebs gehen dabei auf hohe Dosen zurück und sind heute selten. Seit Mitte der siebziger Jahre nimmt die Häufigkeit von Mesotheliomerkrankungen zu und liegt seit Mitte der achtziger Jahre in der Schweiz bei jährlich 20 bis 30 Fällen. Dieser bösartige Tumor des Lungen- oder des Bauchfells steht einzig mit Asbest in kausalem Zusammenhang und fällt durch Latenzzeiten von 20 bis über 40 Jahren auf. In Lungen von Mesotheliompatienten sind meist erhöhte Konzentrationen von

langen (über 8 μm) und sehr dünnen (Durchmesser unter 0.5 μm) Krokydolithfasern nachweisbar.

Das vollständige Verbot der Produktion und der Verwendung asbesthaltiger Bau- und Werkstoffe steht in den meisten Industrienationen unmittelbar bevor. In den betroffenen Gewerben ist somit kaum noch mit beruflichen Asbestexpositionen zu rechnen. Die weitverbreitete Verwendung von Asbest in den fünfziger bis siebziger Jahren führte dazu, dass heute vielerorts bei Abbruch- oder Renovationsarbeiten asbesthaltige Produkte freigelegt und manuell oder maschinell bearbeitet werden. Daraus können sich vielerorts Gesundheitsrisiken durch unvermutete direkte oder indirekte Asbeststaubbelastung ergeben.

Die mineralogisch-chemische Analyse von Proben verdächtiger Bau- und Werkstoffe kann von qualifizierten Labors durchgeführt werden. Die Untersuchung der Proben auf Asbestgehalt (Menge und Asbesttyp), Materialfestigkeit und Oberflächenqualität liefern wichtige Entscheidungskriterien, die zusammen mit der örtlichen Lage des Produktes und der Raumnutzung die Beurteilung von Sanierungsmassnahmen ermöglicht.

Die differenzierte Materialanalyse (Asbesttyp) ist insofern von Bedeutung, als wissenschaftliche Untersuchungen viele Indizien erbrachten, dass Chrysotil im Vergleich zu Krokydolith einen geringen Beitrag zur Mesotheliomproblematik beiträgt. In vielen Ländern gelten deshalb für Krokydolith verschärfte Grenzwerte. Rohasbest (gebrochen und gemahlen) kann industriell kontaminiert sein oder absichtlich ein Gemisch verschiedener Asbesttypen enthalten. Produkte die normalerweise nur Chrysotil enthalten sollten (Faserzementplatten, Bodenbeläge usw.), müssen auch hinsichtlich geringfügiger Verunreinigungen, beispielsweise durch Krokydolith, untersucht werden, da möglicherweise gerade dieser Umstand dazu führt, dass in Lungenproben von ausschliesslich Chrysotil-exponierten Arbeitern nur die Konzentration von Amphibolasbesten signifikant erhöht ist.

RÜTTNER, J.R., ROMER, M., SPYCHER, M.A., VOGT, P. und WÄLCHLI, P. (1991): Primäre Pleuratumoren: Ursachen. Atemw.-Lungenkrkh. 17, 242–247.

ROMER, M. (1994): Anorganische Partikel in der menschlichen Lunge. Eclogae geol. Helv. 87/2.

EKAS-Richtlinie Nr. 6503 (1991): Spritzasbest und andere schwachgebundene asbesthaltige Materialien (SGAsbest).

HUME, L.A. und RIMSTIDT, J.D. (1992): The biodurability of Chrysotil Asbestos. Am. Mineralogist 77, 1125–1128.

A. Stahel und A. Frey Zürich):

Verwendung von Ti_nO_{2n-1}-Phasen in bipolaren Elektroden von Pb/PbO_2–H_2SO_4 -Akkumulatoren.

Use of Ti_nO_{n-1}-phases in bipolar electrodes of Pb/PbO_2–H_2SO_4 accumulators.

Elektrische Energie zu speichern, ist ein wesentlicher Aspekt der Energieproblematik. Dabei spielen Pb/PbO_2–H_2SO_4-Batterien eine zentrale Rolle; als Start-, Traktions- und Notstrombatterien gehören sie zum Grundbestand der technischen Zivilisation. Diese Stellung verdanken sie der robusten Konstruktion, der Verfügbarkeit der Rohstoffe, der einfachen Betriebsweise. Zudem sind die verwendeten Materialien weitgehend rezyklierbar. Das hohe Gewicht als grösster Nachteil ist konzeptbedingt.

Die klassische Anordnung mit Pb, PbO_2 und $PbSO_4$ als Bestandteilen der aktiven Masse und Hartblei (Pb-Legierungen) als elektronenleitendes, säurebeständiges und mechanisch stabiles Traggerüst der Elektroden wurde seit der Erfindung durch Gaston Planté, 1859 laufend optimiert, grundsätzlich aber nicht verändert. Eine grosse Gewichtseinsparung, d.h. eine erhebliche Verbesserung ist möglich, indem a) das Hartblei der Gitterplatten durch ein leichteres Material ersetzt wird und b) anstelle von unipolaren je parallelgeschalteten positiven und negativen Elektroden in Serie geschaltete bipolare Elektroden verwendet werden.

Als Alternative für Hartblei ist man auf gemischtwertige Ti-Oxide gestossen. Diese weisen Zusammensetzungen Ti_nO_{2n-1} auf ($4 \leq n \leq 10$) und sind als Magnéli-Phasen (ANDERSSON et al., 1959) bekannt geworden. Sie bilden eine homologe Reihe trikliner Strukturen (Raumgruppe $P\bar{1}$ mit n-spezifischen Gitterkonstanten). Die Struktur kann mittels «crystal shear» aus der Rutilstruktur entwickelt werden (MAREZIO und DERNIER, 1971). Ti_nO_{2n-1}-Phasen sind bei Normaltemperatur metallische Leiter, bei tieferen Temperaturen Halbleiter, wie BARTHOLOMEW und FRANKL (1969) an Einkristallen bestimmten.

Ti-Oxide herzustellen und in eine Elektrodenstruktur einzubringen, ist ein Problem der Fertigungstechnik und bis zu einem gewissen Grad auch der Angewandten Mineralogie. Im Pilotmassstab kann TiO_x unter reduzierenden Bedingungen bei 1200–1300 °C im Rohrofen aus Rutil oder Anatas gesintert werden. Die Zusammensetzung des Produkts, oft ein Gemisch mehrerer Magnéli-Phasen, wird pulverdiffraktometrisch kontrolliert. Der x-Wert wird durch Rückoxidation im Muffelofen (1200 °C, 12 h) be-

stimmt. Mit $1.75 \leq x \leq 1.8$, Ti_4O_7–Ti_5O_9 entsprechend, wird die Leitfähigkeit des gepressten TiO_x-Pulvers optimal. Partikelgrössen > 20 µm, bevorzugt 50–70 µm, und Kristallitgrössen von ca. 5 µm in Mikrogefügen mit guten Korn/Korn-Kontakten sind vorteilhaft. Wichtige Parameter bei der Herstellung sind Brenntemperatur und -dauer, Korngrösse des Ausgangsmaterials und Ofenatmosphäre. Die Beschaffenheit der Produkte wird zusätzlich mit REM-Aufnahmen geprüft.

Für die Verwendung von TiO_x in bipolaren Elektroden wurden verschiedene Verfahren vorgeschlagen (GOLDSCHMIDT und WATANABE, 1985; HAYFIELD, 1983; BENNION et al., 1992). Hier wird von Versuchen mit Gemischen mit TiO_x-Polymer berichtet. Typisch ist z.B. ein Gemisch ~ 65% TiO_x, ~ 6% C und ~ 30% Polyäthylen oder Polypropylen. Daraus wird eine Platte mit beidseitigen Wabenstrukturen zur Aufnahme der aktiven positiven und negativen Massen (Pb bzw. PbO_2) hergestellt. Die Platte ist von einem TiO_x-freien, nichtleitenden Rand aus dem gleichen Polymer umgeben. Sie kann in 2-Komponenten-Spritzgusstechnik als Massenprodukt hergestellt werden. Leitfähigkeit, Festigkeit und Säurebeständigkeit scheinen den Anforderungen zu entsprechen.

Mehrere bipolare Elektroden werden mittels Spiegelschweissverfahren zu elektrochemischen Zellen verbunden, welche die notwendigen Elektrolyträume umschliessen. Diese nehmen die Schwefelsäure auf, bevorzugt in Gelform oder etwa auch zusammen mit einem Glasfaservlies. Jede Zelle benötigt zudem ein Einfüll- bzw. Überdruckventil. Eine Serie von Zellen wird beidseits von unipolaren, mit einem Lochblech als Stromabnehmer versehenen Elektroden abgeschlossen und bildet damit eine Batterie. Erste Messungen zeigen, dass mit der gewählten Anordnung akzeptable Leistungen möglich sind.

ANDERSSON, ST., SUNDHOLM, A. und MAGNÉLI, A. (1959): A homologous series of mixed Titanium Chromium oxides $Ti_{n-2}Cr_2O_{2n-1}$ isomorphous with the series Ti_nO_{2n-1} and V_nO_{2n-1}. Acta Chem. Scand. 13, 989–997.

BARTHOLOMEW, R.F. und FRANKL, D.R. (1969): Electrical properties of some Titanium oxides. Phys. Rev. 187/3, 828–833.

BENNION, D.N., LAFOLLETTE, R.M. and STEWART, L.L. (1992): US Patent 5,141,828, Aug. 25, 1992.

GOLDSCHMIDT, D. und WATANABE, M. (1985): X-ray diffraction of polycrystalline Ti_4O_7. Mat. Res. Bull., 20, 65–70.

HAYFIELD, P.C.S. (1983): US Patent 4,422,917, Dec. 27, 1983.

MAREZIO, M. und DERNIER, P.D. (1971): The crystal structure of Ti_4O_7, a member of the homologous series Ti_nO_{2n-1}. J. Solid State Chem. 3, 340–348.

M.P. Tuchschmid Zürich):

Quantifizierung und Regionalisierung der geogenen Schwermetall(Cu, Zn, Cd, Hg, Tl, Pb, Mo, Cr, Co, Ni)- und Fluor-Gehalte in Böden der Schweiz.

Natural distribution of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Hg, Tl, Pb, Mo, Cr, Co, Ni) and fluorine in soils of Switzerland.

1986 wurden in der Bundesverordnung über Schadstoffe im Boden (VSBo) Richtwerte für die «totalen» und löslichen Gehalte der Schwermetalle Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mo, Hg, Tl und Pb und von Fluor in Bodenproben festgelegt. Seither wird die Belastung der Böden durch diese anorganischen Schadstoffe gesamtschweizerisch mittels nationaler und kantonaler Bodenbeobachtungsnetze (NABO, KABO's) intensiv studiert und dokumentiert. Probleme bei der Interpretation der Herkunft anorganischer Schadstoffe im Boden bereitet die Tatsache, dass diese nicht ausschliesslich anthropogener Natur sind, sondern dass sie in variablen und z.T. recht hohen Konzentrationen bereits natürlicherweise (geogen/pedogen) im Boden vorliegen.

Für eine korrekte Interpretation der Schadstoffgehalte in Böden der Schweiz, wo ein äusserst vielfältiger und kleinräumig gegliederter geologischer Untergrund vorliegt, sind detaillierte Kenntnisse zu den natürlichen Gehalten der verschiedenen bodenbildenden Gesteine und deren räumliches Auftreten von einiger Bedeutung. In diesem Zusammenhang wurde Ende 1992 vom BUWAL ein zweijähriges Projekt zur Quantifizierung und Regionalisierung der geogenen Schwermetall- und Fluorgehalte in Böden der Schweiz lanciert. Im Rahmen dieses Projektes wurden an 342 repräsentativen Fest- und Lockergesteinen der Schweiz – darunter auch diverse mineralische Rohstoffe – die Totalgehalte der Schwermetalle **Cu, Zn, Cd, Hg, Tl, Pb, Mo, Cr, Co, Ni** sowie von **Fluor** bestimmt. Bei der Probenauswahl wurde praktisch das gesamte stratigraphische und lithofazielle Spektrum des schweizerischen Untergrundes berücksichtigt. Der in 27 Lithofazies gegliederte Probensatz besteht aus 50 granitoiden, 36 basisch-ultrabasischen, 140 pelitischen, 46 psammitischen, 61 karbonatischen und 9 bituminösen Lithotypen.

Die Entwicklung und Anpassung der notwendigen Totalaufschluss- und Analysemethoden erfolgte in enger Zusammenarbeit mit der EMPA Dübendorf: Mit der MW-Druckaufschlusstechnik und der ICP-MS-Analytik verfügen wir heute über Instrumente, welche äusserst effiziente und gleichzeitig vernünftig genaue und reproduzier-

bare Schwermetallanalysen (Nachweisgrenzen im ppb-Bereich) an geologischen Proben erlauben. Aus analytischen Gründen dürfen die Totalgehalte (HF/HNO_3-Aufschlüsse) von Gesteinen zwar nicht direkt mit den «Totalgehalten» von Bodenproben (HNO_3-Extrakte) verglichen werden, können aber als maximale geogene Gehalte der überliegenden Böden interpretiert werden.

Die untersuchten Lithofazies der Schweiz weisen eine ausserordentlich grosse Variabilität an Schwermetallgehalten auf. Die Totalgehalte des Gesamtdatensatzes bewegen sich in folgenden Grenzen (a: Gesamtbereich; b: repräsentativer Bereich = Summe der repräsentativen Bereiche aller Lithofazies; ppm):

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn
a:	< 1–4100	< 0.1–114	< 0.5–2100	0.8–1400	< 5–1700
b:	< 1–2500	< 0.1–110	1–1800	1.5–130	< 5–250
	Mo	Cd	Hg	Tl	Pb
a:	0.1–225	< 0.03–11.3	< 0.05–1.3	0.002–25.3	< 0.7–5400
b:	0.2–70	< 0.03–1.0	< 0.05–1.0	0.01–2.0	< 0.7–70

Systematisch stark erhöhte Schwermetallgehalte (relativ zu den VSBo-Richtwerten) weisen folgende Lithofazies auf: **Peridotite, Serpentinite und Amphibolite** (Cr, Ni, Co); **Grünschiefer** (Cr, Ni, Co, Cu); **Bolustone** (Cr, Ni); **bituminöse Schiefer/Kohlen** (Mo). *Systematisch erhöhte* Schwermetallgehalte weisen ausserdem folgende Lithofazies auf: sämtliche **Pelite** (Cr, Ni, Co), **bituminöse Schiefer/Kohlen** (Ni, Cu, Cd, Hg), Bolustone (Zn, Cu, Cd, Pb), **Granite, Orthogneise, Paragneise, Quarzite und Karbon-/Perm-/Trias-Pelite und -Psammite** (Tl), **Radiolarite** (Mo). Daneben existiert eine Reihe vererzter Einzellithotypen mit z.T. *extrem erhöhten Schwermetallgehalten*, wie die Schiefer der Grenzbitumenzone (Mo, Cd, Tl, Cu, Pb, Zn), Buntsandsteine (Cu, Zn, Cd, Pb), Perm-Siltsteine (Cu), Trias-Kalke- und Orbicularismergel (Zn, Cd, Pb), Serpentinite (Mo). Im Gegensatz zu den oben aufgeführten Lithofazies weisen **Karbonatgesteine** – abgesehen von einigen vererzten Zonen – generell sehr geringe Schwermetallgehalte auf. Wird allerdings das grosse «pedogene Schwermetallanreicherungspotential» berücksichtigt, welches bei der Verwitterung dieser Lithotypen vorhanden ist (Karbonatlösung), so muss in den überliegenden Böden ebenfalls mit erhöhten Schwermetallgehalten – vergleichbar mit denjenigen von Bolustonen – gerechnet werden.

Entsprechend der komplexen, kleinräumigen geologischen Verhältnisse in der Schweiz, ist die zu erwartende «Belastung» der Böden durch erhöhte geogene Schwermetallgehalte auf regionaler und lokaler Ebene sehr unterschiedlich. Unter Berücksichtigung der Häufigkeit und Schwermetallcharakteristika der untersuchten Lithofazies kann folgende generelle Abstufung der «Belastung» von Böden der Schweiz durch geogene Schwermetallgehalte abgeleitet werden: **[Cr, Ni, Co, Tl] >> [Cu] > [Pb, Zn] > [Mo, Cd] > [Hg].**

M. von der Crone (Fribourg):

Mineralogische und chemische Reaktionen in NaCl-haltigen Tonen.

Mineralogic and chemical reactions in NaCl-bearing clays.

Von verschiedenen am Meer gelegenen Produktionszentren ist bekannt, dass die Töpfer beim Anmachen des Tons bewusst Meerwasser verwenden. Dadurch wird dem Ton eine beträchtliche Menge an Salzen zugeführt. Nimmt man an, dass es ca. $^1/_4$ des Trockengewichts des Tons Wasser braucht, um eine gute Konsistenz bzw. Plastizität zu erreichen, wird dem Ton, bei einem Salzgehalt von 40 g auf 1 Liter Wasser, ungefähr 1 Gew.-% Salz zugefügt.

Produktionsstätten, bei denen die Töpfer Meerwasser benutzen, befinden sich im ganzen nordafrikanischen Bereich, entlang der Mittelmeerküste, bis hin zum Orient. Aber auch in anderen Gegenden bzw. Kulturen als dem Mittelmeerraum findet Meerwasser Anwendung. ARNOLD (1971) erwähnt Töpfer in Yucatán, welche vorzugsweise salzigen Ton verwenden, und RYE (1976) konnte in Pakistan Töpfer beobachten, die dem Ton gemahlenes Salz zufügen.

Andere Töpfer hingegen vermeiden peinlichst jeglichen Kontakt des Tons mit Salz und waschen sich, ehe sie den Ton berühren, jedesmal die Hände (RYE, 1976). Sie haben die Erfahrung gemacht, dass ihre Ware, kommt sie in Kontakt mit Salz, während des Brennens Risse erhält oder sogar zerfällt.

Nun haben wir also einerseits Töpfer, die auf die Verwendung von Salz schwören, andererseits wiederum Töpfer, die Salz als einen der grössten Zerstörungsfaktoren betrachten. Es fragt sich also: Was bewirkt Salz beim Anmachen, beim Trocknen und beim Brennen, welchen Einfluss hat es auf die chemischen Reaktionen während des Brennprozesses und die mineralogische Zusammensetzung im Endprodukt, bei welchen Tonen treten positive Eigenschaften in Erscheinung, und bei welchen Tonen sollte Salz vermieden werden?

Lässt man Meerwasser verdunsten, finden sich im Rückstand im wesentlichen die Salze NaCl, KCl und $MgCl_2$ und daneben eine grosse Anzahl weiterer Salze in sehr geringen Mengen,

deren Einfluss in Hinblick auf das Endprodukt unbedeutend ist.

Eine Folge der Salzzugabe, die sofort ins Auge fällt, ist eine Entfärbung im oberflächennahen Bereich zu gelb bis weiss des sonst roten Scherbens. Diese Tatsache erleichtert die Aufgabe insofern, als dass damit der Bereich, in dem das Salz aktiv ist, gut sichtbar wird und damit von dem Teil, in dem das Salz nicht aktiv ist, getrennt (analysiert) werden kann. Da weiterhin mit NaCl, im Vergleich zu anderen Salzen, die beste Weissfärbung erzielt wird, wurde zur Vereinfachung der Versuchsbedingungen mit chemisch reinem NaCl gearbeitet. Um obenstehende Fragen zu beantworten, wurden Versuchsreihen anhand ausgewählter Mischungen mit Einzelkomponenten (Illit, Kaolinit, Montmorillonit, Quarz, Calcit u.a. Carbonate, Hämatit, Halit) sowie natürlichen Tonen durchgeführt. Diese Untersuchungen sowie die Resultate sind in der Dissertation von VON DER CRONE (1994) zusammengefasst.

ARNOLD, D.E. (1971): Ethnomineralogy of Ticul, Yucatán potters: Etics and Emics. American Antiquity, 36 (1), 2040.

RYE, O.S. (1976): Keeping your temper under control. Arch. & Phys. Anthrop. in Oceania. Vol. XI, 2, 105–137.

VON DER CRONE, M. (1994): Der Einfluss des Meerwassers auf die Weissfärbung beim Brennen keramischer Massen. Dissertation Univ. Freiburg.

Ch. Wahrenberger, V. Dietrich und P. Richner (Zürich, Dübendorf):

Charakterisierung und Analyse vulkanischer und industrieller Aerosole.

Characterization and analysis of volcanic and industrial aerosols.

Der Spurenelementzusammensetzung vulkanischer Gase wird von den verschiedensten Richtungen Interesse entgegengebracht. Primär von Bedeutung für Geochemiker sind Informationen über Prozesse, die an den Grenzflächen zwischen magmatischen und hydrothermalen Systemen sowie der Atmosphäre stattfinden. Von zentraler Bedeutung ist dabei der Metalltransport in der Gasphase, die chemischen Trägerverbindungen und die Quantifizierung der transportierten Menge. In jüngster Zeit haben sich ähnliche industrielle Fragestellungen entwickelt. So werden bei der Weiterverarbeitung von Filterstäuben bei 1400 °C Cu, Pb, Zn und Hg in der Gasphase angereichert. Die bisherigen Filteranlagen sind nicht in der Lage, bei 150 °C diese Metalle vollständig aus der Abluft zu entfernen (BACCINI et al., 1990). Bei normaler Umgebungstemperatur können Sb, Sn, Pb, Se, Te und Bi als organische Verbindungen flüchtig sein, wie das bei Exhalationen von Mülldeponien festgestellt wurde (HIRNER et al., 1994).

In vulkanischen Gasen wurden für Re, Se, Cd, Bi, Au, Pb die höchsten Anreicherungsfaktoren ($> 10^4$) gefunden, für Mo, Zn, Cu, Sb tiefere ($1–10^3$) (SYMONDS et al., 1987). Die Anreicherungsfaktoren sind als das Verhältnis zwischen der Konzentration eines Elementes in der Gasphase und im zugehörigen Magma (Vulkanit) definiert. Wie in den oben erwähnten industriellen Anwendungen wird mindestens ein Teil des Transports über Aerosole erreicht. Partikelgrössen zwischen 10–30 nm wurden gemessen. Sowohl für vulkanische (AMMANN, M. und BURTSCHER, 1990) wie für industrielle Aerosole (BACCINI et al., 1990) werden Halogen-, speziell Chlorverbindungen als Hauptträger vermutet. Salzbildungen sind sowohl in der Nähe von vulkanischen wie von industriellen Exhalationen beobachtet worden.

Sämtliche Untersuchungen haben noch grosse Schwierigkeiten in der Beprobung. Dies gilt sowohl für die Kondensatbildung bei vulkanischen Gasen als auch für die industrieverwendeten Kryogenfallen, die wegen des intensiven Materialaufwandes nur sehr schwer an Vulkanen einsetzbar sind.

Die Arbeiten an der ETH Zürich und der EMPA Dübendorf zielen daher auf eine Verbesserung der bisherigen Beprobungstechniken. Es wird vorgeschlagen, Haupt- und Spurengase in einer gemeinsamen Probe zu bestimmen. Dafür wird auf die Methode von GIGGENBACH (1975) zurückgegriffen, bei der das Gas in eine evakuierte Flasche eingesogen und in einer starken NaOH-Lösung absorbiert wird. Mit dieser Methodik können undifferenziert sämtliche Bestandteile der vulkanischen Emissionen (Gas und Aerosol) gewonnen werden. In Abänderung dieser Methode wird das für eine Analytik ungeeignete NaOH ersetzt. Die erforderlichen Eigenschaften des Absorbats werden von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) in idealer Weise erfüllt. Neben seiner hohen Basenstärke und dem tiefen Siedepunkt ist es in hoher Reinheit erhältlich (alle metallischen Verunreinigungen < 1 ppb). Durch seine Eigenschaft, sich bei 130 °C in Trimethylamin und Dimethylether zu zersetzen, ist es für den Gebrauch in der ICP-MS-Analytik besonders geeignet (CHO et al., 1990). Damit hat das neue Absorbat für die Analytik im Spurenbereich ein hohes Potential. Gleichzeitig bedeutet die Änderung der Beprobungsart eine Halbierung des Materialaufwandes bei Feldar-

beiten und vermeidet die Korrelationsschwierigkeiten zwischen Haupt- und Spurengasen der herkömmlichen Kondensatmethode. Der hauptsächliche Nachteil der Methode im Vergleich zu den Kondensaten liegt in der niedrigeren sammelbaren Probenmenge. Weiter wird diese Beprobungsart für extrem hochvolatile Komponenten und Emissionen mit sehr tiefen Strömungsgeschwindigkeiten bzw. hohen atmosphärischen Anteilen ungeeignet sein. Analytische Schwierigkeiten sind vor allem durch schwerlösliche Sulfidbildungen in der Probe zu erwarten.

Erste Beprobungserfahrungen konnten im Januar 1994 auf dem hochaktiven White Island Volcano, New Zealand gewonnen werden.

Die Arbeiten werden im Rahmen des Nationalfondsprojektes Nr. 2000-037363.93/1 ausgeführt.

AMMANN, M. und BURTSCHER, H. (1990): Characterization of ultrafine aerosol particles in Mt. Etna emissions. Bull. Volc., 52, 577–583.

BACCINI, P., GAMP, E., HOFER, P., KLÄNTSCHI, N., STÄMPFLI, D. und VONMONT, H. (1990): Stoffflussanalyse der thermischen Behandlung von Elektrofilterstaub durch die Pilotanalge der ABB in der KVA der KEZO in Hinwil, Schlussbericht. EMPA Projekt Nr. 113713.

CHO, T., AKBANE, I. und MURAKAMI, Y. (1990): A basic study of the application of tetramethylammoniumhydroxide (TMAH) alkaline digestion for the determination of some volatile elements by ICP-MS. In: JERVIS et al. (eds): Plasma Source Mass Spectrometry. Royal Soc. Spec. Pub., 85.

GIGGENBACH, W. (1975): A simple method for the Collection and Analysis of volcanic gas samples. Bull. Volc., 39–1, 132–145.

HIRNER, A.V., FELDMANN, J., GOGEUL, R., RAPSOMANIKIS, S., FISCHER, R. and ANDREAE, M.O. (1994): Volatile metal and metalloid species in gases from municipal waste deposits. Applied Organometallic Chemistry, 8, 65–69.

SYMONDS, R.B., ROSE, W.I., REED, M.H., LICHTE, F.E. and FINNEGAN, D.L. (1987): Volatilization, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano, Indonesia. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 2083–2101.

I.K. Whitbread (Athen):

Mineralogy and archaeometry.

For several decades, the scientific analysis of archaeological materials has incorporated mineralogical studies using optical microscopy, SEM and XRD. These studies can be divided into two general categories, (1) the depositional environments of archaeological materials and (2) the nature of materials exploited by ancient societies for manufacturing artefacts. This paper will briefly survey these studies but will focus on the petrographic examination of ancient pottery from Greece and the Austrian Alps.

With respect to the examination of depositional environments, the materials in which archaeological artefacts became buried are themselves now being studied by soil micromorphologists. The aims of these studies are to help identify remnant structures in the soil and to better understand depositional processes that take place in the formation of archaeological sites. In addition, post-depositional environments are of interest because of their affects on the compositions of ancient artefacts buried within them. A recent study of deposits from an abandoned Bedouin tent site will be used to illustrate this aspect of mineralogical analyses.

The second part of the presentation focuses of the study of ancient materials technology and trace. This is a large subject area in which a great amount of work is actively taking place in the study of pottery, lithics, metals and slags.

I will limit the discussion to my own specialty, the petrographic analysis of pottery. The fabrics and compositions of ancient pottery have often been linked to those of sedimentary rocks – rocks and mineral fragments embedded in a fine-grained matrix. On this basis, mineralogical analysis has been used to determine the exploitation of clays and rocks by ancient potters, to examine their raw materials processing technology, and to identify the different provenances of ancient pottery towards the study of ancient commercial activity.

My own work on Greek transport amphorae (used for shipping wine and oil in the eighth to the first centuries B.C.) and Early Bronze Pottery from the Austrian Alps has been able to identify a range of different sources, and has been able to distinguish differences between individual workshops in some cases. There is always the problem, however, that pottery with similar mineralogical compositions will come from more than one geographic region, but will not be distinguished because of similarities in regional geology. At this point there is a breakdown between the study of sedimentary rocks and pottery. If differences cannot be determined on the basis of regional geology then other ways of distinguishing provenances have to be found. The key factor is technology. Systems for recording the petrography of sedimentary rocks were not designed to take account of features in pottery fabrics. A recent system proposed for describing soil thin sections may offer a solution in its ability to accommodate information from the micromorphological aspects of pottery thin sections, not just the mineralogical composition.