

**Vergleichende Untersuchungen der chemischen
Zusammensetzung von Rauchgasentschwefelungsgips,
Chemiegips und Naturgips/Anhydrit
von Spišská Nová Ves**

Diplomarbeit zur Erlangung des
akademischen Grades des Diplom-Ingenieurs
der Studienrichtung Angewandte Geowissenschaften/
Rohstoffgeologie

Christoph Stefan Stranzl

Eingereicht am
Department Angewandte Geowissenschaften und Geophysik
Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre an der
Montanuniversität Leoben

betreut von
Ao.Univ.-Prof. Dr.phil. Walter Prochaska
Department Angewandte Geowissenschaften und Geophysik
Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre

Hon.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Hans Kolb
Department Mineral Resources and Petroleum Engineering
Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung

Leoben, September 2007

Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Ao.Univ.-Prof. Dr.phil. Walter Prochaska und Herrn Hon.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Hans Kolb für die kompetente Betreuung, die hilfreichen Tipps und die freundliche Unterstützung während dieser Diplomarbeit herzlich bedanken.

Bedanken möchte ich mich bei der VSK MINING GROUP für die Anregung zu dieser Arbeit und die finanzielle Unterstützung. Insbesondere gilt der Dank den Herrn Ing. Július Smolár, Ing. Radvanec und Ing. Viktor Sabo aufgrund ihrer freundlichen Aufnahme und hilfreichen Unterstützung während der Probenahme.

Dem Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre danke ich für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und der Möglichkeit zur Durchführung der Analysen im hauseigenen Labor.

Weiters möchte ich mich bei den Lehrstühlen für Mineralogie und Petrologie, sowie Prospektion und Angewandte Sedimentologie für die Unterstützung hinsichtlich der Röntgendiffraktogramme bedanken. Diesbezüglich gilt besonderer Dank dem Herrn Ass.Prof. Dr.phil. Reinhard Gratzer und dem Herrn Franz Seidl.

Nicht unerwähnt sollen Elisabeth und Phillip für das geduldige Korrekturlesen bleiben.

Schließlich und endlich möchte ich bei meinen Eltern für ihre langjährige Unterstützung meines Studiums bedanken.

Ich versichere eidesstattlich,
die vorliegende Arbeit selbständig
unter Verwendung der angegebenen Literatur
verfasst zu haben.

Christoph Stefan Stranzl

Leoben, September 2007

Abstract

The evaporite sequences of eastern Slovakia were formed from the Upper Permian until the Lower Scythian and occur in the Gemeric and the Meliata belt of the Western Carpathians. Deposition took place in a shallow marine environment with subsequent transportation of the unconsolidated sediments into deeper parts of the basin. Due to the proximal sedimentation, clasts and detrital components can be found within the evaporites. Calcium sulphates, halite and sylvine are the main salt minerals. As country rocks, carbonates and siliciclastics can be found. Deposition of the calcium sulphates happened as primary anhydrite; afterwards in zones where water was available, gypsum was formed. The evaporites can reach 1,000m in thickness and are divided into structural blocks. The Spišker- and the Gemeric deposition belts can be separated. Both anhydrite and gypsum are mined in three locations. The calcium sulphates of the Slovakian deposits under investigation are used as regulator in cement production. The ore is being analyzed for the first time; for petrographic reasons, thin sections were used. The samples indicate that a simple processing is not possible. With the exceptions of quicksilver, lead and selenium (already published in the relevant literature), synthetic calcium sulphates do not show higher grades of heavy metals than natural products. The pollution of the mine damps of the Spišská Nová Ves mine with radium is more likely to have another origin than the evaporites themselves. A clastic stratum with uranium mineralization occurs in the underlying rocks; this might be a possible source.

Zusammenfassung

Die oberpermischen bis unterskythischen Evaporitabfolgen der östlichen Slowakei treten im Gemericum und im Meliata Gürtel der Westlichen Karpaten auf. Die Ablagerung der Evaporite erfolgte im flachmarinen Bereich mit anschließendem Weitertransport der Sedimente in tiefere Beckenteile. Aufgrund der proximalen Sedimentation treten in den Evaporiten zahlreiche Klasten und detritäre Komponenten auf. Als Salzminerale finden sich Kalziumsulfate, Halit und Sylvin, bei den Nebengesteinen handelt es sich um Karbonate und Siliziklastika. Die Sedimentation der Kalziumsulfate erfolgte als primärer Anhydrit, an Störungen und in den hangendsten Bereichen der evaporitischen Ablagerungen kam es zu einer nachträgliche Hydratation zu Gips. Die Evaporite erreichen Mächtigkeiten bis zu 1.000 m, sind in einzelne strukturelle Blöcke zerlegt und treten im Spišsker- und im Gemerischen Lagerstättengürtel auf. Anhydrit und Gips stellen beide ein Wertmineral dar und werden an drei Standorten gewonnen. Die Kalziumsulfate der untersuchten slowakischen Lagerstätten werden hauptsächlich als Regler bei der Zementherstellung verwendet. Es wurden erstmals Untersuchungen der anstehenden Erze nach petrographischen Gesichtspunkten in Form von Schliffen ausgeführt. Eine einfache Aufbereitung der Roherze ist durch den Verwachsungsgrad der vorliegenden Proben nicht möglich. Synthetische Kalziumsulfate haben, mit Ausnahme der aus der Literatur bekannten Werte für Quecksilber, Blei und Selen, keine höheren Gehalte an Schwermetallen als Naturprodukte. Die Radonbelastung der Grubenwetter von Spišská Nová Ves steht nicht in direktem Zusammenhang mit den Evaporiten selbst. Als mögliche Quelle kommt eine uranführende klastische Schichtfolge im Liegenden in Frage.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	1
1. Aufgabenstellung.....	4
2. Mineralogie der Kalziumsulfatphasen.....	6
2.1. Kalziumsulfat-Dihydrat: „Gips“.....	9
2.2. Kalziumsulfat-Halbhydrat.....	13
2.3. Anhydrit.....	15
3. Synthetische Kalziumsulfatphasen.....	18
3.1. REA-Gips.....	18
3.2. Phosphorgips.....	23
3.3. Titanogips.....	24
3.4. Säuregips.....	24
3.5. Flusssäureanhydrit.....	24
4. Verwendung von Kalziumsulfatphasen	25
4.1. Verwendung der Kalziumsulfatphasen als Regler bei der Zementherstellung.....	26
4.2. Anorganisches Bindemittel.....	27
4.3. Gipsbaustoffe.....	29
4.4. Anhydritbinder.....	31
4.5. Verwendung von Kalziumsulfatphasen im Bergbau.....	32
4.6. Sonstige Anwendungen der Kalziumsulfatphasen.....	33
5. Produktionsdaten.....	34
6. Evaporitlagerstätten.....	36
6.1. Allgemeine Evaporitlagerstätten.....	36
6.2. Spurenelemente.....	43

6.3. Isotopengeochemie.....	44
6.4. Sedimentation von Kalziumsulfaten.....	45
6.5. Montangeologische Aspekte von Evaporiten.....	48
7. Regionale Geologie.....	49
7.1. Allgemeiner Überblick.....	49
7.2. Überblick Gemicum.....	56
7.3. Meliata Gürtel.....	59
7.4. Auftreten und Ausbildung der Evaporitabfolgen.....	60
7.4.1. Evaporite des nördlichen Gemicums.....	60
7.4.2. Evaporite des Turnaicums und Silicicums.....	67
8. Petrologie.....	69
9. Röntgendiffraktometrie.....	92
9.1. Methodenbeschreibung.....	92
9.2. Auswertung der Röntgendiffraktogramme.....	94
10. Chemische Analyse.....	95
10.1. Multielementanalyse.....	95
10.2. Aufschlüsse.....	96
10.3. Leco.....	98
11. Interpretation.....	100
11.1. Radioaktive Elemente.....	100
11.2. Schwermetalle.....	104
11.3. Strontium.....	111
12. Literaturverzeichnis.....	113
Abbildungsverzeichnis.....	126

Tabellenverzeichnis.....	129
Liste der verwendeten Mineralnamen.....	130
Anhang 1: Probenliste.....	131
Anhang 2: Hauptelemente.....	132
Anhang 3: Spurenelemente.....	133
Anhang 4: Röntgendiffraktogramme.....	137

1. Aufgabenstellung

Im Zuge dieser Arbeit sollten Proben aus drei slowakischen Evaporitlagerstätten untersucht werden. Die Lagerstätten befinden sich in der östlichen Slowakischen Republik, etwa 80 km westlich der Stadt Košice. Die Lagerstätte Novoveská Huta liegt etwa 3 km südlich der Kreisstadt Spišská Nová Ves. Die geographische Lage ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Gewinnung erfolgt untertägig durch Magazinbau mit einem firstenartigen Verhieb, die Aufbereitung des Rohgutes erfolgt direkt am Standort. Bezüglich der jährlichen Produktionsmenge ist diese Lagerstätte mit Abstand die wichtigste.



Abb. 1: geographische Lage der untersuchten Evaporitlagerstätten in der östlichen Slowakei (verändert nach Freytag & Berndt).

Der Tagbau von Šafárka befindet sich etwa 5 km südwestlich von Spišská Nová Ves. Zurzeit ruhen dort die Gewinnungstätigkeiten. Die Lagerstätte von Gemerská Hôrka liegt zwischen den Städten Rožňava und Tornal'a, nahe der ungarischen Grenze. Der untertägige Abbau erfolgt mittels querendem Örterbau. In allen drei Lagerstätten erfolgt kein selektives Hereingewinnen von Gips oder Anhydrit, es wird ein Mischprodukt hergestellt. Infolge der Abbaumethoden und der Lagerstättengeometrien ist dies für Novoveská Huta unter einem wirtschaftlichen Gesichtspunkt nicht möglich. In Gemerská Hôrka wäre bei einer schneidenden Gewinnung Selektion möglich.

Die Beprobung der Evaporitlagerstätten erfolgte während eines Aufenthaltes vom 9. bis 10. November 2006, wobei alle drei Standorte befahren wurden. Die Proben wurden bewusst vor allem aus stark inhomogenen Bereichen entnommen, um eine bessere Aussagen über mineralogische Verunreinigungen und Spurenelemente zu erzielen. Die Proben repräsentieren nicht die Lagerstätte. Eine Liste mit genauerer Herkunft der untersuchten Proben ist im Anhang 1 enthalten. Zwei Proben aus Puchberg am Schneeberg (Niederösterreich) und eine Probe aus der Steinsalzlagerstätte Altaussee (Steiermark) dienten als Vergleichswerte. Weiters sollten auch am Markt zu kaufende Kalziumsulfatprodukte auf ihre Gehalte an Spurenelementen hin analysiert werden. Die erhaltenen Werte sollten denen von synthetischen Kalziumsulfaten gegenübergestellt werden, wofür je eine Probe an Chemiegips und eine Probe an Rauchgasentschwefelungsgips in die Untersuchung miteinbezogen wurden. Um eine statistische Aussage zu ermöglichen sollten weitere Analyseergebnisse für Naturgips und synthetische Sulfate in der Literatur erhoben werden. Da synthetische Kalziumsulfatphasen das Naturprodukt zumindest teilweise substituieren können, sollten Gehalte an Schadelementen vergleichend bewertet werden. Wenn möglich sollen Argumente gefunden werden, die dafür sprechen, den Naturgips der slowakischen Lagerstätten auch weiterhin zu verwenden.

Ein weiterer Punkt dieser Arbeit stellt die Frage bezüglich der Herkunft des Radons in den Grubenwettern von Novoveská Huta dar. Es sollte geklärt werden ob die Evaporite erhöhte Gehalte an radioaktiven Elementen aufweisen und falls dies zutrifft, ob sie einer bestimmten Mineralphase zuordenbar sind. Mögliche andere Quellen sollen angeführt werden.

2. Mineralogie der Kalziumsulfatphasen

Der Name Gips leitet sich vom griechischen Wort „gypsos“ ab und wurde bereits von Theophrastus um etwa 315 v. Chr. geprägt. Der Kreislauf, dass sich Gips leicht brennen lässt und anschließend durch Wasserzugabe wieder aushärtet, wurde vermutlich schon vor 10.000 bis 20.000 Jahren beim Bau von Feuerstellen entdeckt. Die Geschichte der Nutzung von Kalziumsulfatphasen reicht in der Menschheitsgeschichte somit weit zurück. Perser, Ägypter, Babylonier, Minoer, Griechen und Römer wussten die positiven Eigenschaften des Rohstoffes zu nutzen. Die Mauern von Jericho wurden mit Gips verputzt; er fand Verwendung beim Bau der Pyramiden von Gizeh, des Palastes von Knossos und der Häuser von Pompeji. Im frühen Mittelalter wurde die Verwendung von Gips als Baustoff von Klöstern propagiert, da dessen Nutzung in Mitteleuropa nach dem Verschwinden der Römer in Vergessenheit geraten war. Er wurde als Mörtel zum Ausfachen von Fachwerksinnenwänden verwendet, nachdem man die brandhemmende Wirkung des Baustoffes entdeckt hatte. Während des Barocks und Rokokos fand Gips eine besonders breite Anwendung in Form verschiedener Stukkaturarbeiten (Stark & Wicht, 1999). Die wissenschaftliche Erforschung der Kalziumsulfatphasen begann mit den Arbeiten von La Voisier in 18. Jahrhundert (Wirsching, 2003).

Alle Kristallgitter der Kalziumsulfatphasen bestehen aus CaSO_4 Schichten, zwischen denen unterschiedliche Mengen an Wasser eingebaut sind. Diese Schichtstruktur erklärt die gute Spaltbarkeit von Gips nach $\{010\}$, sie bleibt auch bei Phasenübergängen weitgehend erhalten. Die in allen Kalziumsulfatphasen auftretenden CaSO_4 Schichten werden durch hexagonal angeordnete Ca-SO₄-Ca- Ketten gebildet. In den Zentren der Sechsecke treten durchgängige, zeolithähnliche Kanäle auf, die mit Wasser belegt sein können (Dittmeyer et al., 2004).

Das System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wird durch fünf feste Phasen charakterisiert, von denen vier bei Raumtemperatur existieren. Dies ist das Kalziumsulfat-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), welches in weiterer Folge einfach als „Gips“ oder „Dihydrat“ bezeichnet wird, das Kalziumsulfat-Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) oder auch Bassanit bezeichnet, sowie Anhydrit III und II (beide: CaSO_4). Anhydrit I tritt nur oberhalb von 1.180°C auf und kann nicht unterhalb dieser Temperatur hergestellt werden. Bis auf die letztgenannte Phase sind alle von

wirtschaftlichem Interesse. Die Eigenschaften aller Phasen sind in Tabelle 1 zusammengestellt (Wirsching, 2003).

Unterhalb von 40°C und unter normalen atmosphärischen Bedingungen stellt nur das Dihydrat eine stabile Phase dar. Die weiteren Phasen entstehen bei zunehmender Entwässerung, sowie bei gleichzeitig steigender Temperatur nach folgender Reihenfolge:

Dihydrat → Halbhydrat → Anhydrit III → Anhydrit II

Anhydrit III und das Halbhydrat stellen unterhalb von 40°C und einer Atmosphäre eine metastabile Phase dar, die sich unter Anwesenheit von Wasser oder Wasserdampf in das Dihydrat umwandeln. Ebenso wandelt sich in der Natur Anhydrit II in das Dihydrat um, was den wesentlichen lagerstättenbildenden Prozess für Gipsvorkommen darstellt. Anhydrit II ist in einem Temperaturbereich von 40 bis 1.180°C stabil (Wirsching, 2003).

	Kalziumsulfat-Dihydrat	Kalziumsulfat-Halbhydrat	Anhydrit III	Anhydrit II	Anhydrit I
chem. Formel	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ · ¹ / ₂ H ₂ O	CaSO ₄	CaSO ₄	CaSO ₄
Kristallsystem	monoklin	rhomboedrisch	hexagonal	rhombisch	kubisch
thermodynamischer Stabilitätsbereich	<40°C	metastabil	metastabil	40-1.180°C	>1.180°C
Dichte [g/cm ³]	2,31- 2,32	α-Halbhydrat: 2,757 β-Halbhydrat: 2,619- 2,639	2,484- 2,587	2,899- 2,985	n.b.
Molmasse [g/mol]	172,17	145,15	136,14	136,14	136,14
Kristallwasser [Mass.-%]	20,92	6,21	0	0	0
Löslichkeit in Wasser [g/100 cm ³ Lösung]	0,181 (3°C) 0,2038 (50°C)	α-Halbhydrat: 0,825 (3°C) 0,426 (50°C) β-Halbhydrat: 1,006 (3°C) 0,426 (50°C)	1,15 (3°C) 0,48 (50°C)	0,377 (3°C) 0,184 (50°C)	-
Formen oder Stufen	-	2 Formen: α β	3 Stufen: α β β'	3 Stufen: AII s: schwerlöslicher Anhydrit AII u: unlöslicher Anhydrit AII E: Estrichgips	-
weitere Namen	Gips, Gipsstein, Rohgips, Chemiegips, REA-Gips, abgebundener Gips	α-Halbhydrat: α-Gips, Autoklavengips β-Halbhydrat: β-Gips, Stuckgips, Plaster of Paris, Niederbrandgips	löslicher Anhydrit	Anhydrit, Anhydritstein, Chemieanhydrit, totgebrannter Gips, Hochbrandgips	Hochtemperaturanhydrit
Synthesebedingungen	<40°C	α-Halbhydrat: >45°C aus wässriger Lösung β-Halbhydrat: 45-200°C in trockener Luft	α- und β A. III: 50°C unter Vakuum oder 100°C bei 1atm β' A. III: 100°C in trockener Luft	200-1180°C	>1180°C
Produktionstemperaturen	<40°C	α-Halbhydrat: 80-180°C β-Halbhydrat: 120-180°C	α A. III: 110°C β- und β' A.III: 290°C	Anhydrit II s: <500°C Anhydrit II u: 500-700°C Anhydrit II E: >700°C	nicht kommerziell hergestellt

Tabelle 1: Phasen im System CaSO₄-H₂O und deren physikalisch-chemischen Eigenschaften (verändert nach Schwietke & Knauf, 1969).

2.1. Kalziumsulfat-Dihydrat: „Gips“

Der Begriff „Gips“ ist im deutschen Sprachgebrauch mehrdeutig, da er für das Mineral Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), für das gesteinsbildende Äquivalent, den „Gipsstein“ und auch für gebrannte Produkte bestehend aus Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) verwendet wird (Lorenz & Gwosdz, 1998).

Gipsstein ist ein Mineralgemenge, welches hauptsächlich aus Gips besteht und zumeist eine helle, fast weiße bis graue Färbung aufweist. Als NebenkompONENTEN können Anhydrit, Tonminerale, Karbonate, Quarz und lösliche Salze wie Glauberit, Syngenit oder Polyhalit auftreten (Lorenz & Gwosdz, 1998). Diese werden als primäre Verunreinigungen zusammengefasst. Unter sekundäre Verunreinigungen fallen Karstfüllungen und abbaubedingter Abraum (Wirsching, 2003).

Gips, als eine der natürlich vorkommenden Kalziumsulfatphasen, ist im Wesentlichen an sedimentäre Ablagerungen gebunden. So können auch primäre Gipsausscheidungen aus dem Meerwasser erhalten bleiben. Gips entstammt aber zumeist einer Hydratation von Anhydrit, man spricht in diesem Fall von einem Gipsstut (Tröger, 1969). Dieser reversible Prozess ist durch eine Volumenzunahme von 60% gekennzeichnet (Okrusch & Matthes, 2005). An der Grenze zwischen Gipsstein und Anhydritstein können weiße Kluftfüllungen, bestehend aus Glauberit und Mirabilit, vorkommen (Wirsching, 2003). Untergeordnet bildet sich Gips bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kalkstein und durch vulkanische Exhalationen (Tröger, 1969). Weiters kann sich Gips konkretionär in Tonen und Mergel ausscheiden. In Wüsten kann Gips gemeinsam mit Sandkörnern rosettenförmige Aggregate, so genannte Wüstenrosen, ausbilden (Okrusch & Matthes, 2005). „Gypsite“ sind Ausblühungen in aridem bis semiaridem Klima. Hierbei steigen sulfathältige Wässer durch Kapillarkräfte auf und bilden an der Oberfläche poröse, unreine Gipsmassen sowie kleine Kristalle. Durch Windabrasion der Ausfällungsprodukte können sich beträchtliche, teilweise sogar wirtschaftlich nutzbare Anreicherungen in Form von Dünen bilden (Lorenz & Gwosdz, 1998). Die Gipsdünen des White Sands National Monument, New Mexico, sind ein Beispiel hierfür.

Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) weist folgende theoretische chemische Zusammensetzung auf (nach Lorenz & Gwosdz, 1998):

CaO: 32,6 Mass.-%
SO₃: 46,5 Mass.-%
H₂O: 20,9 Mass.-%

Ca: 23,27 Mass.-%
SO₄: 55,80 Mass.-%
H₂O: 20,93 Mass.-%

Die Kristallstruktur von Gips setzt sich aus [SO₄]²⁻-Schichten parallel zu {010} mit starker Bindung zu Ca²⁺ zusammen (Okrusch & Matthes, 2005). Die CaSO₄-Schichten, bestehend aus {SO₄-Ca-SO₄-Ca}-Ketten, wechseln mit Zwischenschichten aus Wassermolekülen ab (Dittmeyer et al., 2004). Seitlich wird diese Schichtenfolge durch H₂O-Moleküle begrenzt (Okrusch & Matthes, 2005). Die Tetraeder der Sulfat-Ionen sind über die Sauerstoffatome an jeweils zwei Ca-Kationen koordiniert. Über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen des Wassers und den Sauerstoffatomen des Sulfat-Anions sind die Schichten miteinander verbunden. Dabei koordiniert das Wassermolekül mit einem Ca²⁺-Kation und einem Sauerstoffatom des Sulfat-Ions der einen, sowie einem Sauerstoffatom des Sulfat-Ions der anderen Schicht. Durch diese Anordnung wird die relativ leichte Wasserabgabe, die bereits ab 42°C einsetzt, erklärt (Dittmeyer et al., 2004). Die schwachen Van-der-Waals-Kräfte zwischen den H₂O-Molekülen sind weiters die Ursache für die nach {010} vollkommen ausgebildete Spaltbarkeit (Okrusch & Matthes, 2005).

Die oft großen monoklinen Kristalle sind häufig tafelig ausgebildet nach dem seitlichen Pinakoid {010}. Seltenere treten prismatische und nadelige Ausbildungen nach c auf. Zwillinge treten häufig auf, so ist etwa bei Schwalbenschwanzzwillingen die Zwillings- und Verwachsungsebene {100}, bei Montmartre-Zwillingen {001}. Siehe Abbildung 2 und 3. Durchdringungszwillinge treten häufig auf. Derbe Massen von Gips sind meist feinkörnig bis spätig (Okrusch & Matthes, 2005).

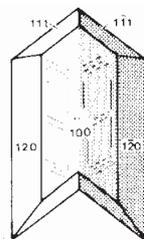


Abb. 2: Schwalbenschwanzzwilling mit (100) als Verwachsungsebene (verändert nach Ramdohr & Strunz, 1967).

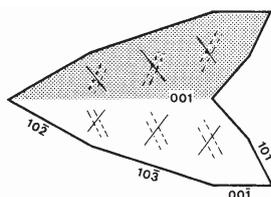


Abb. 3: Montmartre Zwilling mit (001) als Verwachsungsebene (verändert nach Ramdohr & Strunz, 1967).

Alabastergips ist eine sehr feinkörnige, marmorähnliche Varietät, die für bildnerische Arbeiten verwendet wird. Fasergips besteht aus langen, seidenartig glänzenden und parallel bis büschelig angeordneten Kristallnadeln, die als Spaltenfüllungen vorkommen (Lorenz & Gwosdz, 1998). Auf die verschiedenen synthetischen Gipse wird im nächsten Kapitel eingegangen.

Spaltbarkeit nach $\{010\}$ ist vollkommen, nach $\{100\}$ deutlich und nach $\{\bar{1}11\}$ faserig (Siehe Abbildung 4). Große, klare Spalttafeln nach (010) werden Marienglas bezeichnet, welche unelastisch biegsam sind. Die Härte nach Mohs beträgt 2, die Dichte von natürlichem Gips $2,3 \text{ g/cm}^3$. Eigenfarben reichen von farblos, gelblich, rötlich, braun bis grau. Die Kristalle sind durchsichtig bis durchscheinend. Perlmutterglanz herrscht auf Spaltflächen nach (010), Glasglanz nach (100) und Seidenglanz nach $(\bar{1}11)$ (Okrusch & Matthes, 2005).

Gips bildet Doppelsalze, Tripelsalze und Mischkristalle aus. Von Bedeutung ist das Doppelsalz Syngenit ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sowie das Tripelsalz Polyhalit ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Ettringit, welcher für die Zementchemie von Interesse ist. Bei Chemiegipsen ist Isomorphie mit Verbindungen des Reaktionsmediums häufig zu beobachten. So kann bei der Nassphosphorsäureherstellung $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaH_2PO_4 und AlF_5 isomorph in das Gipsgitter eingebaut werden. Na^+ wird bis zu 0,02 % ins Dihydrat- und bis zu 0,2 % ins Halbhydratgitter aufgenommen. Chloride werden weder in Form von Doppelsalzen, noch isomorph ins Kalziumsulfatgitter eingebaut (Dittmeyer et al., 2004).

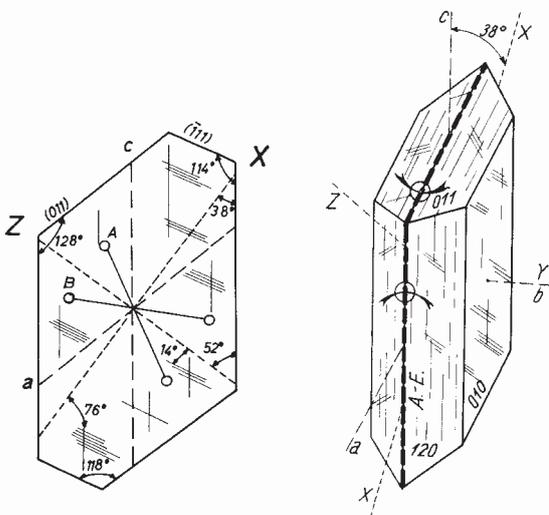
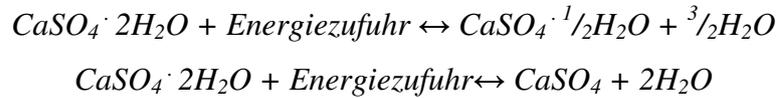


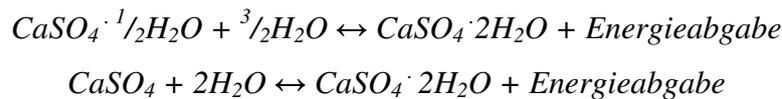
Abb. 4: monokliner, tafeliger Einkristall und Spaltbarkeiten (verändert nach Tröger, 1969).

Kalziumsulfat-Dihydrat ist sowohl das Ausgangsprodukt vor der Dehydratation als auch das Endprodukt nach der Rehydratation (Hydratation). Diese Reaktionen lassen sich folgendermaßen schematisieren:

Dehydratation:



Rehydratation (Hydratation):



Die technischen Anwendungsmöglichkeiten von Gips beruhen auf diesen Zusammenhängen. So lässt sich das Kristallwasser durch Erhitzen relativ leicht entfernen, wobei als Produkt teilweise bis vollständig calcinierter Gips anfällt (Wirsching, 2003). Durch Wasserzugabe wird ein fließfähiger homogener Brei hergestellt. Bei der Aushärtung erfolgt eine Umwandlung in das Dihydrat, welches nadelige, miteinander verfilzte Kristalle ausbildet und dadurch einen raumbeständigen und belastbaren Körper erzeugt (Dittmeyer et al., 2004). Die Dichte dieses rehydrierten Kalziumsulfates ist mit 0,5 bis 1,5 t/m³ wesentlich geringer als die des Ausgangsgesteins mit etwa 2,3 t/m³ (Wirsching, 2003).

Die Hydratation kann durch Beschleuniger, Verzögerer, kristalltrachtverändernde Substanzen und indirekt durch die Phasenzusammensetzung gezielt beeinflusst werden. Auch die Temperatur hat einen Einfluss, wobei bei 30°C ein Maximum der Phasenumwandlung erreicht wird. Die Abbindegeschwindigkeiten werden maßgeblich durch die Löslichkeitsunterschiede zwischen den verschiedenen Kalziumsulfatphasen bestimmt, denn die Hydratation erfolgt über die Lösungsphase. Das verwendete Bindemittel geht in Lösung und bildet eine übersättigte Lösung an Dihydrat, welches aufgrund seiner geringeren Löslichkeit im Vergleich zum Bindemittel auskristallisiert (Dittmeyer et al., 2004).

2.2. Kalziumsulfat-Halbhydrat

Kalziumsulfat-Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) wird in großem Umfang industriell hergestellt, wurde vereinzelt jedoch auch in natürlichen Gesteinen als „Bassanit“ beschrieben (Tröger, 1969).

Das Kalziumsulfat-Halbhydrat liegt in zwei Kristallmodifikationen vor. Sie finden unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten und beruhen auf unterschiedlichen Produktionsmethoden. Das α -Halbhydrat besteht aus kompakten, gut ausgebildeten, transparenten primären Partikeln. Im Gegensatz dazu ist das β -Halbhydrat aus flockigen, ungleichförmigen sekundären Partikeln zusammengesetzt, welche aus extrem kleinen Kristallen aufgebaut werden (Wirsching, 2003). Siehe Abbildung 5 und 6. Das β -Halbhydrat hat in Wasser eine höhere Löslichkeit als das α -Halbhydrat, kristallisiert dadurch schneller zum Dihydrat um und bindet daher rascher ab (Dittmeyer et al., 2004).

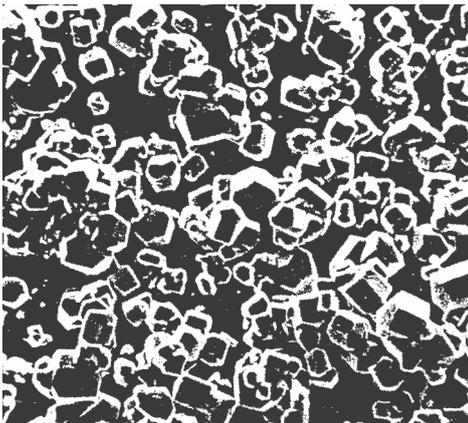


Abb. 5: α -Halbhydrat, Aufnahme mit Rasterelektronenmikroskop, 200-fache Vergrößerung (Wirsching, 2003).

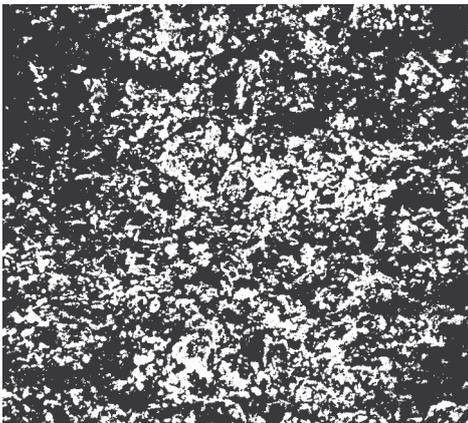


Abb. 6: β -Halbhydrat, Aufnahme mit Rasterelektronenmikroskop, 200-fache Vergrößerung (Wirsching, 2003).

Das β -Halbhydrat kann aus dem Dihydrat im Labor durch langsames Erhitzen auf 50°C im Vakuum, durch Erhitzen auf etwa 200°C unter atmosphärischen Bedingungen oder durch Erhitzen auf 45 bis 200°C unter einem niedrigen Wasserdampfpartialdruck synthetisiert

werden. Um das α -Halbhydrat zu erhalten ist ein hoher Wasserdampfpartialdruck notwendig. Im Labor erfolgt die Herstellung aus dem Dihydrat unter Wasser und Druck bei gleichzeitiger Erhitzung auf über $97,2^{\circ}\text{C}$, oder in sauren beziehungsweise salzhaltigen Lösungen unter Erwärmung auf 45°C . Im industriellen Maßstab soll die Entwässerung in der kürzest möglichen Zeit unter dem geringsten Energieaufwand erfolgen. Aus diesem Grund sind die Synthesetemperaturen im Labor geringer als die bei der großtechnischen Calzinierung. Das Halbhydrat kann aus feuchter Luft bis zu 2 Gew. % an Wasser adsorbieren ohne sich in das Dihydrat umzuwandeln. Dieses nichtstöchiometrische Wasser lässt sich durch Trocknung bei 40°C vollständig entfernen (Wirsching, 2003).

Da in Europa keine Optimierung hinsichtlich der Produktion von Gipskartonplatten - wie in Nordamerika und Japan – erfolgte, werden mehrere Hauptprodukte hergestellt (Dittmeyer et al., 2004). Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen haben sich verschiedene Herstellaggregate durchgesetzt, die sowohl Naturgips als auch REA-Gips verarbeiten können. Dies sind das Drehofenverfahren zur Herstellung von β -Halbhydrat, das Rostbrandverfahren zur Herstellung von Hochbrandgips, das Kocherverfahren zur Herstellung von β -Halbhydrat und das Autoklavverfahren zur Herstellung von α -Halbhydrat. Die Verfahren zeichnen sich durch unterschiedliche Anforderungen der Rohstoffe hinsichtlich Korngröße, Anteil an Feinkorn und Wassergehalt aus. Als Produkt fällt eine Mischung verschiedener Kalziumsulfatphasen an, die für die jeweilige Verwendung angepasst wird (Wirsching, 1991).

2.3. Anhydrit

Ebenso wie bereits für Gips gesagt, wird auch die Bezeichnung Anhydrit ungenau verwendet. Neben dem Mineral wird auch das Mineralgemenge Anhydritstein damit angesprochen, welches neben der Hauptkomponente Anhydrit aus Gips, Ton, Karbonat und löslichen Salzen besteht. Letztere treten häufiger in Anhydritstein als in Gipsstein auf. Das Gestein weist eine weiße bis bläuliche Färbung auf und setzt sich aus grobkristallisierten bis filzig-leistenförmigen Kristallaggregaten zusammen. In Anhydritkristalle können Sr und Ba diadoch eingebaut werden, es besteht jedoch eine große Mischungslücke mit Cölestin und Baryt. Die chemische Zusammensetzung sieht (nach Lorenz & Gwosdz, 1998) folgendermaßen aus:

CaO: 41,2 Mass.-%

Ca: 29,43 Mass.-%

SO₃: 58,8 Mass.-%

SO₄: 70,57 Mass.-%

Anhydrit II kommt in natürlichen Lagerstätten vor. Bei den Ausfällungen aus dem Meerwasser handelt es sich meist um metastabilen Gips, der jedoch bereits während der Diagenese in Anhydrit umgewandelt wird. Primärer Anhydrit scheidet in Bereichen erhöhter Temperatur und Salinität, wie sie zum Beispiel in Sebkhas verwirklicht sind, aus. Durch Lösungsmetamorphose diverser Kalisalze kann Anhydrit als Reaktionsrückstand zurückbleiben. In Bereichen der Regionalmetamorphose ist Anhydrit noch stabil; sämtlicher Gips hat sich bereits umgewandelt. Weiters kann Anhydrit in Form diagenetischer Bildungen, vulkanischer Exhalationsprodukte und hydrothermalen Ausscheidungen auftreten (Tröger, 1969). In letzterem Fall können sich idiomorphe Kristalle bis 11 m bilden wie sie in Naica, Mexiko aufgefunden wurden. Hier erfolgte jedoch durch eine geringfügig höhere Löslichkeit von Anhydrit eine nachträgliche Umwandlung in Gips (García-Ruiz et al., 2006). Siehe Abbildung 7.



Abb. 7a & 7b: hydrothermale Ablagerung von Anhydrit, der sich nachträglich in Gips umgewandelt hat, am Beispiel von Naica, Chihuahua (García-Ruiz et al., 2006).

Die Kristallstruktur des Anhydrits bildet der Anionkomplex $[\text{SO}_4]^{2-}$ mit S im Zentrum eines leicht verzerrten Tetraeders und vier O Atomen an den Ecken. Durch starke homöopolare Bindungskräfte wird der $[\text{SO}_4]^{2-}$ -Komplex zusammengehalten. Jedes Ca^{2+} hat acht fast gleich weit entfernte O Atome als Nachbarn. Man kann diese Anhydritstruktur als deformierte NaCl-Struktur beschreiben, wobei Na^+ durch Ca^{2+} -Ionen und Cl^- durch $[\text{SO}_4]^{2-}$ -Tetraeder ersetzt sind. Kristalle bilden sich tafelig nach $\{001\}$ und prismatisch nach b aus. Druckzwillingslamellen können sichtbar sein. Kristalle treten selten auf, meist als derbe Massen. Das Kristallsystem ist rhombisch. Die drei ungleichwertigen, senkrecht aufeinander stehenden Spaltbarkeiten bilden fast würfelige Spaltkörper aus. Hierbei ist die Spaltbarkeit nach $\{001\}$ sehr vollkommen, die nach $\{010\}$ vollkommen und die nach $\{100\}$ deutlich ausgebildet. Siehe Abbildung 8. Die Härte beträgt nach Mohs 3 bis 3,5 und die Dichte $2,9 \text{ g/cm}^3$. Anhydrit tritt farblos, trüb-weiß, bläulich, grau und rötlich auf, mit durchsichtiger bis durchscheinender Transparenz. Auf Spaltflächen nach $\{001\}$ herrscht Perlmuttglanz, nach $\{010\}$ Glasglanz (Okrusch & Matthes, 2005).

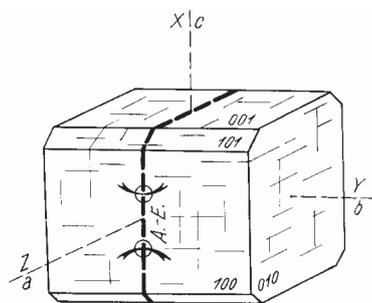


Abb. 8: Kristallform und Spaltbarkeiten des Anhydrits (verändert nach Tröger, 1969).

Anhydrit III oder auch löslicher Anhydrit genannt, liegt in Form von α -, β - und β' -Anhydrit III vor und wurden durch Röntgenanalyse, Elektronenmikroskopie,

Quecksilberporosimetrie und Messung der spezifischen Oberfläche unterschieden. Im Labor lässt sich aus dem Dihydrat β' -Anhydrit III unter sehr niedrigem Wasserdampfpartialdruck und geringen Korngrößen direkt synthetisieren. Die spezifische Oberfläche des solcherart hergestellten β' -Anhydrit III ist bis zu zehn Mal so groß wie die von β -Anhydrit III. Herrscht hoher Wasserdampfpartialdruck, so lässt sich α -Anhydrit III aus dem Dihydrat herstellen. Hierbei wird das anfallende Wasser bei 50°C in ein Vakuum oder bei 100°C unter normalen atmosphärischen Bedingungen abgeführt. Die Herstellung von reinem Anhydrit III ist kompliziert, da sich ab 100°C Anhydrit II bildet und Anhydrit III in Anwesenheit von Wasserdampf sehr reaktiv ist und das Halbhydrat ausbildet (Wirsching, 2003).

Bei dem natürlich vorkommenden Anhydrit handelt es sich um Anhydrit II, der auch durch Calzinierung des Dihydrats, des Halbhydrats und des Anhydrits III bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden kann. Anhydrit II bildet sich in einem Temperaturbereich von 200 bis 1.180°C. Oberhalb von 1.180°C tritt Anhydrit I auf, der sich unterhalb dieser Temperatur wieder in Anhydrit II umwandelt (Wirsching, 2003). Bei der industriellen Produktion werden kaum reine Phasen hergestellt, sondern Mischungen. Drei Typen von calziniertem Anhydrit II werden produziert. Dies ist zunächst Anhydrit II s welcher in einem Temperaturbereich von 300 bis 500°C synthetisiert wird. Anhydrit II u wird zwischen 500 und 700°C hergestellt und Anhydrit II E oberhalb von 700°C. Diese drei Typen unterscheiden sich hinsichtlich der Rehydratation. So erfolgt sie für Anhydrit II s rasch, für Anhydrit II u langsam und für Anhydrit II E etwas schneller als für Anhydrit II und Anhydrit II E besteht aus einer Mischung aus Anhydrit II und Kalziumoxid (CaO), welches durch eine teilweise Dissoziation von Gips, wenn dieser über 700°C erhitzt wird, entsteht und gehorcht folgendem formalen Zusammenhang:



Diese Dekomposition tritt normalerweise erst ab einer Temperatur von 1450°C auf (bei reinem Anhydrit II), kann aber durch Verunreinigungen weit herabgesetzt werden (Wirsching, 2003). Durch seine geringe Reaktionsfähigkeit reagiert Anhydrit II praktisch nie vollständig. So hydratisiert REA-Anhydrit zu etwa 80 bis 90%, Naturanhydrit selten über 50% (Dittmeyer et al., 2004).

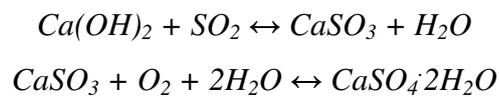
3. Synthetische Kalziumsulfatphasen

3.1. REA-Gips

Rauchgas-Gips entsteht in den Abgaswäschen von Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA) und wird daher REA-Gips genannt (engl.: FGD-gypsum = Flue Gas Desulfurization Gypsum). Er fällt bei der Entschwefelung der Verbrennungsgase fossiler Brennstoffe wie Steinkohle, Braunkohle und Öl in Großfeuerungsanlagen an (Dittmeyer et al., 2004). Rauchgasentschwefelungsanlagen werden heute weltweit in Kohlekraftwerken in großem Maßstab eingesetzt, so sind sie in über 900 Energieproduktionseinheiten installiert. Die höchste Kapazität an Rauchgasentschwefelungsanlagen ist in den USA, der EU und Japan eingesetzt. REA-Gips stellt in Europa die zweitwichtigste Quelle für Kalziumsulfatphasen dar. Aufgrund der begrenzten Lebensdauer von Kraftwerken ist die Gipsindustrie weiterhin an einer Versorgung mit Naturgips interessiert. Dies ist einer der wichtigsten Gründe weshalb in Europa die vollständige Umstellung auf das synthetische Produkt nicht erfolgte (Smith, 2006).

In der Bundesrepublik Deutschland erreichte die Emission von Schwefeldioxid im Jahre 1973 mit etwa 3,8 Mio. t ihren Höhepunkt. Dies führte zur Versauerung von Atmosphäre und Böden was zur Folge hatte, dass Wälder massiv geschädigt wurden. In den 80er Jahren wurden Maßnahmen zur Luftreinhaltung eingeleitet. Von gesetzlicher Seite wurde geregelt, dass Großfeuerungsanlagen zur Rauchgasentschwefelung verpflichtet sind. Die Verordnung galt auch für bestehende Kraftwerke und führte zu zahlreichen Nachrüstungsmaßnahmen innerhalb weniger Jahre (Reimann, 1989). Bereits 1974 wurden in einer weltweit angelegten Studie der Technischen Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber 70 verschiedene Entschwefelungsverfahren verglichen. Es wurde erkannt, dass Verfahren mit Gipsanfall aufgrund ihrer hohen Effizienz und Verfügbarkeit, ihrer Einfachheit und der guten Recyclingmöglichkeiten der Reststoffe, die besten Varianten darstellen. Die guten Erfahrungen, die mit dieser Entschwefelungstechnik in Japan gemacht wurden, bestätigten sich auch in der Bundesrepublik Deutschland. Auf diese Weise konnten die Schwefeldioxidemissionen der Kraftwerke um etwa 80% reduziert werden. Die guten Erfolge die erzielt wurden führten zu einem weltweiten Einsatz dieser Technologie (Hamm, 1991). Bei den meisten Rauchgasentschwefelungs-

verfahren fällt der Gips nach dem so genannten Kalkwaschverfahren an (Mallon, 1998). Etwa 87% des anfallenden REA- Gipses wird durch solche Verfahren hergestellt (Smith, 2006). Durch Eindüsen einer Suspension aus Kalkstein (CaCO_3) oder Branntkalk (CaO) werden die Rauchgase entschwefelt (Mallon, 1998). Bei besonders hohen SO_2 -Eingangskonzentrationen wird die Verwendung von Branntkalk wirtschaftlich (Breuer et al., 1997). Im Detail wird zunächst das Schwefeldioxid als Kalziumsulfid gebunden, im Sauren in leicht wasserlösliches Kalziumhydrogensulfid überführt und schließlich mit Luftsauerstoff zu Gips oxidiert (Dittmeyer et al., 2004):



Eine Tonne Schwefel im Brennstoff reagiert auf dieser Weise zu etwa 5,4 t Gips (Wirsching, 2003). In einem modernen Steinkohle-Kraftwerksblock mit einer Leistung von 750 MW, einem Wirkungsgrad der Rauchgasentschwefelungsanlage von 95% und einem Schwefelgehalt von 0,6 bis 1,0 % in der Kohle, fallen bei Vollastbetrieb stündlich 9 bis 14 t Gips an (Mallon, 1998).

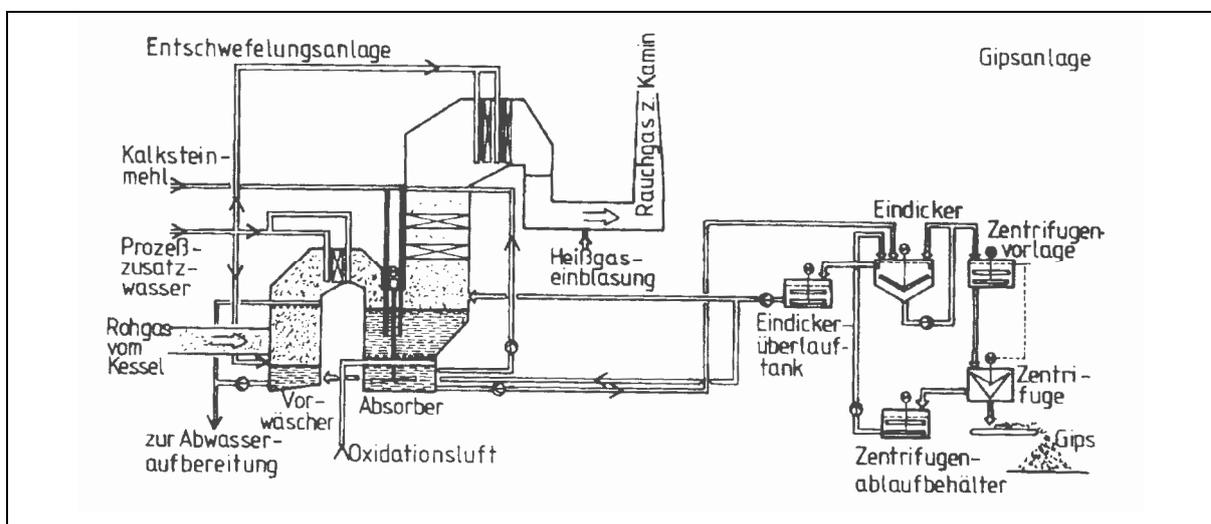


Abb. 9: Verfahrensfliessbild des Kalkwaschverfahrens (Rennen et al., 1989).

In Abbildung 9 ist ein Verfahrensfliessbild des Kalkwaschverfahrens dargestellt. Die in einem Elektrofilter entstaubten Rauchgase werden im Vorwäscher mit Wasser besprüht und gereinigt. Anschließend werden sie dem Absorber zugeleitet, wo der eigentliche Entschwefelungsprozess stattfindet. Dem Rauchgas strömt darin über Rieseleinbauten die kalkstein- oder branntkalkhaltige Suspension entgegen. Das SO_2 des Rauchgases wird von

der Absorptionsflüssigkeit aufgenommen und neutralisiert. Das auf diese Weise gereinigte Abgas wird über den Kamin abgeführt. Die im Absorber anfallende Gips suspension wird in die Gipsanlage weitergeleitet. Die Gipskristalle werden mittels Zentrifugen und Filter von der Suspension abgetrennt. REA-Gips fällt als feinteiliges Produkt mit etwa 10 % freier Feuchte an. Durch Waschen lassen sich Verunreinigungen wie Chloride und Fluoride entfernen (Mallon, 1998). In Europa ist die Entfernung von Quecksilber aus dem Produkt im allgemeinen nicht notwendig, da entsprechende Kohlen gemieden werden (Smith, 2006). Die weitgehend mechanische Entwässerung erspart Energie beim Brennen des Gipses und verbilligt den Transport (Mallon, 1998).

Der aus Kalksteinwäsche gewonnene REA-Gips weist praktisch die gleiche chemische Zusammensetzung wie Naturgips auf. Die mineralogische Zusammensetzung hängt von den Betriebsbedingungen und der verfeuerten Kohle ab. REA-Gips kann bis zu 6 Mass.-% an Nebenbestandteilen enthalten. Diese liegen in Form von glasigen Flugaschepartikeln oder als kristalline oder amorphe Bestandteile aus dem Absorptionsmittel vor. Bei Letzteren handelt es sich um Kalzit, Silikate, Tonminerale, Quarz, Hämatit, Dolomit, Siderit und Magnesit, sowie sekundäre Bildungen wie Kalziumfluorid, Kalziumchlorid und Kalziumsulfid-Halbhydrat (Mallon, 1998). Der Mittelwert von 15 verschiedenen REA-Gipsproben liegt bei den Elementen Hg, Se und Pb höher als der von 12 unterschiedlichen Naturgipsproben. Allgemein sind die Gehalte an Spurenelementen jedoch auf einem vergleichbaren Niveau, auf jeden Fall sind sie nicht gesundheitsgefährdend. Künstliche radioaktive Stoffe, Dioxine, Furane und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe konnten in keiner der Proben nachgewiesen werden. Radionuklidkonzentrationen natürlicher radioaktiver Elemente liegen im unteren Bereich anderer Baustoffe. Bei einer Lagerung von REA-Gips ist mit einer Kontamination des Grundwassers mit Spurenelementen nicht zu rechnen, da die Gehalte im niedrigen Konzentrationsbereich liegen (Beckert et al., 1988).

Hinsichtlich der Verwendung von REA-Gips wirken sich Ruß- und Flugkoks ab einem Gehalt von 0,1 Mass.-% negativ aus. Diese bestehen aus einem Silikatgerüst mit hohen Kohlenstoffanteilen und lassen sich durch ihre gute Leitfähigkeit mit Elektrofiltern nicht abscheiden. Ruß- und Flugkoks überstehen die Calzinierung von Gips unverändert und reichern sich anschließend bei der Herstellung von Gipskartonplatten an der Grenzschicht Gips-Karton an, was eine gestörte Haftung zur Folge hat. Aluminiumoxid und Siliziumoxid

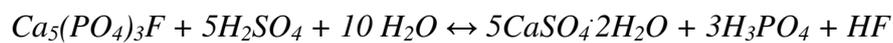
wirken sich, wenn sie als grobe Teilchen vorkommen, durch ihre Abrasivität negativ aus. Da die Farbe ein wesentliches Qualitätskriterium darstellt, ist die Menge an vorkommenden Eisenverbindungen entscheidend für die Verwendbarkeit eines REA-Gipses. Besonders Braunkohle REA-Gips weist hohe Gehalte an unmagnetischen Eisenoxiden in kolloidaler Form auf und schmälert deren Einsatzmöglichkeiten. Kalzium- und Magnesiumkarbonat sind auf 1,5 Mass.-% limitiert, da andernfalls durch die Erhöhung des pH-Wertes die Kartonhaftung nicht mehr gewährleistet ist (Wirsching & Hüller, 1989). Unterschiede zwischen Natur- und REA-Gips bestehen hauptsächlich in physikalischen Eigenschaften wie Kristallhabitusausbildung, Korngröße und Schüttdichte. Vor allem die Kraftwerksindustrie ist gefragt, REA-Gips spezifikationsgerecht und in einwandfreier Qualität zur Verfügung zu stellen. Die daraus hergestellten Produkte müssen den Erzeugnissen aus Naturgips entsprechen. Um dies sicherzustellen wurden Qualitätskriterien von der Gipsindustrie festgelegt (Hamm, 1991). Im Anfallzustand ist REA-Gips nicht einsetzbar, da die Verfahrenstechnik in den bestehenden Gipswerken nicht auf einen feinteiligen, feuchten Rohstoff ausgelegt ist. Aus diesem Grund erfolgt eine Trocknung oder bindemittelfreie Brikettierung noch am Kraftwerksstandort. Der solcherart weiterverarbeitete REA-Gips findet breite Anwendungsmöglichkeiten und kann auch in bestehenden Gipswerken eingesetzt werden. Meist erfolgt jedoch eine Mischung mit Naturgips. Da die Gipsindustrie früher lagerstättenorientiert ausgerichtet war fehlte sie in Gebieten mit einer großen Kraftwerksdichte. Neue auf REA-Gips spezialisierte Werke wurden direkt an Kraftwerksstandorten errichtet. Diese sind mit zusätzlichen Kosten für Investitionen, Trocknung, Brikettierung, Wartung/Instandhaltung, Transport und Rezepturen verbunden. Weiters sind aufgrund des saisonalen Anfalls in den Kraftwerken Zwischenlager sinnvoll, auch ist die längerfristige Versorgungssicherheit von existenzieller Bedeutung. Spezielle Verfahren zur Verwertung von REA-Gips wurden entwickelt. Dies ist etwa das ProMineral-Sicowa-Verfahren zur Herstellung von α -Halbhydrat oder das Schwebegas-Calzinierverfahren, welches bei der Produktion von thermischem Anhydrit eingesetzt wird (Mallon, 1998). Der REA-Anhydrit eignet sich aufgrund seiner weißen Farbe, extrem feinen und gleichmäßigen Teilchenform, gute Thermostabilität und geringen Abrasivität als Füllstoff. REA-Gips wird hauptsächlich zu α - beziehungsweise β -Halbhydrat calziniert (Hamm, 1991). Deren Anwendungen werden im nächsten Kapitel beschrieben. Besonders durch die Adaptierung der Gipsplattenproduktionslinien an synthetischen Gips in den letzten beiden Jahrzehnten werden große Anteile des REA-Gipses einer Verwendung zugeführt. Weiters wird er in der Zementindustrie, im

Straßenbau, in der Landwirtschaft und als Bodenverbesserer eingesetzt. Kann keine adäquate Verwendungsmöglichkeit gefunden werden, muss REA-Gips verhandelt werden (Smith, 2006). REA-Gips lässt sich für diese Anwendungen problemlos einsetzen (Hamm, 1994).

Auf europäischer Basis wurde vom Dachverband der europäischen Gipsindustrie EUROGYPSUM eine Definition für REA- Gips erarbeitet (Hamm, 1994): „Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA- Gips, Entschwefelungsgips) ist das feuchte, feinteilige und kristalline Kalziumsulfat- Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mit hoher Reinheit. Es wird bei der nassen Rauchgasentschwefelung mittels des Kalk(stein)waschverfahrens nach Oxidation mit Luft und anschließender Gipsaufbereitung gezielt gewonnen“. Dabei handelt es sich aus europäischer Sicht um ein Produkt und ein mit Naturgips identischer und gleichwertiger Stoff. REA- Gips ist aus diesen Gründen in den Abfallkatalogen nicht mehr enthalten (Mallon, 1998). Bei der Vermarktung von REA- Produkten ist die Akzeptanz der Öffentlichkeit entscheidend, da in Verbindung mit Rauchgas eine Abwertung erfolgte (Hamm, 1991).

3.2. Phosphorgips

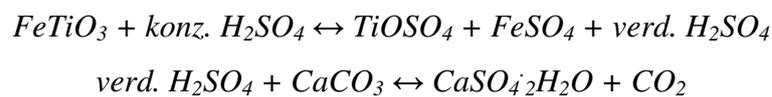
Bei der Nassphosphorsäureherstellung entstehen aus 1 t Rohphosphat (wobei es sich zumeist um Fluoroapatit handelt) und 1 t Schwefelsäure etwa 1,7 t Phosphogips und 0,4 t bis 0,5 t Phosphorsäure (Dittmeyer et al., 2004) nach folgender Gleichung:



Phosphorgips stellt mengenmäßig den größten Anteil der synthetischen Kalziumsulfatphasen, findet aber nur zu etwa 2% eine Verwendungsmöglichkeit (Wirsching, 2003). Da weltweit so große Mengen an Phosphorgips anfallen ist die Aufbereitung als Baustoff wirtschaftlich vertretbar. Im Vergleich zu anderen synthetischen Gipsen und Naturgips weist er mit bis zu 30% einen wesentlich höheren Wassergehalt auf (Lutz, 1994). Es treten Verunreinigungen in Form von Phosphaten, Hexafluorosilikaten, organischen Resten und Säureresten meist als Natrium- oder Kalziumsalze (Dittmeyer et al., 2004) auf. Untersuchungen haben gezeigt, dass Fluor-, Silizium- und Natriumoxidverbindungen in der Kornfraktion > 170 µm, organische Stoffe und im Kristallgitter gebundenes Phosphat an die Fraktion < 25 µm gebunden sind (Krischer & Kröll, 1959). Lässt sich ein sauberer Trennschnitt zwischen Grobkorn und Feinkorn legen, ist eine Weiterverarbeitung als Baustoff möglich (Lutz, 1994). Die ist jedoch mit Zusatzkosten für Waschung, Flotation, Nassklassieren und Umkristallisation verbunden (Dittmeyer et al., 2004).

3.3. Titanogips

Bei der industriellen Herstellung des Weißpigments Titandioxid aus Ilmenit entstehen große Mengen an verdünnter Schwefelsäure, so genannter Dünnsäure nach folgenden Formeln:



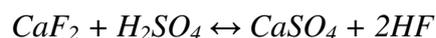
Früher erfolgte oftmals eine unsachgemäße Entsorgung der Dünnsäure welche heute mit Kalkstein neutralisiert wird. Dabei fällt Titanogips in Form großer Kristalle an, der aufgrund zumeist hoher Schwermetallgehalte nur selten für Bauanwendungen eingesetzt wird (Dittmeyer et al., 2004).

3.4. Säuregips

Säuregips fällt bei der Produktion oder Behandlung von organischen Säuren wie Essig-, Zitronen- oder Oxalsäure und anorganischen Säuren wie Borsäure an. Diese Säuren werden durch die Reaktion ihrer Kalziumsalze mit Schwefelsäure hergestellt (Wirsching, 2003).

3.5. Flusssäureanhydrit

Synthetischer Anhydrit ist ein Nebenprodukt bei der Herstellung von Flusssäure aus Fluorit nach folgendem formalen Zusammenhang:



Wobei 1 t Fluorit und 1,25 t Schwefelsäure zu 0,5 t Flusssäure und 1,75 t Anhydrit reagieren (Wirsching, 2003). Flusssäureanhydrit fällt in trockener und feinteiliger Form an, wird zur Herstellung von Estrichen verwendet (Dittmeyer et al., 2004) und wird vor allem in Mitteleuropa eingesetzt (Wirsching, 2003). Er ist zur Herstellung von Bauelementen geeignet (Amat di San Filippo & Milonopoulos, 2000).

4. Verwendung von Kalziumsulfatphasen

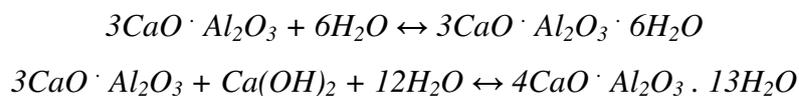
Aus Gips bestehen nicht nur 80% aller Oberflächen der uns umhüllenden Bauteile, er ist auch Bestandteil vieler uns im täglichen Leben begleitender Produkte (Olejnik, 1999). Fertigverarbeitete Gipsbaustoffe zeichnen sich durch ihre angenehme wohnphysiologische Wirkung aus. So weisen sie eine geringe Wärmeleitfähigkeit und ein schnelles Aufnahme- und Abgabevermögen von Wasserdampf auf (Dittmeyer et al., 2004). Auch bei der Verarbeitung von Gips als Baustoff treten einige positive Aspekte auf. Dies ist zunächst die Tatsache, dass man ihn nach dem Versteifen im Gegensatz zu Kalk und Zement nicht weiter feucht zu halten braucht. Es muss kein zusätzlicher Zeitrahmen für die Trocknung eingeplant werden. Positiv wirkt sich des Weiteren die brandhemmende Wirkung von Gipsverkleidungen aus. So wird im Brandfall das Kristallwasser frei und bildet einen schützenden Wasserdampfschleier aus, der die Temperatur für längere Zeit niedrig hält. Beim Abbinden erfolgt eine Volumenvergrößerung von etwa 1%, so ist Gipsmörtel besonders zum Eindübeln und Ausgießen geeignet, da er sich in feinste Hohlformen presst.

Negativ wirkt sich unter anderem die geringe Löslichkeit des Dihydrates aus und ist daher nur in trockenen Bauteilen zu verwenden. Kurzzeitiges Durchfeuchten mit anschließender Austrocknung bleibt ohne Auswirkung. Für Räume mit erhöhtem Kondenswasseranfall, wie etwa Badezimmer, wurden wasserabweisend imprägnierte Gipskartonplatten entwickelt. Für dem Regen ausgesetzten Außenputz oder Wände mit aufsteigender Grundfeuchtigkeit ist Gips, auch als Zusatz, nicht zu verwenden. Es besteht die Gefahr, dass Deckenputz mit hohem Gipsanteil in Räumen mit feuchten Dünsten abfällt. Um Sulfattreiben zu verhindern, sollte der zementgebundene Grund vollständig abgebunden und trocken sein. Da Gips im Gegensatz zu Zementmörtel oder Beton chemisch neutral ist, sind Stahlteile gegen Korrosion zu schützen (Scholz et al., 1995).

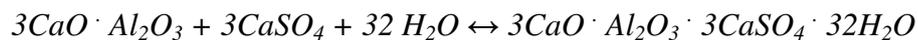
4.1. Die Verwendung der Kalziumsulfatphasen als Regler bei der Zementherstellung

Fast die Hälfte des geförderten Gips- und Anhydritsteins wird in der Zementindustrie als Verzögerer für Portland- und Hochofenzement benötigt. Bei dieser Anwendung wird das Gestein auf 5 bis 50 mm heruntergebrochen und anschließend gemeinsam mit dem Zementklinker aufgemahlen (Dittmeyer et al., 2004).

Bei hinreichendem CaSO_4 -Gehalt unterbleiben folgende Reaktionen der Zementklinkerminerale mit Wasser:



Bei zu hohen Sulfatgehalten reagiert das Trikalziumaluminat (C_3A) zu Ettringit:



Da dem Zement nicht so viel Kalziumsulfat zugesetzt wird, dass sich das gesamte Trikalziumaluminat in Ettringit umwandelt, reagiert er mit weiterem Trikalziumaluminat zu dem sulfatärmeren Hydrat $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Überschüssiges Trikalziumaluminat bildet dann Kalziumaluminathydrate nach den ersten beiden Reaktionen aus. Aus diesem Grund darf der Sulfatgehalt an Gips oder Anhydrit (berechnet als SO_3) 1 Mass. % nicht übersteigen.

Werden dem erhärteten Zementstein später weitere SO_4 -Ionen durch Grundwasser oder Abwasser zugeführt, kommt es zu einer neuerlichen Bildung von Ettringit. Durch den erheblichen Kristallisationsdruck der nadeligen, zerstörend wirkenden Kristalle kommt es zu einem Zertreiben; man spricht von Sulfat- oder Ettringittreiben (Scholz et al., 1995).

4.2. Anorganisches Bindemittel

Eine der wichtigsten Anwendungen von Kalziumsulfatphasen erfolgt als anorganisches Bindemittel. Auf die mineralogischen Hintergründe für diese Verwendungsweise wurde im zweiten Kapitel genauer eingegangen.

Es gibt zwei Arten von Gipsen ohne Zusätze:

- Stuckgips wird in einem Temperaturbereich von 120 bis 190°C gebrannt und weist als Hauptbestandteil das Halbhydrat auf. Der Versteifungsbeginn erfolgt 8 bis 25 Minuten nach dem Anmachen mit Wasser. Verwendung findet er zu Stuck-, Form- und Rabetarbeiten, sowie zur werksmäßigen Herstellung von Gipsbauplatten und als Innenputz.
- Putzgips wird höher gebrannt als Stuckgips und weist daher einen Anteil von Anhydrit auf. Der Versteifungsbeginn erfolgt noch rascher, jedoch kann er deutlich länger bearbeitet werden. Anwendung findet er in Form von Innenputzen oder zu Rabetarbeiten.

Gipse mit Zusätzen bestehen hauptsächlich aus Stuck- oder Putzgips, denen Verzögerer, Beschleuniger, Plastifizierer, Haftmittel oder Füllstoffe beigemischt werden.

- Fertigputzgips versteift langsam, was eine längere Bearbeitungszeit von etwa 45 Minuten ermöglicht, und wird als Innenputz verwendet.
- Haftputzgips werden Haftmittel und leichte Füllstoffe zugesetzt und er findet als Innenputz, besonders als Deckenputz, Anwendung.
- Maschinenputzgips weist Zusätze auf, die ein kontinuierliches maschinelles Arbeiten mit Putzmaschinen ermöglicht. Hierbei sind Arbeitspausen von 15 Minuten möglich, ohne dass der Gips in der Maschine abbindet.
- Ansetzgips enthält Verzögerer sowie Zusätze, die das Haften auf Karton verbessern und das Absaugen von Wasser durch den Karton einschränken. Verwendung findet er zur Herstellung von Gipskarton-Bauplatten.
- Fugengips beinhaltet Verzögerer und Zusätze, die ein erhöhtes Wasserrückhaltevermögen verursachen. Er wird als „Mauermörtel“ für Gipsbauplatten verwendet.

- Spachtelgips beinhaltet ebenso Verzögerer und Zusätze, die ein erhöhtes Wasserrückhaltevermögen verursachen. Anwendung findet er zum Verfugen von Gipskarton-Bauplatten und anderen ebenen Flächen.

Weitere Anwendungen von Kalziumsulfaten als anorganisches Bindemittel:

- Marmorgips, der durch Tränken von Stuckgips mit Alaunlösung und anschließendem Erhitzen entsteht. Er wird zum Ausfugen von Wandplatten in Trockenräumen und als polierfähiger Marmorersatz verwendet.
- Modell- und Formgips besteht hauptsächlich aus dem härteren α -Halbhydrat mit Anhydrit, β -Halbhydrat und meist mit besonderen Zusätzen (Scholz et al., 1995). Hierbei gibt es verschiedene Sorten wie etwa Alabastermodellgips, Gießformgips, Drehformgips, Hartgips, Pressformgips oder Druckgussgips, welche unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen und für spezielle Verwendungszwecke entwickelt wurden. Sie dienen zur Herstellung von Modellen und Formen für die keramische Industrie, zur Formgebung in der Metallgießerei und zur Ausführung von Stuckprofilen. Da Gips den selben pH-Wert wie die menschliche Haut aufweist, gibt es spezielle Anwendungen in der Orthopädie, Chirurgie und Dentalmedizin (Olejnik, 1999).
- Isoliergips wird als Ummantelung von Wärme- und Kälteschutzisolierungen verwendet. Langsame Versteifung wird durch Zugabe von Leimwasser, Dextrin, Borax oder Eibischwurzel erzielt.
- Porengips wird durch Zusatz von Treibmittel hergestellt.

4.3. Gipsbaustoffe

- Gipskartonplatten werden aus Stuckgips mit verschiedenen organischen und anorganischen Zusätzen hergestellt und sind durch einen festhaftenden Karton ummantelt. Die Herstellung erfolgt im Allgemeinen als 1,25 m breites Endlosband, welches auf die jeweils gewünschte Länge zugeschnitten wird. Die Festigkeit und Elastizität der Platten beruht auf der Verbundwirkung von Gipskern und Kartonunterlage. Die Festigkeitseigenschaften sind auch von der Faserrichtung des Kartons abhängig, so sind sie parallel dazu größer. Gipskartonplatten kommen werksmäßig bearbeitet (gelocht, geschlitzt, beschichtet, etc.), oder bandgefertigt, also ohne Weiterverarbeitung, zum Verkauf. Gipskarton-Bauplatten werden im Innenausbau als Trockenputz, als Wand- und Deckenbekleidung, als Beplankung von Montagewänden und als Gipskarton-Verbundplatten gemeinsam mit Dämmstoffen verwendet. Gipskarton-Feuerschutzplatten werden für Bauteile mit Brandschutzanforderungen verwendet. Hierbei darf der Gipskern keine brennbaren Substanzen enthalten. Weiters verbessern zugesetzte anorganische Fasern den Zusammenhalt im Brandfall. Imprägnierte Gipskarton-Bauplatten sind aufgrund ihrer grünen Farbe des Kartons als solche erkennbar und weisen durch ihre wasserabweisende Imprägnierung eine verzögerte Wasseraufnahme auf. Der Karton ist zusätzlich mit Fungiziden behandelt um einem Pilzbefall vorzubeugen. Gipskarton-Putzträgerplatten werden als Putzträger auf Unterkonstruktionen verwendet und weisen einen saugfähigen Karton zur besseren Haftung des aufzubringenden Gipsputzes auf. Werksmäßig bearbeitete Gipskartonplatten weisen spezielle, zum Beispiel quadratische Abmessungen auf; man spricht dann von Gipskarton-Kassetten. Weiters werden auch Gipskarton-Lochplatten für dekorative oder schallschluckende Anwendungen hergestellt. Zur Dekoration oder für besondere Verwendungszwecke werden Gipskartonplatten mit andern Materialien beschichtet beziehungsweise kaschiert, so etwa mit Aluminiumfolie für Dampfsperren oder Bleifolie für den Strahlenschutz.
- Gipsfaserplatten sind durch im Querschnitt gleichmäßig verteilte Zellulosefasern zusätzlich armiert, wodurch sie bessere mechanische Eigenschaften aufweisen. Sie werden für ähnliche Anwendungen wie Gipskartonplatten im Innenausbau verwendet.
- Wandbauplatten aus Gips werden aus Stuckgips mit oder ohne anorganische Zuschläge und Füllstoffe hergestellt. Porengips-Wandbauplatten werden mit Hilfe

porenbildender Zuschläge produziert. Zur Erzielung höherer Schalldämmwerte verwendet man Platten mit höherer Rohdichte. Wandbauplatten werden als leichte, nicht tragende Innenwände meist ohne zusätzliche Aussteifungen verwendet.

- Sonstige Gipsbaustoffe sind etwa speziell für den Brandschutz hergestellte Gipsbauplatten mit einem Gipskern und einem Glasvlies an den Außenrändern.

4.4. Anhydritbinder

Ohne Anreger erfolgt die Hydratation des Anhydrites so langsam, dass sie bautechnisch ohne Bedeutung ist. Durch Zugabe von Anregern, die ähnlich wie Katalysatoren wirken, erfolgt die Bildung des Dihydrates mäßig schnell. Anhydrit findet in diesem Fall eine dem Halbhydrat sehr ähnliche Anwendung als Bindemittel. Basische Anreger sind Kalkhydrat und Zement, wobei etwa 5 bis 7 Mass. % zugesetzt werden. Kaliumsulfat (K_2SO_4) und Thenardit (Na_2SO_4) sind salzartige Anreger die zu 2 bis 3 Mass. % beigemischt werden. Die Anreger können mit dem Anhydrit Doppelsalze, wie etwa Syngenit, bilden ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$).

Anhydritbinder werden nur für Bauteile, die dauernd trocken sind oder nur kurzfristiger Feuchtigkeit ausgesetzt sind, verwendet.

- Anhydritestriche bestehen aus Anhydrit, Sand und Zusätzen wie Fließmittel. Er ist eben abzuziehen und zu verdichten. Diese Arbeitsschritte entfallen bei der beständig zunehmenden Ausführung als Fließestrich. Nachbehandlung der Oberfläche ist durch den hohen Bindemittelanteil des Anhydritestrichs meist nicht notwendig. Der Estrich kann bereits nach ein bis zwei Tagen begangen werden und ist nach 10 Tagen soweit ausgehärtet und ausgetrocknet, dass ein Belag aufgebracht werden kann. Wegen der guten Raumbeständigkeit sind Fugen auch bei großen Flächen nicht erforderlich. Anhydritestrich darf ständiger Feuchtigkeit nicht ausgesetzt werden.
- Innenputz aus Anhydrit hat eine relativ hohe Stoß- und Abriebfestigkeit und wird etwa in Schulen oder Stiegenhäusern eingesetzt. Der Anhydritmörtel beginnt etwa 30 Minuten nach dem Anmachen mit Wasser zu erstarren, bleibt jedoch hinreichend lange bearbeitbar. Das Erstarrungsende erfolgt nach drei bis vier Stunden, die Trocknung erfolgt rasch. Aufgrund seiner günstigen Porenstruktur hat Anhydritputz genauso wie Gipsputz eine sehr gute Atmungsfähigkeit. Er weist eine feuchtigkeitsregulierende Wirkung auf. So wird Luftfeuchtigkeit rasch aufgenommen und leicht wieder abgegeben. In Nassräumen sollte Anhydritputz nicht verwendet werden.
- Wandbauplatten, Wandbausteine und Deckenplatten aus Anhydrit sind mit den jeweiligen Baustoffen aus Gips vergleichbar (Scholz et al., 1995).

4.5. Verwendung von Kalziumsulfatphasen im Bergbau

„Bergbauanhydrit“ wird in einer Körnung < 8 mm und mit Anregern versetzt zur Verstärkung des Streckenausbaus durch Begleitdämme und Hinterfüllungen verwendet (Henrich, 1979). Neben den gebirgsmechanischen Vorteilen, führt der Baustoffeinsatz zu einer wesentlichen Verbesserung der Arbeitssicherheit und der Wetterführung (Zysk & Schroer, 1993). Bei dieser Anwendung sind hohe Anfangsdruckfestigkeiten bei gleichzeitig hohen Endfestigkeiten des Baustoffs maßgeblich (Dittmeyer et al., 2004).

Baustoffe mit REA- Produkten müssen bestimmte Eigenschaften aufweisen, um den Erfordernissen einer Gebirgsbeherrschung in untertägigen Bergbauen zu genügen. Da in vielen Fällen der Abbau von Kohlen und deren Verstromung regional konzentriert auftritt, ist in diesen Gebieten mit einem hohen Anfall von REA-Produkten zu rechnen. Trotz des dadurch verursachten Druckes bezüglich deren Verwertung, stellen sie nur zum Teil einen Werkstoff für die untertägige Nutzung als Baustoff dar (Zysk & Schroer, 1993).

4.6. Sonstige Anwendungen der Kalziumsulfatphasen

Neben der Hauptanwendung als anorganisches Bindemittel wird Modellgips auch für andere Zwecke herangezogen. Er besteht hauptsächlich aus α -Halbhydrat und wird als Füllstoff in der Farben-, Lack- und Leimindustrie, sowie bei der Papierherstellung verwendet. Weitere Verwendungszwecke finden sich bei der Konditionierung des Wassers in Brauereien, als Schultafelkreide, als Bestandteil von Kosmetika und als Zusatz bei der Herstellung von Backhilfsmittel wie etwa Backpulver. Gips wird weiters als schonendes Schleifmittel in Zahnpasta, als Filtermittel und als Füllstoff in der Pharmazie bei der Tablettenherstellung verarbeitet (Olejnik, 1999).

Gips und Anhydrit dienen außerdem in der Landwirtschaft zur Verbesserung der Bodeneigenschaften und damit zur Senkung des Düngemittleinsatzes. Die Kalziumsulfate bewirken eine Entsalzung von salzhaltigen Böden und verbessern die Permeabilität von tonigen Böden. Weiters wird die Versorgung der Pflanzen mit Schwefel und Kalzium sichergestellt. In Bereichen mit aridem bis semiaridem Klima wird grob gebrochener Gips als Pflasterung von unasphaltierten Nebenstraßen verwendet. Unter den genannten klimatischen Bedingungen bilden die Gipsaggregate eine harte und flexible Kruste aus. Gips wird weiters als Flussmittel für spezielle Nickelerze verwendet (Warren, 2006). Bei der Produktion von Schwefelsäure nach dem Müller-Kühne-Verfahren und von Ammoniumsulfat nach dem Merseburgverfahren wird Gips benötigt. Anhydrit III wird als Trockenmittel eingesetzt und gefälltes Kalziumsulfat als Lenzin (Leichtspat) in der Papier-, Lebensmittel-, Getränke- und chemischen Industrie (Dittmeyer et al., 2004).

5. Produktionsdaten

Die Weltproduktion an Naturgips wird für das Jahr 2006 auf 119 Mio. t geschätzt, wobei es in mehr als 90 Staaten zu Abbautätigkeiten kam. In Tabelle 2 sind die TOP 10-Länder mit ihrer jeweiligen Produktionsmenge angeführt, gemeinsam macht ihr Anteil 76% der Weltproduktion aus (Founie, 2007). Siehe Abbildung 10.

1.	USA	21.200.000 t
2.	Iran	13.000.000 t
3.	Spanien	11.500.000 t
4.	Kanada	9.450.000 t
5.	China	7.400.000 t
6.	Mexiko	7.400.000 t
7.	Thailand	7.100.000 t
8.	Japan	5.900.000 t
9.	Australien	4.000.000 t
10.	Frankreich	3.500.000 t
	Rest	28.590.000 t
	Gesamt:	119.040.000 t

Tabelle 2: Produktionsdaten von Naturgips für 2006 (Founie, 2007).

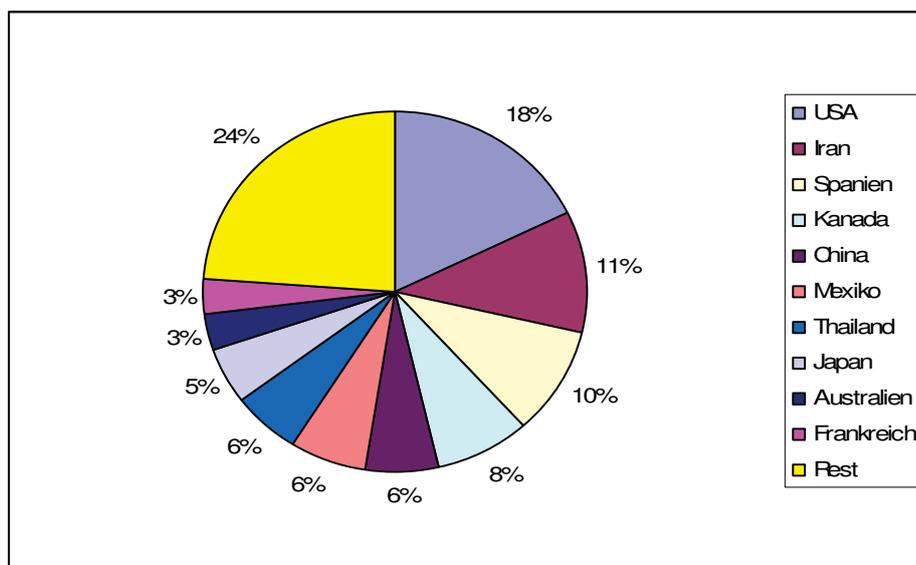


Abb. 10: Anteil der TOP 10-Länder an der Weltproduktion von Naturgips (Founie, 2007).

Die Menge des synthetischen Gipses wird auf 150 Mio. t pro Jahr geschätzt. Wobei 35 Mio. t auf REA-Gips, 110 Mio. t auf Phosphorgips und 15 Mio. t auf Chemiegips entfallen. Der in der Gipsindustrie verwendete synthetische Gips entfällt zu über 90% auf REA-Gips (Harder, 2005). Den größten Anteil der Welt-Gipsproduktion nimmt mit über 40% die Zementindustrie ab (Dittmeyer et al., 2004). Naturgips wird zu 45% für den Verbrauch in der Gipsindustrie kalziniert. Die Produktionsmenge an kalziniertem Gips wird für das Jahr 2004 auf 66,5 Mio. t geschätzt, wovon 60% aus natürlichen Rohstoffen, die restlichen 40% aus synthetischen hergestellt wurden. Kalzinierter Gips wird zu etwa 80% für die Herstellung von Gipsbauplatten eingesetzt.

Die Wachstumsraten der Gipsindustrie übertreffen zurzeit auf allen Weltmärkten das Wirtschaftswachstum. Der Verbrauch an Naturgips ist jedoch in den letzten 10 Jahren praktisch unverändert geblieben, das Wachstum beruht auf synthetischem und recyceltem Gips (Harder, 2005).

Die Entwicklung der Produktionsmengen der Slowakischen Republik an Naturgips und Naturanhydrit sind in Abbildung 11 dargestellt. Im Jahr 2005 wird die Produktionsmenge mit 125.000 t angegeben, dies entspricht 0,11% der Weltproduktion oder dem 48. Rang.

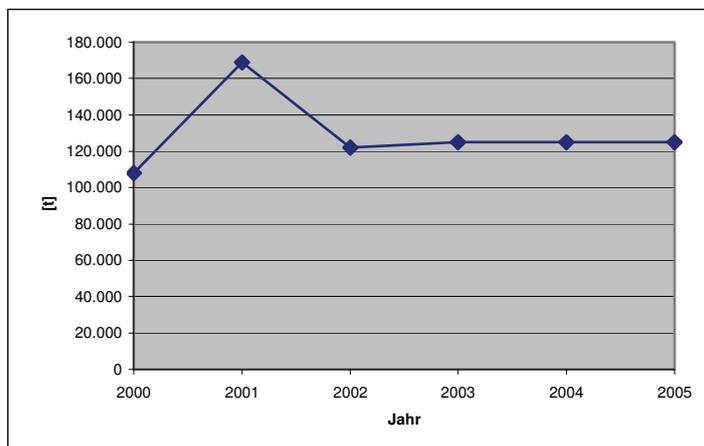


Abb. 11: Entwicklung der Produktionsmenge an Naturgips und Naturanhydrit der Slowakischen Republik (Founie, 2007).

6. Evaporitlagerstätten

6.1. Allgemeine Evaporitlagerstätten

Bei den Salzgesteinen oder Evaporiten handelt es sich um ein chemisches Sediment, bestehend aus einem oder mehreren leicht löslichen Salzmineralen, welches aus einer eindampfenden, wässrigen Lösung ausgefällt wurde. Bei den Salzen handelt es sich hauptsächlich um Chloride, Sulfate und Karbonate der Alkalien oder Erdalkalien (Füchtbauer et al., 1988). Die Evaporite sind mit 0,06 % am Aufbau des Gesamtvolumens der kontinentalen Erdkruste beteiligt, wovon wiederum etwa 50 % auf Sulfate entfallen (Pohl, 1992).

Als erste Einteilung können marine Evaporite von kontinentalen unterschieden werden. Eine Zwischenstellung dieser beiden Typen nehmen Sebcha Evaporite ein. Hierbei handelt es sich um diagenetische Bodenbildungen mariner Wässer in bereits existierenden Strandsedimenten (Füchtbauer et al., 1988). Marine Evaporite sind zweifellos von größerer geologischer Bedeutung. Sie kamen in subtropischen Meeresbuchten und Lagunen zur Ablagerung und werden rezent nicht gebildet. Bei kontinentalen Ablagerungsmilieus handelt es sich unter anderem um subtropische Seen, Grundwasserabscheidungen und aride polare Regionen; Sedimentation findet in diesen Bereichen rezent statt (Sonnenfeld, 1984).

Da sich das Meerwasser hinsichtlich seiner Hauptkomponenten seit dem Kambrium nicht mehr wesentlich verändert hat (Lotze, 1957), können die meisten der heute bekannten Evaporite als marin gedeutet werden. Meerwasser enthält neben den Kationen Na, Mg, Ca, K und den Anionen Cl und SO_4 kaum andere Ionen (Füchtbauer et al., 1988). Möglicherweise liegt ein Teil des CaSO_4 und MgSO_4 als nichtionisierte Verbindung vor (Pohl, 1992). Somit kommt der primären Ausscheidungsfolge heutigen Meerwassers eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Deutung fossiler Evaporite zu.

Kontinentale Evaporite sind stark von den Ausgangsgesteinen und der Herkunft der Wässer abhängig und weisen grundsätzlich einen Überhang an Bikarbonat- und

Karbonationen auf (Füchtbauer et al., 1988). Da diese Form der Evaporite eher für die Produktion von Soda, Thenardit, Boraten, Iod, Nitraten, Zeolithen, Tonen, Sepiolith, Lithium, Uran (Reeves, 1978) oder Kohlenwasserstoffen interessant ist, wird sie in dieser Arbeit nicht weiter behandelt.

Die Menge der gelösten Salze in den Weltmeeren wird auf $4,8 \times 10^{16}$ t geschätzt; alleine die bekannten paläozoischen Salzvorkommen belaufen sich auf etwa $6,1 \times 10^{15}$ t (Pohl, 1992). Der durchschnittliche Salzgehalt von Meerwasser beträgt rezent 3,5 % (35 g Salz auf 1000 g Wasser), deren Zusammensetzung in Tabelle 3 dargestellt ist. Es ist anzumerken, dass Chlor und Natrium mit Abstand die wichtigsten Ionen sind, weiters machen die sechs häufigsten Ionen über 99% des Gesamtionenbestandes aus. Aufgrund dieses Chemismus sind fast nur Chloride und Sulfate der Alkalien und Erdalkalien bei der Eindampfung von Meerwasser zu erwarten (Füchtbauer et al., 1988).

Ion	% im Meerwasser	% der wasserfreien Salze
Cl	18,980	55,04
Na	10,556	30,61
SO ₄	2,649	7,68
Mg	1,272	3,69
Ca	0,400	1,16
K	0,380	1,10
HCO ₃	0,140	0,41
Br	0,065	0,19
Sr	0,008	0,02
B	0,004	0,07
F	0,001	0,00

Tabelle 3: Zusammensetzung des heutigen Meerwassers bezogen auf 19‰ Standard Chlorinität (verändert nach Sverdrup et al., 1942).

In einer marinen Salinarfolge können folgende vier Eindampfungsabschnitte beobachtet werden (Van't Hoff, 1912):

1. Karbonate
2. Kalziumsulfate
3. Halit (untergeordnet Kalziumsulfate)
4. Kalium- und Magnesiumchloride beziehungsweise -Sulfate (untergeordnet Halit und Kalziumsulfate)

Bei dieser statischen, ungestörten Evaporation erfolgt die Ausscheidung der Minerale in der Reihenfolge der zunehmenden Löslichkeit (Pohl, 1992). Erfolgt die Ausfällung der Salze unter Gleichgewichtsbedingungen, so benötigt die Kristallisation von Ca-Sulfat eine

Konzentrationserhöhung gegenüber normalem Meerwasser von 3,62. Halit fällt erst ab einer Konzentrationserhöhung von 10,82 aus; Carnallit gar erst ab 117,11. Um solch hohe Konzentrationsfaktoren zu erreichen, müssen spezielle klimatische und hydrologische Bedingungen herrschen (Eugster et al., 1980). In den seltensten Fällen wurden diese erreicht und so sind Kalisalze nur aus wenigen Salinarfolgen wie etwa dem Elk Point Basin (Kanada), dem Delaware Basin (USA), dem oberen Kama Basin (Russland) und dem europäischen Zechstein bekannt (Warren, 2006). Um eine Salzabscheidung zu ermöglichen, muss arides bis semi-arides Klima vorherrschen, wobei die Verdunstung höher ist als die Summe der Niederschläge und Zuflüsse. Diese Bedingungen sind am ehesten zwischen 10 und 40° geographischer Breite verwirklicht, wie in Abb. 12 ersichtlich wird. Aus diesem Grund gelten Evaporite als paläogeographische, sowie paläoklimatische Indikatoren (Pohl, 1992).

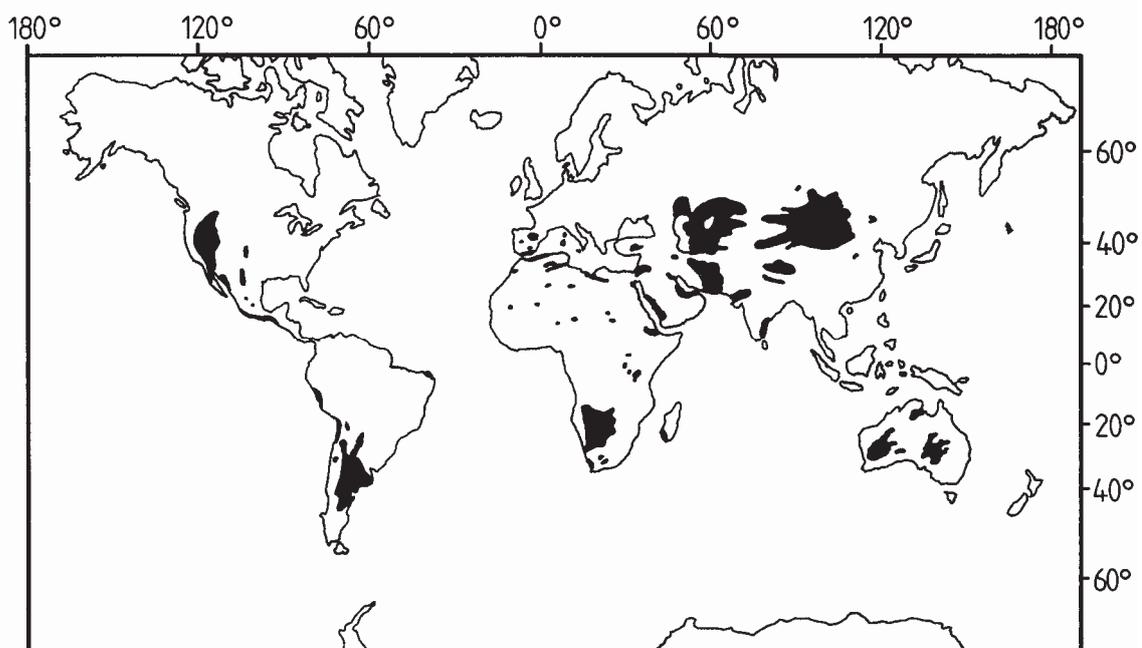


Abb.12: Bereiche neogener und rezenter Salzablagerung (Schreiber, 1986).

In einer idealen marinen Salinarfolge ohne jegliche Zu- oder Abflüsse würden 0,34 % der Salze in den ersten Eindampfungsabschnitt der Karbonate fallen. 3,5 % würde als Kalziumsulfat anfallen, 78 % als Halit und 18 % als Kalium- und Magnesiumchloride beziehungsweise -Sulfate. Diese Mengenverhältnisse sind in keiner natürlichen Lagerstätte anzutreffen, im Gegenteil sind in den meisten Salinarfolgen die Karbonate und Ca-Sulfate bei weitem überrepräsentiert. Dies ist ein Hinweis, dass während der Eindampfung

Prozesse wie Laugenverdünnung und Laugenabwanderung eine entscheidende Rolle spielen (Eugster et al., 1980).

Die Salzminerale können in eine „idioblastische Reihe“ von idiomorph nach xenomorph eingeteilt werden:

Anhydrit, Karbonate, Cölestin (SrSO_4), Borate, Phosphate, Fluoride, Oxide

Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Langbeinit ($2\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$), Aphthitalit ($3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$)

Blödit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Leonit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Kainit ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$)

Halit (NaCl)

Sylvin (KCl), Carnallit ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Tachhydrit ($2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

Bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Von einer Verdrängung kann nur dann gesprochen werden, wenn ein in der Reihe tiefer stehendes Mineral gegen ein bezüglich ihrer Korngrenzen höher stehendes vorwächst. Mineraleinschlüsse sind mehrdeutig, sie können älter, jünger und gleich alt sein. Instabile Relikte bleiben aber aufgrund der engen Stabilitätsbereiche der Doppelsalze und der raschen Umkristallisation normalerweise nicht erhalten (Braitsch, 1962). Durch die engen thermischen Stabilitätsbereiche wasserhaltiger Salzminerale werden sie schon durch geringmächtige Überdeckung instabil und rekristallisieren, man spricht von Thermo-Diagenese (Füchtbauer et al., 1988). Die Schichtung der Evaporite bleibt jedoch trotz intensiver diagenetischer Umwandlung gut erhalten (Richter-Bernburg, 1968). Die Anhydritisierung des Gipses erfolgt in einem Temperaturbereich von 38 bis 42°C oder von 50 bis 58°C, unter Anwesenheit hygroskopischer Laugen. Für die Vergipsung des Anhydrits sind meteorische Wässer notwendig (Sonnenfeld, 1984).

Erste Arbeiten welche die Ablagerungsmodelle von Salinarfolgen behandelten lieferten unter anderen Bischof (1855) und Ochsenius (1877) mit seiner berühmten „Barrentheorie“. In den folgenden Jahren kamen zahlreiche weitere Publikationen hinzu. Dies veranlasste Dronkert (1985) zu der Aussage „There are nearly as many evaporite models as there are evaporitologists“. Eine Ursache liegt sicherlich darin, dass rezent keine nennenswerte Akkumulation subaquatischer mariner Evaporite auftritt und somit ein Vergleich mit fossilen Salinarfolgen nicht möglich ist. Das in diesem Zusammenhang oftmals erwähnte

Modell des Kara Bogaz Gol ist als Bucht im östlichen Kaspischen Meer nicht repräsentativ für marine Evaporite, da die Ionenzusammensetzung nicht der des Meerwassers entspricht (Füchtbauer et al., 1988). Eine der wenigen, kleinräumigen Ausnahmen bildet die Ojo de Liebre Lagune auf Baja California (Phleger, 1969) und die Bocana de Virrila in Peru (Brantley, 1984).

Den heutigen Vorstellungen entsprechen die drei Ablagerungsmodelle nach Kendall (1979) am besten, in denen die Wassertiefe und die Beckenkonfiguration berücksichtigt werden. Es sind dies namentlich das „Tiefes Wasser – Tiefes Becken“ Modell, das „Flaches Wasser – Flaches Becken“ Modell und das „Flaches Wasser – Tiefes Becken“ Modell. Siehe Abbildung 13.

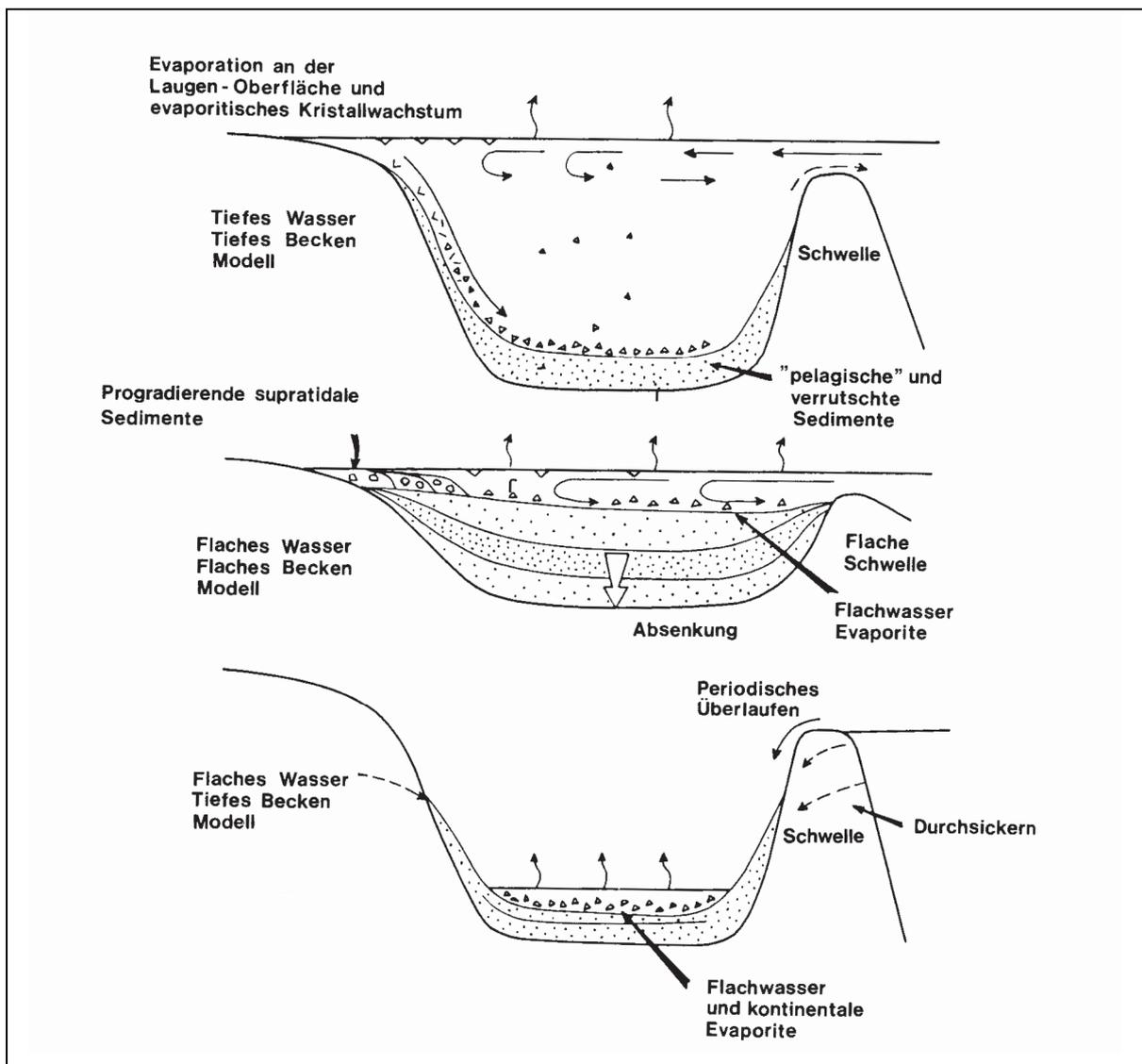


Abb. 13: Modelle von Evaporitbecken (Kendall, 1979).

Die Grundlage für das „Tiefes Wasser – Tiefes Becken“ Modell bildete bereits Ochsenius (1877), der für das Zechsteinmeer große Wasserteufen postulierte. Um mächtige Salinarfolgen zu erhalten, sind nach Pannekoek (1965) beträchtliche Wasserkörper im Bereich tausender von Metern notwendig, da die saline Sedimentation bis zu zwei Zehnerpotenzen höher ist als die Beckensubsidenz. So beträgt die rezente Sedimentationsrate von Halit 14 cm pro Jahr (Richter-Bernburg, 1953). Weitere Kriterien dieses Modells sind das Auftreten bituminöser und sulfidreicher Lagen im Liegenden der Evaporite, welche auf ein anoxisches Ablagerungsmilieu deuten, das Aushalten einzelner Lagen und laminierte Sequenzen über große Bereiche hinweg. Im Endzustand bildet dieses Modell eine vertikale und horizontale Faziesdifferenzierung aus (Schmalz, 1969). Siehe [Abbildung 14](#).

Das „Flaches Wasser – Flaches Becken“ Modell beschreibt die Verhältnisse in salinaren Nebenbecken und geringmächtigen Evaporiten im Beckenzentrum als Top von sedimentären Zyklen. Bei diesem Typ fehlen bituminöse Schichten an der Basis (Kendall, 1979). Trockenrisse, Rippelmarken, häufiges detritisches Material, Intraklasten und unregelmäßige Schichtung mit Ineinandergreifen verschiedener Fazies auf engstem Raum sind nach Dronkert (1985) wichtige Kriterien für Flachwasserevaporite und gelten auch für das nächstgenannte Modell. Häufig progradieren Sebkha-Evaporite über diese Form der Evaporite (Füchtbauer et al., 1988).

Das „Flaches Wasser – Tiefes Becken“ Modell gilt für bereits bestehende tiefe Becken, in denen Flachwasser- und/oder subaerische Ablagerungen vorkommen (Kendall, 1979). Es wurde nach dem Auffinden bis zu 1500 m mächtiger, miozäner Evaporite in den Sedimenten des Mittelmeeres durch das Deep Sea Drilling Project entwickelt. Diese Evaporite überlagern normale hemipelagische bis pelagische Sedimente. Aus diesem Grund scheint es angesichts der aufgefundenen Evaporitmächtigkeiten wahrscheinlich, dass das Mittelmeer durch Blockade all seiner Meeresverbindungen, mindestens zehn Mal vollständig austrocknete (Hsü, 1982).

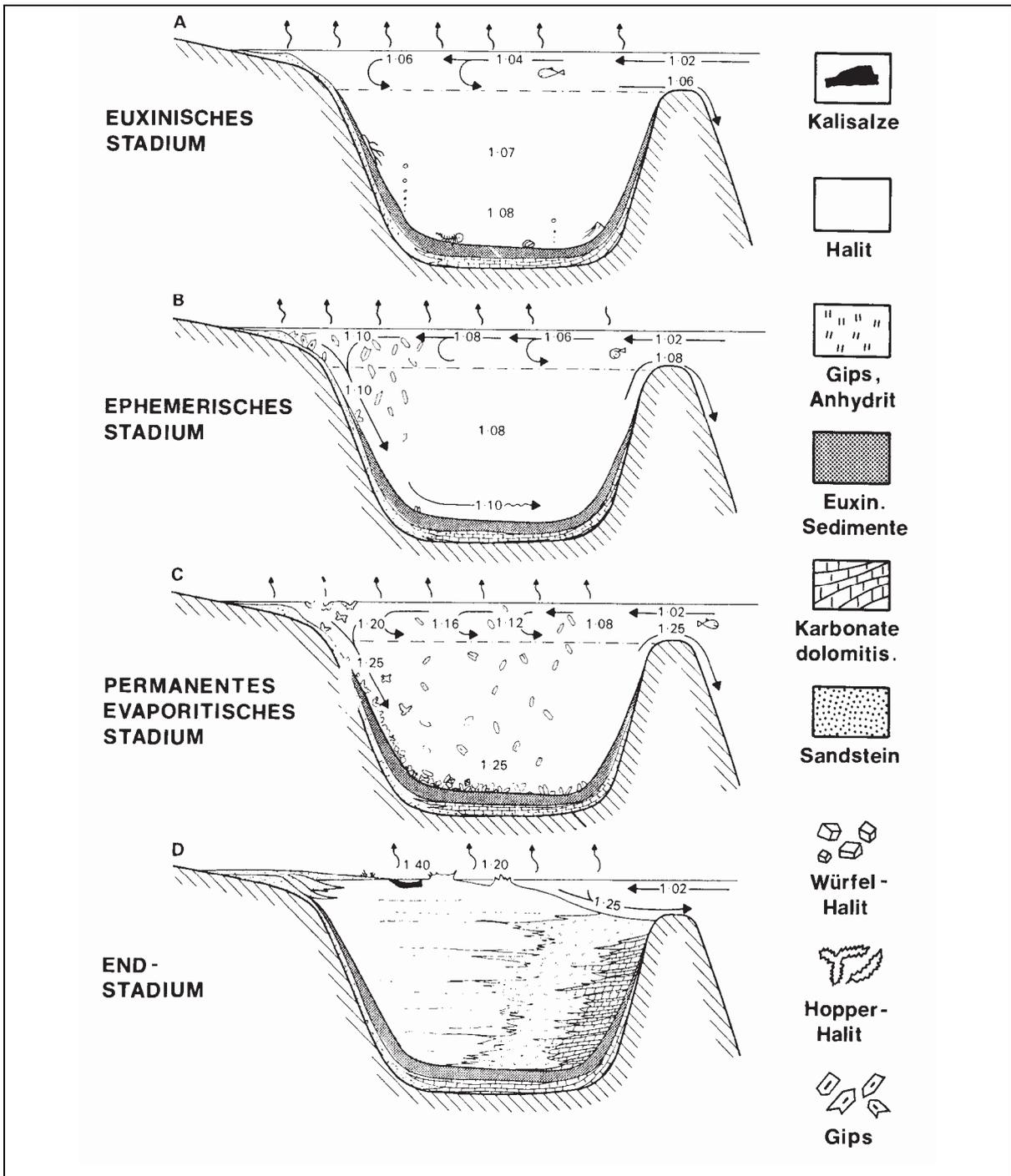


Abb. 14: Vier Stadien der Evaporitablagerung in tiefem Wasser (Schmalz, 1969).

6.2. Spurenelemente

Auf den Plätzen 8 bis 11 der Zusammensetzung des Meerwassers folgen Brom, Strontium, Bor und Fluor. Sie stellen gemeinsam etwa 0,25% aller vorkommenden Ionen (Füchtbauer et al., 1988). Meerwasser enthält durchschnittlich 8ppm Strontium und bildet somit 0,023% aller wasserfreien abgeschiedenen Salze. Im Verhältnis zu magmatischen, metamorphen und sedimentären Gesteinen ist der Sr-Gehalt des Meerwassers etwa um die Hälfte niedriger. Infolge des niedrigen Ca-Gehaltes des Meerwassers ist jedoch das Sr/Ca-Verhältnis wesentlich höher (Füchtbauer et al., 1988). In marinen Evaporiten wird Sr diadoch in die Ca-Phasen eingebaut, genauer in Gips, Anhydrit, Kalzit, Aragonit und Polyhalit. Die Sr Konzentrationen liegen in Ca-Sulfaten zwischen 0,04 und 0,25%, wobei sie im Gips prinzipiell geringer sind (Dronkert, 1985). Bei rezenten Evaporiten betragen die Verteilungskoeffizienten $k_{\text{Sr}}^{\text{Gips}} = 0,18$ und $k_{\text{Sr}}^{\text{Anhydrit}} = 0,37$, also dem Verhältnis Mass. % Sr im Kristall zu Mass. % Sr in der Lösung. Neben dem Einbau in die oben genannten Minerale bildet Strontium auch eigene Minerale aus, so ist Coelestin aus vielen Salinarfolgen bekannt. Die Ausfällung von SrSO_4 erfolgt noch vor der Abscheidung der Ca-Sulfate (Butler, 1973).

6.3. Isotopengeochemie

Schwefel weist vier stabile Isotopen auf ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S und ^{36}S . Als Standard wurde der Troilit des Cañon Diablo Meteoriten definiert. Dieser weist ein Isotopenverhältnis von 95,08:0,75:4,22:0,2 auf, wobei das Verhältnis $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ von 22,21 gleich null gesetzt wurde. Jedes gemessene Schwefelisotopenverhältnis wird als $\delta^{34}\text{S}$ des Standards in ‰ ausgedrückt (Füchtbauer et al., 1988). Das größte Schwefelreservoir ist das Meerwasser, welches heute einen $\delta^{34}\text{S}$ Wert von $20,1 \pm 0,3\text{‰}$ aufweist (Thode, 1961).

Bei der Kristallisation von Ca-Sulfaten aus dem Meerwasser erfolgt keine Fraktionierung, so ist es möglich, aus einer fossilen Evaporitfolge das Schwefelisotopenverhältnis des Meeres während der Ablagerung zu bestimmen. Abbildung 15 zeigt den Verlauf der $\delta^{34}\text{S}$ Kurve, die durch Tausende von Einzelmessungen ermittelt wurde (Claypool, 1980). Die Kurve weist einen starken Anstieg zwischen dem Proterozoikum und dem Kambrium auf. Dieser Anstieg erfolgte zeitgleich mit einem verstärkten Anstieg des Sauerstoffgehaltes in der Atmosphäre und weist somit auf den Übergang anaerober, sulfatreduzierender zu photosynthetischer Lebensweise. Im Perm und in der Kreide weist die Kurve ein Minimum auf, um seither auf das heutige Niveau anzusteigen (Füchtbauer et al., 1988).

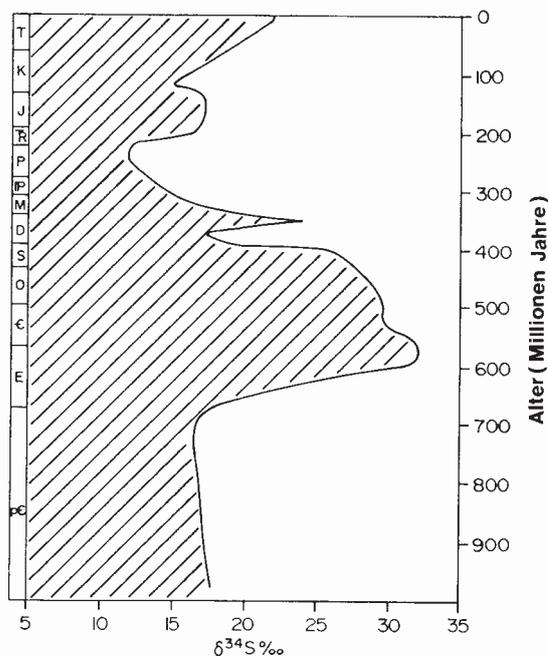


Abb. 15: Schwefelisotopenverteilung im Verlauf der Erdgeschichte (Claypool, 1980).

6.4. Sedimentation von Kalziumsulfaten

Durch das Gefüge der Sulfatgesteine konnten sie einer bestimmten Position im Becken zugeordnet werden. So bilden Dolomit- und Anhydritwechsellagerungen den Beckenrand. Mit zunehmender Wassertiefe kommen zunächst Massenanhydrite, Flaseranhydrite und schließlich Warvenanhydrite zur Ablagerung. In distaler Position tritt feinstschichtiger Anhydrit auf (Richter-Bernburg, 1955).

In Salzgärten und Experimenten, die den natürlichen Bedingungen sehr nahe kommen, wird ausschließlich Gips ausgefällt, niemals Anhydrit. Der mikroskopische Befund vieler fossiler Salinarfolgen deutet im Gegensatz dazu auf eine primäre Abscheidung von Anhydrit. Durch experimentelle Bestimmung der Löslichkeit von Gips und Anhydrit in künstlichem Meerwasser kann für das Einsetzen der Gipsabscheidung ein Wert von 3,62 für die Konzentrationserhöhung angenommen werden (Eugster et al., 1980). Anhydrit stellt ab einer Konzentration von 4,8 die stabile Phase dar (Posnjak, 1940). Die Löslichkeit bei unterschiedlichen Konzentrationsstufen ist in Abbildung 16 dargestellt.

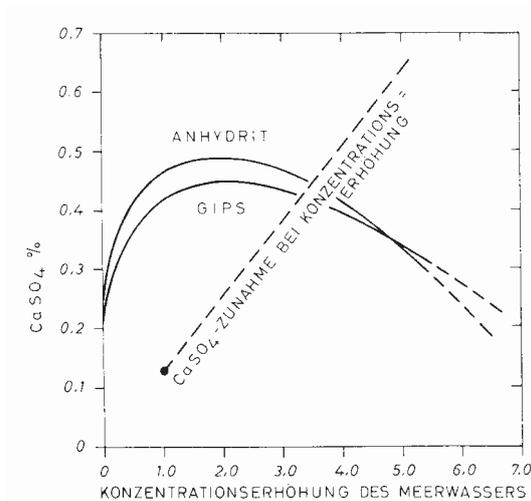


Abb. 16: Löslichkeit von Gips und Anhydrit in Meerwasser (Konzentration = 1) und verschiedenen Konzentrationsstufen bei 30°C (Posnjak, 1940).

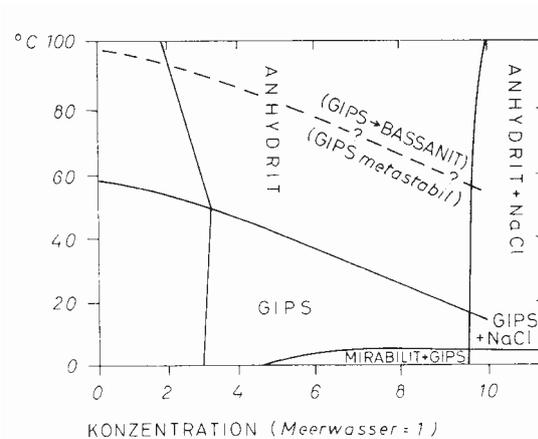


Abb. 17 : Gips-Anhydrit Gleichgewichtsbeziehungen in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur einer eindampfenden Meerwasserlösung (Kinsman, 1966).

Der Verlauf der Gleichgewichtsgrenze zwischen Gips und Anhydrit ist in Abbildung 17 dargestellt. Sie weicht stark von den Löslichkeitsbestimmungen ab, liegt aber in einem Bereich, der sich aus thermodynamischen Berechnungen ableiten lässt. Die

Gleichgewichtstemperatur bei einem Konzentrationsfaktor von 3,62, der die Sulfatsättigung repräsentiert, liegt demnach knapp unterhalb von 50°C. Solch hohe Temperaturen sind in einem Eindampfungsbecken kaum erreichbar. Wie der Abbildung 17 zu entnehmen ist, sinkt die Gleichgewichtstemperatur bis zum ersten Erreichen des Halitfeldes auf etwa 20°C ab. Somit sollte zu Beginn der Kristallisation Gips als stabile Phase abgeschieden werden. Da mit zunehmender Evaporation die Gleichgewichtstemperatur fällt, ist zu einem späteren Zeitpunkt mit einer Ausfällung von primärem Anhydrit zu rechnen. Dieser Phasenübergang erfolgt bei unterschiedlichen Konzentrationen in Abhängigkeit der jeweiligen Wassertemperaturen, welche von Becken zu Becken variabel sind. Aus welchen Gründen sich auch nach Erreichen des Anhydrit Gleichgewichtfeldes metastabiler Gips abscheidet, ist noch nicht restlos geklärt (Kinsman, 1966). So ist nach D'Ans & Kühn (1940) die Bildung von Anhydrit „verzögert“, es bildet sich zunächst metastabiler Gips aus. Nach Berechnungen wird Anhydrit bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 9,82 eine stabile Phase (Eugster et al., 1980).

Primärer Anhydrit ist durch den tafeligen Habitus der rhombischen Anhydritkristalle erkennbar, welche bei dichter Lagerung die so genannte „pile-of-brick-texture“ bilden (Goldman, 1952). Sekundärer Anhydrit zeigt oft ein filziges Gefüge, wobei kleine unregelmäßig geformte Lamellen ein filziges Netzwerk bilden. Diese Lamellen können auch fluidale Einregelung aufweisen. Wird ein großer Gipskristall umgewandelt, so ist dies durch das Auftreten von „Pegmatitanhydrit“ erkennbar. Diese Bezeichnung ist jedoch nur eine Gefügebeschreibung (Langbein, 1964).

Primärer Gips weist zwei Gefügeformen auf. Dies ist zunächst der „rhythmisch primäre Gips“, wobei die Einzelkristalle ein polygonales Mosaik bilden. Die Gipskristalle sind parallel zur Schichtung eingeregelt, wobei die einzelnen Lagen durch feine Tonhäute getrennt sind. Zum Top hin kann die Korngröße zunehmen und so das Bild einer invers gradierten Schichtung liefern. Anzunehmen ist, dass diese Sortierung durch Transportvorgänge erfolgte. Als weitere Gefügeform des primären Gipses tritt der „resedimentierte primäre Gips“ auf. Dieser bildet Lagen im zuerst genannten Gips und zeichnet sich durch eine einheitlichere Korngröße und eine schlechtere Orientierung der Einzelkristalle aus, wobei Sammelkristallisation eine Rolle gespielt haben dürfte (Ogniben, 1955). Gipsarenite stellen Ablagerungen des Uferbereichs dar. Hierbei zeigen die

einzelnen Kristalle Anzeichen einer mechanischen Beanspruchung, weiters tritt auch klastisches Material auf (Füchtbauer et al., 1988).

Sekundärer Gips, solcher der aus Anhydrit hervorgegangen ist, wird in zwei Gefügeformen unterteilt. Dies ist zunächst der „selenitische sekundäre Gips“, welcher sich durch verzwillingte Einzelkristalle bis in den Zentimeterbereich auszeichnet. Diese sind senkrecht zur Schichtung orientiert und weisen relikthaft Anhydriteinschlüsse auf. Als weitere Form tritt der „Alabastergips“ auf. Er hat ein weißes, zuckerkörniges Aussehen und kann Zentren aufweisen, von denen aus die Umwandlung von Anhydrit in Gips ihren Anfang nahm (Ogniben, 1957). Zweifellos sind zahlreiche Gipsvorkommen durch Hydratation von Anhydrit entstanden, wobei die Vergipsung mehrere 10 Meter erreichen kann. Durch die leichtere Löslichkeit von Gips besteht die Gefahr der Ausbildung von Gipskarst in Form von Dolinen, Höhlen und Schlotten (Pohl, 1992).

6.5. Montangeologische Aspekte von Evaporiten

Evaporite können hinsichtlich ihres Deformationsverhaltens als hochviskose Flüssigkeit betrachtet werden. So führen langandauernde Spannungen zu duktiler Deformation infolgedessen Fließ- und Kriechbewegungen beobachtet werden können. Hohlräume im Salzgebirge wachsen langsam zu. Die Ursache liegt im geringen Widerstand der Salzminerale gegenüber Translationsgleiten, mechanischer Verzwilligung und Verschiebungen entlang von Korngrenzen. Kurze und heftige Spannungen führen zu bruchhafter Verformung. Da deformierte Salze rasch rekristallisieren, sind Trennflächen äußerst selten zu beobachten. Bezüglich des Kompetenzverhaltens reagieren Kalisalze und Halit inkompetent gegenüber Sulfaten und Karbonaten. Diese können Klüfte und Spalten aufweisen und bilden Boudins aus (Pohl, 1992). Im feucht humiden Klimabereich wirkt der Gipskarst bevorzugt kavernenbildend, nur ganz untergeordnet flächenhaft. Die über Haarrissen und Klüften beginnende Auflösung führt zur Bildung unterirdischer Hohlräume in Form von Schlotten oder Höhlen, die sich zu Hohlraumssystemen verbinden können. Eine kontinuierliche Zufuhr von Frischwasser oder Lauge führt zu typisch trapezförmigen Hohlformen; siehe Abbildung 18.

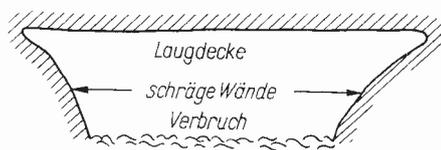


Abb. 18: Schnitt durch einen Laugungshohlraum (verändert nach Reuter et al., 1992).

Beim Zubruchgehen unterirdischer Lösungshohlräume können sich an der Geländeoberfläche Erdfälle bilden, welche, sofern sie räumlich gehäuft auftreten, so genannte Erdfallzonen bilden. Ein Maximum der Einbrüche ist im Frühjahr nach dem Frostaufgang und der Schneeschmelze zu verzeichnen, ein Minimum während der relativ trockenen Sommermonate (Reuter et al., 1992).

7. Regionale Geologie

7.1. Allgemeiner Überblick

Die Westlichen Karpaten stellen den nördlichsten Teil der europäischen Alpiden dar. Sie verlaufen E-W und sind mit den Ostalpen, beziehungsweise den Östlichen Karpaten verbunden (Plašienka et al., 1997). Siehe Abb. 19.

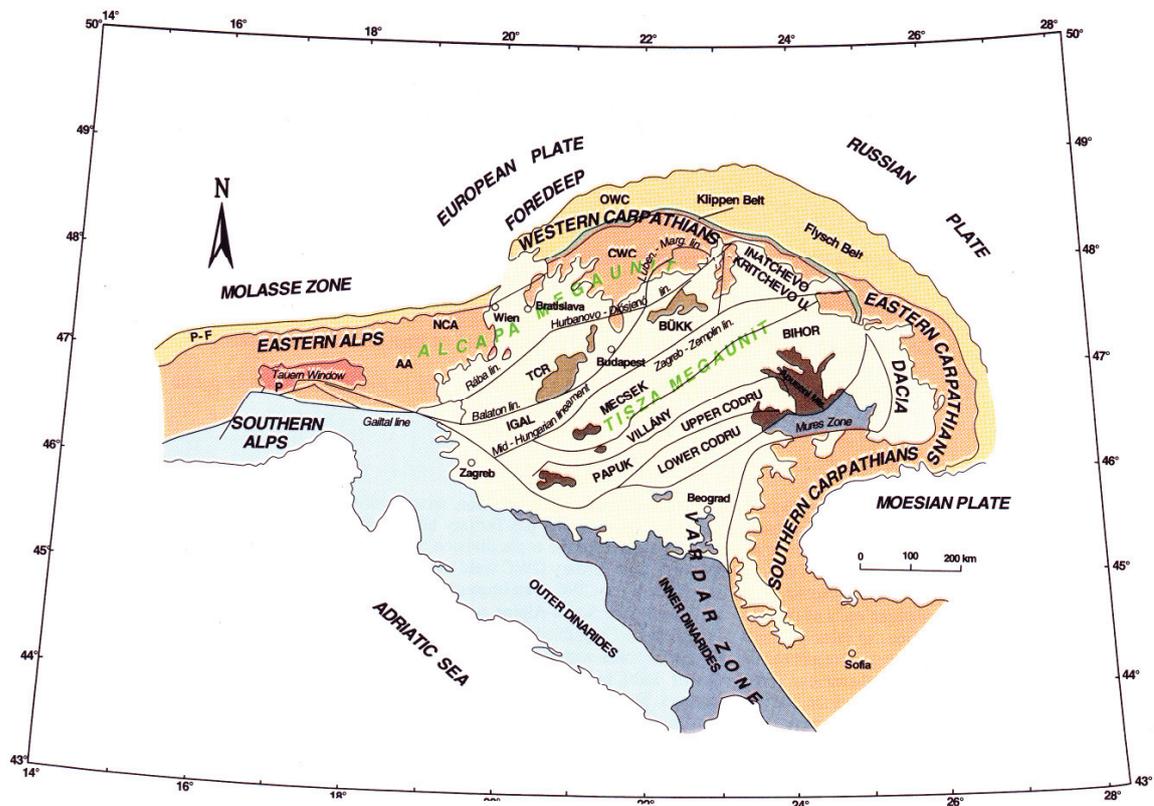


Abb. 19: Tektonische Anordnung des Pannonischen Raumes, wobei: OWC – Äußere Westliche Karpaten, CWC – Zentrale Westliche Karpaten, TCR – Transdanubischer Zentralbereich, PF – Penninische Flyschzone, NCA – Nördliche Kalkalpen, AA – Ostalpine Einheiten, P – Penninische Fenster (Plašienka et al., 1997).

Das nördliche Karpatenvorland wird durch die Nordeuropäische Plattform gebildet, deren Basement durch die Teisseyre-Tornquist Linie von Fennoarmatien (Russische Platte) abgetrennt ist. Aufgrund der Basementkonfiguration, der Lage von Geosuturen und der vollständigen alpinen Tektonik, lassen sich die Westlichen Karpaten in Äußere, Zentrale und Innere Westliche Karpaten unterteilen. So werden die Inneren von den Zentralen Westlichen Karpaten durch die Meliata Suture getrennt. Diese hat kimmerisches Alter und ist aufgrund paleogener Überlagerungen nicht immer deutlich lokalisierbar. Die Grenze

zwischen den Zentralen und Äußeren Karpaten stellt die Pieniny Klippen Zone dar (Plašienka et al., 1997). Hierbei handelt es sich möglicherweise um die Reste eines ozeanischen Bereiches, der in Verbindung mit dem Penninikum stand, welcher für diese Region postuliert wurde (Mahel', 1981). Die Äußeren Westlichen Karpaten zeichnen die konvexe Struktur des Orogens nach und werden hauptsächlich durch Molassesedimente und siliziklastischen Flysch aufgebaut (Plašienka et al., 1997). Sie sind für diese Arbeit nicht weiter von Bedeutung und werden nicht behandelt.

Die Zentralen Westlichen Karpaten werden prinzipiell von Nord nach Süd durch das Tatricum, Veporicum und Gemericum aufgebaut (Mahel', 1986). Diese Großeinheiten werden von weiteren Deckensystemen überlagert (Plašienka et al., 1997). Meliaticum, Turnaicum und Silicicum fasst man als Innere Westliche Karpaten zusammen (Mahel', 1986). Diese Einheiten sind der Abb. 20 zu entnehmen.

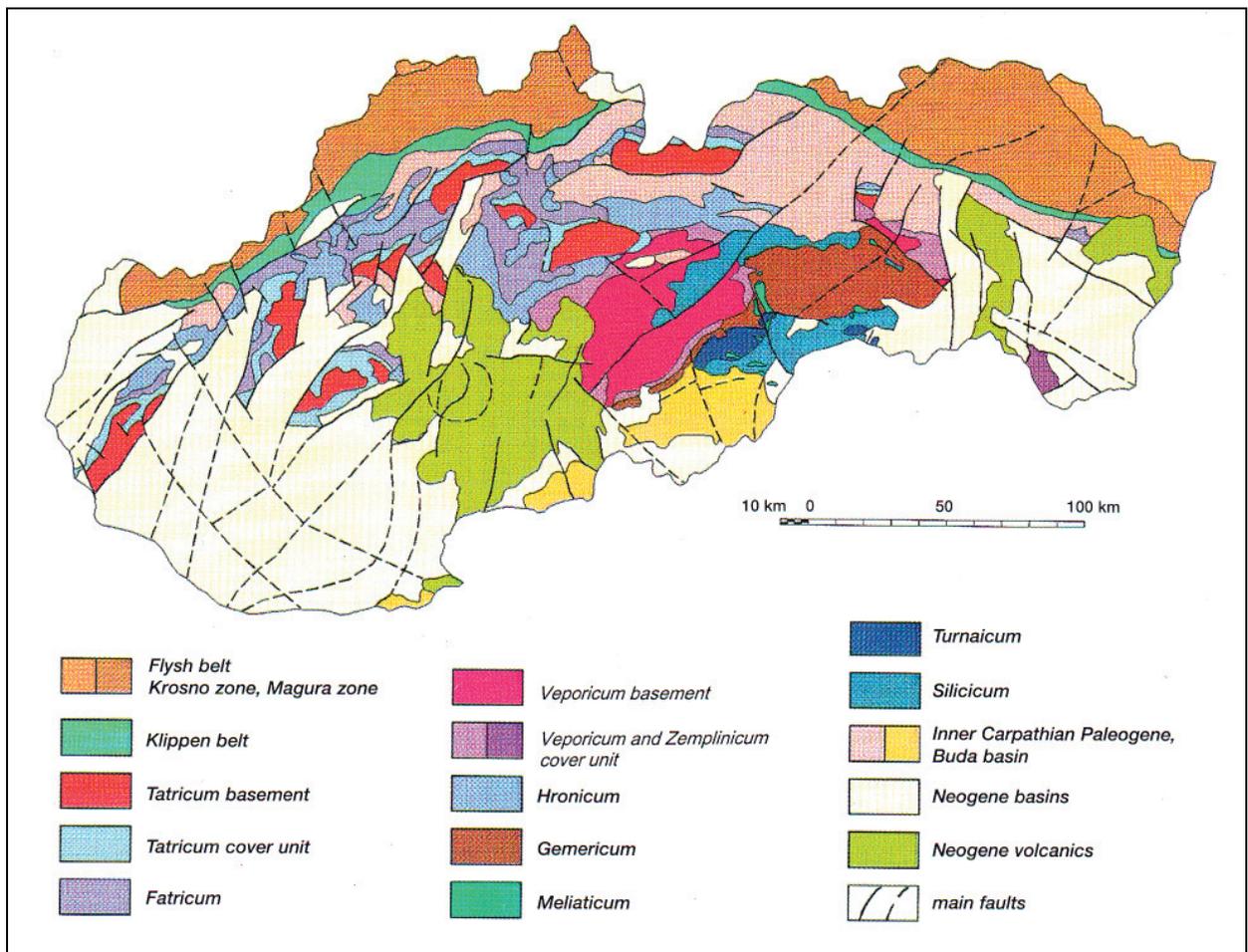


Abb. 20: Geologische Karte der Slowakischen Republik (Marsina et al., 1997).

Das präalpine Basement der Westlichen Karpaten entwickelte sich in der inneren und südlichen variszischen Zone Zentraleuropas (Plašienka, 1991). Es ist gekennzeichnet durch individuelle Komplexe in Form von Deckenkörpern. Die variszische Kollision führte zunächst zu Krustenverdickung und anschließend durch Extensionstektonik, zur Platznahme granitischer Plutone.

Basementgesteine der Zentralen Westlichen Karpaten treten in drei Domänen auf, welche von zwei frühpaläozoischen ozeanischen Räumen unterbrochen wurden. Namentlich handelte es sich hierbei um die Prototethys und die Paleotethys (Plašienka et al., 1997). In Letztgenannter bildete sich ozeanische Kruste mit überlagernden Tiefseesedimenten in einem Back-Arc-Bereich, deren Ophiolitabfolge als Bestandteil der Rakovec Gruppe erhalten ist (Ivan, 1997). Die Gelnica Gruppe lagerte sich ebenfalls in der Paleotethys ab, wobei es sich hauptsächlich um flyschoide Sedimente, sowie kalkalkalische und alkalische Vulkanite handelt. Bei dem Ablagerungsraum dieser Gesteinsabfolge handelt es sich möglicherweise um den distalen, nördlichen Schelf eines Gondwana Terranes, mit einem cadomischen (panafrikanischen) Basement (Plašienka et al., 1997). Die variszische Orogenese zeichnete sich in den Zentralen Westlichen Karpaten durch eine südvergente Kollision des bereits amalgamierten Tatricum-Veporicum Komplexes mit dem Gemicum aus (Németh, 2002). Siehe Abbildung 21. Durch diese Konsolidierung bildete sich der Veporicum-Gemicum Terrane (Grecula, 1994). Die geochronologische Einstufung dieses tektonometamorphen Ereignisses erfolgte mit $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, erbrachte ein Alter von 314,1 Mio. Jahren und ist somit ins Westfal zu stellen (Dallmeyer et al., 2005).

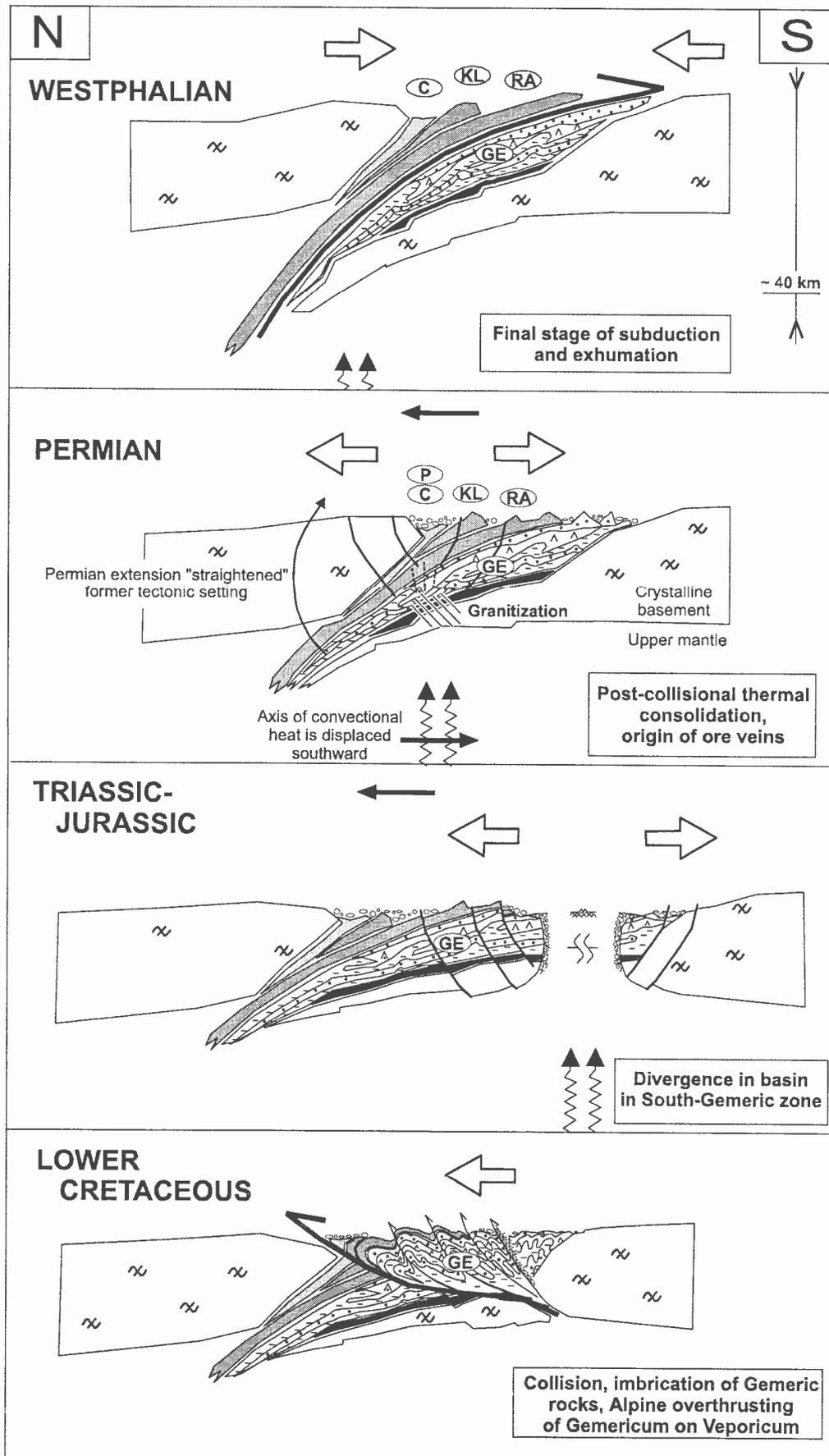


Abb. 21: Entwicklung der Westlichen Karpaten, wobei: GE – Gelnica Gruppe, RA – Rakovec Gruppe, KL – Klátov Gruppe, C – karbone Gesteine und P – permische Gesteine (Németh, 2002).

Die spätvariszische Entwicklung zeichnet sich durch Hebung und die damit verbundene Erosion aus. Der postorogene Kollaps der Inneren Variszischen Zone ist durch das gehäufte Auftreten anatektischer Intrusionen gekennzeichnet (Plašienka et al., 1997). Die altersmäßige Einstufung dieser Plutone deutet auf eine südvergente Kollision hin, da sich die orogenen Prozesse in diese Richtung verlagerten (Fritz et al., 1992). Die Sedimentation setzte sich in verbliebenen, longitudinalen Beckenstrukturen (Grecula, 1987), sowie Kollisions- beziehungsweise Post-Kollisions-Becken (Vozárová & Vozár, 1997) fort. Nach dem Höhepunkt der variszischen Orogenese verschwanden die verbliebenen Beckenstrukturen und nach der asturischen Phase setzte kontinentale Molassesedimentation ein. Die Subduktion der Paleotethys endete in der Trias und führte in weiterer Folge zur Öffnung des Meliata Ozeans südlich des variszischen Basementblocks (Plašienka et al., 1997). In Bereichen von Extensionstektonik reichte die Entwicklung der spätpaläozoischen Becken bis in den Perm, möglicherweise bis in den Jura (Grecula, 1994). Der Sedimentationsraum vereinigte sich jedoch mit dem des Meliaticums (Plašienka et al., 1997). In der Trias lagerten sich epikontinentale Sedimente in Form von skythischen Piedmont-Strandklastika auf einer eingeebneten post-variszischen kontinentalen Kruste ab. Weiters bildeten sich mitteltriassische Karbonatplattformen aus. Durch den spätanischen Breakaway des Meliata Rifts wurde die Karbonatrampe in gehobene und abgesenkte Bereiche zerteilt; ein siliziklastisches Ereignis (Lunz) markiert dieses Ende der Syn-Rift-Phase. Am Ende der Trias bildeten sich im Süden, am passiven Kontinentalrand, breite Karbonatplattformen, im Norden der lagunäre bis terrestrische Karpaten Keuper aus. Am Beginn des Juras trennte ein neuer, longitudinaler ozeanischer Bereich (Vahicum), der in Verbindung mit dem Penninischen Ozean stand, den Slovakokarpatischen Bereich gemeinsam mit dem Ostalpin vom europäischen Schelf ab. Diese weitere Extension führte zu einer Divergenz im Meliata Ozean. Am Südrand bildete sich ein aktiver Kontinentalrand heraus; die synorogenen Sedimente weisen einen geringen terrigenen Eintrag auf, was für eine niedrige Topographie spricht (Plašienka et al., 1997). Der Schließung des ozeanischen Bereichs gingen Subduktion nach Süden und Hochdruckmetamorphose voran. Die kimmerische Orogenese wurde mittels, auf das Gemicum obduzierten Teilen des Akkretionskeiles (Bôrka Decke), auf ein Alter von 157,6 und 166,5 Mio. a datiert. Dieses frühe alpine Ereignis führte zu nordvergenten Überschiebungen und Imbrikationen. Infolgedessen wurden die drei tektonischen Einheiten Tatricum, Veporicum und Gemicum gegenseitig nach Norden hin überschoben

(Dallmeyer et al., 2005). Es lassen sich hierbei zwei tektonische Phasen unterscheiden. In der ersten Phase bildeten sich liegende Falten und subhorizontale duktile bis bruchhafte Scherzonen heraus, weiters erfolgte auch der Deckenbau unter niedriggradiger metamorpher Überprägung. In der zweiten Phase führte Krustenverkürzung zu orogenparallelen Makrofallen, lokalen Rücküberschiebungen und Transpressionen (Plašienka, 1995). Während des Apt bis Cenoman verlagerte sich die Kompressionsachse nach Norden (Plašienka et al., 1997). Der sedimentologische Befund lässt darauf schließen, dass die Divergenz im penninikzugewandten Vahic Ozean ab dem Ende des Turon einsetzte (Plašienka, 1995). Die ozeanische Kruste wurde nach Süden hin subduziert, dieser Prozess reichte möglicherweise bis in das Paleogen. Die Kollision des aktiven südlichen Kontinentalrandes mit dem passiven nördlichen erfolgte an der Kreide/Paleogen Grenze, wodurch das kompressive tektonische Regime durch ein transpressives ersetzt wurde. Dies führte zum komplizierten strukturellen Aufbau der Klippen Zone der westlichen Slowakei (Plašienka et al., 1997). Im Osten bildeten sich darin dextrale Seitenverschiebungen aus (Ratschbacher et al., 1993). Das zweite alpine Ereignis führte zu einer thermischen Überprägung und Abdeckung (Dallmeyer et al., 2005). Durch die nordvergente Kompression bildete sich ein konjugierendes System von NW-SE und NE-SW orientierten Scherzonen aus (Grecula et al., 1990). Im Senon befanden sich randliche Teile der Zentralen Westlichen Karpaten unter dem Meeresspiegel, jedoch sind die abgelagerten Gosasedimente nur selten zu finden. Während des gesamten Paleogens existierte am äußeren Rand der Zentralen Westlichen Karpaten ein destruktiver Plattenrand mit dazugehöriger Flyschsedimentation. Weitere Kompression führte zu Beginn des Neogens zu einer Schließung des paleogenen Fore-Arc-Basin durch die aktive Überschiebungsfrent der Zentralen Westlichen Karpaten. Durch die Aufschiebung des Akkretionskeiles auf den südlichen, passiven Rand der Nordeuropäischen Plattform führte diese zusätzliche Auflast zu einer Flexur und Absenkung letztgenannter (Kováč et al., 1997). Die Kollision des Westlichen Karpaten Orogens mit der kontinentalen Kruste veränderte die Bewegungsrichtung der überschiebenden Platte. So kam es zu einer Blockrotation gegen den Uhrzeigersinn und Hebung der Basamenteinheiten innerhalb der Westlichen Karpaten (Kováč et al., 1994). Die Schließung der alpin-karpatischen Subduktionszone erfolgte von West nach Ost und führte zur Extrusion der Inneren und Zentralen Westlichen Karpaten (Ratschbacher et al., 1991). Die Ablagerungsräume verbliebener Flyschbecken verlagerten sich ins Vorland und ab dem Beginn des Miozäns lagerten sich Molassesedimente ab. Konvergenz in der dextralen Seitenverschiebungszone

fürhte zur Ausbildung positiver Flower-Structures, zur Schließung paleogener Becken und durch dextrale Scherungen und Überschiebungen zu neuen Beckenstrukturen (Kováč et al., 1997).

Im mittlern Miozän war die kompressive Tektonik nur im Akkretionskeil der Orogenfront aktiv. Durch die Zugkräfte der subduzierten Platte verstärkte sich die Flexur der Nordeuropäischen Plattform. Die äußeren Bereiche des Karpatenvorlandes bildeten sich durch diesen Prozess (Krzywiec & Jochym, 1997). Subduction-Roll-Back führte zu Extension der überschiebenden Platte und zu Subsidenz im Back-Arc-Bereich (Kováč et al., 1993). Durch diese Dehnung der Lithosphäre und gleichzeitigen Aufstieg des unterlagernden Mantelmaterials kam es zu einem intensiven, sauren, später kalkalkalischen Vulkanismus (Lexa et al., 1993). An der Front der Westlichen Karpaten endete die Subduktion im späten Miozän. Die Back-Arc Extension wurde durch Subduction-Pull aus den Östlichen Karpaten und möglicherweise durch zusätzliche thermale Subsidenz über heißem Mantelmaterial verursacht (Plašienka et al., 1997).

7.2. Überblick Gemicum

Die Zentralen Westlichen Karpaten liegen südlich der Pieniny Klippen Zone und gliedern sich in Tatricum, Veporicum und Gemicum (Mahel', 1986). Diese Großeinheiten werden von Deckensystemen überlagert und bilden zusammen mit diesen „Gürtel“ aus. Der Gemerische Gürtel setzt sich aus den paläozoischen Gemerischen Basamenteinheiten, Ablagerungen des Meliata Ozeans, abgescherte Decken des Silicic-Systems und schließlich jüngsten Sedimenten (Gosauablagerungen) ab dem Senon zusammen (Plašienka et al., 1997). Die Lage des Gemicums ist in Abbildung 22 hervorgehoben.

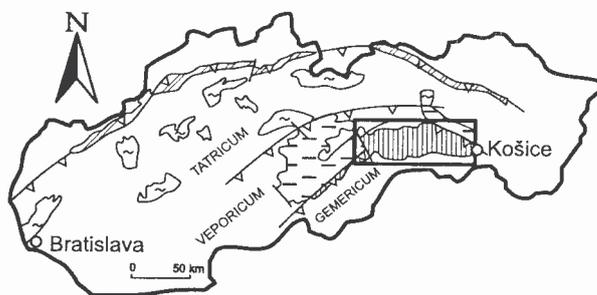


Abb. 22: Lage und Gliederung der Zentralen Westlichen Karpaten (Németh, 2002).

Hauptsächlich bestehen die Basamenteinheiten des Gemicums aus Sedimenten und Vulkaniten, welche niedriggradig metamorph überprägt wurden. Eine generalisierte Schichtabfolge ist der Abb. 23 zu entnehmen.

Das frühpaläozoische Sedimentationsbecken befand sich in unmittelbarer Nähe eines Rifts in kontinentaler Kruste, welches schließlich in einen ozeanischen Bereich überging (Grecula, 1982). Die prävariszische vulkanosedimentäre Abfolge des Gemicums besteht aus flyschoiden Gesteinen, Produkten von bimodalem Vulkanismus, Grünschiefer, Schwarzschiefer und im Hangenden mächtigen Abfolgen von extrusiven und effusiven Vulkaniten. Auf diese Abfolge kommen die Ablagerungen des sich entwickelnden Beckens zu liegen, welche in drei Gruppen zu unterteilen sind (Németh, 2002). Dies ist zunächst die Gelnica Gruppe, welche die vulkanosedimentäre Abfolge überdeckt (Hovorka et al., 1984). Sie besteht hauptsächlich aus alkalinen und kalk-alkalinen Vulkaniten (Grecula, 1982). Als weitere ist die Klátov Gruppe, bestehend aus Gesteinen der beginnenden Bildung ozeanischer Kruste, zu unterscheiden (Hovorka et al., 1984). In der Klátov Gruppe sind Ophiolithsequenzen erhalten (Grecula, 1982). Zwischen diesen beiden

Gruppen lässt sich noch die Rakovec Gruppe abgrenzen. Sie umfasst distale Sedimente des Beckens, die in Zeiten hoher Divergenz abgelagert wurden (Németh, 2005).

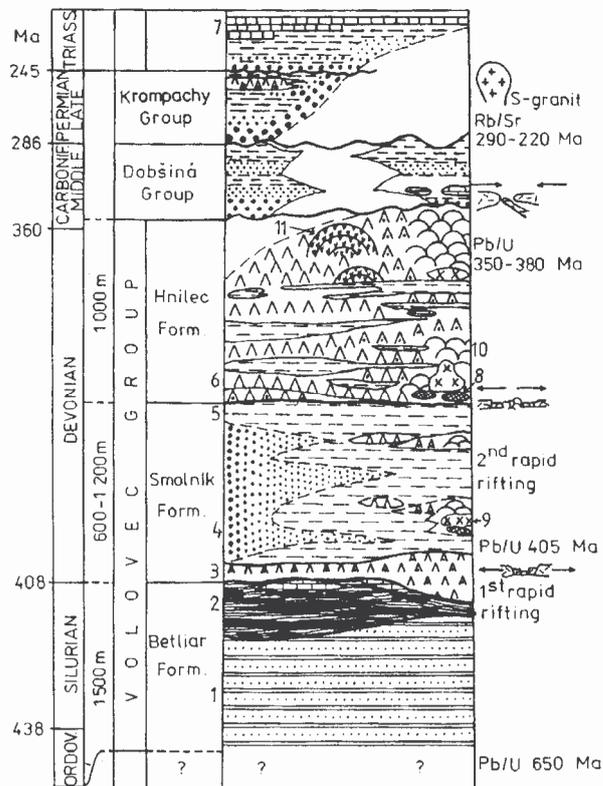


Abb. 23: Generalisierte Schichtabfolge des Gemicums, wobei: 1 – laminierte Metapelite, 2 – Schwarzschiefer, 3 – Basalt-Keratophyre, 4 – psammitische bis psephitische Sequenzen, 5 – Phyllite und Schiefer, 6 – saure und intermediäre Vulkanite, 7 – Karbonate, 8 – Ultrabasite, 9 – Rhyolite und Keratophyre, 10 – basaltische Vulkanite, 11 – Rhyolit Dome (Grecula, 1982).

Diese drei Gruppen sind in der Volovec Großgruppe enthalten. Darin ist die liegende Betliar Formation detritisch ausgebildet und besteht aus Phylliten, laminierten Peliten und Silten, sowie vereinzelt Lyditen und Karbonaten. In der Smolník Formation finden sich grüne Phyllite, psammitische bis pelitische Flyschabfolgen und Diabas-Keratophyre. Die Hnilec Formation ist hauptsächlich durch Vulkanite aufgebaut. Dies sind basische Gesteine in der nördlichen Rakovec und Klátov Gruppe und Rhyolite, Dacite sowie Andesite in der südlichen Gelnica Gruppe (Grecula, 1982).

Die Sedimentation im Becken kam durch die variszische Orogenese zum Erliegen, infolgedessen Teile der Rakovec- und der Klátov Gruppe auf die Gelnica Gruppe obduziert wurden (Németh, 2002). Dies wird durch die Rakovec Geosutur und exhumierte westfalische Gesteine angedeutet. Postvariszische Molasse in der Suturzone weist auf eine beginnende Sedimentation ab dem Stefan (Hámor Formation). In verbliebenen Beckenstrukturen setzte sich die Sedimentation in unterschiedlichen Faziesräumen im Oberkarbon und Perm fort (Grecula, 1994). Entlang der Rakovec Geosutur bildete sich im

Perm bis Trias durch Extension eine ausgelängte Beckenstruktur aus (Dallmeyer et al., 1996). Die permischen Abfolgen werden in der Kropachy Gruppe zusammengefasst (Grecula, 1982). Charakteristisch für die tektonische Einheit des Gemicums ist die oberpermische bis unterskythische Evaporitformation, welche zusammen mit oberskythischen karbonatischen- und siliziklastischen Sedimenten auftritt (Vozárová, 1997).

Die stärkste Extension erfolgte jedoch im Bereich südlich des Gemicums und bildete den Meliata Ozean im Mesozoikum aus. Zunächst erfolgte darin die Ablagerung von Konglomeraten, gefolgt von psammitischen und dann pelitischen Sedimenten. In der Trias lagerten sich Karbonate ab, welche Einschaltungen von extrusivem und effusivem, basaltischen Vulkanismus aufweisen. Im Jura kamen Schwarzschiefer zur Ablagerung (Mello, 1997). Südlich des Spreadingzentrums des Meliata Ozeans lagerten sich die Plattform Karbonate des Silicicums ab (Dallmeyer et al., 1996). Als mögliche Ursache für die paläozoische bis triassische Entwicklung des südlichen Teils der Westlichen Karpaten wird eine Verlagerung der Lithosphäre über einen Mantel Plume angenommen (Németh, 2002). Das Meliaticum im Gemicischen Gürtel ist durch die Bôrka und Jaklovce Deckeneinheiten repräsentiert (Kozur & Mock, 1995). Hierbei ist vor allem die Bôrka Decke durch das Auftreten von Blauschiefern, gebildet aus mitteltriassischen Basalten und triassischen bis jurassischen Tonsteinen, zu erwähnen (Faryad, 1995). Spätpaläozoische bis skythische Metasedimente, sowie mitteltriassische Plattformkarbonate sind ebenfalls im Meliaticum zu finden. Diese Deckeneinheiten wurden vom Süden her überschoben (Plašienka et al., 1997). Das Silicicum ist im Gemicischen Gürtel durch die Stratená Decke und die Galmus Zone vertreten. Die Silicischen Decken des Slovakischen Karstes und des Aggtelek Karstes in Nordungarn werden zum Meliata Gürtel der Inneren Westlichen Karpaten gezählt. Die Karbonatkomplexe der Trias werden durch Süßwasserkarbonate, Konglomerate und pelagische Mergel der Gosau Gruppe abgeschlossen (Plašienka et al., 1997).

7.3. Meliata Gürtel

Die Inneren Westlichen Karpaten gliedern sich in den Meliata, Transdanubischen, Bükk und Zemplín Gürtel. Es handelt sich hauptsächlich um karbonatische, nichtmetamorphe Gesteine. An der Oberfläche nimmt der Meliata Gürtel den Bereich des Slowakischen Karstes, des Aggtelek Karstes und des Rudabánya Gebirges in Nordostungarn ein. Dieser tektonische Gürtel baut sich aus Akkretionskomplexen des Meliaticums, dem aktiven Kontinentalrand des Turnaicums, dem passiven Kontinentalrand des Silicicums und Deckeinheiten der Gosau Gruppe auf (Plašienka et al., 1997).

Das Meliaticum besteht aus anisischen Olistolithen aus Plattformkarbonaten, pelagischen ozeanischen Sedimenten (spätes Anis bis Oxford), und ungegliederten Ophiolithen, welche in einer jurassischen Flyschmatrix verteilt sind (Kozur & Mock, 1997). Die hangenden Bereiche des Meliaticums wurden zum Teil in eine evaporitische Mélange eingebaut (Plašienka et al., 1997). Beim Turnaicum handelt es sich um Ablagerungen des südlichen, aktiven Randes des Meliata Ozeans. Unter anderem treten permische Red Beds, triassische Karbonate und jurassischer Flysch auf (Plašienka et al., 1997). Das Silicicum bildet die großen Karstplateaus an der slowakisch-ungarischen Grenze aus. Bestandteile sind permische Evaporite, mächtige flachmarine Syn-rift Sedimente und vor allem triassische Karbonatplattformen. Diese sind vollständig ausgebildet und reichen vom Rückriffbereich über das eigentliche Riff und den Abhang bis in pelagische Bereiche im Süden (Plašienka et al., 1997).

7.4. Auftreten und Ausbildung der Evaporitabfolgen

Die oberpermischen bis unterskythischen Evaporitabfolgen sind im nördlichen Gemicum, im Turnaicum und im Silicicum erhalten. Die Evaporite können zwei Sedimentationsmodellen zugeordnet werden:

1. Klastische Fazies vom Red-Bed Typ, welche in Sebkha Lagunen oder Bereichen von Barrieren progradieren und einen intermittierenden Meereseinfluss aufweisen.
2. Evaporite arider Küsten in Verbindung mit einem Becken hoher Subsidenz und gut ausgebildeter Slope- und Beckenfazies (Vozárová, 1997).

7.4.1. Evaporite des nördlichen Gemicums

Die Evaporite des nördlichen Gemicums treten im Spišsker Lagerstättengürtel auf. Siehe Abbildung 24. Vorkommen, beziehungsweise Lagerstätten, befinden sich in Biele Vody-Mlynky (Grecula et al., 1995), Rudňany, Poráč, Gret`a, Novoveská Huta, Markuška-Šafárka, Spišská Nová Ves, Krompachy und Košická Belá. Die Evaporite erreichen eine Mächtigkeit von einigen 10 Metern, infolge Boudinage mehreren hundert Metern (Vozárová, 1997).

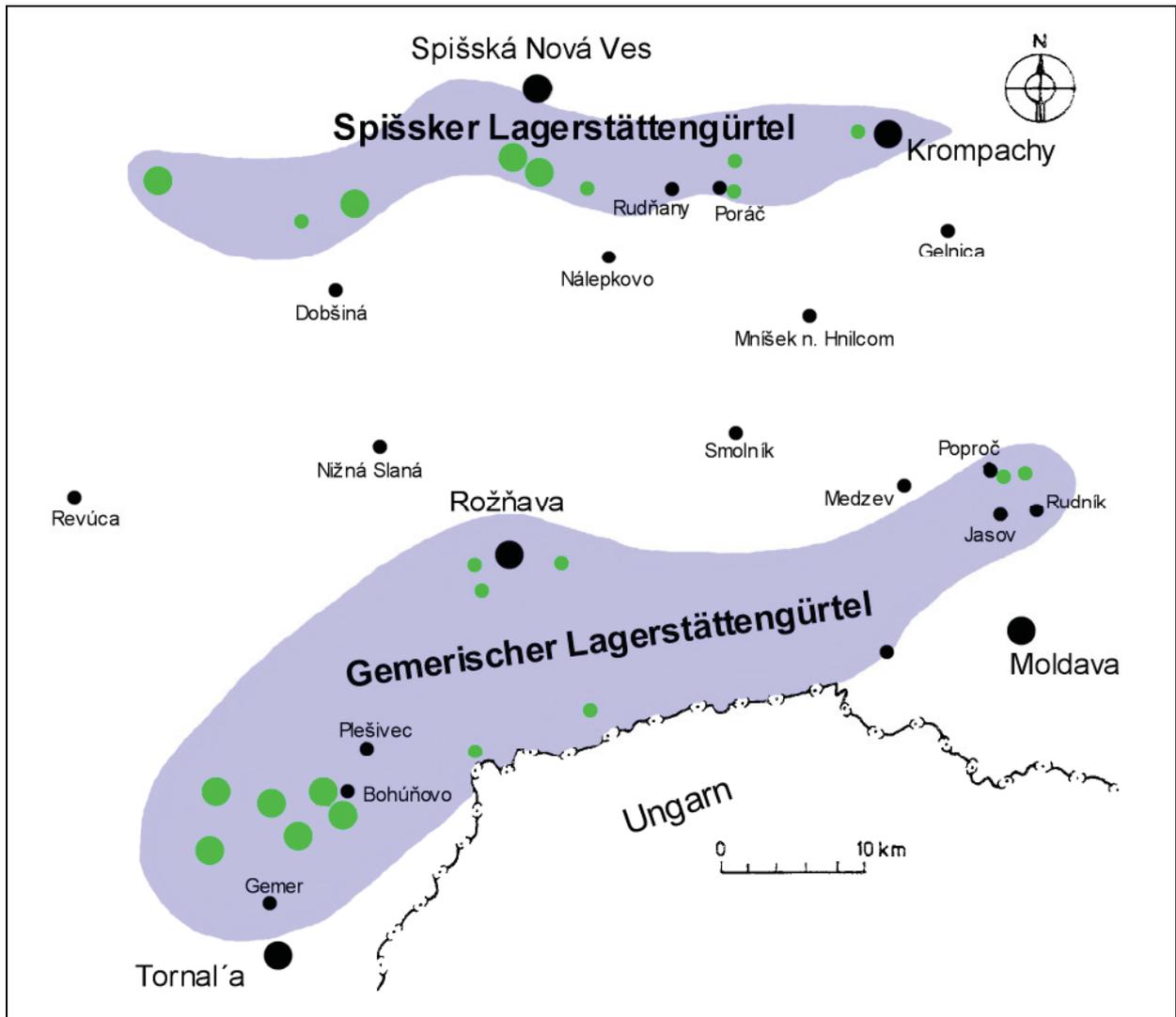


Abb. 24: Lage der beiden Lagerstättengürtel; Evaporitlagerstätten sind durch grüne Kreise mit großem Durchmesser dargestellt; kleine grüne Kreise markieren Vorkommen (verändert nach Grecula, 1995).

Die unterschiedlichen Red-Beds und Evaporite des nördlichen Gemicums werden in der Novoveská Huta Formation zusammengefasst (Vozárová, 1997). Diese kann der Nová Ves Formation (Novotný et al., 1987), welche der Krompachy Gruppe (Bajaník et al., 1981) angehört, gleichgesetzt werden. Sie weist lokal an der Basis eine klastische Schichtfolge auf, welche in der Strážany Abfolge zusammengefasst wird (Novotný et al., 1987). Siehe Abbildung 25. Diese ist psephitisch bis psammitisch ausgebildet, besteht hauptsächlich aus Quarzkörnern und untergeordnet aus vulkanischen Klasten (Vozárová, 1997). In dieser Abfolge kann der Vojtechovce Horizont differenziert werden, welcher eine Uran- und Kupfer Mineralisation aufweist (Jančura & Sasvári, 1997).

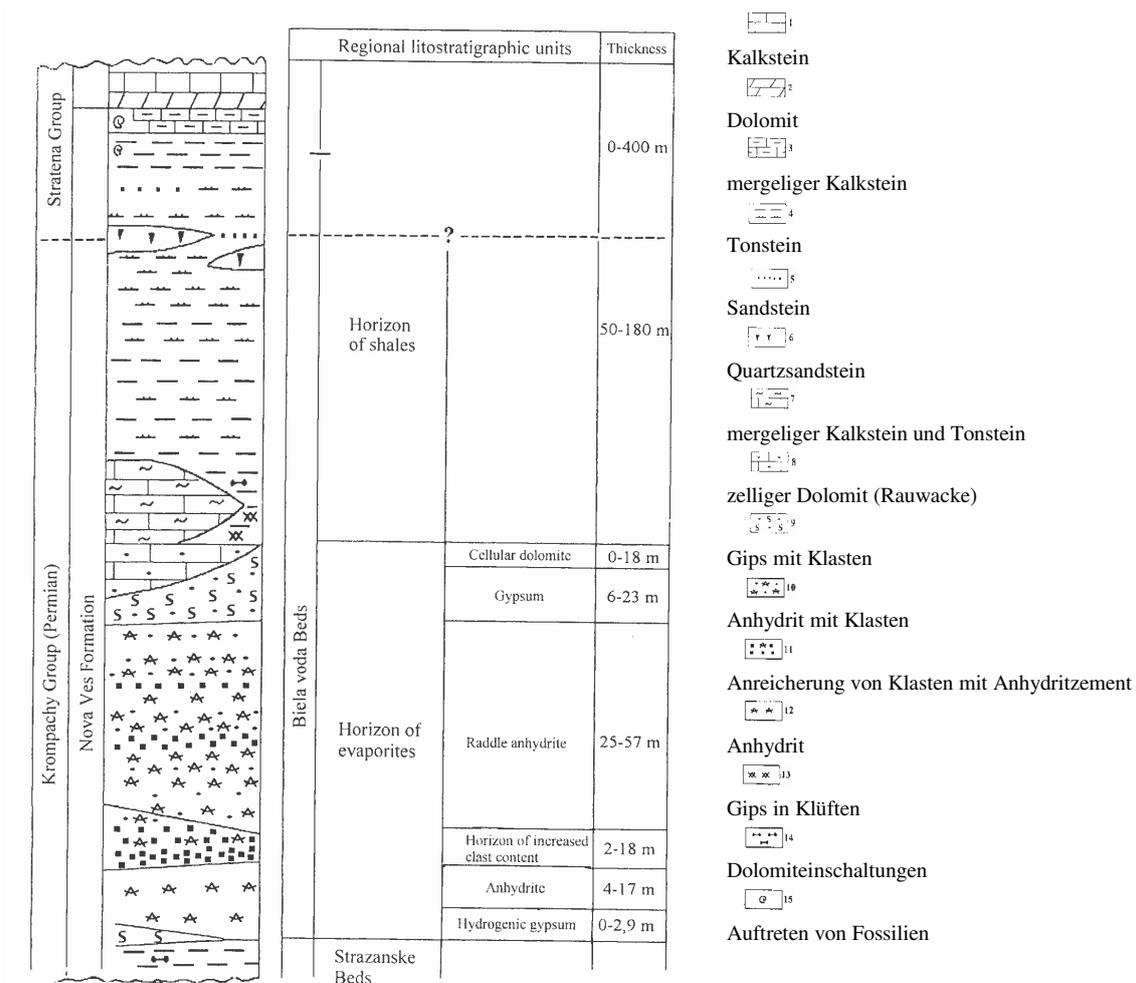


Abb. 25: Schichtfolge am Beispiel der Lagerstätte Markušovce – Šafárka (verändert nach Jančura & Sasvári, 1997).

Die überlagernden Evaporite werden in der Biela Voda Abfolge zusammengefasst (Novotný et al., 1987). Hierbei handelt es sich um die Ablagerungen randlicher Meeresteile und abgeschnürter Lagunen, sowie paralischer Sebka-Entwicklungen. Die großflächig ausgebildeten supratidalen Ebenen und Lagunen, sowie der unterschiedlich starke marine Einfluss führten zu einer starken faziellen Auffächerung der Evaporite. Die Nähe zu kontinentalen, semiariden Playas und alluvialen Fächern ist durch die Einlagerung von Klasten und das Auftreten von Red-Bed Einschaltungen angedeutet. Detritäre Komponenten wurden hauptsächlich durch Sturmflutereignisse eingetragen.

In den Evaporiten sind Sedimentstrukturen wie Lamination, Rippelmarken und Hinweise auf gravitative Umlagerung durch turbiditähnliche Prozesse erhalten. So treten diese resedimentierten Ablagerungen durch gradierte und massive Anhydritarenite, sowie matrixgestützte Anhydritbrekzien in Erscheinung. Als weitere evaporitische Gesteine

können Halitbrekzien, hellgraue kristalline Anhydrite und Dolomite auftreten. Generell herrschen umgelagerte Evaporite vor und beweisen somit eine synsedimentäre tektonische Aktivität und wiederholte Subsidenz. Die Beckensymmetrie war durch uneinheitliche Subsidenzraten infolge von Störungen uneinheitlich, die Ablagerung der Evaporite erfolgte jedoch hauptsächlich im flachmarinen Bereich.

Neben primären Ablagerungen treten auch mehrere Generationen von epigenetischen Sulfaten auf. Diese mehrphasige Auflösung und Mobilisation steht in Zusammenhang mit post-sedimentären bis anchi-metamorphen Alterationen und einem System von Störungen (Vozárová, 1997). Die Hydratation des Anhydrites zu Gips erfolgte lokal an der Basis oder in den obersten Bereichen der Evaporitabfolge. Weiters tritt Gips auch entlang von Störungen auf, wobei vor allem solche wesentlich sind, welche parallel zur Muráň Störung streichen (Jančura & Sasvári, 1997). Bei dem rekristallisierten Anhydrit, hexagonalen Quarzkristallen und Magnesit handelt es sich um diagenetische Bildungen (Faryad in Jančura et al., 1997).

Die Evaporitabfolge ist durch ein Störungssystem in einzelne strukturelle Blöcke zerlegt. Dies sind zunächst Störungen parallel zur E – W verlaufenden Muráň Störung und NNW – SSE verlaufende Abschiebungen. Durch Blockrotation, subhorizontale und subvertikale Dislokationen weisen die einzelnen Blöcke unterschiedliche topographische Höhen auf. Dies ist von wesentlicher ökonomischer Bedeutung hinsichtlich des Grenz – Abraumverhältnisses möglicher Tagbaue. Bei der Überlagerung der im Tagbau gewonnen Lagerstätte von Šafárka handelt es sich um Lockergestein, welches bis etwa 25 m Mächtigkeit erreichen kann. Siehe Abbildung 26. Bei der Muráň Störung, welche den Südrand der Evaporitvorkommen markiert, handelt es sich um eine sinistrale Scherzone. Der Anhydrit ist aufgrund seiner höheren Scherfestigkeit das kompetentere Gestein und kann daher asymmetrische Megaboudins ausbilden (Jančura & Sasvári, 1997).



Abb. 26: Ausbildung der Überlagerung am Beispiel des Tagbaues von Šafárka. Bei dem hellgrauen Gestein handelt es sich um die Wertminerale in Form von Gips und Anhydrit, das dunkelgraue Gestein ist Dolomit.

Im Hangenden der Evaporitabfolge treten poröse, gelblich-braune, massige Karbonate auf, welche als Rauwacke bezeichnet werden. Sie enthalten Einschaltungen von roten oder grünen, tonigen Gesteinen und grauen Dolomiten (Jančura & Sasvári, 1997). Die ebenfalls in der Überlagerung vorkommenden zelligen Karbonate werden aufgrund der räumlichen Verteilung genetisch den Evaporitsedimenten zugeordnet (Mahel' et al., 1956 in Jančura & Sasvári, 1997). Der Übergang der zelligen Karbonate zu den überlagernden mergeligen Phylliten ist graduell (Vozárová & Vozár 1988 in Jančura & Sasvári, 1997). Als Überlagerung tritt weiters Schiefer-ton, sandiger Schiefer-ton, Sandstein, Mergel und mergeliger Kalkstein auf. Die Schichtfolge findet ihren Abschluss in gebankten Kalksteinen des Campans (Biely et al. in Fusan et al., 1967). Weiters werden die Evaporite von erosiven Blöcken überlagert, welche morphologisch deutlich erkennbare Hügel ausbilden. Hierbei handelt es sich um anisische dunkle Dolomite und Kalksteine, sowie helle Kalksteine des Anis bis Ladin (Novotný & Mihál, 1987 in Jančura & Sasvári, 1997).

Die Lagerstätte Novoveská Huta liegt zentral im Spišsker Lagerstättengürtel, etwa 3km südlich von Spišská Nová Ves. Sie weist eine Längenersteckung von etwa 5km auf. Die Sulfate treten in der untertriadischen Sand-Tonstein Formation der Nordgemerischen Synklinale auf. Siehe Abbildung 27. Ausbisse der Lagerstätte finden sich in einem intensiv verfalteten und nach Süden geneigten bzw. überschobenen Bereich. Die Sulfate selbst bilden eingeeengte Antiklinalen, deren Schenkel teilweise verbunden sind, wobei in den Kernen Tonstein auftreten kann (Grecula et al., 1995).

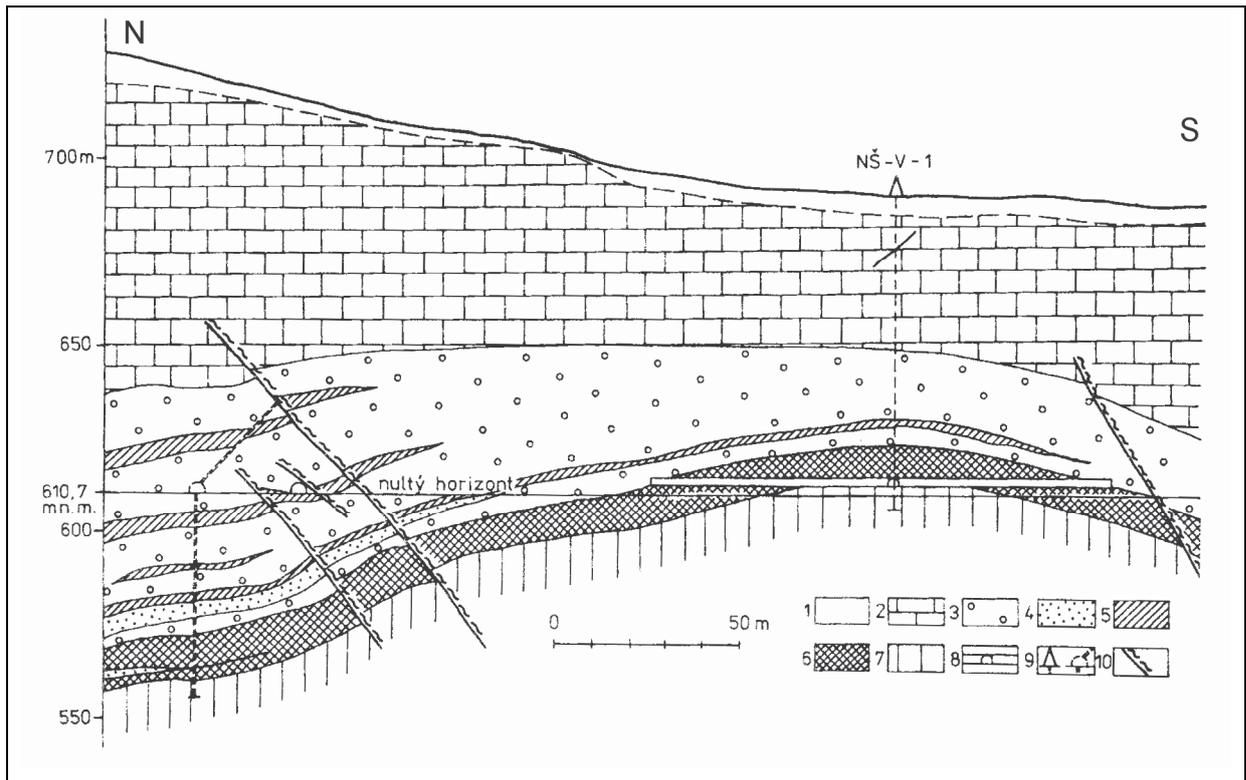


Abb. 27: Profil durch die Lagerstätte Novoveská Huta, wobei: 1 - Lehm und Schutt, 2 – triasische Kalksteine, 3 – Konglomerate mit Anhydritzement und Evaporiteinschaltungen, 4 – Sandstein, 5 – Evaporiteinschaltungen in Konglomeraten, 6 – Gips/Anhydrit, 7 – violette Tonsteine der unteren Trias, 8 – Grubenbauten, 9 – Bohrungen, 10 – Störungen (Michalko, 1994).

Im Liegenden der Lagerstätte tritt stark bituminöser Dolomit auf. Darauf folgt brekziöser Anhydrit mit dünnen Einlagerungen von Tonstein. Im mittleren Bereich befindet sich massiger Anhydrit von grauer bis bläulicher Farbe, wobei dünne Einschaltungen von reinem, mittel- bis grobkörnigem Anhydrit auftreten können. In den überlagernden Bereichen ist brekziöser Anhydrit wieder häufiger, durch dünne tonige Einlagerungen weist er ein gebändertes Gefüge auf. Im Hangenden der Lagerstätte tritt Tonstein und Mergel mit unregelmäßigen Linsen von Rauwacke (zellenförmiger Dolomit) auf. Im obersten Bereich der Lagerstätte, sowie entlang von Störungen erfolgte eine Hydratation des Anhydrites zu Gips. Siehe Abbildung 28.

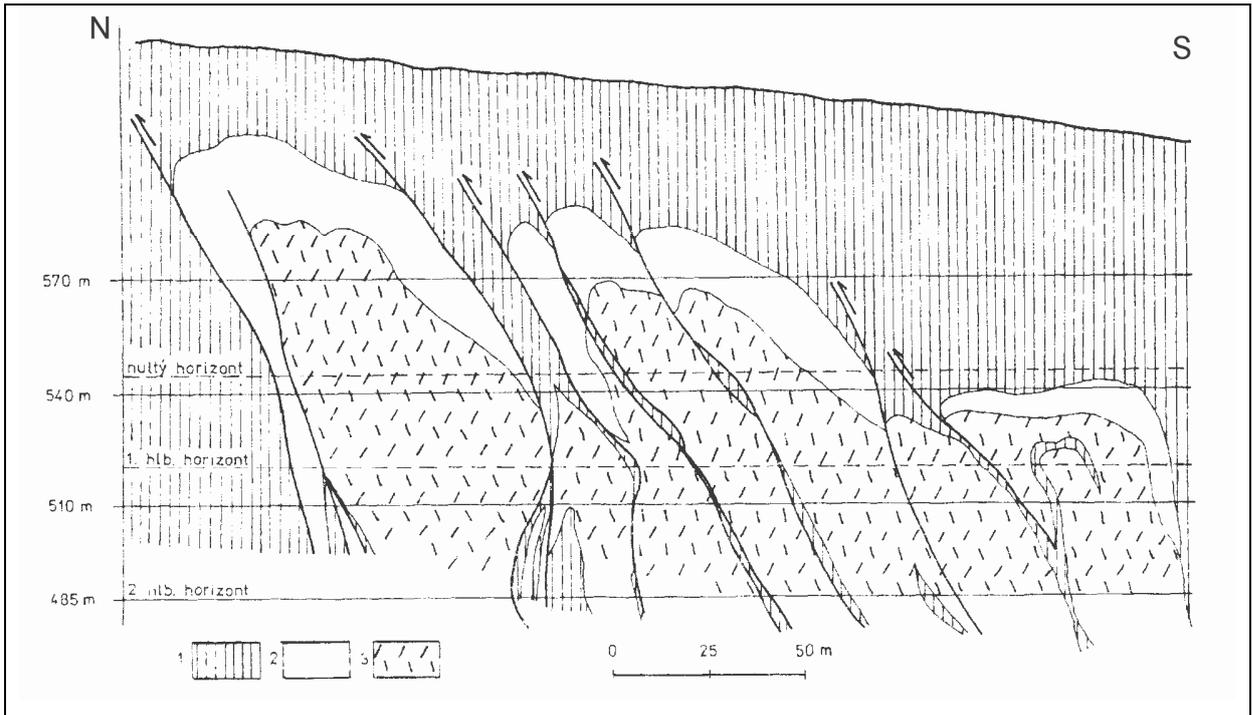


Abb. 28: Schnitt durch die Lagerstätte Novoveská Huta, Gips tritt entlang von Störungen und in den hangensten Bereichen der Evaporitabfolge auf, wobei: 1 – permische Gesteine, 2 – Gips, 3 – Anhydrit (Grecula, 1995).

Die Proben ST-DG-1 bis ST-DG-12 entstammen der Lagerstätte Novoveská Huta. ST-DG-13 und ST-DG-14 wurden dem Tagbau von Šafárka entnommen. Beide Lagerstätten befinden sich in der Nová Ves Formation und sind miteinander verbunden. Siehe [Abbildung 29](#).

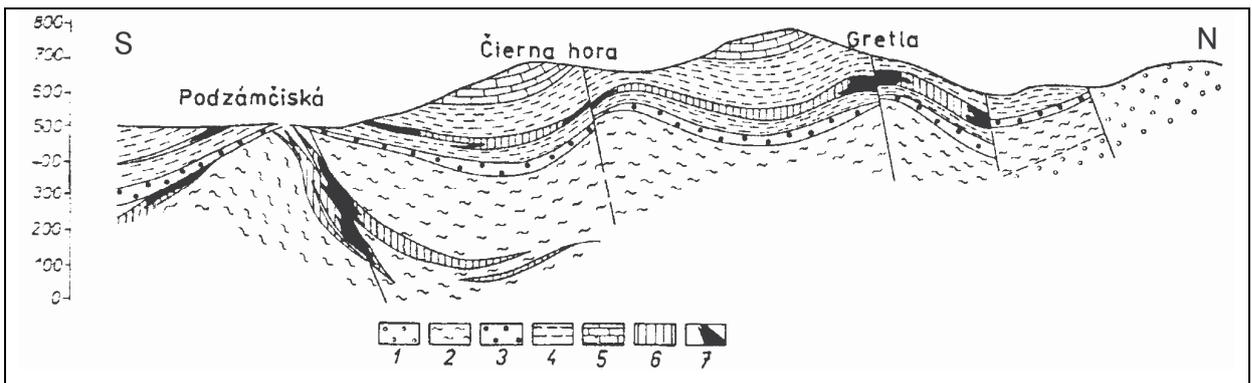


Abb. 29: Auftreten und Verbindung der Evaporite im Spišsker Lagerstättengürtel, wobei: 1- Konglomerate und Sandstein, 2 – Tonstein, 3 - Konglomerate der Strážany Abfolge, 4 – Tonstein (Perm bis Untertrias), 5 – Karbonate (Mitteltrias), 6 – Anhydrit und 7 – Gips (Grecula 1995).

7.4.2. Evaporite des Turnaicums und Silicicums

Die evaporitischen Abfolgen des Turnaicums und des Silicicums sind durch einen ähnlichen lithologischen Aufbau gekennzeichnet und werden in der Perkupa Formation zusammengefasst (Mello et al., 1994). Die Hauptvorkommen liegen im Slowakischen Karst und im nordungarischen Aggtelek Karst nahe der Ortschaft Perkupa (Kovács et al., 1989). Evaporite wurden durch Bohrungen nahe Rožňava, Gemerská Ves und Bohúňovo nachgewiesen (Bystrický & Oravcová, 1962). Die Evaporite treten im Gemerischen Lagerstättengürtel (Grecula et al., 1995) auf. Generell sind die Mächtigkeiten des Wertstoffes höher als im Spišsker Lagerstättengürtel, wobei sie bis zu 1000 m erreichen können. Geographisch wird dieser Gürtel von den Ortschaften Tornaľa – Jelšava – Rožňava – Drnava – Rudník – Drienovec und der ungarischen Staatsgrenze eingerahmt. Er weist eine Länge von 60 km mit einer maximalen Breite von 25 km auf. Es ist dies das Gebiet des Slowakischen Karstes. Bei dem verkarstungsfähigen Gestein handelt es sich um mächtige Karbonate der mittleren Trias. Die Sulfate sind an Gesteine der unteren Trias gebunden, die im Liegenden auftreten (Grecula et al., 1995).

Die evaporitischen Ablagerungsräume der Perkupa Formation gleichen jener der Novoveská Huta Formation im Großen und Ganzen, so tritt etwa auch hier die klastische Fazies auf. Als Lithologien sind vertreten: Anhydritarenit, Anhydritbrekzie, grüner und graugrüner Tonstein, dunkler Dolomit, feinlaminiertes Dolomit, saure Vulkanoklastika und selten feinlaminiertes Anhydrit (Vozárová, 1997). In der Perkupa Formation ist der kontinentale Einfluss schwächer ausgeprägt. Es tritt weniger siliziklastischer Detritus auf, Red-Bed Einschaltungen fehlen gänzlich. Ähnlich wie bei den Evaporitmineralen der Novoveská Huta Formation, kam es zu einer Ausfällung auf Plattformen und einem Weitertransport in tiefere Beckenbereiche mit stärker reduzierenden Bedingungen. Diese Umlagerungen erfolgten in nicht kohäsiven Strömen, was durch Sedimentstrukturen belegt ist. Die Anhydritmatrix der Brekzien ist arm an Tonmineralen (Karoli, 1993).

Die Proben ST-DG-15 und ST-DG-16 stammen aus der Lagerstätte Gemerská Hôrka-Bohúňovo. Abbildung 30 zeigt ein Profil.

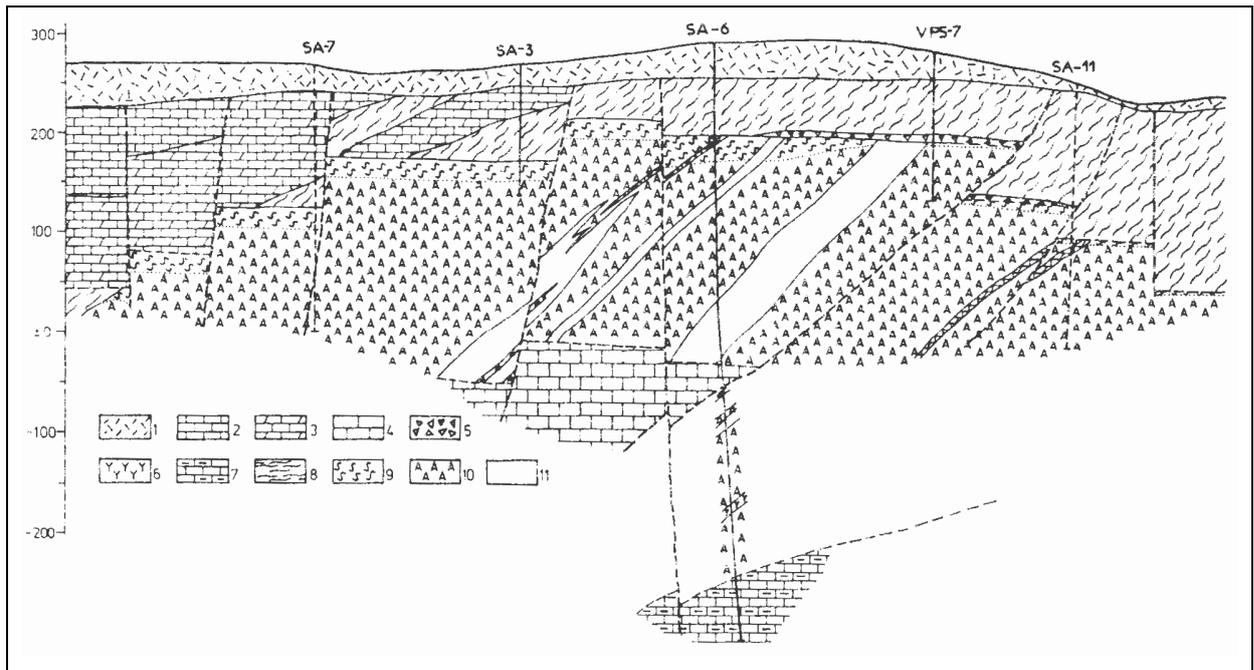


Abb. 30: Profil durch die Lagerstätte Bohúňovo, wobei: 1 – Lockersedimente, 2 – dunkelgraue, mitteltriasische Kalksteine, 3 – zellige Kalkstein (Untertrias), 4 – kristalliner heller Kalkstein (Unteranis der Meliata Gruppe), 5 – Tektonische Brekzien, 6 – Gabbro, 7 – Kalk-Tonstein Formation (Mitteltrias der Meliata Gruppe), 8 – Sand-Tonstein Formation (Mitteltrias der Meliata Gruppe), 9 – Gips, 10 – Anhydrit und 11 – Sand-Tonstein Einschaltungen in den Evaporiten (Grecula, 1995).

8. Petrologie

Für die petrologische Untersuchung der Proben wurden nicht abgedeckte Dünnschliffe mit einer Dicke von etwa 30 µm angefertigt und unter einem Polarisationsmikroskop bearbeitet. Um eine Aussage über opake Minerale treffen zu können, wurden polierte Anschliffe hergestellt und mittels Auflichtmikroskopie bestimmt.

Komponenten welche weniger als 5% ausmachen werden mit Namen nicht erfasst, außer sie sind aus speziellen Gründen wichtig. Nebenkomponten zwischen 5-20% werden dem Namen als Adjektiv vorangestellt. Die Hauptkomponenten bilden den Gesteinsnamen, wobei das häufigste Mineral am Ende steht (Sturmfels, 1943). Um einen Gesteinsnamen ableiten zu können wurde ein Versuch unternommen die wesentlichen Mineralphasen prozentual abzuschätzen. Die Angaben beziehen sich auf den Anteil des jeweiligen Minerals an der Schliffoberfläche und sind nur als Richtwert zu verstehen. Diese Abschätzung ist stark subjektiv geprägt und wird zusätzlich durch die starke Inhomogenität der meisten Gesteinsproben erschwert. Die Benennung der Gefüge der Kalziumsulfate erfolgte nach der Arbeit von Maiklem et al., 1969. Die Zahlenangaben der Balken in den Schliffphotos sind in [mm] angegeben.

ST-DG-1

Gesteinsbezeichnung: Gips-Anhydrit-Magnesit

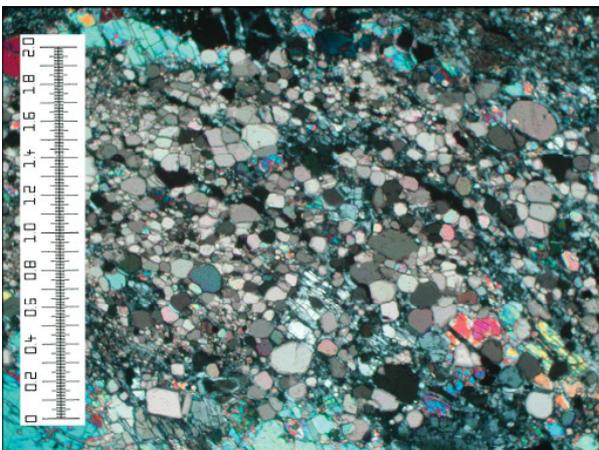


Abb. 31: rekristallisierte Magnesiteinkristalle.

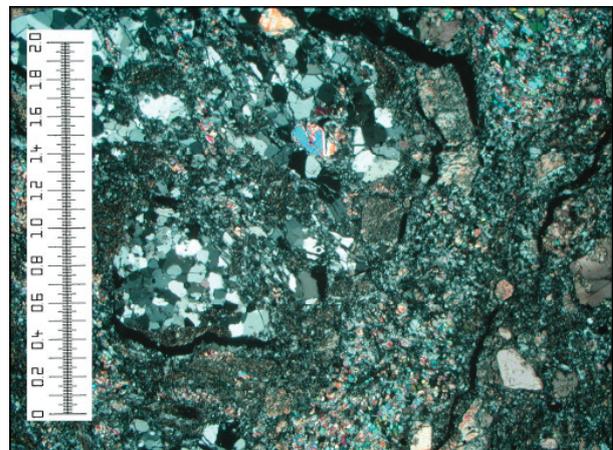


Abb. 32: Gips als Pseudomorphose nach Anhydrit, in der Grundmasse feinkörniger Gips und Magnesit.

- Magnesit (40%)

Magnesit tritt in Form von Klüften bis 3 mm auf, sie weisen eine dunkle Eigenfarbe auf und Pyrit tritt darin gehäuft auf. Weiters kann Magnesit als Einkristall mit Korngrößen bis 0,5 mm beobachtet werden. Hierbei ist Spaltbarkeit in zwei Richtungen und einheitliche Auslöschung festzustellen. Magnesiteinkristalle liegen rekristallisiert vor und treten als solche in Partien angereichert auf. Siehe Abbildung 31. Magnesit ist auch feinstkörnig in der Grundmasse zu finden.

- Anhydrit (35%)

Einzelne Bereiche des Schliffes werden vollständig durch Anhydrit aufgebaut. Durch das homogene Auftreten der Einzelkristalle mit einer Korngröße von etwa 0,1 mm ist er in diesem Fall als blockiger Anhydrit anzusprechen. Weiters treten große Einkristalle, welche stark korrodiert sind, auf.

- Gips (25%)

Gips tritt in einzelnen Partien relativ rein, mit Kristallen einheitlicher Größe (0,3 mm) auf. Hierbei handelt es sich möglicherweise um hydratisierten nodularen bis mosaikhaften Anhydrit. Siehe Abbildung 32. Gips tritt auch in Form von großen, faserigen Kristallen und feinkörnig in der Grundmasse auf.

- Pyrit findet sich in Form idiomorpher Kristalle mit einer Kantenlänge bis 0,3 mm und feinkörnig vor allem in den Magnesitklüften. Siehe Abbildung 33.

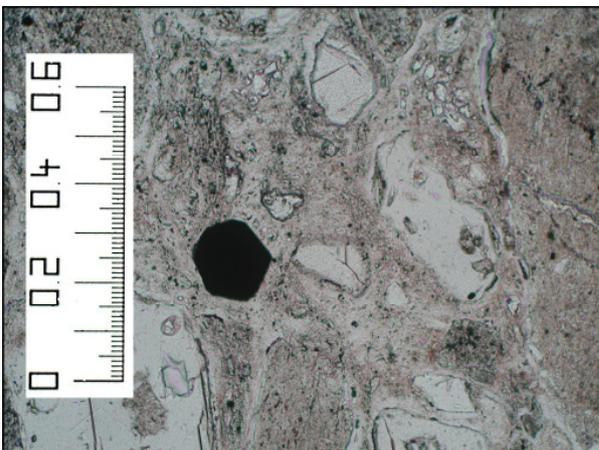


Abb. 33: Pyritkorn mit gut ausgebildeten Kristallflächen.

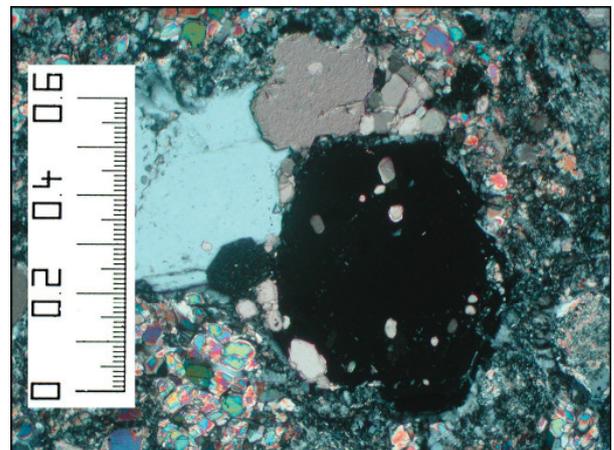


Abb. 34: in der Bildmitte sind zwei große Quarzkristalle mit unterschiedlicher Auslöschung zu erkennen.

- Quarz

Quarz ist über den ganzen Schliff verteilt zu finden und weist eine maximale Korngröße von 0,2 mm auf. Die zahlreichen Einschlüsse an Anhydrit, Magnesit und Gips sprechen für eine authigene Bildung. Siehe Abbildung 34.



Abb. 35: Bei den grünlichen Bereichen handelt es sich um Magnesitklasten welche in grauem Anhydrit und Gips enthalten sind. Am rechten Bildrand ist eine Kluft gefüllt mit Fasergips zu erkennen.

Auffallend im Schliff sind die offenen Klüfte, die durch die Hydratation des Anhydrits infolge Zutritt von Luftfeuchtigkeit im Zuge der Abbautätigkeiten, entstanden sind. Außerdem sind die Mineralphasen stark inhomogen verteilt. Das Gestein weist einen brekziösen Charakter auf. Lamination ist nicht zu erkennen, Magnesitklasten sind in blockigem Anhydrit enthalten. Letzterer weist deutliche Hydratation zu Gips hin auf. Siehe Abbildung 35.

ST-DG-2

Gesteinsbezeichnung: gipshältiger Magnesit-Anhydrit

- Anhydrit (60%)

Die Kristalle weisen eine maximale Korngröße von 14 mm auf. Spaltbarkeit, polysynthetische Verzwillingung und einheitliche Auslöschung ist erkennbar. Die Korngrenzen sind ungerade da die Einzelkristalle intensiv miteinander verwachsen sind und korrodierte Kristalle auftreten. An Bewegungshorizonten sind die Kristalle deutlich elongat. Da zwischen den einzelnen Anhydritkristallen kaum Matrix zu bemerken ist kann von einem gestörten Nodular- bis Mosaikgefüge gesprochen werden. Siehe Abbildung 36.

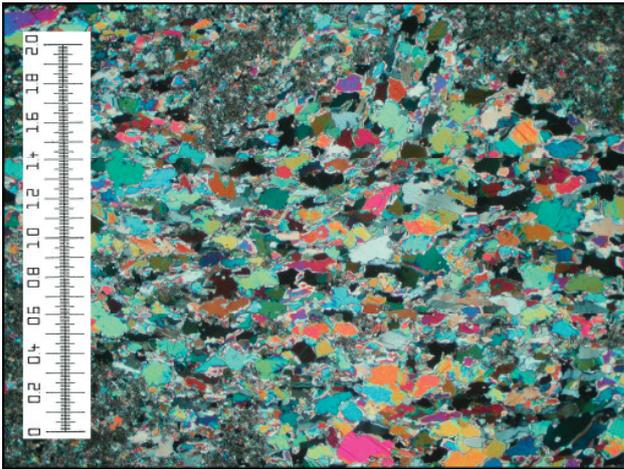


Abb. 36: intensiv verwachsene Anhydritkristalle gemeinsam mit feinkörnigem Magnesit. Anhydrit ist bei gekreuztem Polarisator durch seine bunten Interferenzfarben zu erkennen.

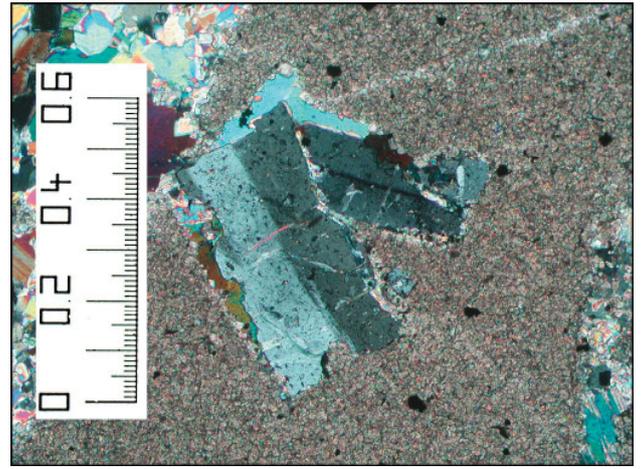


Abb. 37: Magnesitklast mit Einschlüssen von einfach verzwilligten Gipskristallen und Anhydrit.

- Magnesit (35%)

Magnesitklasten haben eine maximale Ausdehnung von 8 mm und weisen zahlreiche Einschlüsse von Anhydrit und seltener Gips auf. Siehe Abbildung 37. Magnesit tritt auch in Form feinkörniger Grundmasse auf, wobei eine intensive Verwachsung mit Anhydrit vorliegt. Stylolithen werden durch eine Anreicherung von organischem Material sichtbar. Größere Einkristalle konnten nicht ausgemacht werden.

- Gips (5%)

Gips bildet faserige Kristalle mit einer Korngröße von maximal 0,8 mm aus. Diese befinden sich im Verband mit Anhydrit.

- Pyrit tritt in Form von Einzelkörnern bis 0,2 mm hauptsächlich im Karbonat auf.

- Quarz

Gerundete Körner bis 0,1mm und einheitlicher Auslöschung.

ST-DG-3

Gesteinsbezeichnung: Gips-Magnesit-Anhydrit

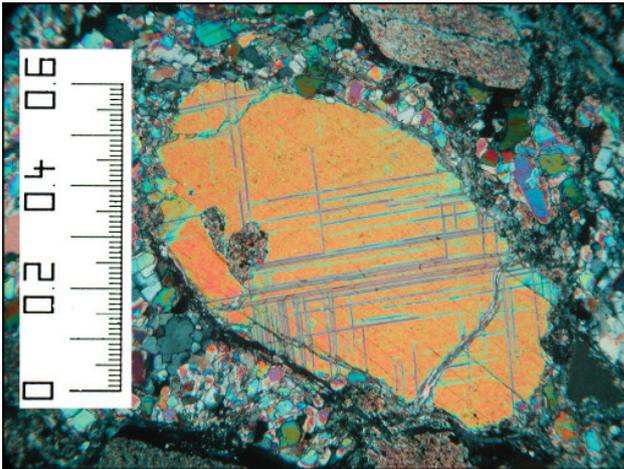


Abb. 38: Anhydritkorn mit Spaltbarkeit in zwei Richtungen.

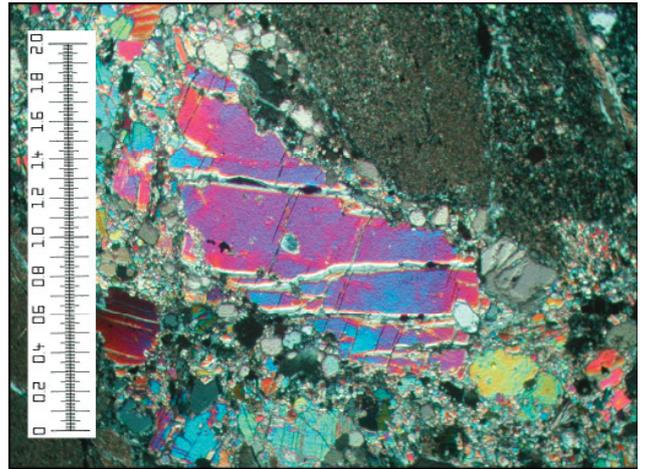


Abb. 39: korrodierter Anhydritkristall mit beginnender Umwandlung in Gips.

- Anhydrit (55%)

Anhydrit tritt in Form relativ großer Körner mit einem Durchmesser bis 2 mm auf. Spaltbarkeiten in zwei Richtungen sind erkennbar, siehe Abbildung 38. Die Kristalle haben stark unregelmäßige Korngrenzen und entlang von Trennflächen ist eine beginnende Umwandlung in Gips zu erkennen. Siehe Abbildung 39. Weiters tritt Anhydrit auch in homogenen, relativ feinkörnigen Partien auf. Die Kristalle weisen tafeligen Habitus auf und liegen in dieser Form als massiger Anhydrit vor.

- Magnesit (25%)

Magnesit tritt in Form von Klusten mit einem Durchmesser bis zu 7 mm auf. Sie weisen eine relativ dunkle Eigenfarbe auf und enthalten zahlreiche feinkörnige Pyritkristalle. Einzelkristalle bis 0,5 mm, gemeinsam mit Anhydrit- und Gipskristallen konnten ebenfalls beobachtet werden. Sie weisen gerade Korngrenzen auf und zeigen Hinweise für eine Rekristallisation, indem die einzelnen Grenzflächen einen Winkel von 120° einschließen.

- Gips (20%)

Gips tritt in einzelnen Partien feinstkörnig, mit Korngrößen $<0,1$ mm auf. Die einzelnen Kristalle sind filzig miteinander verwachsen, was als Hinweis auf sekundären Gips zu werten ist. Gemeinsam mit Anhydrit und rekristallisierten Magnesiteinkristallen tritt auch Gips auf. Weiters lassen sich faserige, gebogene Kristallaggregate finden.

- Pyrit
Pyrit tritt in bis zu 0,2 mm großen, idiomorphen Kristallen auf und ist vor allem im Karbonat zu finden.
- Quarz
Manche Kristalle zeigen eine Abrundung.

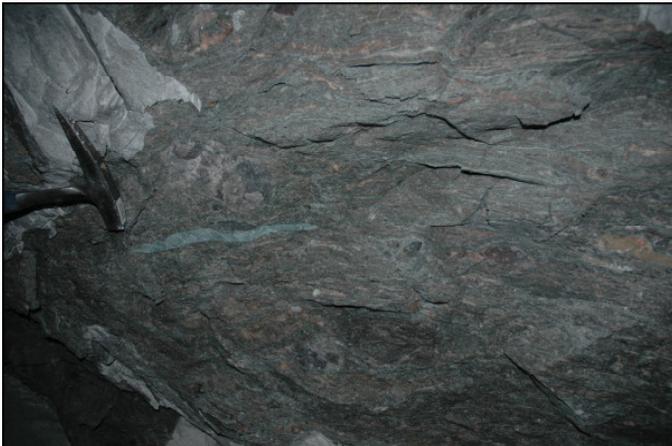


Abb. 40: Anhydritbrekzie mit deformierten, grünlichen Magnesitklasten, Anhydritnodularen und rötlichem Gips.

Im Schliff ist die Schichtung undeutlich erkennbar, demgegenüber ist sie im Aufschluss gut zu erkennen. Deformierte Magnesitklasten und Anhydritnodulare treten eingeregelt auf, sie befinden sich in einer Grundmasse aus massigem Anhydrit. Sekundärer Gips ist durch seine rötliche Färbung zu erkennen. Siehe Abbildung 40.

ST-DG-5

Gesteinsbezeichnung: magnesithaltiger Gips

- Gips (95%)
In diesem Schliff tritt Gips hauptsächlich feinstkörnig mit Kristallgrößen $<0,1$ mm auf. Die Körner sind intensiv miteinander filzig verwachsen, es treten homogene Partien mit annähernd gleicher Auslöschung auf. In unmittelbarer Umgebung von Karbonatlagen ist zu beobachten, dass Gips längliche, bis 0,7 mm erreichende Kristalle ausbildet, die normal auf die Schichtung stehen. Siehe Abbildung 42. Hierbei handelt es sich um „selenitischen sekundären Gips“ nach Ogniben, 1957.

Möglicherweise ist der Gips aus einem geschichteten, massigen Anhydrit hervorgegangen.

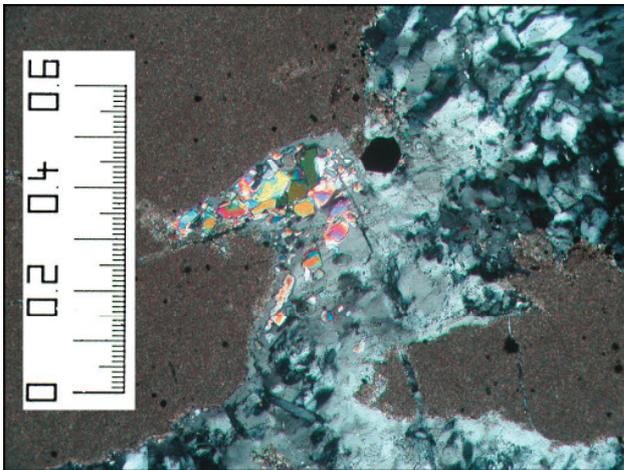


Abb. 41: Reliktischer Anhydrit an einem Magnesitklast, ein schwarzer Pyritkristall ist zu erkennen.

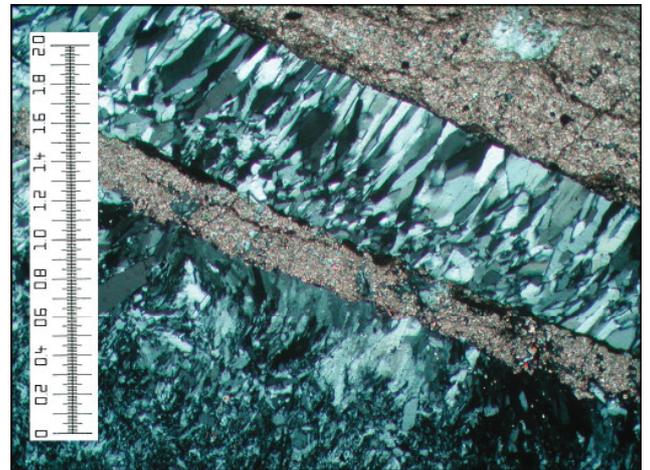


Abb. 42: längliche Gipskristalle die normal auf die Schichtung stehen, welche von feinkörnigen Magnesitlagen nachgezeichnet wird.

- Magnesit (5%)

Isolierte Magnesitkörner mit einer Kristallgröße bis maximal 0,1 mm sind über den gesamten Schliff verteilt. Feinstkörniger, dunkler Magnesit ist in Lagen oder isolierten Klasten, mit einem maximalen Durchmesser von 2 mm zu finden. Diese karbonatischen Lagen treten orientiert auf, wobei es sich vermutlich um eine primäre sedimentäre Schichtung handelt.

- Pyrit

Idiomorphe Kristalle bis maximal 0,3 mm, über den gesamten Schliff verteilt. An der Grenze des Gipses zu den Magnesitlagen, tritt Pyrit gehäuft im Karbonat auf.

- Anhydrit

Äußerst selten in diesem Schliff, als Relikte in größeren Gipskörnern oder geschützt durch Magnesitklasten. Siehe Abbildung 41. Das Auftreten dieser nicht hydratisierten Reste spricht für einen sekundären Gips der sich aus einem Anhydrit gebildet hat.

Gesteinsbezeichnung: Magnesit-Anhydrit

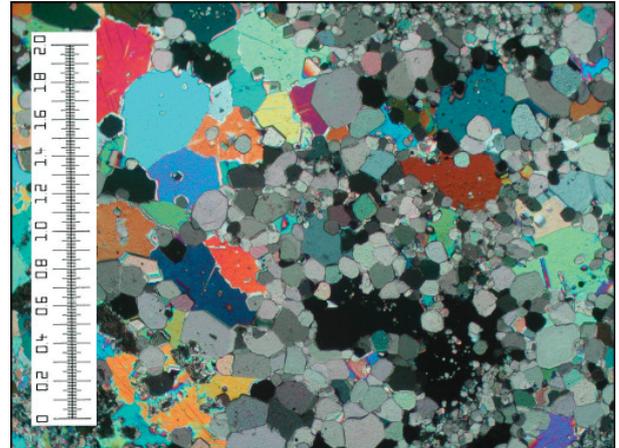
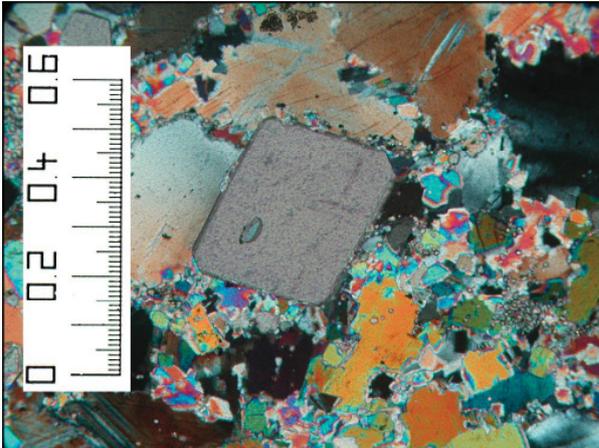


Abb. 43: rhomboedrischer Magnesitkristall in Anhydrit. Abb. 44: rekristallisierter Magnesit mit Anhydrit.

- Anhydrit (50%)

Anhydrit tritt in Form großer Kristalle bis 3 mm auf. Diese weisen zahlreiche Einschlüsse von Karbonat und stark verwachsene Korngrenzen auf. Außerdem konnte polysynthetische Verzwilligung und Spaltbarkeit beobachtet werden. Hauptsächlich tritt diese Mineralphase jedoch als geschichteter massiger Anhydrit auf. Die Korngröße beläuft sich in etwa auf 0,1 mm, die Kristalle treten im Verband mit Gipskristallen auf.

- Magnesit (45%)

Magnesitklasten von dunkler Eigenfarbe bis 15 mm mit zahlreichen feinstkörnigen Pyritkristallen. Diese sind mit Klüften durchzogen, deren Füllung sich aus Gips und Anhydrit zusammensetzt. Weiters treten klare Einkristalle mit deutlichen Korngrenzen und Kantenlängen bis 0,7 mm auf. Siehe Abbildung 43. Weiters finden sich Hinweise auf Rekristallisation des Karbonats. Siehe Abbildung 44. Die primäre sedimentäre Schichtung wird durch lagenweises Auftreten feinkörniger Magnesitkristalle angedeutet. Die einzelnen Lagen können auskeilen und weisen Deformation auf. Siehe Abbildung 45.

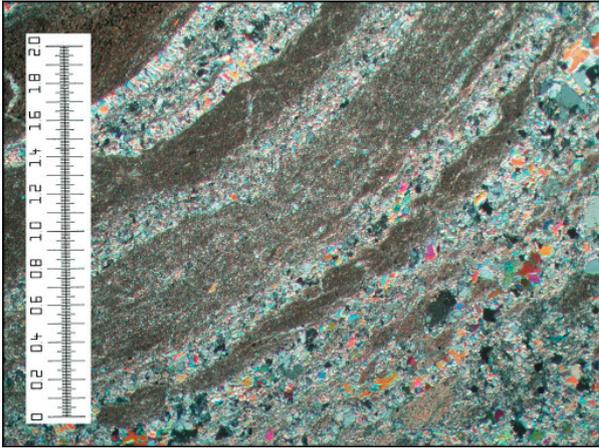


Abb. 45: geschichteter massiger Anhydrit mit einzelnen deformierten Lagen an feinkörnigem Magnesit.

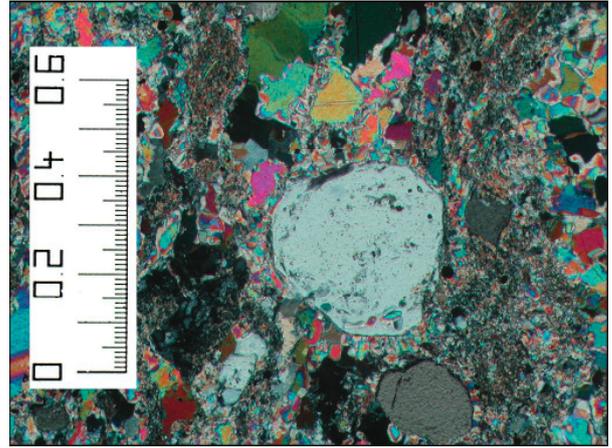


Abb. 46: Quarzkristall mit Einschlüssen von Anhydrit.

- Gips (5%)
Gips erreicht maximale Korngrößen von 1,5 mm, es treten hauptsächlich faserige, deformierte Kristalle mit deutlicher Spaltbarkeit auf.
- Quarz
Körner bis 0,4 mm, mit Einschlüssen von Anhydrit. Siehe Abbildung 46.
- Pyrit
Idiomorphe Kristalle bis 0,2 mm treten über den gesamten Schliff verteilt relativ häufig auf.

ST-DG-7

Gesteinsbezeichnung: magnesithaltiger Gips

- Gips (95%)
Hauptsächlich in Form stängeliger Kristalle bis 1 mm und mit scharfen Korngrenzen. Siehe Abbildung 47. Eine einheitliche Einregelung ist nicht zu bemerken und für sekundären Gips nicht unbedingt zu erwarten. Untergeordnet tritt auch feinkristalliner, filzig verwachsener Gips auf.

- Magnesit (5%)

Über den gesamten Schliff verteilt, mit einer maximalen Korngröße von 0,5 mm. Siehe Abbildung 48. Unregelmäßige Korngrenzen und eine schwache Anhäufung in Lagen, welche vermutlich die primäre sedimentäre Schichtung andeutet, kann beobachtet werden.

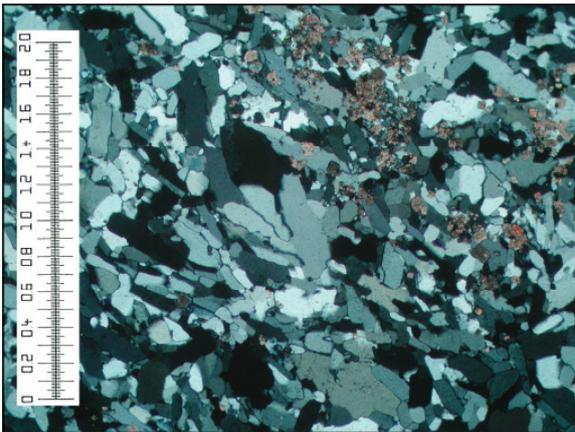


Abb. 47: stängelige Gipskristalle mit vereinzelt kleinen Magnesitkristallen.

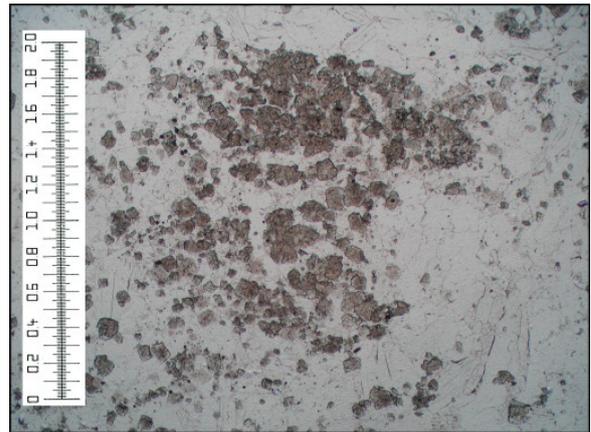


Abb. 48: ohne Polarisator wird Magnesit durch seine hohe Lichtbrechung deutlich sichtbar.

- Pyrit

Pyrit tritt im Vergleich zu den anderen Schliffen selten auf und bildet Kristalle bis 0,1 mm aus. Eine leichte Anhäufung in Lagen mit Magnesit ist zu bemerken.

- Anhydrit

Als Relikte, sehr selten in dieser Probe. Aufgrund der Tatsache, dass die stängeligen Gipskristalle keine Einregelung zeigen, und reliktsicher Anhydrit gefunden wurde handelt es sich auch hierbei um einen sekundären Gips.

ST-DG-8

Gesteinsbezeichnung: Gips-Anhydrit-Magnesit

- Magnesit (40%)

Magnesit tritt in Form von Klasten mit einer Korngröße bis 5 mm auf. Diese weisen eine dunkle Eigenfarbe auf, führen teilweise feinkörnigen Pyrit und Gips. Weiters tritt Magnesit in Form von Einzelkristallen auf. Diese erreichen

Korngrößen bis 0,8 mm, zeigen Spaltbarkeit und weisen kaum Einschlüsse auf. Magnesit tritt feinstkörnig gemeinsam mit Gips in der Grundmasse auf.

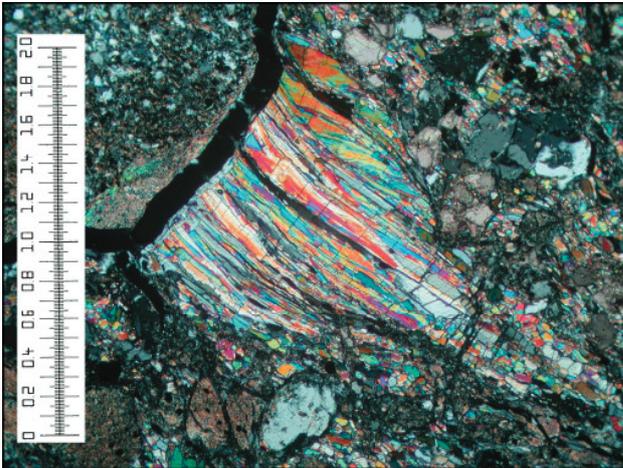


Abb. 49: faseriger Anhydrit im Druckschatten eines Magnesitklastes; Nachträglich erfolgte eine teilweise Umwandlung des Anhydrits in Gips.

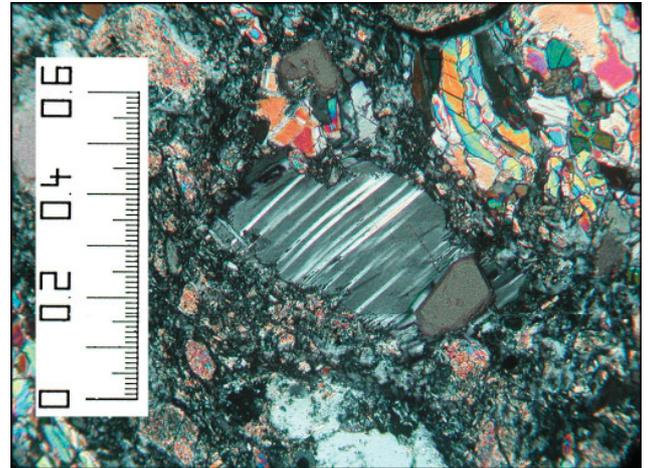


Abb. 50: polysynthetische Verzwilligung eines Gipskornes.

- Gips (35%)

Gips tritt sowohl feinkörnig in der Grundmasse und den Magnesitklasten, sowie als grobkörnigere Einkristalle auf. In letzterem Fall ist Spaltbarkeit in zwei Richtungen, polysynthetische Verzwilligung und zum Teil faserige Ausbildung zu erkennen. Siehe Abbildung 50.

- Anhydrit (25%)

Es treten einzelne Partien massigen Anhydrits auf. Dieser ist recht homogen, weist keinerlei Matrix zwischen den geraden Korngrenzen auf und erreicht maximale Durchmesser von 0,1 mm. Weiters treten relativ große Einkristalle bis 2 mm auf. Diese weisen polysynthetische Verzwilligung und Spaltbarkeit in zwei Richtungen auf. Als Besonderheit wurden in diesem Schliff faserig ausgebildeter Anhydrit im Druckschatten eines größeren Magnesitklastes aufgefunden. Siehe Abbildung 49.

- Quarz

Quarz ist in diesem Schliff relativ häufig zu bemerken, es handelt sich um Körner bis 0,8 mm Durchmesser, die zahlreiche Einschlüsse aufweisen.

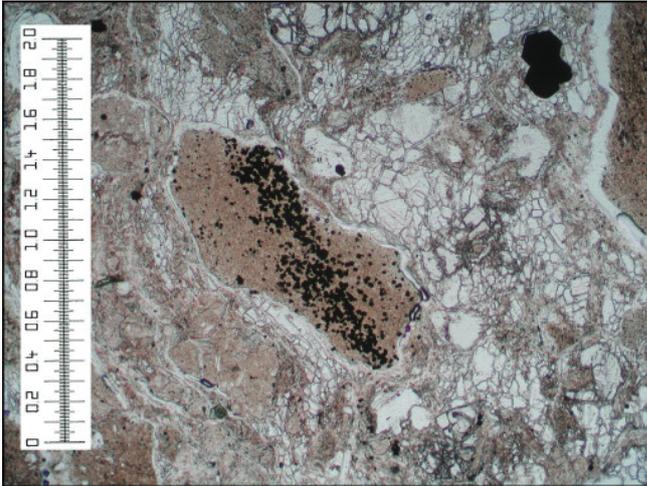


Abb. 51: Magnesitklast mit gehäuften Auftreten von Pyrit; am rechten oberen Bildrand ist ein Kristallaggregat von Pyrit zu erkennen.

- Pyrit

Pyrit in idiomorpher Ausbildung mit Kantenlängen bis 0,5 mm, zahlreiche kleinere Kristalle sind im Magnesit zu finden. Siehe Abbildung 51. Weiters konnten auch xenomorphe Massen aufgefunden werden, welche anormale blau-graue Anisotropiefarben zeigen.

- Organisches Material

ST-DG-9

Gesteinsbezeichnung: anhydrithältiger Gips-Magnesit

- Magnesit (70%)

Magnesitklasten feinkörnig, teilweise mit viel Pyrit. Weiters tritt Magnesit in Form von Einzelkristallen mit Kantenlängen bis 1 mm auf. Diese weisen deutliche Korngrenzen, Spaltbarkeit in zwei Richtungen und einheitliche Auslöschung auf. Das Karbonat ist auch feinkörnig in der Grundmasse zu finden.

- Gips (25%)

Gips bildet große Körner bis 0,5 mm aus, welche mit Magnesit und Anhydrit verwachsen sind. Hierbei wird Letzterer von Gips verdrängt. Die Gipskristalle sind reich an Einschlüssen, wobei Anhydrit, Magnesit und Flüssigkeitseinschlüsse mit Salzkristallen vorkommen. Klüfte im Magnesit sind mit Gips ausgefüllt. Das

Mineral tritt auch in Form von ovalen Partien innerhalb des Karbonats auf, wobei es sich vermutlich um ehemalige Anhydrit Nodulare handelt. Siehe Abbildung 52.

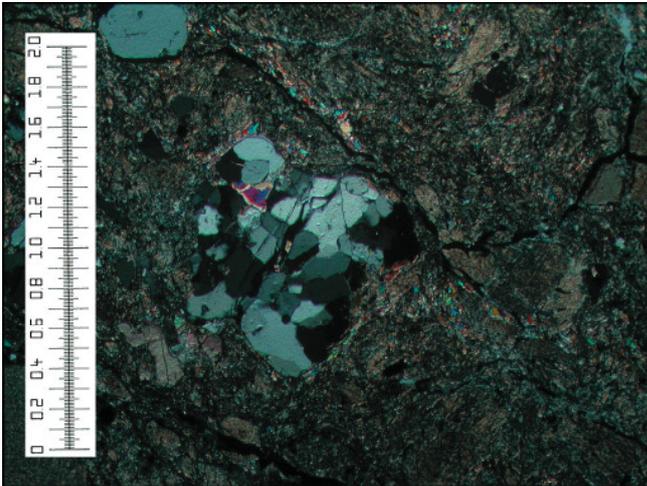


Abb. 52: Gipskristalle innerhalb von Magnesit die vermutlich aus Anhydrit-Nodularen hervorgegangen sind.

- Anhydrit (5%)
Anhydrit tritt in Form länglicher Kristalle mit polysynthetischer Verzwilligung und deutlicher Spaltbarkeit auf.
- Pyrit
Idiomorphe Kristalle bis 0,1 mm können aufgefunden werden, feinkörnig tritt Pyrit vor allem in den Magnesitklasten auf.
- Quarz
- Organisches Material als unregelmäßige Massen.

ST-DG-10

Gesteinsbezeichnung: gipshältiger Magnesit-Anhydrit

- Anhydrit (85%)
Anhydrit bildet große Einzelkristalle bis 2,5 mm aus. Polysynthetische Verzwilligung, einheitliche Auslöschung und stark verwachsene Korngrenzen sind zu bemerken. Manche Körner zeigen Hinweise auf eine beginnende

Umwandlung in Gips. Siehe Abbildung 53. Der größte Teil liegt jedoch feinkörnig als massiger Anhydrit mit Kristalldurchmessern bis 0,1 mm vor. Die Körner weisen einheitliche Auslöschung und gerade Korngrenzen auf, wobei keine Matrix vorkommt.

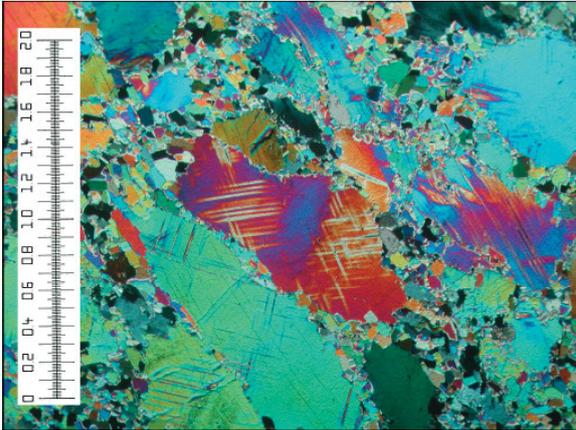


Abb. 53: das große Anhydritkorn mit rot-violetten Interferenzfarben weist beginnende Hydratation entlang der Spaltbarkeiten auf.

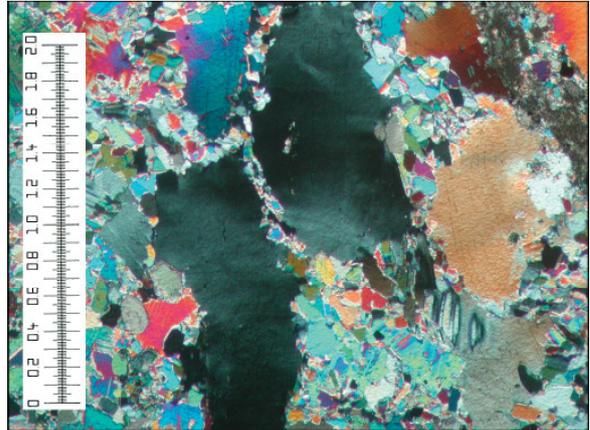


Abb. 54: bei den großen Körnern in Auslöschungsstellung handelt es sich um Gips, die von massigem Anhydrit umgeben sind.

- Magnesit (10%)

Magnesit tritt lagenförmig, sehr feinkörnig auf.

- Gips (5%)

Gips bildet große, faserige Kristalle mit Kantenlängen bis 2 mm aus. Siehe Abbildung 54.

- Pyrit bildet idiomorphe Kristalle bis 0,1 mm.

ST-DG-11

Gesteinsbezeichnung: Anhydrit-Magnesit

- Magnesit (50%)

Es treten Magnesitklasten mit Durchmessern bis 2,5 mm auf. Diese zeichnen sich durch ein verstärktes Auftreten von Pyrit aus, Klüfte sind mit Anhydrit und Gips

ausgefüllt. Magnesit bildet auch klare Einkristalle mit Korngrößen bis 0,3 mm aus, die gute Spaltbarkeit, einheitliche Auslöschung und gerade Korngrenzen aufweisen. Das Karbonat tritt feinstkörnig in einer Wechsellagerung mit Anhydrit auf, somit ist die Schichtung erkennbar.

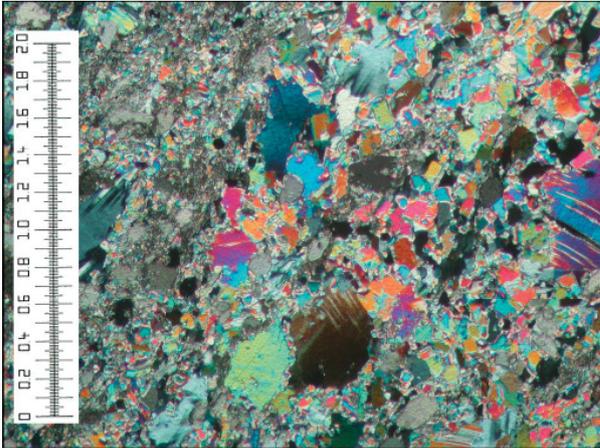


Abb. 55: Mineralgemenge aus Magnesit, Anhydrit und untergeordnet Gips.

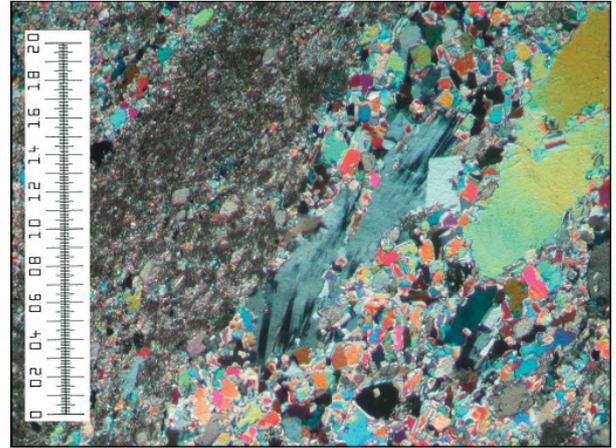


Abb. 56: im zentralen Bildteil ist ein länglicher, faseriger Gipskristall erkennbar. Feinkörniger Magnesit bildet die Schichtung.

- Anhydrit (45%)

Anhydrit tritt in einem Mineralgemenge gemeinsam mit Magnesit und untergeordnet mit Gips auf. Siehe Abbildung 55. Die Einzelkristalle erreichen Kantenlängen bis 1 mm, Spaltbarkeit in zwei Richtungen, stark unregelmäßige Korngrenzen und polysynthetische Verzwilligung ist erkennbar. Korrodierte Kristalle mit beginnender Hydratation sind zu bemerken.

- Gips (5%)

Gips tritt im Verband mit Anhydrit und Magnesit auf. Siehe Abbildung 56. Faserige Einkristalle mit Kantenlängen bis 0,5 mm sind zu erkennen. Sie weisen unregelmäßige Korngrenzen, polysynthetische Verzwilligung und Einschlüsse in Form von Anhydrit sowie Flüssigkeit auf.

- Quarz bildet Körner mit einem Durchmesser bis 0,5 mm. Sie weisen eine Rundung auf und haben eine einheitliche Auslöschung.

- Pyrit ist in diesem Schliff nur vereinzelt zu finden.

- Organisches Material bildet dünne Lagen im Karbonat.

ST-DG-13

Gesteinsbezeichnung: Magnesit-Gips

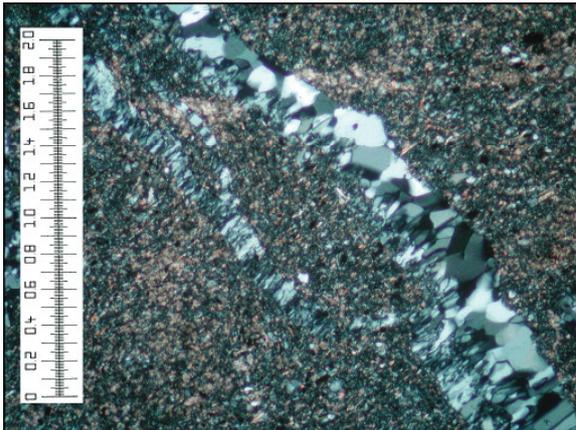


Abb. 57: Kluft im Magnesitklast, ausgefüllt mit Gips.

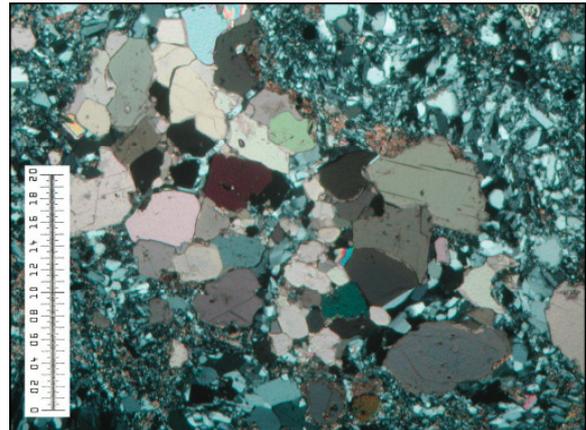


Abb. 58: gehäuftes Auftreten von Magnesiteinkristallen in feinkörnigem Gips.

- Gips (70%)
Gips liegt zum Großteil feinkörnig, in Form von stängeligen, gedrunenen Kristallen vor. Richtungsabhängigkeit ist nicht festzustellen. Klüfte in den Magnesitklasten sind mit länglichen Gipskristallen ausgefüllt, die senkrecht zur Trennfläche orientiert sind. Siehe Abbildung 57.
- Magnesit (30%)
Magnesit tritt in Form von Klasten auf, die einen Durchmesser bis zu 3 mm erreichen können. Diese zeichnen sich durch ihre dunkle Eigenfarbe und eine feinkörnige Struktur aus. Pyrit und Gips treten in den Klasten auf. Magnesit bildet auch reine Einzelkristalle, die einen Durchmesser von 2 mm erreichen können und einen Spaltwinkel von 74° aufweisen. Sie sind zum Teil angereichert anzutreffen. Siehe Abbildung 58.
- Pyrit bildet idiomorphe Kristalle bis 0,3 mm.
- Anhydrit ist nur sehr selten als Einschluss in Magnesitkristallen zu finden.

ST-DG-14

Gesteinsbezeichnung: Dolomit

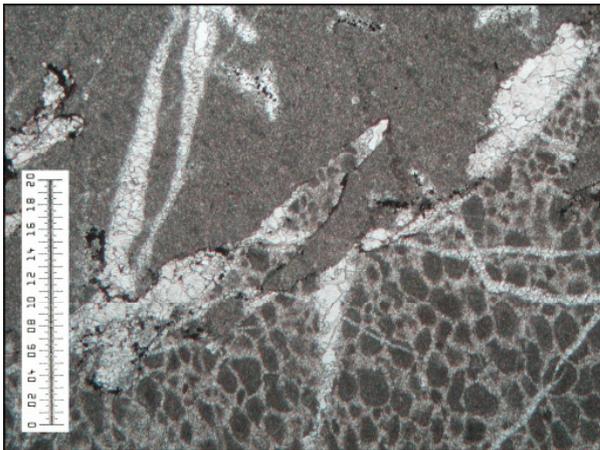


Abb. 59: zwei Ausbildungsformen von Dolomit durch einen Stylolith getrennt.

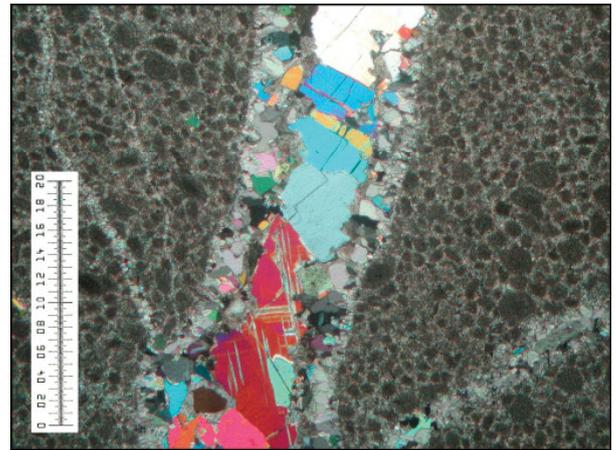


Abb. 60: Kluffüllungen bestehend aus Magnesit, Anhydrit und Gips.

- Dolomit

Das Karbonat liegt in zwei Ausbildungsformen vor: dies ist zunächst feinkörniger, mikritischer Dolomit ohne Internstrukturen. Weiters kann auch Dolomit mit mikritischen, ovalen Partikeln in Doloparite beobachtet werden, wobei es sich um einen Grainstone handelt. Letzterer ist möglicherweise auf Umlagerungsprozesse während der Sedimentation zurückzuführen und weist eher auf flachmarine Ablagerung. Die Grenze zwischen den beiden Gesteinen wird durch Stylolithen gebildet, welche sich durch eine Anreicherung von Pyrit, organischem Material und Tonmineralen auszeichnen. Siehe Abbildung 59.

Nebengestein und Kluffüllungen (Siehe Abbildung 60):

- Magnesit

Feinkristalline Magnesitklasten und klare Einkristalle mit Kantenlängen bis zu 1 mm treten auf.

- Anhydrit

Die Körner, welche bis zu 2 mm erreichen sind intensiv miteinander verwachsen und bilden keine geraden Korngrenzen. Polysynthetische Verzwilligung und Spaltbarkeit tritt auf.

- Gips

Einzelne Körner im Verband mit Anhydrit und Gips kommen vor; sie erreichen Durchmesser bis 1 mm.

- Pyrit



Abb. 61: im rechten Bildteil ist geklüfteter Dolomit zu erkennen, welcher in massigem Anhydrit eingebettet ist.

In Abbildung 61 ist zu erkennen, dass Dolomit in massigem bis gebändertem Anhydrit eingelagert ist. Da es sich bei dem Dolomit um einen Grainstone handelt, der eher auf flachmarine Ablagerung deutet und gebänderter Anhydrit eher für tiefermarine Bereiche zu erwarten ist, kam es vermutlich im Zuge der Sedimentation zu beträchtlichen Umlagerungen.

ST-DG-15

Gesteinsbezeichnung: magnesithältiger Gips

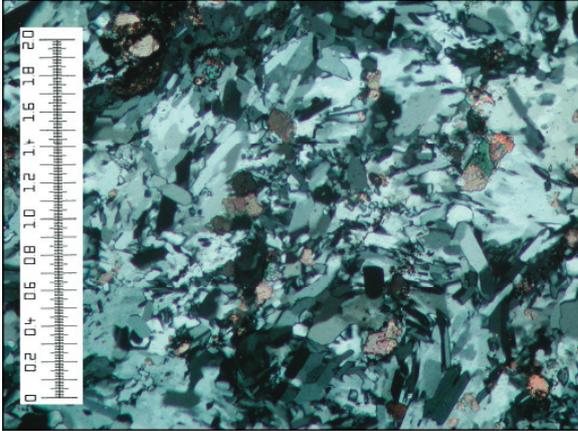


Abb. 62: stängelige Gipskristalle, einzelne Magnesitkristalle sind zu erkennen.

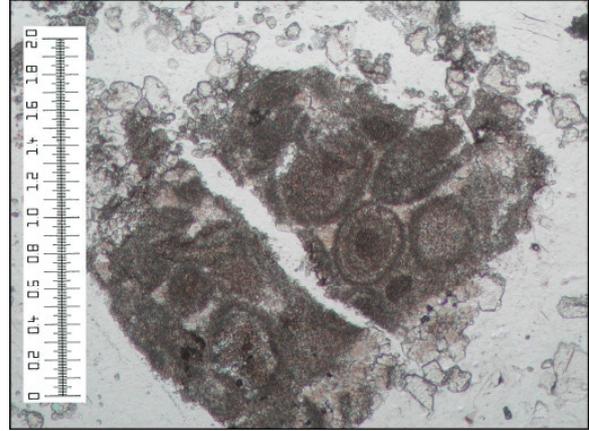


Abb. 63: Ooide in einem Magnesitklast.

- Gips (80%)

Gips bildet stängelige Kristalle bis 0,5 mm Kantenlänge. Die Kristalle weisen kaum Einschlüsse auf und haben gerade Auslöschung. Siehe Abbildung 62. Weiters bildet Gips wolkige Kristallaggregate aus, wobei einzelne Partien in etwa gleich auslöschen. Richtungsabhängigkeit ist nicht auszumachen.

- Magnesit (20%)

Es treten feinkörnige Klasten mit bis zu 5 mm Durchmesser auf. In einem Fall wurden darin Ooide angetroffen. Siehe Abbildung 63. Weiters treten relativ kleine Kristalle mit maximal 0,5 mm Korndurchmesser über den gesamten Schliff verteilt auf.

- Pyrit, xenomorph und selten anzutreffen.

- Organisches Material

ST-DG-16

Gesteinsbezeichnung: magnesithaltiger Anhydrit

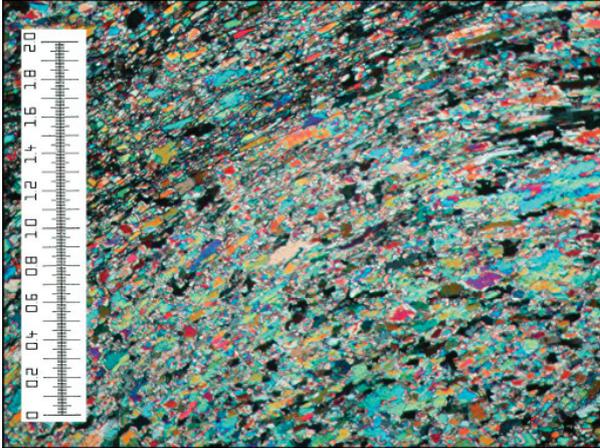


Abb. 64: am oberen Bildrand ist „pile-of-brick-texture“ in massigem, feinkörnigem Anhydrit zu erkennen.

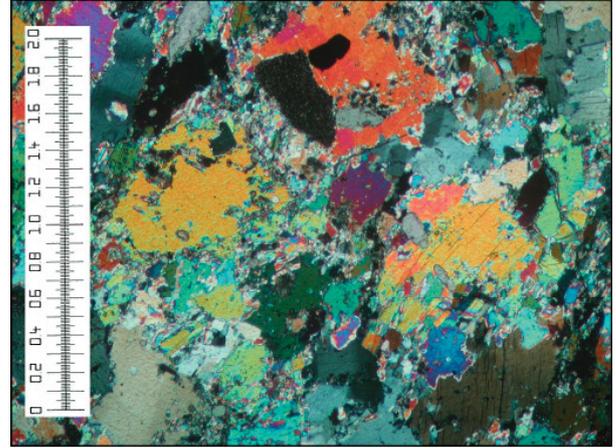


Abb. 65: große korrodierte und verzahnte Anhydritkristalle.

- Anhydrit (75%)

Die Kristalle treten in Korngrößen kleiner als 0,1 mm bis 2,5 mm auf. Feinkörnige Partien zeigen „pile-of-brick-texture“ (Goldman, 1952) und liegen massig vor. Die Kristalle weisen tafeligen Habitus, keine Matrix und gerade Korngrenzen auf. Siehe Abbildung 64. Im selben Schliff treten Anhydritkristalle mit der zwanzigfachen Korngröße auf. Sie zeigen polysynthetische Verzwillingung und Spaltbarkeit. Die Kristalle sind intensiv miteinander verzahnt und weisen Anzeichen von Korrosion auf. Siehe Abbildung 65.

- Magnesit (20%)

Magnesit tritt in Form feinkörniger Klaster mit Durchmessern bis 5 mm auf. Weiters ist das Karbonat ausgelängt, als klare Einkristalle mit Kantenlängen bis 1,5 mm und geraden Korngrenzen zu finden. Siehe Abbildung 66.

- Gips (5%)

Gips ist relativ selten anzutreffen und bildet längliche Kristalle die mit Anhydrit verzahnt sind. Zum Teil kann man undulöse Auslöschung und polysynthetische Verzwillingung beobachten.

- Quarz

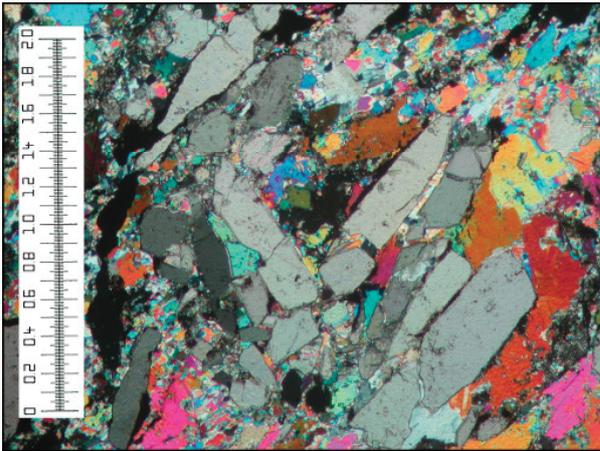


Abb. 66: längliche Magnesitkristalle im Anhydrit.

- Pyrit als idiomorphe Kristalle bis 0,3 mm, in den Magnesitklasten feinkörniger aber häufiger.
- Organisches Material



Abb. 67: Lagen von karbonatreichem, hellerem Anhydrit in dunkelgrauem, reinem Anhydrit.

Der gebänderte Anhydrit tritt relativ rein, von dunkelgrauer Farbe auf, die durch organisches Material verursacht wird. Eingeschalten finden sich hellere Lagen, die vermehrt Magnesit enthalten und bei denen es sich möglicherweise um Einträge durch Sedimentumlagerungen handelt. Durch die Bewegungsenergie wurde das ursprüngliche Sediment teilweise erodiert, es bildeten sich Klasten aus. Siehe Abbildung 67.

ST-DG-17

Gesteinsbezeichnung: Gips

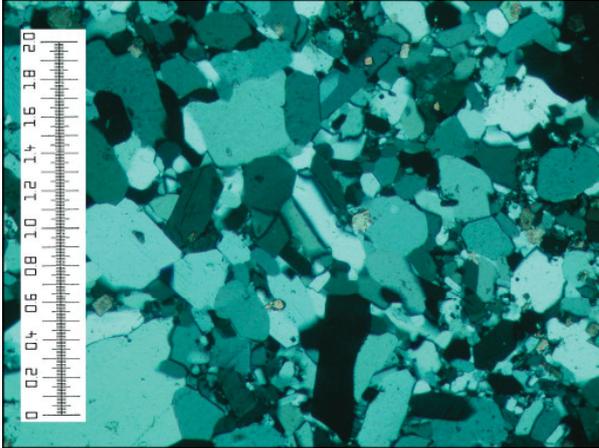


Abb. 68: gut auskristallisierter Gips ohne Matrix.

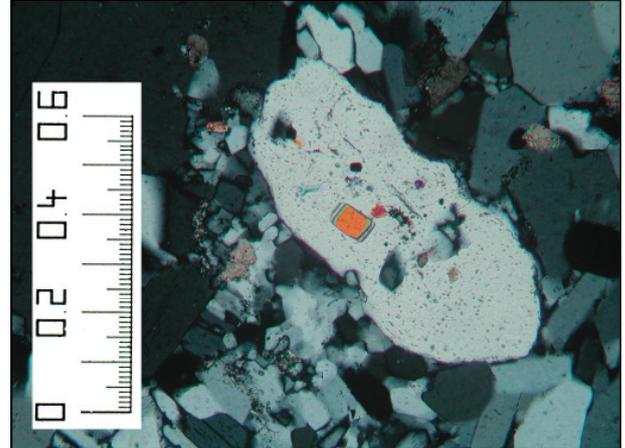


Abb. 69: Quarzkristall mit Einschlüssen von Anhydrit und Karbonat.

- Gips (90%)
Gips liegt gut kristallisiert, mit groben Kristallen bis 1 mm Kantenlänge vor. Spaltbarkeit ist erkennbar, die Korngrenzen sind gerade und weisen keine Matrix auf. Siehe Abbildung 68. Untergeordnet treten Partien von wolkigem Gips auf, wobei einzelne Bereiche einheitlich auslöschen. Eine Orientierung der Kristalle ist nicht zu erkennen.
- Dolomit (10%)
Dolomit tritt über den gesamten Schliff verteilt auf, die Kristalle erreichen Durchmesser bis 0,2 mm und liegen xenomorph vor.
- Pyrit bildet idiomorphe Kristalle bis 0,2 mm Kantenlänge aus.
- Quarz weist Einschlüsse von Anhydrit und Karbonat auf. Siehe Abbildung 69. Die Einschlüsse sind als Hinweis auf sekundären Gips zu werten, da Anhydrit im Silikat vor Wasserzutritt geschützt wurde.
- Hämatit, plättchenförmig ausgebildet tritt selten auf.

ST-DG-19

Gesteinsbezeichnung: halithältiger Polyhalit

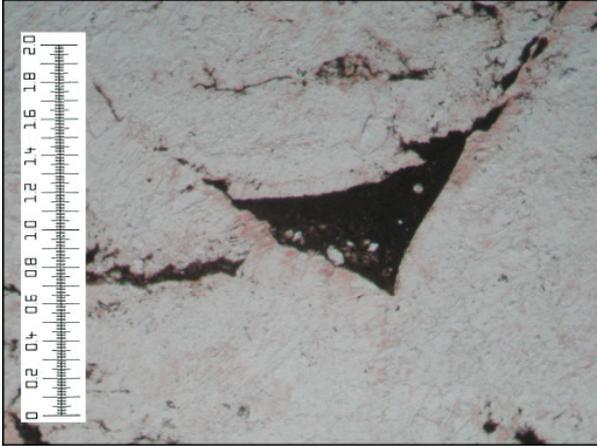


Abb. 70: Zwickel aus Salzton in Polyhalit.

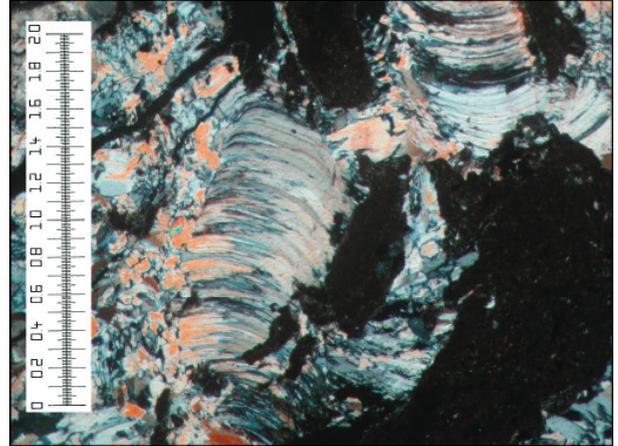


Abb. 71: gebogene Kristallaggregate von Polyhalit und Halit.

- Polyhalit (85%)

Polyhalit bildet Kristallaggregate mit bis zu 10 mm Kantenlänge. Sie weisen Verzwilligungen und Anzeichen einer Deformation auf. Siehe Abbildung 71. Im Handstück zeichnet sich das Mineral durch seine dunkelrote Eigenfarbe aus.

- Halit (15%)

Halit ist in Form von Zwickel- und Kluftfüllungen zu finden. Siehe Abbildung 70. Durch Tonminerale wird eine dunkle Eigenfarbe hervorgerufen.

9. Röntgendiffraktometrie

9.1. Methodenbeschreibung

Die Wellenlänge von Röntgenstrahlen hat ungefähr dieselbe Größenordnung wie Netzebenenabstände in kristallinen Substanzen. Durch die Beugung der Strahlung lassen sich diese Abstände ermitteln. Röntgenstrahlen entstehen, wenn Materie mit Photonen, die eine ausreichend hohe Energie besitzen, beschossen wird. Zu diesem Zweck wird ein Metallfaden in einem Vakuum aufgeheizt und als Kathode geschaltet. Als Anode dient ein Metallblock. Aufgrund der hohen Potentialdifferenz werden Elektronen zur Anode hin beschleunigt. Trifft ein Elektron an der Oberfläche auf, so verliert es kinetische Energie und durch die Zusammenstöße mit den Atomen wird Röntgenstrahlung emittiert. Durch ein spezielles „Fenster“ können monochromatische Röntgenstrahlen die Röntgenröhre verlassen (Jones, 1997). Bei den Messungen wurde Cu K_{α} -Strahlung mit einer spezifischen Wellenlänge von $\lambda = 1,5405$ nm verwendet.

Die meisten Minerale sind kristalline Körper mit einem regelmäßigen atomaren Aufbau und genau definiertem Chemismus. Da die Wellenlänge einer Röntgenstrahlung in derselben Größenordnung wie die Atomabstände der Minerale liegt, lässt sich durch Röntgenbeugungseffekte die Struktur einer kristallinen Substanz ermitteln. Ein Röntgenstrahl, der in einen Kristall eindringt, wird auf die gleiche Art gebeugt wie ein Lichtstrahl an einem optischen Beugungsgitter. Ein Großteil der Strahlung geht durch eine dünne Probe hindurch und tritt als leicht nachweisbarer Transmissionsstrahl mit unveränderter Wellenlänge und hoher Intensität aus. Andere Röntgenphotonen werden an tiefer liegenden Atomlagen in der Probe gestreut. Für die meisten Einfallswinkel sind die Röntgenstrahlen, die an verschiedenen Atomlagen gestreut werden nicht in Phase zueinander. Unter dem Einfallswinkel θ versteht man den Winkel zwischen dem Elektronenstrahl und den Atomlagen. Infolge der unterschiedlich langen Wegstrecken im Kristall interferieren die meisten dieser Strahlen unter gegenseitiger Auslöschung. Es gibt jedoch einen bestimmten Winkel θ bei dem die Wegstrecke der gebeugten Röntgenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der einfallenden Strahlung ist. In diesem Fall kommt es zu einer positiven Interferenz und somit zu einem Peak hoher Intensität. Der kritische Winkel bei dem es zum Beugungseffekt kommt wird als Bragg-Winkel

bezeichnet. Die Beziehung zwischen Wellenlänge λ und den Netzebenenabständen d sieht folgendermaßen aus:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

n ... kleine ganze Zahl

λ ... Wellenlänge

d ... Netzebenenabstand

θ ... Bragg-Winkel

Da in der gegebenen Fragestellung die Verwendung eines Einkristalles nicht möglich war, musste die Probe aufgemahlen werden. Die Messung einer Pulverprobe geht davon aus, dass die Mineralfragmente eine zufällige Orientierung aufweisen. So erzeugt jede kristallographische Ebene vorübergehend einen gebeugten Strahl (Jones, 1997).

9.2. Auswertung der Röntgendiffraktogramme

Von ausgewählten Pulverproben wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt:

Probe	Anhydrit	Gips	Bassanit	Magnesit	Dolomit	Kalzit	Quarz	Albit	Orthoklas	Polyhalit	Halit	Cölestin	Pyrit	Illit	Corrensit
ST-DG-3	+++	+++		+++	++		++					+	+	++	+
ST-DG-5		+++		+									+	+	
ST-DG-6	+++	+		+			+							+	
ST-DG-11	+++			++										+	
ST-DG-14	+++	+		++	+++									+	
ST-DG-17		+++		+	++							+	+		
ST-DG-19	+			+			++		+	+++	+++			+	
ST-DG-20	+++		+++		+		+	+						++	+
ST-DG-21	+++		+++		+++		++	+						++	
ST-DG-22	++	++	+++		+	++	++		+					+	
ST-DG-23	+		+++			++	+								
ST-DG-24			+++			++									

Tabelle 4: quantitative Auswertung der Röntgendiffraktogramme.

Die erhaltenen Netzebenenabstände wurden mit bereits publizierten Werten verglichen (Bayliss et al., 1980). Die Ergebnisse im Detail sind im Anhang 4 enthalten. Der in Tabelle 4 angeführten quantitativen Auswertung liegen folgende Abgrenzungsintervalle zugrunde:

+++...Peaks mit einer Intensität von 100 bis 50 %

++...Peaks mit einer Intensität von 50 bis 10 %

+...Peaks mit einer Intensität < 10 %

ST-DG-23 und ST-DG-24 stellen synthetische Kalziumsulfatphasen dar, deren Diffraktogramme zahlreiche undeutliche Peaks aufweisen. Möglicherweise sind auch amorphe Substanzen enthalten.

Weiters erfolgte eine Zerkleinerung und trockene Klassierung der Probe ST-DG-3. Mit der Kornklasse $K_{0,25-0,125\text{mm}}$ wurde ein zusätzliches Röntgendiffraktogramm aufgenommen. Es konnte keine signifikante Anreicherung von Magnesit erzielt werden, die Intensitäten der Gipspeaks sind leicht verstärkt.

10. Chemische Analyse

10.1. Multielementanalyse

Die Multielementanalyse wurde durch Activation Laboratories Ltd., Kanada durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die bereits fertig aufgemahlene Proben verschickt um die Analyse mit dem Kode WRA+trace 4Litho durchzuführen. Hierbei handelt es sich um eine Lithiummetaborat/-tetraborat Fusion ICP. Durch den Verbrennungsvorgang werden Metalle und Seltene Erden Elemente in eine beständige Phase überführt. Die Ergebnisse sind im Anhang [2](#) und [3](#) enthalten.

10.2. Aufschlüsse

Da die erhaltenen Werte für Blei nicht zufrieden stellend waren und für Hg beziehungsweise Cd keine Gehalte gemessen wurden, erfolgte eine weitergehende Untersuchung.

Für den Aufschluss der Quecksilbermessung wurden zunächst 0,50 g der Probe in einen 50 ml Erlenmeyerkolben eingefüllt. Dann erfolgte die Zugabe von 5 ml HNO_3 (68 %ig) und etwas H_2O dest. Anschließend wurden die Kolben auf der Heizplatte für etwa 30 Minuten vorsichtig erwärmt. Nach Abkühlung konnten die Erlenmeyerkolben auf 50 ml mit H_2O dest aufgefüllt werden und wurde über Nacht stehen gelassen. Im nächsten Schritt wurden 10 ml der aufgeschlossenen Probe in einen weiteren Kolben eingefüllt und mit 50 μl KMnO_4 -Lösung versetzt. Nach Umfüllung in gerätspezifische Messbehälter erfolgte eine Analyse der Proben mittels einer Graphitröhren- AAS.

Die Blei und Cadmium Messungen erforderten einen neuerlichen Aufschluss der zu untersuchenden Gesteine. Hierfür wurde zunächst 1,00 g der Probe in ein kleines Becherglas eingewogen und mit 2 ml HNO_3 (68 %ig) versetzt. Nach kurzem Erhitzen über dem Bunsenbrenner erfolgte die Zugabe von 18 ml H_2O dest. und eine Homogenisierung der Probe. Nach Sedimentation der Partikel konnten 5 ml der klaren Lösung in Kunststoffröhrchen umgefüllt werden, welche nun analysebereit vorlagen und ebenfalls mittels Graphitröhren- AAS gemessen wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Die Nachweisgrenze für Hg ist mit 40 ppb, die für Pb mit 0,50 ppm anzusetzen.

Probe	Hg [ppb]	Pb [ppm]	Cd [ppb]
ST-DG-1	96	0,62	48
ST-DG-2	<40	6,53	673
ST-DG-3	<40	4,70	27
ST-DG-4	50	10,69	165
ST-DG-5	<40	0,92	67
ST-DG-6	46	0,89	26
ST-DG-7	<40	0,61	53
ST-DG-8	40	2,19	52
ST-DG-9	<40	3,25	40
ST-DG-10	<40	<0,50	47
ST-DG-11	<40	3,42	46
ST-DG-12	44	1,21	48
ST-DG-13	<40	2,22	31
ST-DG-14	<40	2,59	53
ST-DG-15	<40	1,83	54
ST-DG-16	<40	3,23	84
ST-DG-17	<40	<0,50	44
ST-DG-18	<40	0,67	28
ST-DG-19	<40	<0,50	34
ST-DG-20	<40	5,20	93
ST-DG-21	<40	4,90	123
ST-DG-22	<40	2,61	35
ST-DG-23	<40	0,82	77
ST-DG-24	42	2,88	196

Tabelle 5: Ergebnisse der AAS für Hg, Pb und Cd.

10.3. LECO

Diese Untersuchungsmethode wurde angewandt um eine Vorstellung über die Gehalte an Schwefel zu erhalten. Stöchiometrisch besteht reiner Anhydrit zu 23,56 % und reiner Gips zu 18,63 % aus Schwefel. Die Ergebnisse der Messungen sollten durch Verunreinigungen bedingt, unter diesen Werten liegen. Der Schwefel stammt zum überwiegenden Anteil aus den Kalziumsulfatphasen, da die mikroskopische und die röntgendiffraktometrische Bearbeitung gezeigt haben, dass andere Schwefelträger wie Pyrit und Cölestin nur akzessorisch auftreten.

Je Probe wurden zwei Keramikbecher mit etwa 0,01 g Einwaage befüllt. Als Standard für die Kalibrierung der Messungen diente eine sulfidische Erzprobe mit einem bekannten Schwefelgehalt von 33 ± 1 %.

Es wurde ein LECO CS 300™ Analysator verwendet. Der Schwefelgehalt einer Probe wird durch Verbrennen des Materials bei 1.500°C unter Sauerstoffatmosphäre ermittelt. Dabei reagiert der Schwefel zu SO₂, dessen Konzentration von einem Infrarotdetektor gemessen wird (Reischenbacher, 2003).

Die Ergebnisse sind als Mittelwert der jeweiligen Messungen mit dazugehöriger Standardabweichung in Tabelle 6 angeführt. Deutlich erkennbar sind Proben mit erhöhtem Karbonatgehalt, wie etwa ST-DG-4, die fast ausschließlich aus Dolomit besteht. Bei Probe ST-DG-18 trat ein Messfehler auf, es konnte kein Mittelwert gebildet werden.

Probe	Messung 1 [%]	Messung 2 [%]	Mittelwert [%]	σ
ST-DG-1	13,89	12,65	13,27	0,62
ST-DG-2	17,35	19,47	18,41	1,06
ST-DG-3	13,73	14,54	14,14	0,40
ST-DG-4	0,36	0,37	0,37	0,00
ST-DG-5	18,04	23,47	20,76	2,72
ST-DG-6	16,52	16,32	16,42	0,10
ST-DG-7	18,30	19,27	18,79	0,48
ST-DG-8	11,06	11,88	11,47	0,41
ST-DG-9	8,44	9,06	8,75	0,31
ST-DG-10	21,65	22,75	22,20	0,55
ST-DG-11	17,24	17,59	17,42	0,18
ST-DG-12	17,69	19,05	18,37	0,68
ST-DG-13	13,73	14,66	14,20	0,47
ST-DG-14	9,08	9,45	9,27	0,19
ST-DG-15	16,83	17,86	17,35	0,52
ST-DG-16	20,74	20,42	20,58	0,16
ST-DG-17	18,36	18,70	18,53	0,17
ST-DG-18	24,48			
ST-DG-19	13,25	13,66	13,46	0,21
ST-DG-20	17,41	17,72	17,57	0,15
ST-DG-21	18,82	20,29	19,56	0,73
ST-DG-22	17,93	19,93	18,93	1,00
ST-DG-23	22,88	22,70	22,79	0,09
ST-DG-24	16,88	14,93	15,91	0,98

Tabelle 6: Messergebnisse für Schwefel in [%].

11. Interpretation

11.1. Radioaktive Elemente

Die Thoriumgehalte der Proben und ausgewählter Gesteine nach Turekian & Wedepohl, 1961 sind in Abbildung 72 dargestellt. Die Evaporitproben aus dem Untersuchungsgebiet liegen deutlich unter dem Erdkrustenmittel, welches 7,2 ppm Th beträgt. Die untersuchten synthetischen Kalziumsulfate weisen geringere Gehalte als die natürlichen Gesteine auf.

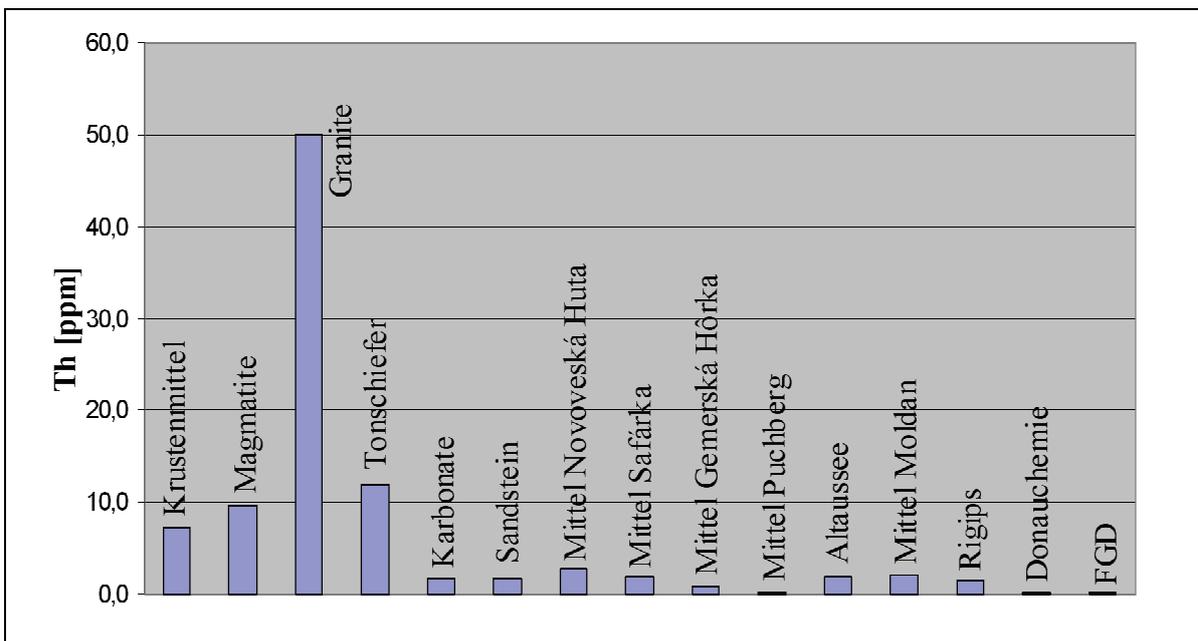


Abb. 72: Gehalte an Th in [ppm].

In Abbildung 73 sind die Messergebnisse für Uran dargestellt. Zum Vergleich sind ebenfalls ausgewählte Gesteine nach Turekian & Wedepohl, (1961) eingetragen. Das Krustenmittel von 1,8 ppm Uran wird von keiner der slowakischen Proben überschritten. Auch in diesem Fall liegen die Werte für die synthetischen Sulfate unter denen der natürlichen.

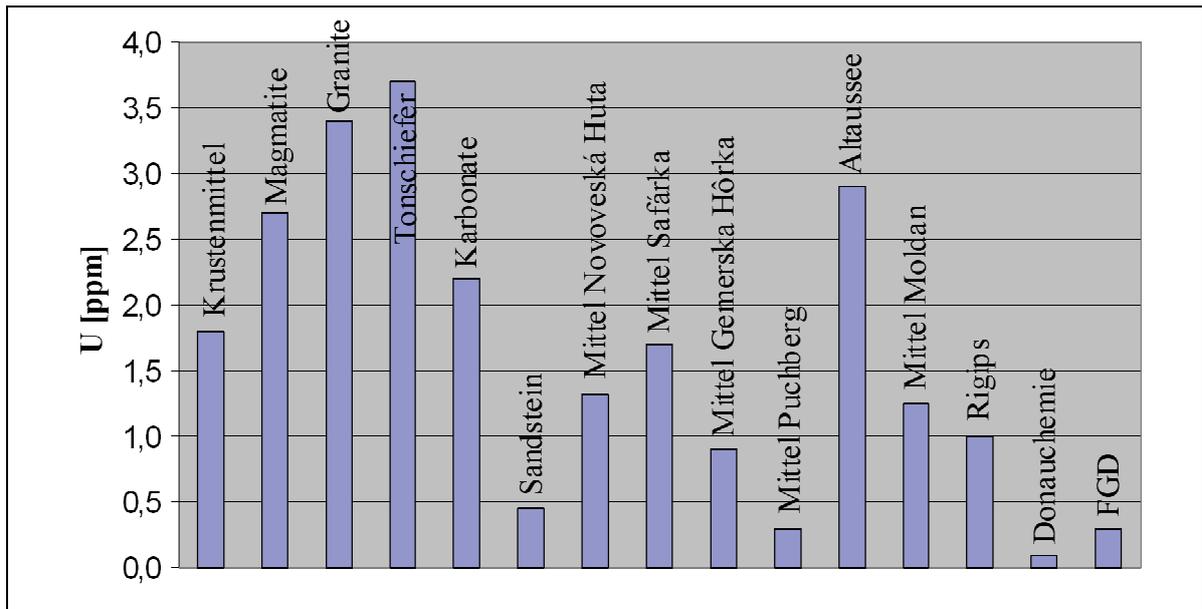
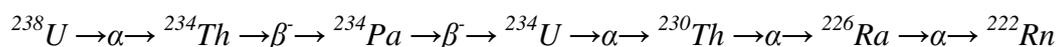


Abb. 73: Gehalte an U in [ppm].

Durch den lithophilen Charakter von Uran und Thorium weisen saure Magmatite die höchsten Durchschnittsgehalte auf. Da Uran einen großen Ionenradius aufweist, wird es kaum in die gesteinsbildenden Silikate eingebaut, sondern reichert sich in Restschmelzen und Fluiden an. Die Oxidation primärer Uranminerale führt zum leicht löslichen Uranylion, welches in Oberflächenwässern und seichten Grundwässern weit transportiert werden kann. Ausfällung durch Reduktion erfolgt durch H_2S , Fe^{2+} oder organische Substanz. Kohlen, Phosphate, Ölschiefer und Schwarzschiefer weisen daher im Allgemeinen erhöhte Werte an Uran auf. Im exogenen Kreislauf wird Thorium durch seine Immobilität in Oberflächenwässern effektiv vom Uran abgetrennt (Pohl, 1992). Uran kann sowohl im metamorphen, im magmatischen als auch im sedimentären Milieu Lagerstätten ausbilden (Gabelman, 1988).

In der Natur beginnen Zerfallsreihen mit ^{238}U , ^{235}U sowie ^{232}Th und enden mit drei stabilen Bleisotopen. Radon ist ein Produkt des radioaktiven Zerfalls von Radium, welches durch den Zerfall von Uran und Thorium entsteht. Radon entsteht zum Beispiel nach vier α - und zwei β^- -Zerfällen aus ^{238}U nach folgender Reihenfolge:



Es treten mehrere Isotopen von Radon auf, wobei alle selbst radioaktiv sind. Das Isotop ^{222}Rn hat mit 3,82 Tagen die längste Halbwertszeit und entsteht aus dem Zerfall von ^{226}Ra . Radon bildet sich im Gestein und in Baumaterialien beständig neu und wird aus diesen

Quellen an die Atmosphäre abgegeben. Die Konzentration in der Atemluft ist in geschlossenen Räumen höher als im Freien (Mortimer, 2001).

Der Glühverlust (LOI) ist direkt proportional zum Gehalt an Gips, da dieser beim Erhitzen sein Kristallwasser verliert. In Abbildung 74 ist der Urangehalt, beziehungsweise in Abbildung 75 der Thoriumgehalt gegen den Glühverlust aufgetragen. Es lässt sich der Trend ableiten, dass höhere Gehalte an den beiden radioaktiven Elementen in gipsreicheren Partien zu erwarten sind. Daher waren die Wässer, die für die Hydratation notwendig waren, selbst mit U und Th angereichert oder aber Minerale welche frei an diesen Elementen waren erfuhren eine Lösung und Abtransport ihrer Ionen. Die Proben ST-DG-8 und ST-DG-9 lieferten im Vergleich zu den anderen Proben der Lagerstätten von Novoveská Huta und Šarfárka die höchsten Werte für Uran und Thorium. Da in diesen Proben organisches Material und dunkle Karbonate auftreten, die Tonminerale enthalten ist davon auszugehen, dass die radioaktiven Elemente daran gebunden sind. Weder organisches Material noch Tonminerale sind besonders anfällig gegenüber Lösungsprozessen. Da sowohl Uran als auch Thorium durch ihren geochemischen Charakter eine gewisse Affinität gegenüber diesen Mineralphasen zeigen, ist davon auszugehen dass die Hydratationswässer eine leichte Mineralisation an den radioaktiven Elementen aufwies. Diese wurden besonders gut durch das organische Material oder Tonminerale gebunden.

Die Gehalte an Uran und Thorium der untersuchten slowakischen Proben sind als eher marginal zu werten. Somit ist nicht damit zu rechnen, dass das Radon direkt aus den Evaporiten emittiert wird sondern aus anderen Lithologien. Die im Liegenden der Nová Ves Formation vorkommende klastische Strážany Abfolge kann den Vojtechovce Horizont als Schichtfolge beinhalten. Dieser ist zum Teil eingeschalten und weist nach Jančura & Sasvári (1997) eine Uran- und Kupfermineralisation auf. Weitere Quellen für radioaktive Elemente könnten variszische saure Intrusiva darstellen. Die Ursache der Radonbelastung der Grubenwetter ist somit eher in der Unterlagerung der Lagerstätte zu suchen.

Um eine bessere Abschätzung des Problems zu ermöglichen, wäre eine Untersuchung der klastischen Strážany Abfolge anzuraten. Es sollte geklärt werden ob der Vojtechovce Horizont im Bereich der Lagerstätte auftritt und gegebenenfalls, durch gezielte Probenahme, in welchem Umfang und Ausbildung die Uranmineralisation auftritt.

Aufgrund des Reliefs vor Ort sollten Ausbisse in der Näheren Umgebung lokalisierbar sein. Möglicherweise könnte hierfür an eine Zuhilfenahme einfacher radiometrischer Methoden gedacht werden.

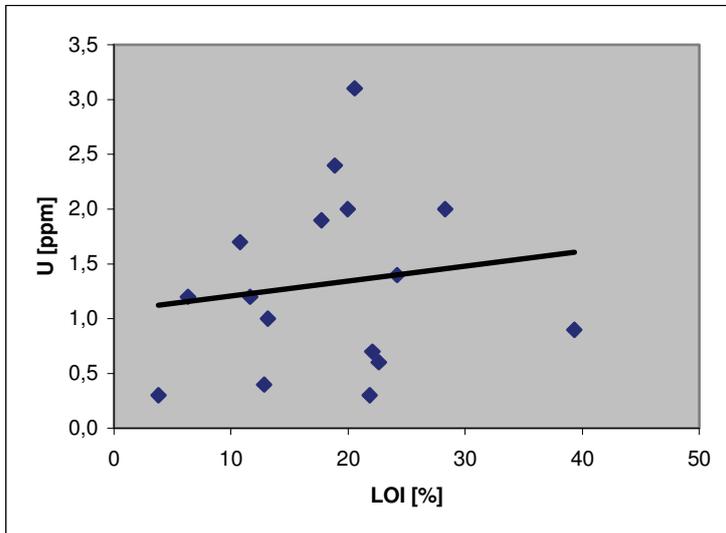


Abb. 74: Gehalte an U in [ppm] aufgetragen gegen den Glühverlust in [%].

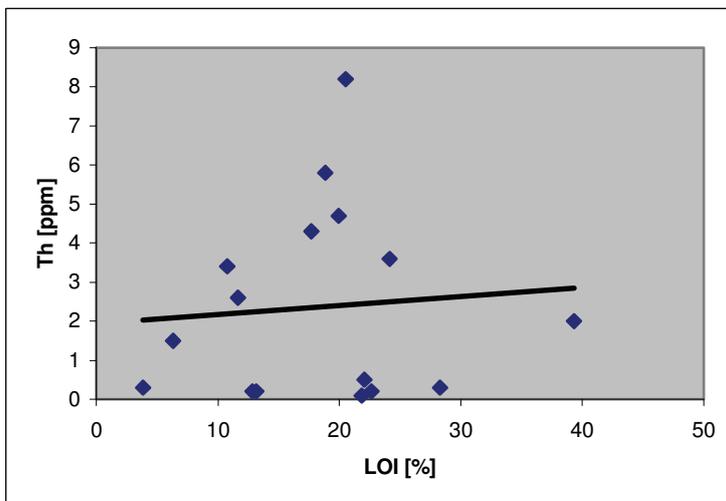


Abb. 75: Gehalte an Th in [ppm] aufgetragen gegen den Glühverlust in [%].

11.2. Schwermetalle

Im Folgenden werden ausgesuchte Schwermetalle im Detail behandelt. Ihr jeweiliges geochemisches Verhalten wird kurz dargelegt und, um eine bessere Vorstellung zu erhalten, sind die betreffenden Krustenmittelwerte nach Mason & Moore, (1985) angeführt. Bei der Auswertung werden Nachweisgrenzen als Werte dargestellt. Naturgemäß ist in diesem Fall keine Aussage bezüglich absoluter Werte möglich, jedoch lässt sich ein Intervall mit einem Minimal- und Maximalwert eingrenzen. Die Arsengehalte der Proben sind gemeinsam mit Vergleichswerten anderer Kalziumsulfate in **Abbildung 76** dargestellt. Der Krustenmittel von 1,8 ppm As wird von allen untersuchten Proben überschritten. Arsen mit der Ordnungszahl 33 ist als chalkophiles Element hauptsächlich an Sulfide gebunden. Nach der Verwitterung primärer Minerale wird das Metall in Form leicht löslicher Arsenate abgeführt. Sedimente, insbesondere Pelite, zeichnen sich durch erhöhte Arsengehalte aus (Pohl, 1992).

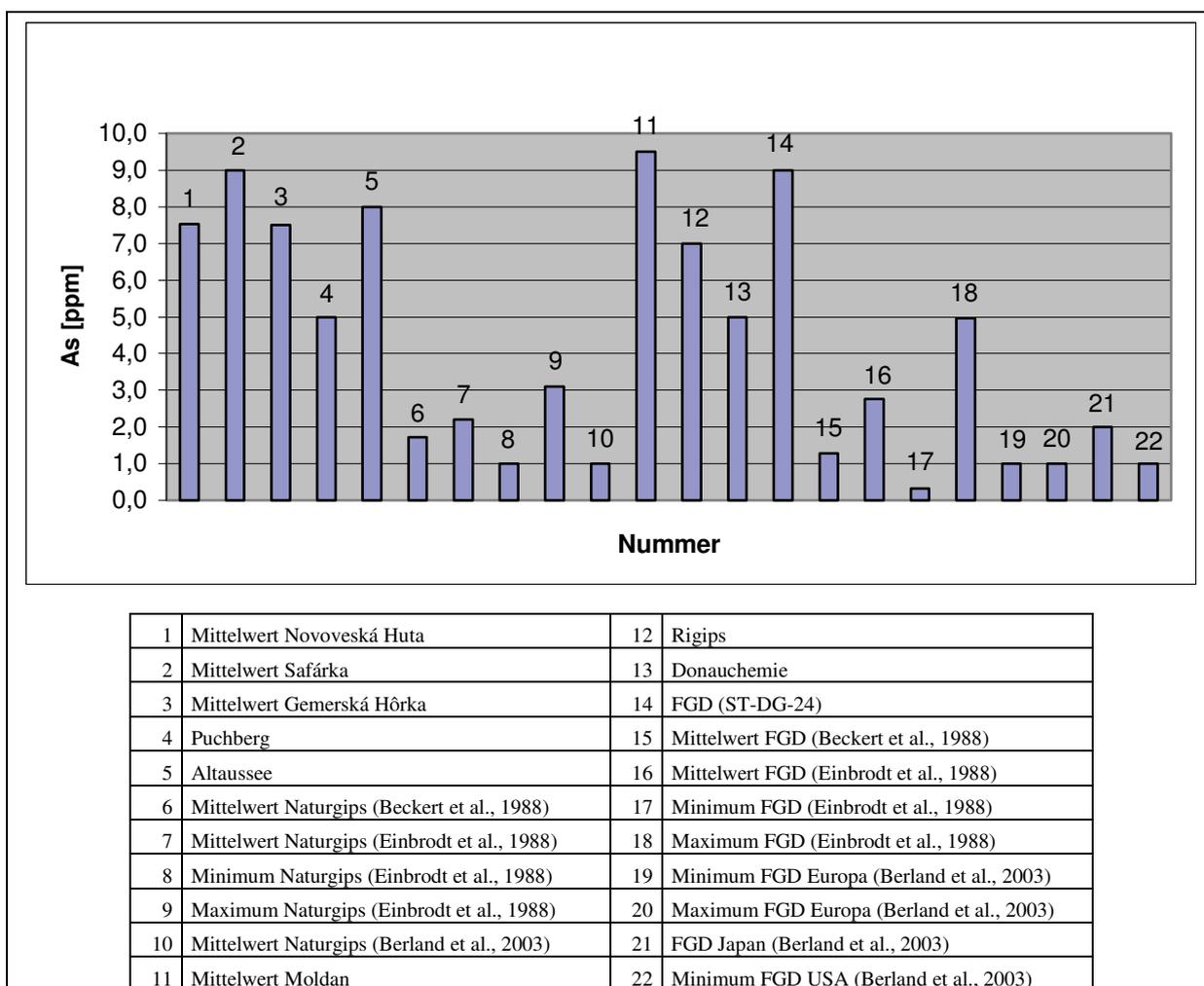


Abb. 76: Arsengehalte der untersuchten Proben und Vergleichswerte von Kalziumsulfaten. Die einzelnen Messwerte sind im Anhang 3 enthalten.

Die Bleigehalte der untersuchten Proben und Vergleichswerte sind in Abbildung 77 dargestellt. Der Krustendurchschnitt an Blei beträgt 13 ppm und wird von keiner der untersuchten Proben überschritten. Rauchgasentschwefelungsgips kann diesen Wert um ein vielfaches überschreiten (Berland et al., 2003). Die Durchschnittsgehalte der untersuchten Naturgipsproben liegen deutlich unter dem Krustendurchschnitt und weisen geringere Konzentrationen als die untersuchte FGD-Probe auf.

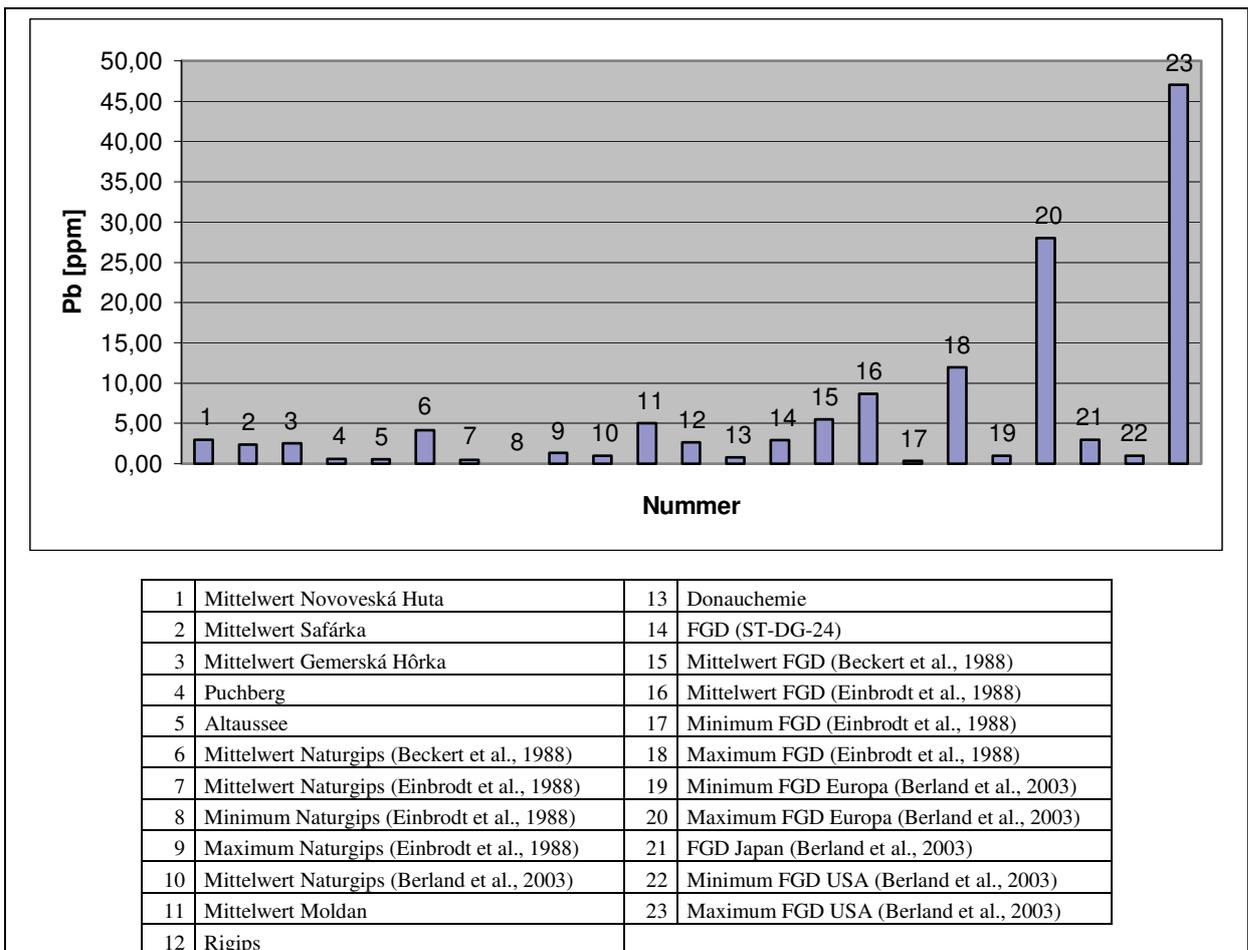
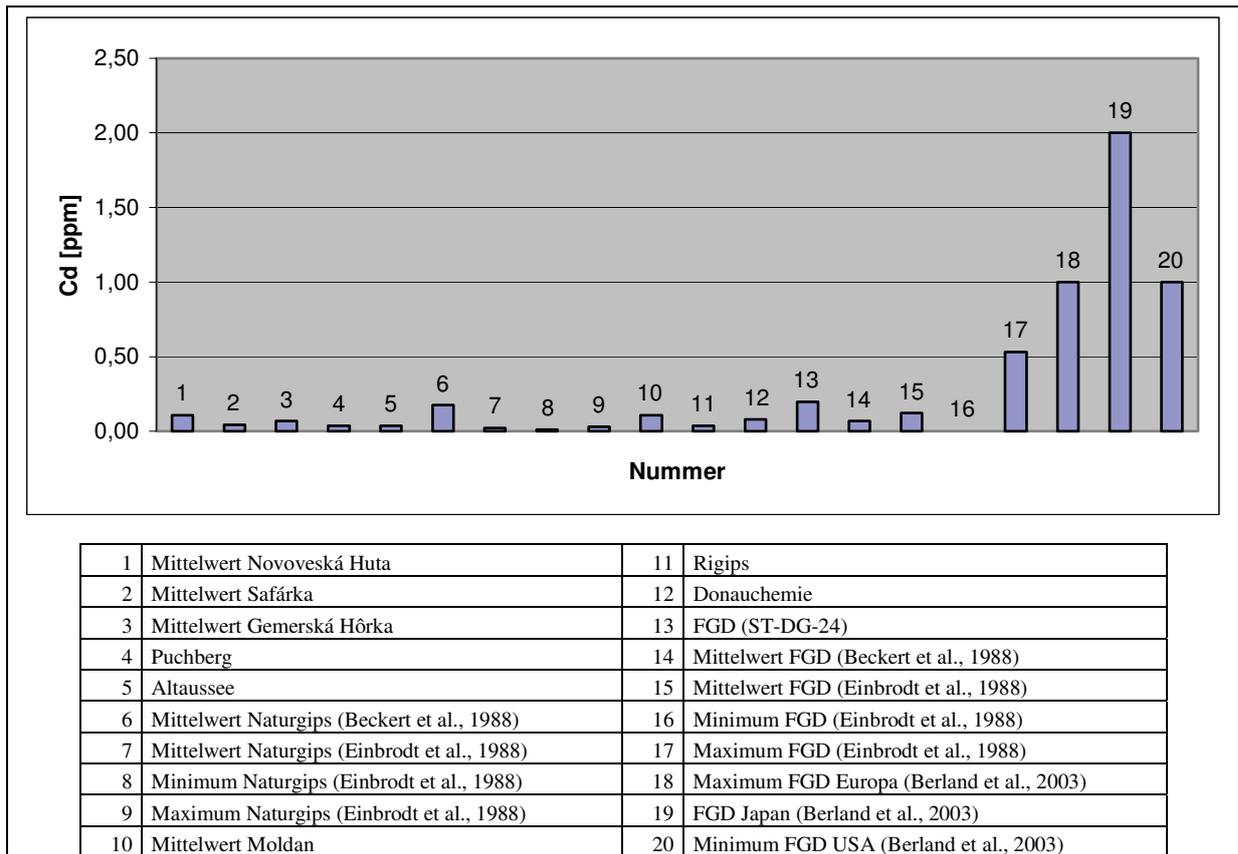


Abb. 77: Bleigehalte der untersuchten Proben und Vergleichswerte von Kalziumsulfaten. Die einzelnen Messwerte sind in Tabelle 5 enthalten.

In Abbildung 78 sind die Analysenergebnisse für Cadmium und Vergleichswerte eingetragen. Der Krustendurchschnitt beträgt 0,2 ppm Cd. Alle Durchschnittswerte der untersuchten Naturgipsproben unterschreiten diesen Wert, die untersuchte FGD-Probe erreicht diesen Wert. In der Literatur sind teilweise besonders hohe Gehalte dieses Elementes bei Rauchgasentschwefelungsgips zu finden (Einbrodt et al., 1988 und Berland et al., 2003).



1	Mittelwert Novoveská Huta	11	Rigips
2	Mittelwert Šafárka	12	Donauchemie
3	Mittelwert Gemerská Hôrka	13	FGD (ST-DG-24)
4	Puchberg	14	Mittelwert FGD (Beckert et al., 1988)
5	Altaussee	15	Mittelwert FGD (Einbrodt et al., 1988)
6	Mittelwert Naturgips (Beckert et al., 1988)	16	Minimum FGD (Einbrodt et al., 1988)
7	Mittelwert Naturgips (Einbrodt et al., 1988)	17	Maximum FGD (Einbrodt et al., 1988)
8	Minimum Naturgips (Einbrodt et al., 1988)	18	Maximum FGD Europa (Berland et al., 2003)
9	Maximum Naturgips (Einbrodt et al., 1988)	19	FGD Japan (Berland et al., 2003)
10	Mittelwert Moldan	20	Minimum FGD USA (Berland et al., 2003)

Abb. 78: Cadmiumgehalte der untersuchten Proben und Vergleichswerte von Kalziumsulfaten. Die einzelnen Messwerte sind in Tabelle 5 enthalten.

Die geochemische Stellung des Chroms ist an ultramafische und mafische Magmen gebunden. Bei der Verwitterung freigesetztes Chrom reichert sich in eisen- oder tonreichen Bodenhorizonten an. Es erfolgt eine Anreicherung in Schwarzschiefern und Phosphoriten durch Reduktion und Absorption aus dem Meerwasser (Pohl, 1992).

Die Gehalte an Chrom sind in Abbildung 79 dargestellt. Bei den untersuchten Proben lag die Nachweisgrenze bei 20 ppm, so sind die Werte für Šafárka, Gemerská Hôrka, Puchberg, Altaussee, Rigips, Donauchemie und ST-DG-24 nicht als Absolutwerte zu sehen. Als Aussage bei diesen Punkten ist zu werten, dass die tatsächlichen Gehalte weniger als 20 ppm betragen. Der Krustendurchschnitt für Chrom beläuft sich auf 100 ppm; somit sind alle untersuchten Proben weit unter diesem Wert. Für Rauchgasentschwefelungsgips sind tendenziell geringere Werte als für Naturgips zu erwarten.

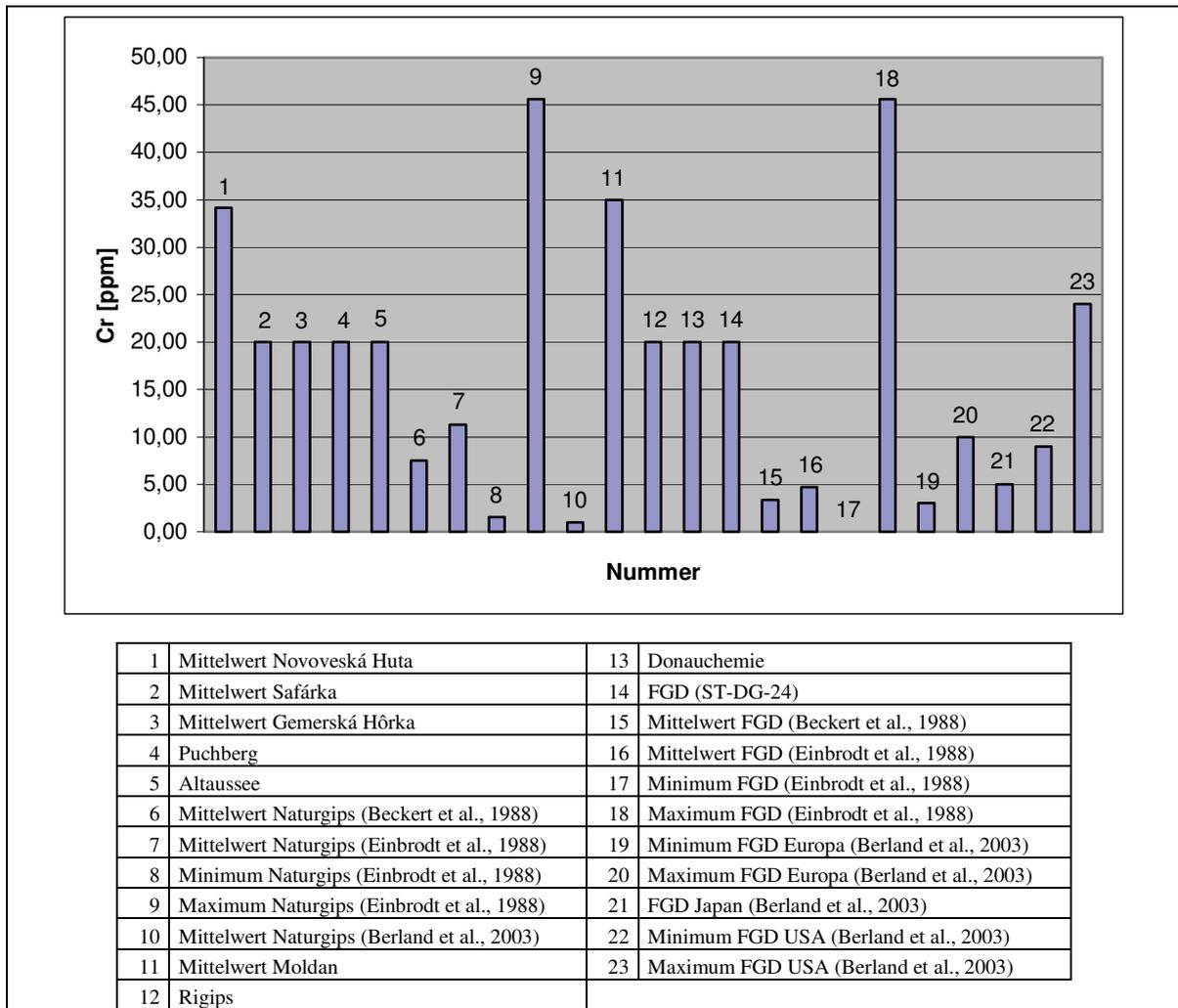


Abb. 79: Chromgehalte der untersuchten Proben und Vergleichswerte von Kalziumsulfaten. Die einzelnen Messwerte sind im Anhang 3 enthalten.

Kupfer ist als chalkophiles Element hauptsächlich an Sulfide gebunden, es ist in sauren Wässern gut löslich und wird durch reduzierten Schwefel und Karbonate effektiv gebunden. Schwarzschiefer und Kohlen weisen erhöhte Cu Gehalte auf, da das Metall stabile Komplexe mit organischer Substanz bildet (Pohl, 1992). Der Krustendurchschnitt für Kupfer liegt bei 55 ppm. Alle natürlichen Evaporitproben liegen unter diesem Wert, bei Rauchgasentschwefelungsgips kann es zu einer Anreicherung kommen (Berland et al., 2003). In Abbildung 80 sind die Analyseergebnisse für Kupfer und Vergleichswerte eingetragen.

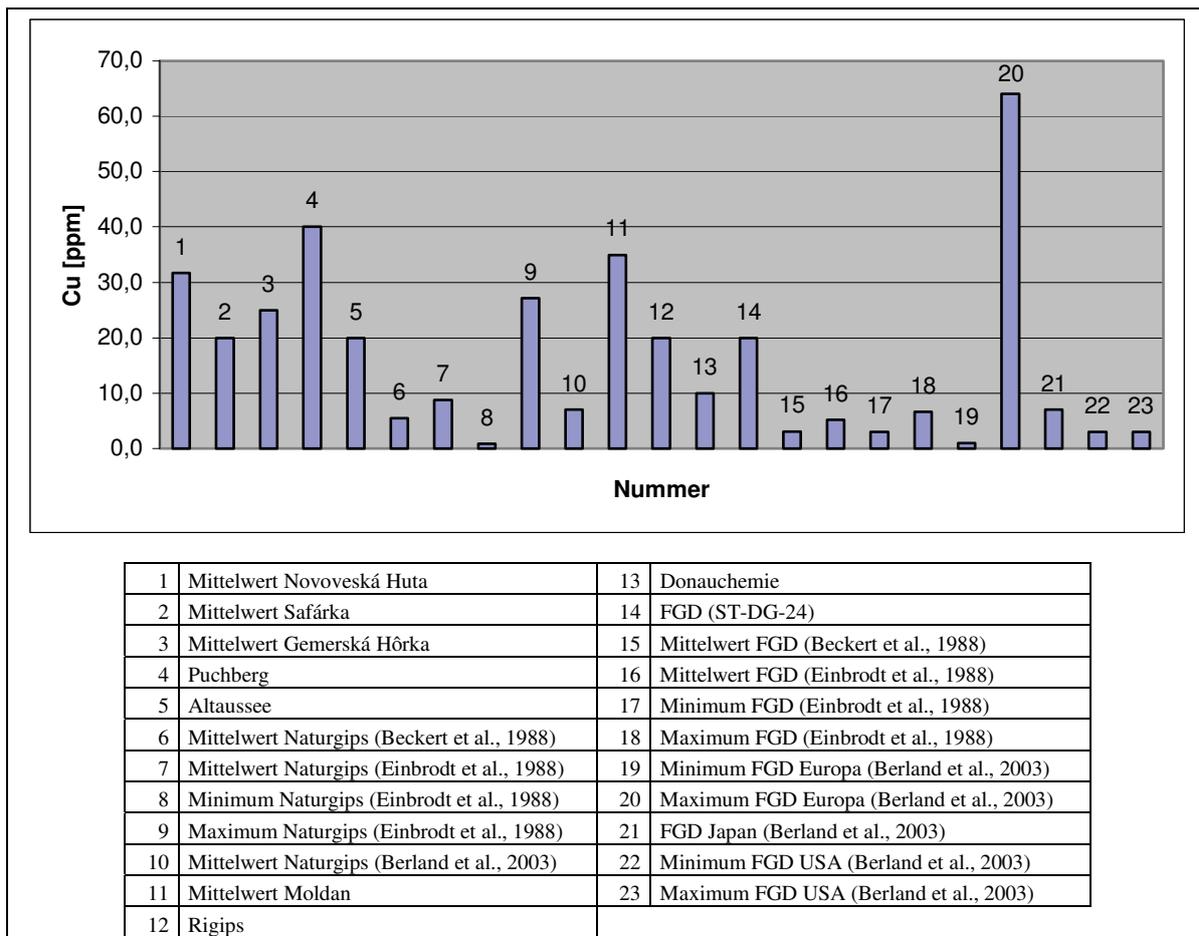


Abb. 80: Kupfergehalte der untersuchten Proben und Vergleichswerte von Kalziumsulfaten. Die einzelnen Messwerte sind im Anhang 3 enthalten.

Quecksilber tritt als Spurenelement in vielen Sulfiden auf, die Gehalte in Magmatiten steigen mit zunehmenden SiO_2 -Konzentrationen. In Tonen und Schwarzschiefern kann mit höheren Werten als in magmatischen Gesteinen gerechnet werden. Quecksilber ist in heißen Wässern gut löslich, wobei die Löslichkeit mit der Temperatur sinkt und vom Salzgehalt unabhängig ist (Pohl, 1992). Der Krustendurchschnitt beträgt 0,08 ppm Hg. Abbildung 81 zeigt die Ergebnisse für Quecksilber. Alle Messwerte lagen weit unter diesem Gehalt, die meisten befanden sich sogar unterhalb der Nachweisgrenze von 40 ppb. Somit ist in keiner der untersuchten Proben das Metall angereichert. In der Literatur werden besonders für Rauchgasentschwefelungsgipse höhere Quecksilbergehalte angegeben (Beckert et al., 1988 und Einbrodt et al., 1988).

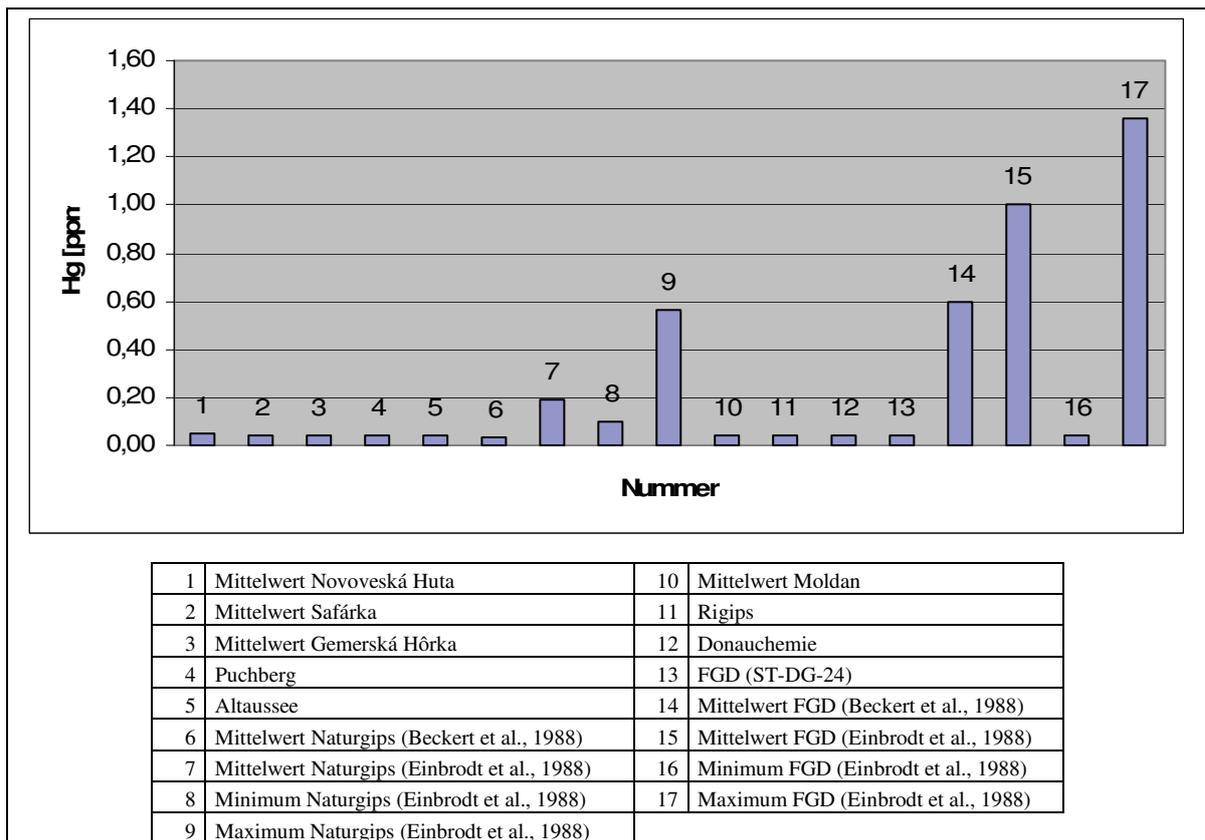


Abb. 81: Quecksilbergehalte der untersuchten Proben und Vergleichswerte von Kalziumsulfaten. Die einzelnen Messwerte sind in Tabelle 5 enthalten.

Zink als chalkophiles Element ist in basischen Vulkaniten gegenüber sauren angereichert. Der Krustendurchschnitt beläuft sich auf 70 ppm. In Abbildung 82 sind die Ergebnisse für dieses Metall dargestellt. Die Durchschnittswerte der untersuchten natürlichen Proben weisen geringe Gehalte an Zink auf, die meisten Ergebnisse lagen unter der Nachweisgrenze von 30 ppm. Die hohen Werte der FGD-Probe mit der Nummer ST-DG-24 sind vermutlich auf die Produktionsweise zurückzuführen.

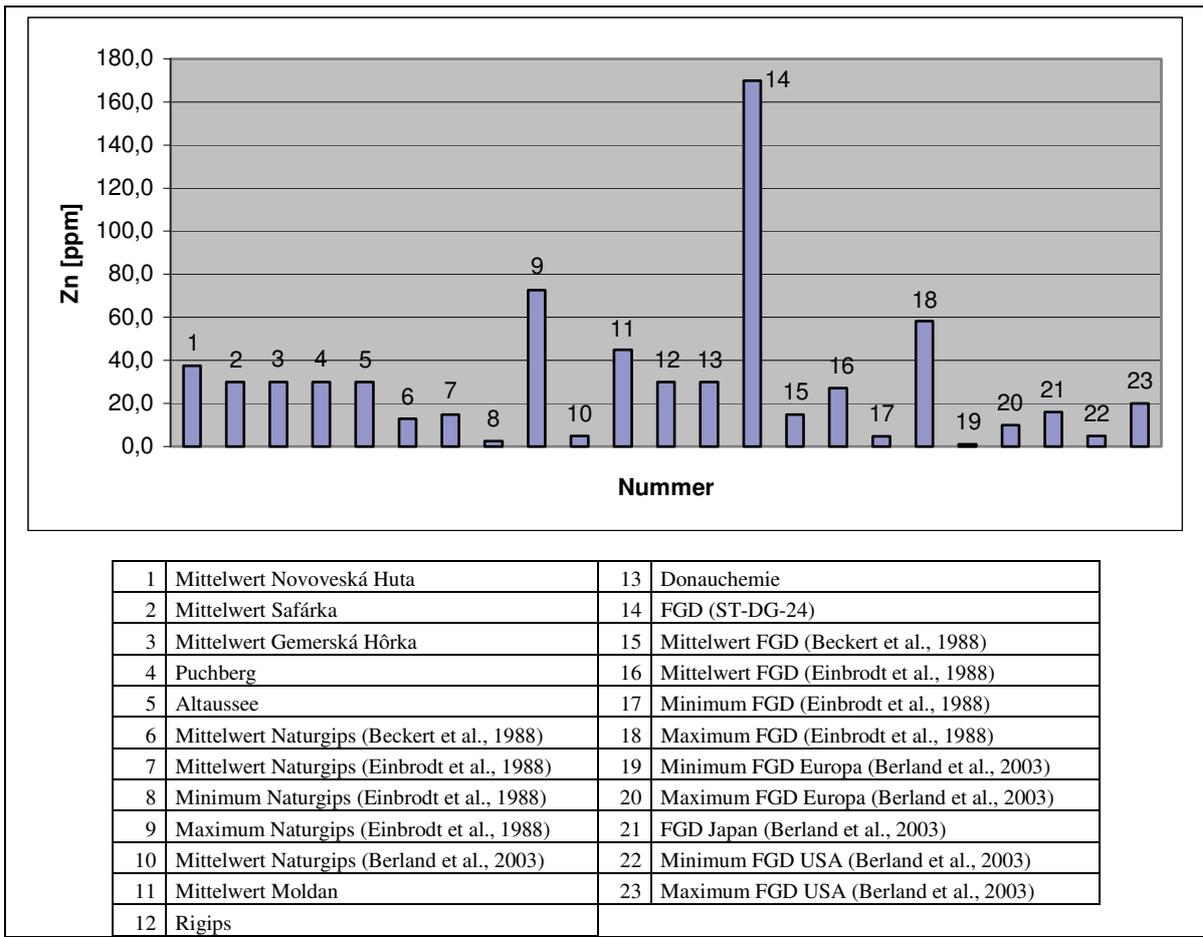


Abb. 82: Zinkgehalte der untersuchten Proben und Vergleichswerte von Kalziumsulfaten. Die einzelnen Messwerte sind im Anhang 3 enthalten.

11.3. Strontium

Da die Strontium Konzentrationen im Gips prinzipiell geringer als im Anhydrit sind (Dronkert, 1985), sollte eine indirekte Proportionalität zwischen Sr und LOI festzustellen sein. Da Gips beim Erhitzen sein Kristallwasser verliert, weisen solche Proben mit einem hohen Glühverlust, einen hohen Gipsgehalt auf. Gips weist einen stöchiometrischen Wassergehalt von 20,9 Mass.% auf. Somit ist bei hohem Glühverlust ein geringer Strontiumgehalt zu erwarten. In Abbildung 83 ist zu erkennen, dass dieser indirekte Zusammenhang für die Proben aus Novoveská Huta (ST-DG-1 bis ST-DG-12), Safárka (ST-DG-13 und ST-DG-14), Altaussee (ST-DG-19) und die Kalziumsulfatprodukte (ST-DG-20 bis ST-DG-22) deutlich ausgeprägt ist. Die schlechte Korrelation mit der Proben aus Gemerská Hôrka (ST-DG-15 und ST-DG-16) und Puchberg (ST-DG-17) liegt möglicherweise an unterschiedlichen Ausgangsgehalten an Strontium, die bei der geringen Probenanzahl nicht erkennbar ist. Bei den synthetischen Kalziumsulfatproben (ST-DG-23 und ST-DG-24), sowie bei den Fertigprodukten ist das Verhältnis aufgrund eines Gehaltes an Halbhydrat und anlagebedingt gestört.

Da die Glühverluste teilweise über den stöchiometrischen Werten für reinen Gips liegen, ist anzunehmen, dass bestimmte Anteile auf Karbonate entfallen. Dies wird durch die hohen Werte für die karbonatreichen Proben ST-DG-4 und ST-DG-14 untermauert.

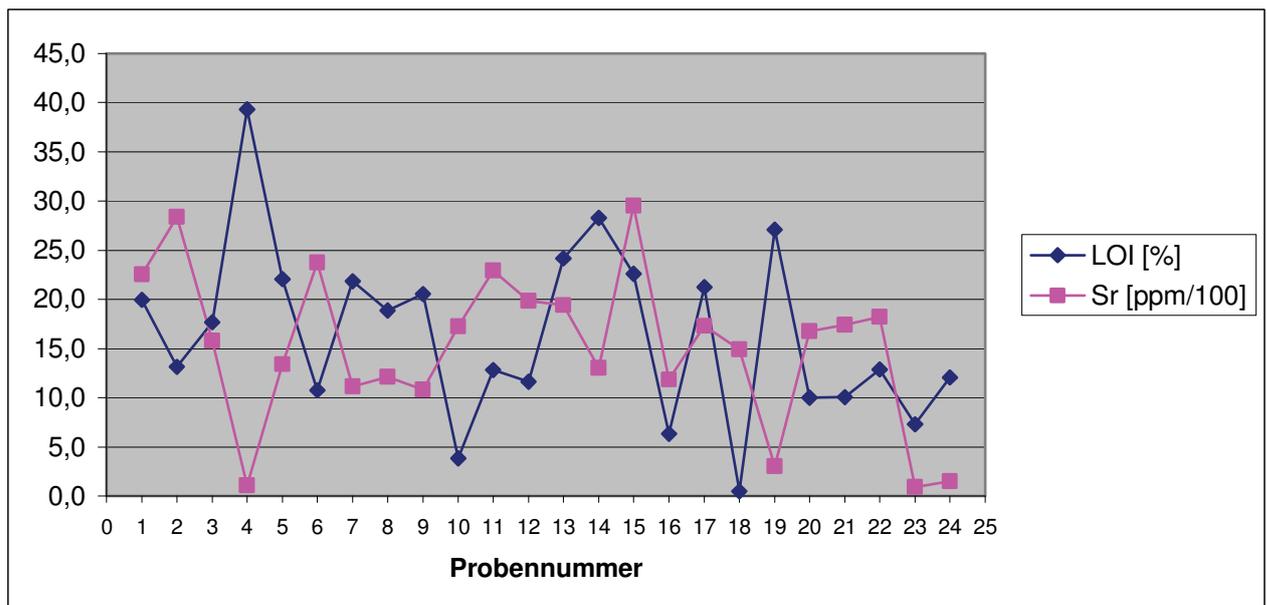


Abb. 83: Vergleich des Glühverlustes mit dem Strontiumgehalt.

In Abbildung 84 ist der Strontiumgehalt in [ppm] gegen den Glühverlust in [%] aufgetragen. Für dieses Diagramm wurden die synthetischen Kalziumsulfate, die Produkte und die stark karbonathaltigen Proben ausgeschieden. Die verbliebenen Proben zeigen einen Trend; je höher der Glühverlust ist, umso geringere Werte sind für die Strontiumgehalte zu erwarten. Dieser Zusammenhang deckt sich mit der Abbildung 83, sowie mit den theoretischen Grundlagen.

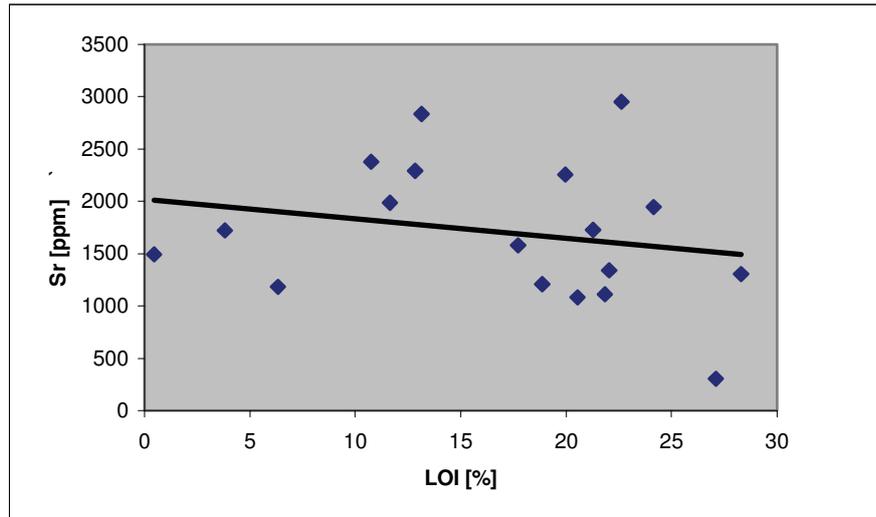


Abb. 84: Vergleich des Glühverlustes mit dem Strontiumgehalt.

12. Literaturverzeichnis

- AMAT DI SAN FILIPPO P. & MILONOPOULOS K. (2000): Gipsbauelemente aus Nebenprodukten der Flusssäure-Herstellung. - ZKG INTERNATIONAL, No. 12-2000, Vol. 53, 700-703.
- BAJANÍK Š., VOZÁROVÁ A. & REICHWALDNER P. (1981): Litostratigrafická klasifikácia rakoveckej skupiny a mladšieho paleozoika v Spišsko-gemerskom rudohorí. – Geol. Práce. Spr., 75, 27-56.
- BAYLISS P., BERRY L., MROSE M. & SMITH D. (1980): Mineral Powder Diffraction File – Data Book. – JCPDS, Pennsylvania, 1-1168.
- BECKERT J., EINBRODT H. & FISCHER M. (1988): Comparison of Natural Gypsum and FGD Gypsum. – VGB Technische Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber, Essen, 1-32.
- BERLAND T., PFLUGHOEFT-HASSETT D., DOCKTER B., EYLANDS K., HASSETT D. & HEEBINK L. (2003): Review of handling and use of FGD material. – CARRC topical report, Grand Forks, 1-37.
- BISCHOF G. (1855): Lehrbuch der Chemie und physischen Geologie. – 3 Bände, 1-2000.
- BRAITSCH O. (1962): Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten. – Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1-232.
- BRANTLEY S. (1984): Geochemistry of a modern marine evaporite: Bocana de Virrila, Peru. – Journ. Sed. Pet., 54, 447-462.

- BREUER H., KAHL D., MAGDEBURG F., PFEIFFER J. & STIELER M. (1997): Rauchgasentschwefelung von Braunkohlekraftwerken mit Kalkstein oder Feinkalk. - ZKG INTERNATIONAL, No. 11-1997, Vol. 50, 646-656.
- BUTLER G. (1973): Strontium geochemistry of modern and ancient calcium sulphate minerals. – In PURSER B. (ed.): The Persian Gulf, Springer Verlag, 423-452.
- BYSTRICKÝ J. & ORAVCOVÁ (1962): Závěrečná správa a výpočet zásob Strelnice – Bohúňovo. – Archive Geofond Bratislava.
- CLAYPOOL G. (1980): The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfates and their mutual interpretation. – Chemical Geology, 28, 199-261.
- DALLMEYER R., NEUBAUER F., HANDLER R., FRITZ H., MÜLLER W., PANA D. & PUTIŠ M. (1996): Tectonothermal evolution of the internal Alps and Carpathians: Evidence from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ mineral and whole-rock data. – Eclogae geol. Helv., 89, 1, 203-227.
- DALLMEYER R., NÉMETH Z. & PUTIŠ M. (2005): Regional tectonothermal events in Gemericum and adjacent units (Western Carpathians, Slovakia): Contribution by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating. - Slovak Geological Magazine, 11, 2-3, 155-163.
- D'ANS J. & KÜHN R. (1940): Über den Bromgehalt von Salzgesteinen der Kalisalzlagerstätten. – Kali, 34, 43-46, 59-64 u. 77-83.
- DITTMAYER R., KEIM W., KREYSA G. & OBERHOLZ A. (2004): Chemische Technik – Prozesse und Produkte, Band 7: Industrieprodukte. – WILEY-VCH, Weinheim, 1-1223.
- DRONKERT H. (1985): Evaporite Models and Sedimentology of Messinian and Recent Evaporites. – GUA Papers of Geology, 1, 24, 1-283.

- EINBRODT H., JAKOBI N., KRIEGER T., RIEDEL F. & MICHELS S. (1988): Chemische und physikalische Untersuchungen zur Charakterisierung von REA-Gips im Vergleich zu Gips aus natürlichen Lagerstätten. – *Wissenschaft und Umwelt*, 4, 1988, 189-193.
- EUGSTER H., HARVIE C. & WEARE J. (1980): Mineral equilibria in a six component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl-H₂O at 25°C. – *Geochim. Cosmochim Acta*, 44, 1335-1347.
- FARYAD S. (1995): Phase petrology and P-T conditions of mafic blueschists from the Meliata unit, Western Carpathians, Slovakia. – *Jour. Met. Geol.*, 13, 701-714.
- FOUNIE A. (2007): Minerals Yearbook – Gypsum. – U.S. Geological Survey, 1-14.
- FRITZ H., NEUBAUER F., JANÁK M. & PUTIŠ M. (1992): Variscan midcrustal thrusting in the Carpathians. Part II: Kinematics and fabric evolution of the Western Tatra basement. – *Terra Abstr.*, 4, 2, 1-24.
- FÜCHTBAUER H., HELING D., MÜLLER G., RICHTER D., SCHMINCKE H., SCHNEIDER H., VALETON I., WALTHER H. & WOLF M. (1988): Sedimente und Sedimentgesteine. – E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 435-500.
- FUSAN O. et al. (1967): Explanations to geological map at scale 1:50000 – area Spišská Nová Ves. Manuskript. – Archive of Dionýz Štúr Geological Institute.
- GABELMAN J. (1988): Classification of uranium deposits. – In GABELMAN J. (Eds.): *Unconventional Uranium Deposits*. – *Ore Geology Review* 3, 13-29.
- GARCÍA-RUIZ J., VILLASUSO R., AYORA C., CANALS A. & OTÁLORA F. (2006): Formation of natural gypsum megacrystals in Naica, Mexico. – *Geology*, 35, 4, 327-330.

- GOLDMANN M. (1952): Deformation, metamorphism, and mineralization in gypsum-anhydrite caprocks of sulfur salt dome in Louisiana. – Geol. Soc. America, 50, 1-169.
- GRECULA P. (1982): Gemicum – segment of the Paleotethyan riftogeneus basin. - Mineralia Slovaca – Monografia, Alfa, Bratislava, 1-263.
- GRECULA P. (1987): Variscan nappes in the tectonic framework of the Gemic unit, Western Carpathians. – In FLÜGEL H., SASSI F. & GRECULA P. (eds.): Pre – Variscan events in the Alpine Mediterranean mountain belts. - Mineralia Slovaca – Monography, Bratislava, 237-250.
- GRECULA P. (1994): Lithofacial development of the Late Paleozoic complexes in the boundary zone between Gemicum and Veporicum (Western Carpathians) – problems and suggestions. – Mineralia Slovaca, 26, 411-426.
- GRECULA P., NÁVESŇÁK D., BARTALSKÝ B., GAZDAČKO L., NÉMETH Z., IŠTVÁN J. & VRBATOVIČ P. (1990): Shear zones and arc structure of Gemicum, the Western Carpathians. - Mineralia Slovaca, 22, 97-107.
- GRECULA P., ABONYI A., ABONYIOVÁ M., ANTAŠ J., BARTALSKÝ B., BARTALSKÝ J., DIANIŠKA I., DRNZÍK E., ĎUŽA R., GARGULÁK M., GAZDAČKO L., HUDÁČEK J., KOBULSKÝ J., LÖRINCZ L., MACKO J., NÁVESŇÁK D., NÉMETH Z., NOVOTNÝ L., RADVANEC M., ROJKOVIČ I., ROZLOŽNÍK L., ROZLOŽNÍK O., VARČEK C. & ZLOCHA J. (1995): Mineral deposits of the Slovak Ore Mountains, Volume 1. - Mineralia Slovaca Corporation, Bratislava, 1-829.
- GRECULA P., HOVORKA D. & PUTIŠ M. (Eds.) (1997): Geological evolution of the Western Carpathians. - Mineralia Slovaca – Monograph, Bratislava, 1-370.
- HAMM H. (1991): Die Bewältigung des REA-Gipsproblems in der Bundesrepublik Deutschland aus technischer, wirtschaftlicher und marktorientierter Sicht. - ZKG INTERNATIONAL, No. 12-1991, Vol. 44, 593-604.

- HAMM H. (1994): Die Bewältigung des REA-Gipsproblems – eine Aufgabe der europäischen Gipsindustrie. - ZKG INTERNATIONAL, No. 8-1994, Vol. 47, 443-451.
- HARDER J. (2005): Trends in der Gipsindustrie. - ZKG INTERNATIONAL, No. 4-2005, Vol. 58, 18-27.
- HENRICH F. (1979): Neue Bergbautechn. – 9, 1-409.
- HSÜ K. (1982): Origin of saline giants: a critical review after the discovery of the Mediterranean evaporite. – Earth Sci. Rev., 8, 371-396.
- HOVORKA D., IVAN P. & SPIŠIAK J. (1984): Nappe with amphibolite facies metamorphites in the Inner Western Carpathians – its position, origin and interpretation. – Mineralia Slovaca, 16, 73-86.
- IVAN P. (1997): Rakovec and Zlatník Formations: two different relics of the pre-Alpine back-arc basin crust in the central Western Carpathians. - In GRECULA P., HOVORKA D. & PUTIŠ M. (Eds.): Geological evolution of the Western Carpathians. - Mineralia Slovaca – Monograph, Bratislava, 281-288.
- JANČURA M. & SASVÁRI T. (1997): New information on the Markušovce – Šafárka gypsum and anhydrite deposit (Eastern Slovakia). – Slovak Geological Magazine, 3, 3, 217-222.
- JONES M. (1997): Methoden der Mineralogie. – Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1-260.
- KAROLI S. (1993): Faciálny vývoj a sedimentárne prostredie permotriasových evaporitov gemerika, silicica a meliatika. – GSSR, Bratislava, 45.
- KENDALL A. (1979): Facies models 12. Subaqueous evaporites. – Geoscience Canada, 5, 124-139.

- KINSMANN D. (1966): Gypsum and anhydrite of recent age, Trucial Coast, Persian Gulf. – In RAU J.: Second Symposium on Salt. V. I., Northern Ohio Geol. Soc., Cleveland, Ohio, 302-326.
- KOVÁČ M., NAGYMAROSY A., SOTÁK J. & ŠUTOVSKÁ K. (1993): Late Tertiary palaeographic evolution of the West Carpathians. – *Tectonophysics*, 226, 401-416.
- KOVÁČ M., KRÁL J., MÁRTON E., PLAŠIENKA D. & UHER P. (1994): Alpine uplift history of the Central Western Carpathians: geochronological, paleomagnetic, sedimentary and structural data. – *Geol. Carpath.*, 45, 83-96.
- KOVÁČ M., BARÁTH I. & NAGYMAROSY A. (1997): The Miocene collapse of the Alpine-Carpathian-Pannonian junction – an overview. – *Acta Geol. Hung.*, 40, 241-264.
- KOZUR H. & MOCK R. (1995): First evidence of Jurassic in the Folkmar Suture Zone of Meliaticum in Slovakia and its tectonic implications. - *Mineralia Slovaca*, 27, 301-307.
- KOZUR H. & MOCK R. (1997): New paleogeographic and tectonic interpretations in the Slovakian Carpathians and their implications for correlations with the Eastern Alps. Part II: Inner Western Carpathians. - *Mineralia Slovaca*, 29, 164-209.
- KRISCHER H. & KRÖLL E. (1959): *Trocknungstechnik* – 2. Band. – 286-288.
- KRZYWIEC P. & JOCHYM P. (1997): Characteristic of the Miocene subduction zone of the Polish Carpathians: result of flexural modelling. – *Przeglad Geol.*, 45, 785-792.
- LANGBEIN R. (1964): Petrographische Strukturen von Anhydrit-Faziestypen. – *Geologie*, 13, 46-59.

- LEXA J., KONEČNÝ V., KALIČIAK M. & HOJSTRIČOVÁ V. (1993): Distribution of volcanism in the Carpathian-Pannonian region in space and time. – In RAKÚS M. & VOZÁR J. (eds.): Geodynamic model and deep structure of the Western Carpathians. – Konf. Symp., Dionýz Stúr Publishers, Bratislava, 57-69.
- LORENZ W. & GWOSDZ W. (1998): Bewertungskriterien für Industrieminerale, Steine und Erden, Teil 2: Karbonat- und Sulfatgesteine: - Geologisches Jahrbuch, Reihe H, Heft 4, Hannover, 1-98.
- LOTZE F. (1957): Steinsalz und Kalisalze. – Gebrüder Bornträger, Berlin, 2, 1, 1-466.
- LUTZ R. (1994): Die Aufbereitung von Phosphorsäureabfallgipsen für die Weiterverarbeitung zu Baustoffen. - ZKG INTERNATIONAL, No. 12-1994, Vol. 47, 690-696.
- MAHEL' M. (1981): Island character of Klippen Belt; Vahicum – continuation of Southern Penninicum in West Carpathians. – Geol. Zbor. – Geol. Carpath, 32, 293-305.
- MAHEL' M. (1986): Geological structure of Czechoslovak Carpathians. Part 1: Palealpine units. - Veda, Bratislava, 1-503.
- MAHEL' M. & BIELY A. (1956): Genetic connection of rauwackies and anhydrite in werfene of Gemericum. – Geologické práce SAV, Zprávy 6.
- MAIKLEM W., BEBOUT D. & GLAISTER R. (1969): Classification of anhydrite – a practical approach. – Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 17, 2, 194-233.
- MALLON T. (1998): REA-Gips – Technische und wirtschaftliche Aspekte eines Sekundärrohstoffs, Teil 1. - ZKG INTERNATIONAL, No. 4-1998, Vol. 51, 220-228.

- MALLON T. (1998): REA-Gips – Technische und wirtschaftliche Aspekte eines Sekundärrohstoffs, Teil 2. - ZKG INTERNATIONAL, No. 5-1998, Vol. 51, 272-278.
- MARSINA K., KOHÚT M., LEXA J., VOZÁROVÁ A. & JANÁK J. (1997): Geochemical Atlas of the Slovak Republic Part Rocks. - Slovak Geological Magazine, 3, 27-36.
- MASON B. & MOORE C. (1985): Grundzüge der Geochemie. – Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1-340.
- MELLO J. (ed.), ELEČKO M., PRISTAŠ J., REICHWALDER P., SNOPKO L., VASS D., VOZÁROVÁ A., GAÁL L., HANZEL V., HÓK J., KOVÁČ P., SLAVKAY M. & STEINER A. (1997): Explanations to geological map of the Slovak Karst 1 : 50000. – Dionýz Stúr Publishers, Bratislava, 1-255.
- MICHALKO P. (1994): Výpočet zásob, výhradného ložiska anhydrite, ložiska Spišská Nová Ves I – Nová štôlna. – manuscript, archív Železorných baní (teraz Želba, š. p.).
- MORTIMER C. (2001): Chemie: das Basiswissen der Chemie. – Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1-744.
- NÉMETH Z. (2002): Variscan suture zone in Gemericum: Contribution to reconstruction of geodynamic evolution and metallogenetic events of Inner Western Carpathians. – Slovak Geological Magazine, 8, 3-4, 247-257.
- NÉMETH Z. (2005): Geodynamic evolution of Gemericum and neighbouring Veporicum in the frame of two-phase divergence and convergence. - Mineralia Slovaca, 37, 2002-2004.
- NOVOTNÝ L. & MIHÁL F. (1987): New lithostratigraphic units of the Krompachy group. – Mineralia Slovaca, 25, 371-374.

- OCHSENIUS C. (1877): Die Bildung der Steinsalzlager und ihre Mutterlaugensalze. – C. E. M. Pfeffer, Halle, 1-172.
- OGNIBEN L. (1955): Inverse graded bedding in primary gypsum of chemical deposition. – J. Sediment. Petrol., 25, 273-281.
- OGNIBEN L. (1957): Secondary gypsum of the sulphur series, Sicily, and the so-called integration. - J. Sediment. Petrol., 27, 64-79.
- OKRUSCH M. & MATTHES S. (2005): Mineralogie – Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. – Springer, Berlin Heidelberg, 1-526.
- OLEJNIK R. (1999): Moderne Anwendungen von Gipsprodukten. – ZKG INTERNATIONAL, No. 12-1999, Vol. 52, 649-653.
- PANNEKOEK A. (1965): Shallow-water and deep-water evaporite deposition. – Amer. Jour. Sci., 263, 284-285.
- PHLEGER F. (1969): A modern evaporite deposit in Mexico. – Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 53, 824-829.
- PLAŠIENKA D. (1991): Mesozoic tectonic evolution of the epi-Variscan continental crust of the Western Carpathians – a tentative model. - Mineralia Slovaca, 23, 447-457.
- PLAŠIENKA D. (1995): Passive and active margin history of the northern Tatricum (Western Carpathians, Slovakia). – Geologische Rundschau, 84, 748-760.
- PLAŠIENKA D., GRECULA P., PUTIŠ M., KOVÁČ M. & HOVORKA D. (1997): Evolution and structure of the Western Carpathians: an overview. - In GRECULA P., HOVORKA D. & PUTIŠ M. (Eds.): Geological evolution of the Western Carpathians. - Mineralia Slovaca – Monograph, Bratislava, 1-24i.

- POHL W. (1992): Lagerstättenlehre. – E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 264-266 u. 307-348.
- POSNJAK E. (1940): Deposition of calcium sulfate from seawater. – Amer. J. Sci., 238, 559-568.
- RAMDOHR P. & STRUNZ H. (1967): Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie. – Enke, Stuttgart, 1-820.
- RATSCHBACHER L., FRISCH W., LINZER H. & MERLE O. (1991): Lateral extrusion in the eastern Alps. Part 2: Structural analysis. – Tectonics, 10, 257-271.
- RATSCHBACHER L., FRISCH W., LINZER H., SPERNER B., MESCHÉDE M., DECKER K., NEMČOK J. & GRYGAR R. (1993): The Pieniny Klippen Belt in the Western Carpathians of northeastern Slovakia: structural evidence of transpression. -Tectonophysics, 226, 471-483.
- REEVES C. (1978): Economic significance of playa lake deposits. – Spec. Publ. Int. Ass. Sediment., 2, 279-290.
- REIMANN G. (1989): Probleme der Gips- und Ascheentsorgung. – Entsorgungs-Praxis 4, 1-151.
- REISCHENBACHER D. (2003): Geologie und Entwicklungsgeschichte des Aflenzner Beckens. – unveröff. Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 1-122.
- RENNEN H., GRUNWALD M. & HILSCHER G. (1989): Verwendung von Rauchgasgips (REA-Gips) für die Herstellung von Gipskartonplatten. - ZKG INTERNATIONAL, No. 5-1989, Vol. 42, 217-222.
- REUTER F., KLENGEL J. & PAŠEK J. (1992): Ingenieurgeologie. – Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 166-186.

- RICHTER-BERNBURG G. (1953): Die paläogeographische Voraussetzungen für die Bildung der nordwestdeutschen Salzlager. – Jb. Geogr. Ges. Hannover, 166-182.
- RICHTER-BERNBURG G. (1955): Über saline Sedimentation. – Z. dt. geol. Ges., 105, 593-645.
- RICHTER-BERNBURG G. (1968): Salzlagerstätten. – in BENTZ A. & MARTINI H.: Lehrbuch der Angewandten Geologie. – 2, Tl.1, 918-1061.
- SCHMALZ R. (1969): Deep-water evaporite deposition: a genetic model. – Bull. Am. Ass. Petrol. Geol., 53, 798-823.
- SCHOLZ W., KNOBLAUCH H., HIESE W., ETTTEL W., FLEISCHMANN H., HIMMLER K., KUHLE B., KUTZNER J. & KUTZNER W. (1995): Baustoffkenntnis. – Werner, Düsseldorf, 1-810.
- SCHREIBER B. (1986): Arid Shorelines and Evaporites.- in READING H. (ed.): Sedimentary Environments and Facies. – Blackwell Scientific Publications, Oxford, London, 189-228.
- SCHWIETKE H. & KNAUF A. (1969): Alte und neue Erkenntnisse in der Herstellung und Anwendung der Gipse. – Merzinger Druckerei und Verlags-GmbH, 1-115.
- SMITH I. (2006): Management of FGD residues. – IEA Clean Coal Centre, London, 114, 1-64.
- SONNENFELD P. (1984): Brines and evaporites. – Academic Press Inc, Orlando, San Diego, New York, 613.
- STARK J. & WICHT B. (1999): Zur Historie des Gipses. – ZKG INTERNATIONAL, No. 10-1999, Vol. 52, 527-533.

- STURMFELS E. (1943): Das Kalisalzlager von Buggingen (Südbaden). – N. Jb. Miner. Abh. Beil., 78A, 131-216.
- SVERDRUP H., JOHNSON M. & FLEMING R. (1942): The oceans, their physics, chemistry and general biology. – Prentice Hall, New York, 1-1087.
- THODE H. (1961): Sulphur isotope Geochemistry. – Geochim. Cosmochim. Acta, 26, 159-174.
- TRÖGER W. (1969): Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, Teil 2 Textband. - E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1-822.
- TUREKIAN K. & WEDEPOHL K. (1961): Distribution of elements in some major units of the earth's crust. – Geol. Soc. Amer. Bull., 72, 175-191.
- VAN'T HOFF J. (1912): Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanen Salzablagerungen. – Precht & Cohen Akademische Verlags Gesellschaft, Leipzig, 374.
- VOZÁROVÁ A. (1997): Upper Permian – Lower Triassic evaporites in the Western Carpathians (Slovakia). - Slovak Geological Magazine, 3, 3, 223-230.
- VOZÁROVÁ A. & VOZÁR J. (1988): Late Paleozoic in Western Carpathians. - Archive of Dionýz Štúr Geological Institute, Bratislava, 1-314.
- WARREN J. (2006): Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons. – Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1-1035.
- WIRSCHING F. & HÜLLER R. (1991): Betrachtungen zum Rauchgasgips-Qualitäts-Verständnis. - ZKG INTERNATIONAL, No. 5-1989, Vol. 42, 223-228.
- WIRSCHING F. (1991): Herstellung und Verwendung von technischen Calciumsulfaten und Eigenschaften daraus erzeugter Gipsbaustoffe. - ZKG INTERNATIONAL, No. 5-1991, Vol. 44, 248-252.

- WIRSCHING F. (2003): Calcium Sulfate. – In BOHNERT M., BRINKER J., CORNILS B., EVANS T., GREIM H., HEGEDUS L., HEITBAUM J., HERRMANN W., KEIM W., KLEEMANN A., KREYSA G., LAIRD T., LÖLIGER J., MCCLELLAN R., MCGUIRE J., MITCHELL J., MITSUTANI A., ONODA T., PLASS L., STEPHANOPOULOS G., WERNER D., WODITSCH P. & YODA N: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, WILEY-VCH, Volume 6, 89-121.
- ZYSK K. & SCHROER D. (1993): Einsatzmöglichkeiten von REA-Produkten im Steinkohlenbergbau. - ZKG INTERNATIONAL, No. 5-1993, Vol. 46, 268-274.

Kartenmaterial:

- Tschechische und Slowakische Republik 1 : 400.000, Freytag-Berndt und Artaria, Wien.

Abbildungsverzeichnis

- S. 4 Abb. 1: Geographische Lage der untersuchten Evaporitlagerstätten in der östlichen Slowakei (verändert nach Freytag & Berndt).
- S. 10 Abb. 2: Schwalbenschwanzzwilling mit (100) als Verwachsungsebene (verändert nach Ramdohr & Strunz, 1967).
- S. 10 Abb. 3: Montmartre Zwilling mit (001) als Verwachsungsebene (verändert nach Ramdohr & Strunz, 1967).
- S. 11 Abb. 4: Monokliner, tafeliger Einkristall und Spaltbarkeiten (verändert nach Tröger, 1969).
- S. 13 Abb. 5: α -Halbhydrat, Aufnahme mit Rasterelektronenmikroskop, 200-fache Vergrößerung (Wirsching, 2003).
- S. 13 Abb. 6: β -Halbhydrat, Aufnahme mit Rasterelektronenmikroskop, 200-fache Vergrößerung (Wirsching, 2003).
- S. 16 Abb. 7: Hydrothermale Ablagerung von Anhydrit, der sich nachträglich in Gips umgewandelt hat, am Beispiel von Naica, Chihuahua (García-Ruiz et al., 2006).
- S. 16 Abb. 8: Kristallform und Spaltbarkeiten des Anhydrits (verändert nach Tröger, 1969).
- S. 19 Abb. 9: Verfahrensfließbild des Kalkwaschverfahrens (Rennen et al., 1989).
- S. 34 Abb. 10: Anteil der TOP 10-Länder an der Weltproduktion von Naturgips (Founie, 2007).
- S. 35 Abb. 11: Entwicklung der Produktionsmenge an Naturgips und Naturanhydrit der Slowakischen Republik (Founie, 2007).
- S. 38 Abb. 12: Bereiche neogener und rezenter Salzablagerung (Schreiber, 1986).
- S. 40 Abb. 13: Modelle von Evaporitbecken (Kendall, 1979).
- S. 42 Abb. 14: Vier Stadien der Evaporitablagerung in tiefem Wasser (Schmalz, 1969).
- S. 44 Abb. 15: Schwefelisotopenverteilung im Verlauf der Erdgeschichte (Claypool, 1980).
- S. 45 Abb. 16: Löslichkeit von Gips und Anhydrit in Meerwasser (Konzentration = 1) und verschiedenen Konzentrationsstufen bei 30°C (Posnjak, 1940).
- S. 45 Abb. 17: Gips-Anhydrit Gleichgewichtsbeziehungen in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur einer eindampfenden Meerwasserlösung (Kinsman, 1966).
- S. 48 Abb. 18: Schnitt durch einen Laugungshohlraum (verändert nach Reuter et al., 1992).
- S. 49 Abb. 19: Tektonische Anordnung des Pannonischen Raumes (Plašienka et al., 1997).
- S. 50 Abb. 20: Geologische Karte der Slowakischen Republik (Marsina et al., 1997).
- S. 52 Abb. 21: Entwicklung der Westlichen Karpaten (Németh, 2002).
- S. 56 Abb. 22: Lage und Gliederung der Zentralen Westlichen Karpaten (Németh, 2002).
- S. 57 Abb. 23: Generalisierte Schichtabfolge des Gemericums (Grecula, 1982).
- S. 61 Abb. 24: Lage der beiden Lagerstättengürtel (verändert nach Grecula, 1995).
- S. 62 Abb. 25: Schichtfolge am Beispiel der Lagerstätte Markušovce – Šafárka (verändert nach Jančura & Sasvári, 1997).

- S. 64 Abb. 26: Ausbildung der Überlagerung am Beispiel des Tagbaues von Šafárka.
- S. 65 Abb. 27: Profil durch die Lagerstätte Novoveská Huta (Michalko, 1994).
- S. 66 Abb. 28: Schnitt durch die Lagerstätte Novoveská Huta (Grecula, 1995).
- S. 66 Abb. 29: Auftreten und Verbindung der Evaporite im Spišsker Lagerstättengürtel (Grecula, 1995).
- S. 68 Abb. 30: Profil durch die Lagerstätte Bohúňovo (Grecula, 1995).
- S. 69 Abb. 31: Rekristallisierte Magnesiteinkristalle.
- S. 69 Abb. 32: Gips als Pseudomorphose nach Anhydrit, in der Grundmasse feinkörniger Gips und Magnesit.
- S. 70 Abb. 33: Pyritkorn mit gut ausgebildeten Kristallflächen.
- S. 70 Abb. 34: In der Bildmitte sind zwei große Quarzkristalle mit unterschiedlicher Auslöschung zu erkennen.
- S. 71 Abb. 35: Bei den grünlichen Bereichen handelt es sich um Magnesitklasten welche in grauem Anhydrit und Gips enthalten sind. Am rechten Bildrand ist eine Kluft gefüllt mit Fasergips zu erkennen.
- S. 72 Abb. 36: Intensiv verwachsene Anhydritkristalle gemeinsam mit feinkörnigem Magnesit. Anhydrit ist bei gekreuztem Polarisator durch seine bunten Interferenzfarben zu erkennen.
- S. 72 Abb. 37: Magnesitklast mit Einschlüssen von einfach verzwilligten Gipskristallen und Anhydrit.
- S. 73 Abb. 38: Anhydritkorn mit Spaltbarkeit in zwei Richtungen.
- S. 73 Abb. 39: Korrodiertes Anhydritkristall mit beginnender Umwandlung in Gips.
- S. 74 Abb. 40: Anhydritbrekzie mit deformierten, grünlichen Magnesitklasten, Anhydritnodularen und rötlichem Gips.
- S. 75 Abb. 41: Reliktischer Anhydrit an einem Magnesitklast, ein schwarzer Pyritkristall ist zu erkennen.
- S. 75 Abb. 42: Längliche Gipskristalle die normal auf die Schichtung stehen, welche von feinkörnigen Magnesitlagen nachgezeichnet wird.
- S. 76 Abb. 43: Rhomboedrischer Magnesitkristall in Anhydrit.
- S. 76 Abb. 44: Rekristallisierter Magnesit mit Anhydrit.
- S. 77 Abb. 45: Geschichteter massiger Anhydrit mit einzelnen deformierten Lagen an feinkörnigem Magnesit.
- S. 77 Abb. 46: Quarzkristall mit Einschlüssen von Anhydrit.
- S. 78 Abb. 47: Stängelige Gipskristalle mit vereinzelt kleinen Magnesitkristallen.
- S. 78 Abb. 48: Ohne Polarisator wird Magnesit durch seine hohe Lichtbrechung deutlich sichtbar.
- S. 79 Abb. 49: Faseriger Anhydrit im Druckschatten eines Magnesitklastes; Nachträglich erfolgte eine teilweise Umwandlung des Anhydrits in Gips.
- S. 79 Abb. 50: Polysynthetische Verzwilligung eines Gipskornes.
- S. 80 Abb. 51: Magnesitklast mit gehäuftem Auftreten von Pyrit; am rechten oberen Bildrand ist ein Kristallaggregat von Pyrit zu erkennen.
- S. 81 Abb. 52: Gipskristalle innerhalb von Magnesit die vermutlich aus Anhydrit-Nodularen hervorgegangen sind.
- S. 82 Abb. 53: Das große Anhydritkorn mit rot-violetten Interferenzfarben weist beginnende Hydratation entlang der Spaltbarkeiten auf.
- S. 82 Abb. 54: Bei den großen Körnern in Auslöschungsstellung handelt es sich um Gips, die von massigem Anhydrit umgeben sind.
- S. 83 Abb. 55: Mineralgemenge aus Magnesit, Anhydrit und untergeordnet Gips.

- S. 83 Abb. 56: Im zentralen Bildteil ist ein länglicher, faseriger Gipskristall erkennbar. Feinkörniger Magnesit bildet die Schichtung.
- S. 84 Abb. 57: Kluft im Magnesitklast, ausgefüllt mit Gips.
- S. 84 Abb. 58: Gehäuftes Auftreten von Magnesiteinkristallen in feinkörnigem Gips.
- S. 85 Abb. 59: Zwei Ausbildungsformen von Dolomit durch einen Stylolith getrennt.
- S. 85 Abb. 60: Kluftfüllungen bestehend aus Magnesit, Anhydrit und Gips.
- S. 86 Abb. 61: Im rechten Bildteil ist geklüfteter Dolomit zu erkennen, welcher in massigem Anhydrit eingebettet ist.
- S. 87 Abb. 62: Stängelige Gipskristalle, einzelne Magnesitkristalle sind zu erkennen.
- S. 87 Abb. 63: Ooide in einem Magnesitklast.
- S. 88 Abb. 64: Am oberen Bildrand ist „pile-of-brick-texture“ in massigem, feinkörnigem Anhydrit zu erkennen.
- S. 88 Abb. 65: Große korrodierte und verzahnte Anhydritkristalle.
- S. 89 Abb. 66: Längliche Magnesitkristalle im Anhydrit.
- S. 89 Abb. 67: Lagen von karbonatreichem, hellerem Anhydrit in dunkelgrauem, reinem Anhydrit.
- S. 90 Abb. 68: Gut auskristallisierte Gipskristalle ohne Matrix.
- S. 90 Abb. 69: Quarzkristall mit Einschlüssen von Anhydrit und Karbonat.
- S. 91 Abb. 70: Zwickel aus Salzton in Polyhalit.
- S. 91 Abb. 71: Gebogene Kristallaggregate von Polyhalit und Halit.
- S. 100 Abb. 72: Gehalte an Th in [ppm].
- S. 101 Abb. 73: Gehalte an U in [ppm].
- S. 103 Abb. 74: Gehalte an U in [ppm] aufgetragen gegen den Glühverlust in [%].
- S. 103 Abb. 75: Gehalte an Th in [ppm] aufgetragen gegen den Glühverlust in [%].
- S. 104 Abb. 76: Arsengehalte der untersuchten Proben und Vergleichswerte von Kalziumsulfaten. Die einzelnen Messwerte sind im Anhang 3 enthalten.
- S. 105 Abb. 77: Bleigehalte der untersuchten Proben und Vergleichswerte von Kalziumsulfaten. Die einzelnen Messwerte sind in Tabelle 5 enthalten.
- S. 106 Abb. 78: Cadmiumgehalte der untersuchten Proben und Vergleichswerte von Kalziumsulfaten. Die einzelnen Messwerte sind in Tabelle 5 enthalten.
- S. 107 Abb. 79: Chromgehalte der untersuchten Proben und Vergleichswerte von Kalziumsulfaten. Die einzelnen Messwerte sind im Anhang 3 enthalten.
- S. 108 Abb. 80: Kupfergehalte der untersuchten Proben und Vergleichswerte von Kalziumsulfaten. Die einzelnen Messwerte sind im Anhang 3 enthalten.
- S. 109 Abb. 81: Quecksilbergehalte der untersuchten Proben und Vergleichswerte von Kalziumsulfaten. Die einzelnen Messwerte sind in Tabelle 5 enthalten.
- S. 110 Abb. 82: Zinkgehalte der untersuchten Proben und Vergleichswerte von Kalziumsulfaten. Die einzelnen Messwerte sind im Anhang 3 enthalten.
- S. 111 Abb. 83: Vergleich des Glühverlustes mit dem Strontiumgehalt.
- S. 112 Abb. 84: Vergleich des Glühverlustes mit dem Strontiumgehalt.

Tabellenverzeichnis

- S. 8 Tabelle 1: Phasen im System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und deren physikalisch-chemischen Eigenschaften (verändert nach Schwietke & Knauf, 1969).
- S. 34 Tabelle 2: Produktionsdaten von Naturgips für 2006 (Founie, 2007).
- S. 37 Tabelle 3: Zusammensetzung des heutigen Meerwassers bezogen auf 19‰ Standard Chlorinität (verändert nach Sverdrup et al., 1942).
- S. 94 Tabelle 4: Quantitative Auswertung der Röntgendiffraktiogramme.
- S. 97 Tabelle 5: Ergebnisse der AAS für Hg, Pb und Cd.
- S. 99 Tabelle 6: Messergebnisse für Schwefel in [%].

Liste der verwendeten Mineralnamen

Mineral	chemische Formel
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Halbhydrat, Bassanit	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Anhydrit	CaSO_4
Syngenit	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Polyhalit	$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Thenardit	Na_2SO_4
Mirabilit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Glauberit	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$
Baryt	BaSO_4
Quarz	SiO_2
Ettringit	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Fluorit	CaF_2
Ilmenit	FeTiO_3
Apatit	$\text{Ca}_5[(\text{F},\text{OH})/(\text{PO}_4)_3]$
Albit	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
Halit	NaCl
Corrensit	$(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_9(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Illit	$(\text{K},\text{H}_2\text{O})\text{Al}_2[(\text{OH})_2/(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}]$
Cölestin	SrSO_4
Magnesit	MgCO_3
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Kalzit	CaCO_3
Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Langbeinit	$2\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
Aphthitalit	$3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$
Blödit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Leonit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kainit	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Sylvin	KCl
Carnallit	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Tachhydrit	$2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Bischofit	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Pyrit	FeS_2
Hämatit	Fe_2O_3
Orthoklas	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
Sepiolith	$\text{Mg}_4[(\text{OH})_2/\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Anhang 1: Probenliste

Probe	Herkunft
ST-DG-1	Novoveská Huta, 1 st Level 480m, Direction to 400, 420/640
ST-DG-2	Novoveská Huta, 1 st Level 480m, Direction to 400, 420/640
ST-DG-3	Novoveská Huta, 1 st Level 480m, Direction to 400, 420/640 Working Point
ST-DG-4	Novoveská Huta, 1 st Level 480m, Working Place 42, Block auf Strecke
ST-DG-5	Novoveská Huta, 1 st Level 480m, Working Place 42
ST-DG-6	Novoveská Huta, 1 st Level 480m, Working Place 640, 4012
ST-DG-7	Novoveská Huta, 1 st Level 480m, Working Place 640, 4012, 20m weiter
ST-DG-8	Novoveská Huta, 1 st Level 480m, Working Place 640, 4012
ST-DG-9	Novoveská Huta, 1 st Level 480m, Working Place 460
ST-DG-10	Novoveská Huta, 1 st Level 480m, Working Place 460
ST-DG-11	Novoveská Huta, 1 st Level 480m, Working Place 680
ST-DG-12	Novoveská Huta, 1 st Level 480m
ST-DG-13	Tagbau Safárka
ST-DG-14	Tagbau Safárka
ST-DG-15	Gemerská Hôrka
ST-DG-16	Gemerská Hôrka
ST-DG-17	Tagbau Puchberg (Niederösterreich), SBB 3 - West
ST-DG-18	Tagbau Puchberg (Niederösterreich), Anhydrit Tiefbau
ST-DG-19	Altaussee (Steiermark), Steinberg Horizont
ST-DG-20	Stuckgips IP 90 Moldan
ST-DG-21	Putzgips IP 91 Moldan
ST-DG-22	CP Stuckgips Rigips
ST-DG-23	DC Halbhydratgips Donauchemie
ST-DG-24	FGD Gips: 7535 Ca-Sulf HS - REA

Anhang 2: Hauptelemente

Probe	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	MnO [%]	MgO [%]	CaO [%]	Na ₂ O [%]	K ₂ O [%]	TiO ₂ [%]	P ₂ O ₅ [%]	LOI [%]	gesamt [%]
ST-DG-1	17,19	5,09	1,84	0,021	5,64	21,78	0,53	1,51	0,208	<0,01	19,96	73,75
ST-DG-2	1,43	0,28	0,16	0,003	5,78	36,74	0,36	0,03	0,006	<0,01	13,14	57,82
ST-DG-3	16,36	5,40	2,32	0,036	6,48	22,67	0,48	1,83	0,212	0,03	17,71	73,53
ST-DG-4	8,82	2,42	4,50	0,147	16,19	26,61	0,12	0,86	0,112	0,02	39,32	99,12
ST-DG-5	1,84	0,62	0,55	0,012	1,49	32,60	0,25	0,10	0,028	<0,01	22,05	59,23
ST-DG-6	13,54	4,93	1,76	0,022	5,92	26,79	0,39	1,75	0,197	<0,01	10,75	65,94
ST-DG-7	0,21	0,04	0,11	0,043	1,07	34,03	0,30	0,08	<0,001	<0,01	21,83	57,53
ST-DG-8	23,08	8,22	2,93	0,030	6,50	18,70	0,28	2,29	0,326	<0,01	18,86	81,19
ST-DG-9	31,07	11,86	3,31	0,024	5,99	15,17	0,39	2,79	0,527	0,22	20,54	91,90
ST-DG-10	1,20	0,37	0,43	0,013	2,57	37,52	0,07	0,16	0,010	<0,01	3,82	46,08
ST-DG-11	1,05	0,20	0,12	0,006	11,93	31,20	0,10	<0,01	0,006	<0,01	12,84	57,13
ST-DG-12	9,02	3,08	1,49	0,025	4,99	30,00	0,25	0,87	0,120	<0,01	11,64	61,32
ST-DG-13	12,97	4,86	1,61	0,020	4,58	23,89	0,16	1,60	0,191	<0,01	24,16	74,01
ST-DG-14	1,28	0,39	0,93	0,017	15,61	33,69	0,09	0,07	0,013	<0,01	28,29	80,27
ST-DG-15	1,42	0,37	0,17	0,003	2,40	33,03	0,11	0,10	0,014	<0,01	22,62	60,04
ST-DG-16	5,84	2,05	0,72	0,010	3,61	34,04	0,18	0,97	0,081	<0,01	6,32	53,54
ST-DG-17	1,73	0,57	0,23	0,003	0,95	33,38	0,08	<0,01	0,014	<0,01	21,27	58,00
ST-DG-18	0,18	0,05	0,06	<0,001	0,34	41,20	0,07	0,04	<0,001	<0,01	0,46	42,04
ST-DG-19	8,86	2,63	1,45	0,019	6,79	10,68	9,18	6,91	0,118	<0,01	27,11	73,71
ST-DG-20	9,98	3,42	1,33	0,029	4,46	30,79	0,41	0,95	0,141	<0,01	10,00	61,34
ST-DG-21	6,24	2,06	0,86	0,019	3,52	32,87	0,32	0,71	0,082	<0,01	10,04	56,63
ST-DG-22	5,75	1,92	0,83	0,018	3,48	32,30	0,19	0,61	0,077	<0,01	12,85	57,73
ST-DG-23	0,14	<0,01	0,01	<0,001	<0,01	38,56	0,09	<0,01	<0,001	<0,01	7,32	45,82
ST-DG-24	0,28	0,12	0,06	0,003	0,44	46,93	0,06	<0,01	0,006	<0,01	12,04	59,69
Nachweisgrenze	0,01	0,01	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01

Anhang 3: Spurenelemente

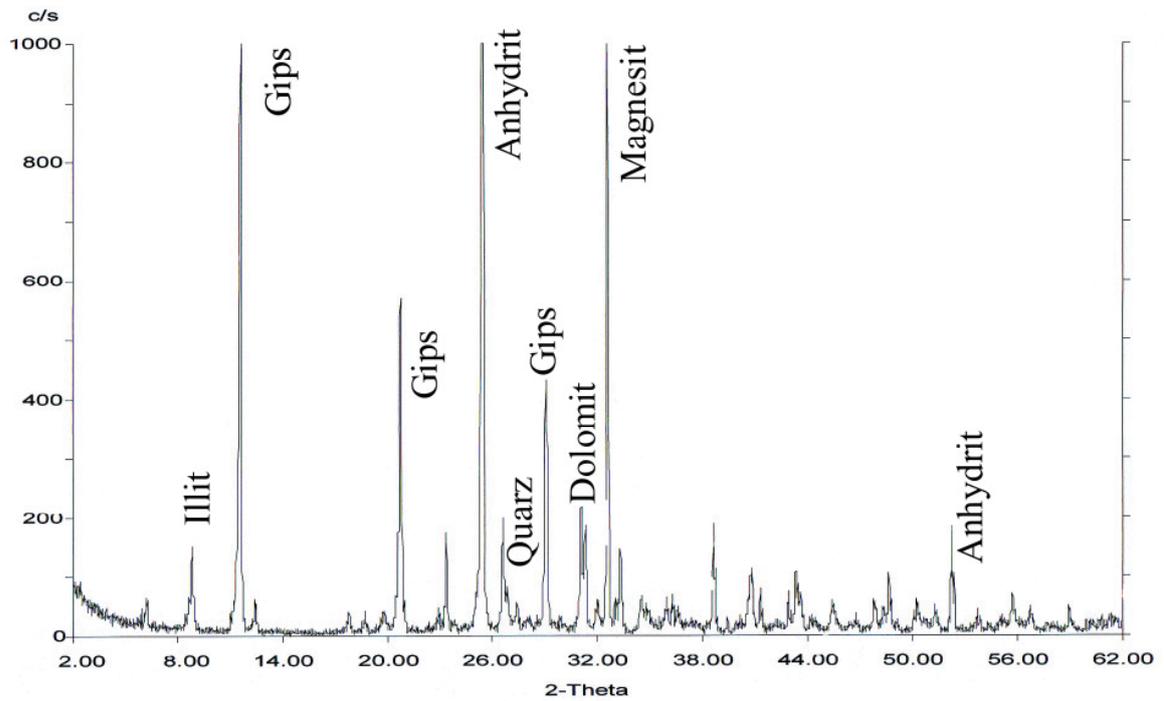
Probe	Sc [ppm]	Be [ppm]	V [ppm]	Ba [ppm]	Sr [ppm]	Y [ppm]	Zr [ppm]	Cr [ppm]	Co [ppm]	Ni [ppm]	Cu [ppm]	Zn [ppm]
ST-DG-1	6	1	34	611	2254	9	30	70	5	40	20	<30
ST-DG-2	1	<1	11	31	2837	2	8	<20	<1	30	30	120
ST-DG-3	6	1	40	246	1581	12	32	20	5	30	30	<30
ST-DG-4	3	<1	16	28	106	10	29	<20	23	30	20	30
ST-DG-5	<1	<1	<5	16	1342	6	<4	<20	<1	20	20	<30
ST-DG-6	5	1	34	278	2375	6	31	70	4	30	30	<30
ST-DG-7	<1	<1	<5	5	1114	<2	<4	<20	<1	20	30	<30
ST-DG-8	9	1	61	268	1210	18	54	50	9	30	40	<30
ST-DG-9	13	2	83	198	1083	19	74	60	26	40	30	<30
ST-DG-10	<1	<1	<5	12	1724	5	<4	<20	<1	30	40	<30
ST-DG-11	<1	<1	10	8	2292	3	8	<20	<1	20	60	<30
ST-DG-12	4	<1	22	184	1987	9	26	<20	2	30	30	<30
ST-DG-13	5	<1	34	116	1944	10	30	<20	4	20	20	<30
ST-DG-14	1	<1	11	19	1306	3	5	<20	<1	20	20	<30
ST-DG-15	<1	<1	<5	13	2952	3	<4	<20	<1	20	20	<30
ST-DG-16	3	<1	18	64	1185	7	16	<20	<1	60	30	<30
ST-DG-17	<1	<1	<5	38	1729	3	<4	<20	<1	20	50	<30
ST-DG-18	<1	<1	<5	21	1491	2	<4	<20	<1	30	30	<30
ST-DG-19	3	<1	14	132	305	5	19	<20	3	<20	20	<30
ST-DG-20	4	<1	28	137	1674	9	22	30	2	40	50	60
ST-DG-21	2	<1	16	102	1741	8	15	40	1	40	20	<30
ST-DG-22	3	<1	19	105	1824	7	16	<20	<1	30	20	<30
ST-DG-23	1	<1	<5	8	90	6	<4	<20	<1	30	<10	<30
ST-DG-24	1	<1	6	8	154	7	6	<20	<1	40	20	170
Nachweisgrenze	1	1	5	3	2	2	4	20	1	20	10	30

Probe	Ga [ppm]	Ge [ppm]	As [ppm]	Rb [ppm]	Nb [ppm]	Mo [ppm]	Ag [ppm]	In [ppm]	Sn [ppm]	Sb [ppm]	Cs [ppm]	La [ppm]
ST-DG-1	8	<1	14	50	5	<2	1,2	<0,2	2	0,7	3,3	14,8
ST-DG-2	<1	<1	8	4	<1	<2	<0,5	<0,2	<1	0,9	<0,5	0,6
ST-DG-3	8	<1	10	51	5	<2	<0,5	<0,2	2	0,5	3,4	12,8
ST-DG-4	4	<1	7	18	2	<2	<0,5	<0,2	<1	<0,5	0,5	7,5
ST-DG-5	<1	<1	<5	5	<1	<2	<0,5	<0,2	<1	<0,5	<0,5	1,5
ST-DG-6	8	<1	10	53	4	<2	<0,5	<0,2	2	0,8	3,3	10,2
ST-DG-7	<1	<1	<5	<2	<1	<2	<0,5	<0,2	<1	<0,5	<0,5	0,2
ST-DG-8	12	<1	11	76	7	<2	<0,5	<0,2	2	0,6	3,9	16,4
ST-DG-9	17	1	11	109	10	<2	<0,5	<0,2	3	<0,5	6,2	29,0
ST-DG-10	<1	<1	<5	5	<1	<2	<0,5	<0,2	<1	0,7	<0,5	0,7
ST-DG-11	<1	<1	<5	5	<1	<2	<0,5	<0,2	<1	<0,5	<0,5	0,5
ST-DG-12	5	<1	7	28	3	<2	<0,5	<0,2	1	0,5	1,7	8,1
ST-DG-13	7	<1	8	41	4	<2	<0,5	<0,2	1	0,6	3,3	10,5
ST-DG-14	<1	<1	10	5	<1	<2	<0,5	<0,2	<1	0,6	<0,5	1,1
ST-DG-15	<1	<1	<5	4	<1	<2	<0,5	<0,2	<1	0,6	<0,5	0,7
ST-DG-16	3	<1	10	18	1	3	<0,5	<0,2	<1	0,8	1,3	4,9
ST-DG-17	<1	<1	<5	4	<1	<2	<0,5	<0,2	<1	0,7	<0,5	1,1
ST-DG-18	<1	<1	<5	<2	<1	<2	<0,5	<0,2	<1	0,8	<0,5	0,4
ST-DG-19	4	<1	8	40	2	<2	<0,5	<0,2	<1	0,6	1,7	7,1
ST-DG-20	5	<1	12	29	3	2	<0,5	<0,2	1	1,1	2,6	8,1
ST-DG-21	3	<1	7	17	2	<2	<0,5	<0,2	<1	0,6	1,1	5,0
ST-DG-22	3	<1	7	15	2	<2	<0,5	<0,2	<1	1,0	1,1	4,8
ST-DG-23	<1	<1	<5	<2	<1	<2	<0,5	<0,2	<1	0,8	<0,5	0,7
ST-DG-24	<1	<1	9	<2	<1	<2	<0,5	<0,2	<1	0,6	<0,5	1,0
Nachweisgrenze	1	1	5	2	1	2	0,5	0,2	1	0,5	0,5	0,1

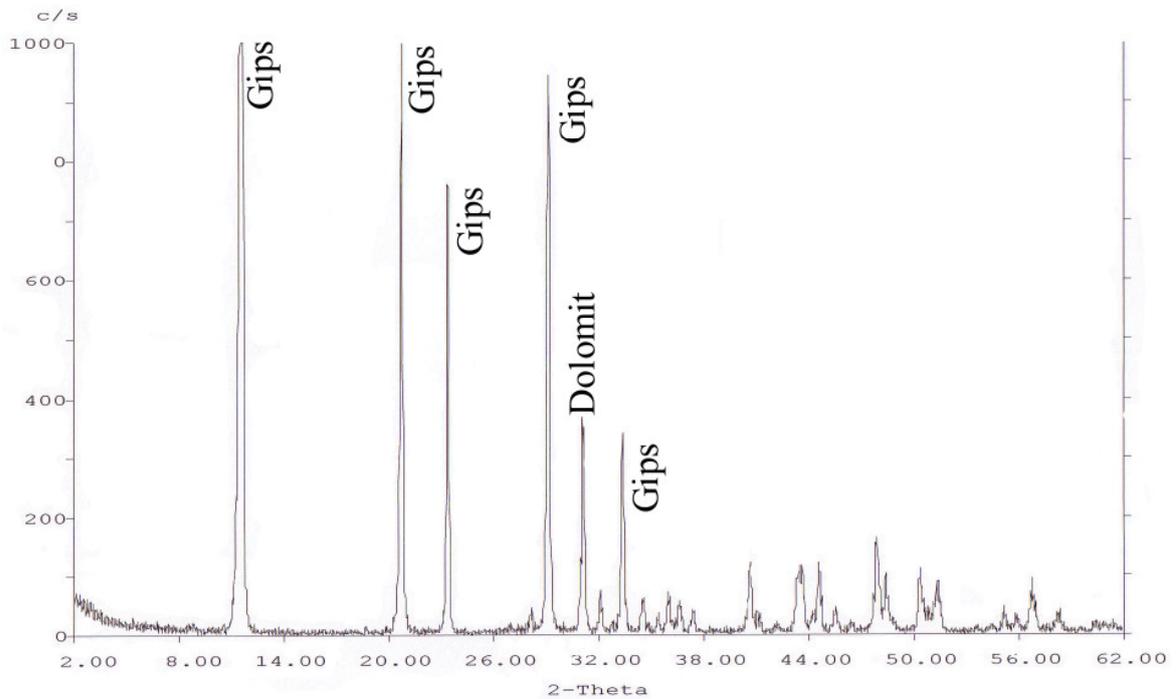
Probe	Ce [ppm]	Pr [ppm]	Nd [ppm]	Sm [ppm]	Eu [ppm]	Gd [ppm]	Tb [ppm]	Dy [ppm]	Ho [ppm]	Er [ppm]	Tm [ppm]	Yb [ppm]
ST-DG-1	31,7	3,31	12,4	2,5	0,48	1,9	0,3	2,0	0,4	1,2	0,17	1,1
ST-DG-2	1,2	0,13	0,6	0,1	<0,05	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1
ST-DG-3	26,9	2,76	10,5	2,1	0,44	1,6	0,3	1,8	0,3	1,0	0,15	0,9
ST-DG-4	15,7	1,68	7,4	1,9	0,49	1,9	0,3	1,8	0,3	0,9	0,13	0,8
ST-DG-5	3,2	0,34	1,3	0,3	0,06	0,2	<0,1	0,2	<0,1	0,1	<0,05	<0,1
ST-DG-6	21,5	2,26	8,9	2,0	0,41	1,6	0,3	1,7	0,3	1,0	0,15	0,9
ST-DG-7	0,4	<0,05	0,2	<0,1	<0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1
ST-DG-8	35,1	3,73	14,1	2,9	0,61	2,4	0,4	2,5	0,5	1,4	0,2	1,3
ST-DG-9	62,5	6,61	25,7	5,3	1,02	3,4	0,6	3,3	0,6	1,8	0,27	1,7
ST-DG-10	1,7	0,19	0,9	0,2	0,06	0,2	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1
ST-DG-11	1,0	0,12	0,5	0,1	<0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1
ST-DG-12	17,9	1,92	7,4	1,4	0,30	1,1	0,2	1,2	0,2	0,6	0,09	0,6
ST-DG-13	22,5	2,40	9,3	1,8	0,34	1,3	0,2	1,4	0,3	0,8	0,12	0,8
ST-DG-14	2,4	0,27	1,0	0,2	0,07	0,2	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1
ST-DG-15	1,4	0,16	0,6	0,1	<0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1
ST-DG-16	10,3	1,10	4,2	0,9	0,18	0,7	0,1	0,7	0,1	0,4	0,06	0,4
ST-DG-17	2,4	0,25	1,0	0,2	<0,05	0,2	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1
ST-DG-18	0,9	0,10	0,4	<0,1	<0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1
ST-DG-19	16,1	1,62	6,1	1,3	0,28	1,2	0,2	1,0	0,2	0,5	0,07	0,5
ST-DG-20	17,2	1,79	6,9	1,4	0,29	1,1	0,2	1,2	0,2	0,7	0,1	0,6
ST-DG-21	10,6	1,11	4,3	0,8	0,18	0,7	0,1	0,7	0,1	0,4	0,06	0,4
ST-DG-22	10,0	1,05	3,9	0,8	0,18	0,7	0,1	0,7	0,1	0,4	0,06	0,3
ST-DG-23	0,7	0,12	0,5	0,1	<0,05	0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1
ST-DG-24	1,3	0,19	0,8	0,2	<0,05	0,2	<0,1	0,2	<0,1	0,1	<0,05	0,1
Nachweisgrenze	0,1	0,05	0,1	0,1	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05	0,1

Probe	Lu [ppm]	Hf [ppm]	Ta [ppm]	W [ppm]	Tl [ppm]	Pb [ppm]	Bi [ppm]	Th [ppm]	U [ppm]
ST-DG-1	0,15	1,1	0,5	2	0,1	8	<0,4	4,7	2,0
ST-DG-2	<0,04	<0,2	<0,1	<1	1,0	6	<0,4	0,2	1,0
ST-DG-3	0,13	0,9	0,5	<1	0,1	<5	<0,4	4,3	1,9
ST-DG-4	0,12	0,8	0,2	<1	<0,1	9	0,6	2,0	0,9
ST-DG-5	<0,04	<0,2	3,0	<1	<0,1	<5	<0,4	0,5	0,7
ST-DG-6	0,14	1,0	0,5	<1	0,2	<5	<0,4	3,4	1,7
ST-DG-7	<0,04	<0,2	<0,1	<1	<0,1	<5	<0,4	<0,1	0,3
ST-DG-8	0,19	1,4	0,7	3	0,2	<5	<0,4	5,8	2,4
ST-DG-9	0,26	2,0	1,0	3	0,3	<5	<0,4	8,2	3,1
ST-DG-10	<0,04	<0,2	<0,1	<1	<0,1	<5	<0,4	0,3	0,3
ST-DG-11	<0,04	<0,2	<0,1	<1	<0,1	<5	<0,4	0,2	0,4
ST-DG-12	0,08	0,6	0,3	<1	<0,1	<5	<0,4	2,6	1,2
ST-DG-13	0,11	0,8	0,4	<1	0,1	<5	<0,4	3,6	1,4
ST-DG-14	<0,04	<0,2	<0,1	<1	<0,1	<5	<0,4	0,3	2,0
ST-DG-15	<0,04	<0,2	<0,1	<1	<0,1	<5	<0,4	0,2	0,6
ST-DG-16	0,05	0,4	0,2	<1	0,1	<5	<0,4	1,5	1,2
ST-DG-17	<0,04	<0,2	<0,1	<1	<0,1	<5	<0,4	0,3	0,4
ST-DG-18	<0,04	<0,2	<0,1	<1	<0,1	<5	<0,4	<0,1	0,2
ST-DG-19	0,07	0,5	0,2	<1	<0,1	<5	<0,4	1,9	0,7
ST-DG-20	0,09	0,7	0,3	<1	0,2	<5	<0,4	2,7	1,4
ST-DG-21	0,05	0,4	0,2	<1	0,1	<5	<0,4	1,5	1,1
ST-DG-22	0,05	0,4	0,2	<1	0,1	7	<0,4	1,5	1,0
ST-DG-23	<0,04	<0,2	<0,1	<1	<0,1	<5	<0,4	<0,1	<0,1
ST-DG-24	<0,04	<0,2	<0,1	<1	<0,1	<5	<0,4	0,1	0,3
Nachweisgrenze	0,04	0,2	0,1	1	0,1	5	0,4	0,1	0,1

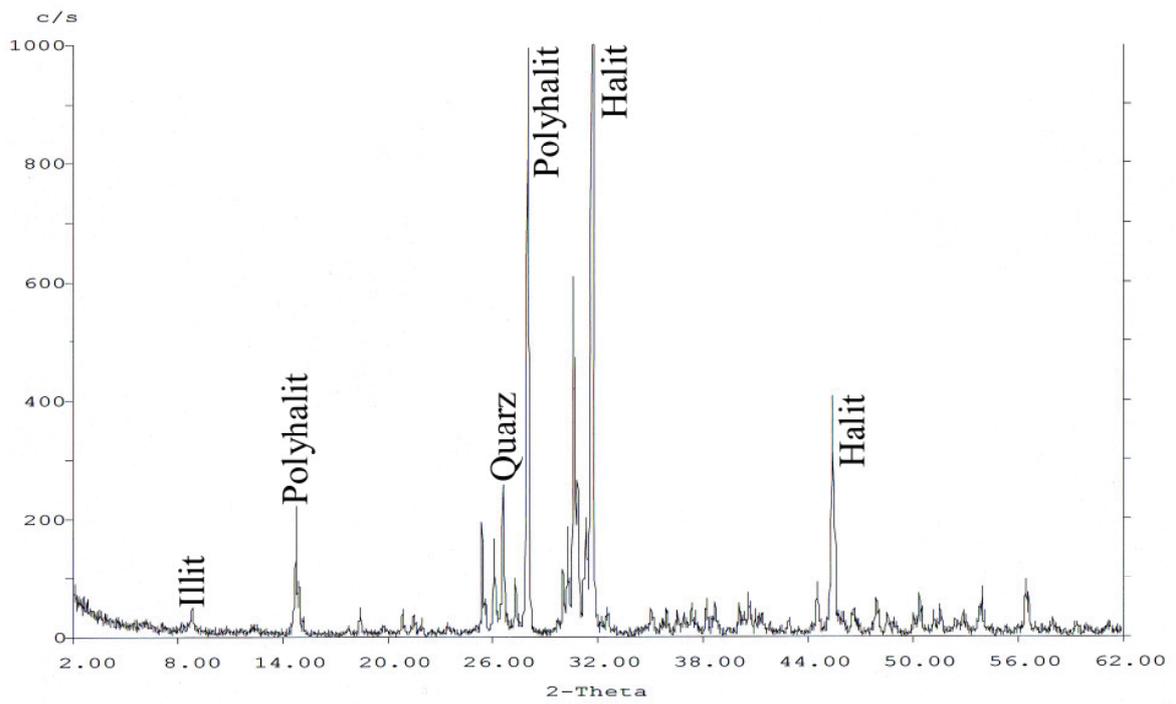
Anhang 4: Röntgendiffraktiogramme



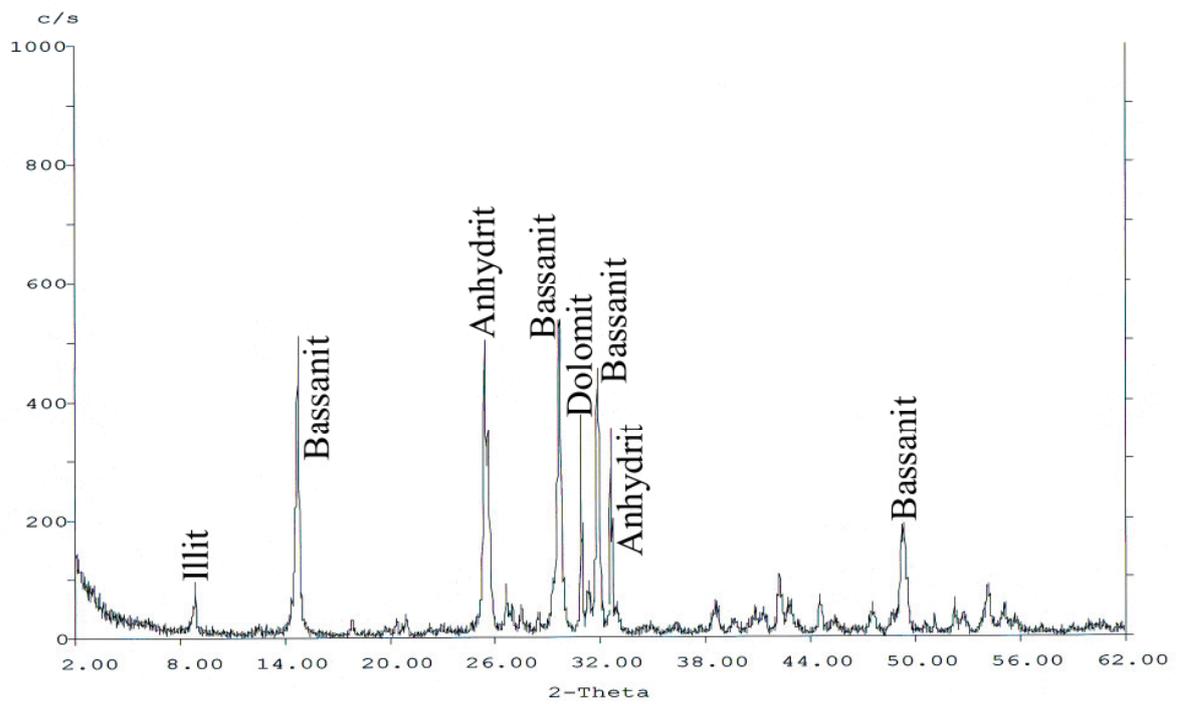
ST-DG-3



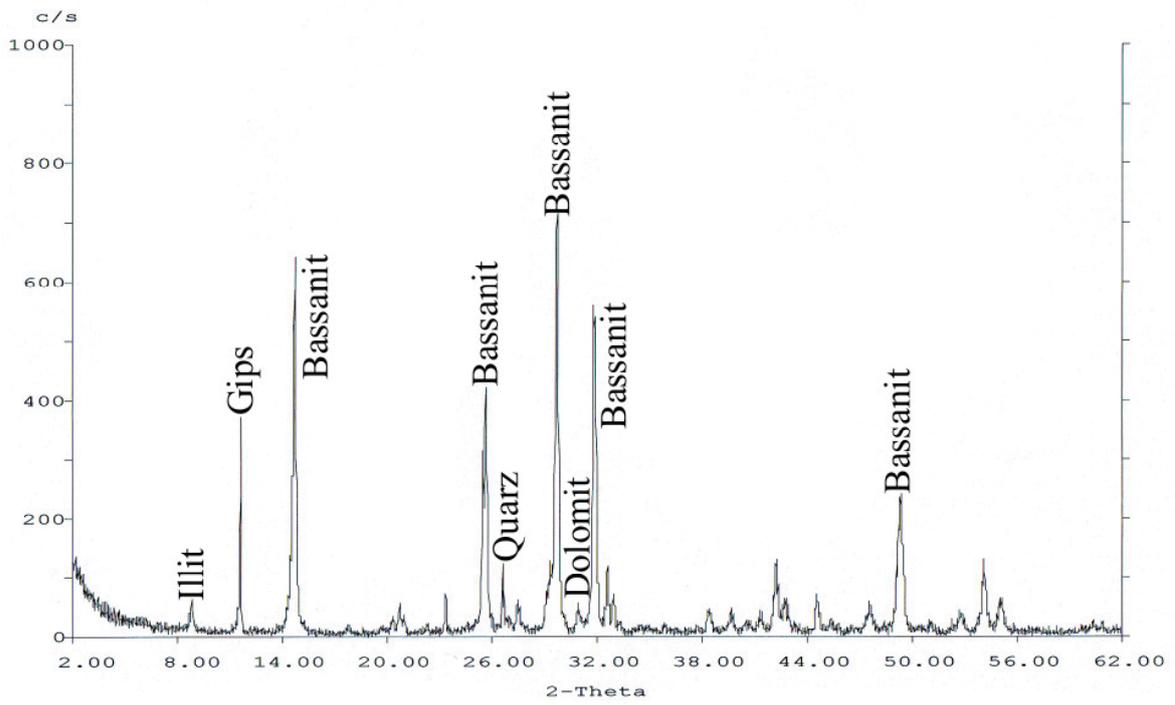
ST-DG-17



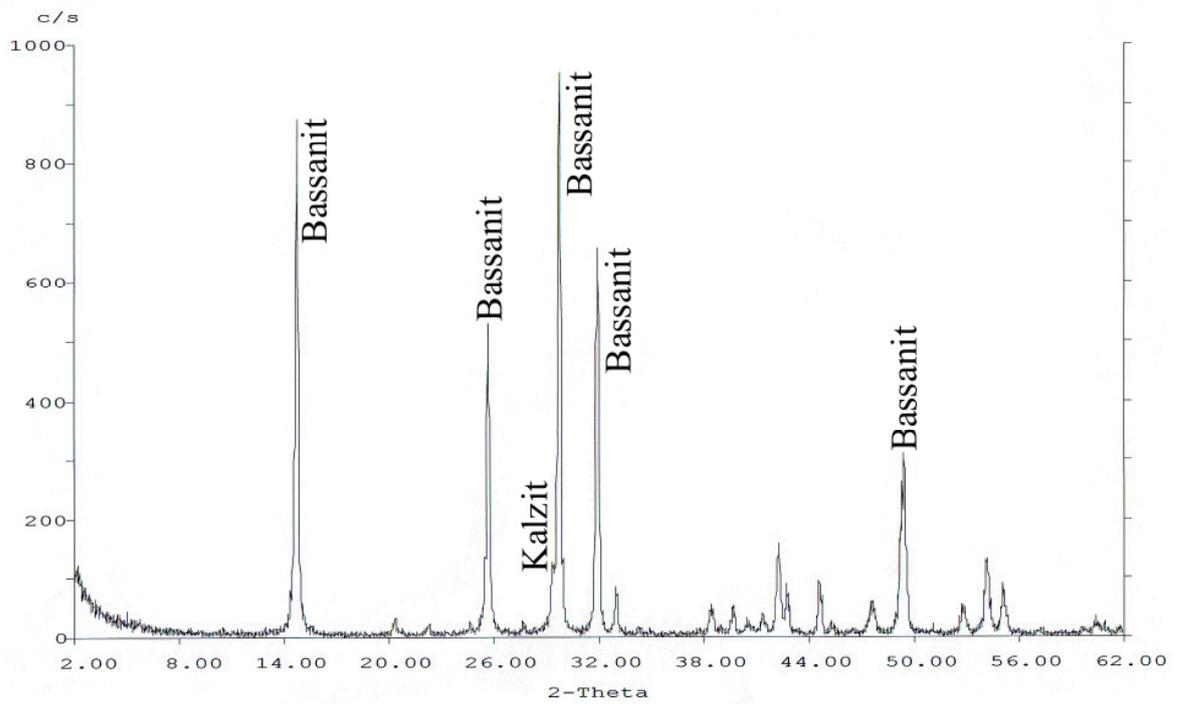
ST-DG-19



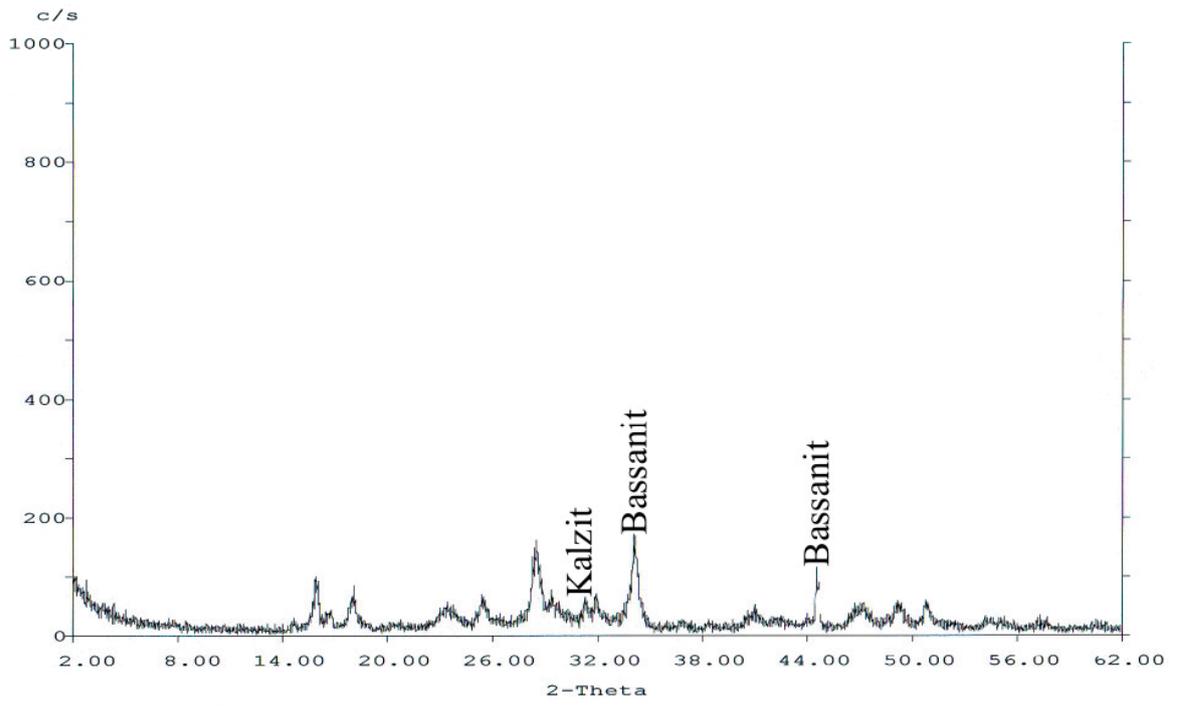
ST-DG-21



ST-DG-22



ST-DG-23



ST-DG-24