# BEITRAG ZUR KENNTNIS DER EISENOOID-BILDUNG IM NICKEL-EISEN-VORKOMMEN VON AIGALEO, ATTIKI-DISTRIKT, GRIECHENLAND\*

# VON G. AGIORGITIS

Mit 5 Abbildungen

Zusammenfassung. Aus dem sedimentären Nickel-eisenerzen von Aigaleo, Attiki-Distrikt, Griechenland, wurden Eisenooide (Pisolithe) untersucht. Chemische Ergebnisse veranschaulichen die Komplexbildung der Hydroxyd-hydrogele des Eisens. Es wird versucht, Folgerungen über die Bildungsbedingungen der Ooide zu ziehen.

Summary. In sedimentary nickel-iron ore deposits from Aigaleo, Attikidistrict, Greece, the iron ooides have been determinated.

Chemical data show the development of the hydroxyd-hydrogels of the iron complexes.

The genesis of ooides (pisolithes) is discussed.

#### EINLEITUNG

Im Rahmen geochemisch-erzlagerstättenkundlicher Untersuchungen der Nickel- Eisenerzvorkommen von Attiki-Distrikt, Griechenland, wurden die hier auftrenenden Ooide (Pisolithe) eingehend untersucht. Grundlegende Untersuchungen dieser Erzvorkommen bearbeitet von SKUNAKIS (1972) und AGIORGITIS und SKUNAKIS (1972), betreffen in erster Linie die mineralogische sowie geochemische Zusammensetzung und Bildung der Erze. Von den zahlreichen Arbeiten, die sich mit Eisenooiden beschäftigen, sei auf AUGUSTITHIS (1962), HALBACH (1969) und die dort angeführte Literatur hingewiesen. Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Pisolithe sowie ihrer Gefüge sind verschieden.

Die Zusammensetzung der Pisolithe bzw. ihre Elementverteilung ist im Erzanschliff unmittelbar mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde und mit Hilfe von Scanning-Bilder dargestellt.

<sup>\*</sup> Γ. ΑΓΙΟΡΓΙΤΗ.— Συμβολή εἰς τὴν γνῶσιν τοῦ σχηματισμοῦ τῶν ἀολίθων σιδήρου εἰς τὰς σιδηρονικελιούχους ἐμφανίσεις τοῦ Αἰγάλεω 'Αττικῆς 'Ελλάδος.

## UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

Die limonitischen Ooide (Pisolithe) (Abbildung 1) erreichen Grössen von über 2 mm und sind im Durchschnitt gut gerundet. Abbildung 2 zeigt einen vergrösserten typischen Pisolith, welcher von jungen Karbonat

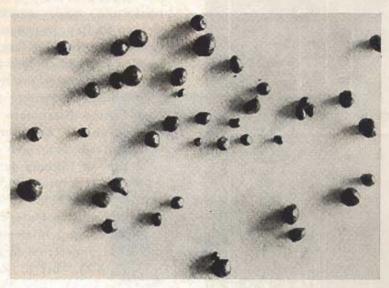


Abb. 1. Isolierte Boide (Pisolithe), in etwa natürliche Grösse.

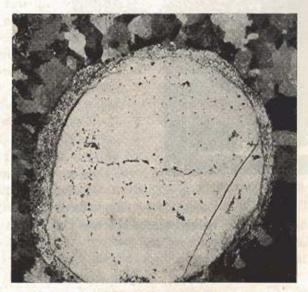


Abb. 2. Pisolith ohne Fragmente, umhüllt von jungem Karbonat, Auflicht, Vgr. 120 x.

umhüllt ist. Der poröse Rand besteht vorwiegend aus Goethit und wenig Hämatit, das Innere vorwiegend aus Hämatit. In Einzelfällen wurden kleine Quarzbildungen beobachtet. Diese Bildungen verwundern nicht,

Fe Ca

Abb. 3 Elementverteilung Kanalbreite 50 EV/CH.

denn diagenetische mobilisiertes Kieselgel wandert als Ionenlösung und konzentriert sich an Stellen, in denen cs zur Ausfällung infolge zurückgehender I.öslichkeit kommt. Das etwas lockere pisolithische Eisenerz Zusammensetzung aufweist. Diese Eisenmasse dürfte Produkt einer Ausfällung des primären dreiwertigen Eisens sein, die zur Bildung der Eisen hydroxyd-Hydrosole und späteren Hydrogele führte.

Die chemische Untersuchung erfolgte hauptsächlich mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde Typ-ARL, bei 20 KV und KA-Strahlung. Die Elementverteilung an drei Pisolithen Abb. 3 wurde mit einer EDAX Energiedispersive Röntgenspektrometer bei einer Elektronenbeschleunigung von 25 KV bei eine Kanalbreite von 50 EV CH und 100 sec Messzeit. Aus der gegebenen Möglichkeit, die Verteilung der Elemente in den Scanning-Bilder darzustellen, lassen sich genetische Folgerungen ziehen.

Es wurden mehrere Analysen durchgeführt, die mehr

oder minder ähnlich sind. Eine repräsentative chemische Analyse der Pisolithe ist im Folgenden angegeben.

Die Elementverteilung (1) gehört zu einem nicht separierten Pisolith. Nach der Elementkonzentration werden K -und K -registriert.

Meistens sind die Pisolithe von jungen Karbonat umhüllt, deshalb erscheint in Abbildung Calzium. Allgemein ist Calzium in Pisolithen nur in Spuren vorhanden.

Die Elementverteilung (2 und 3) ist aus separierten Pisolithen aufgenommen.

Der zweite Pisolith enthält Chromspinellfragmente. Dies ist deutlich aus den erhöhten Al-und Cr-Konzentrationen zu erkennen.

Fe,O<sub>3</sub> 95.38°/<sub>6</sub>
Cr,O<sub>3</sub> 2.77"/<sub>6</sub>
Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1.57"/<sub>6</sub>

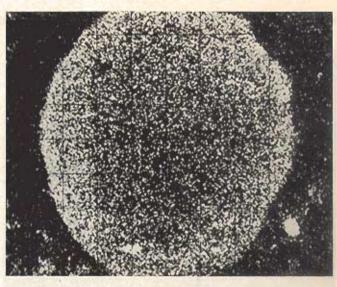


Abb. 4. Verteilung des Chroms Scanningbild (Vergr. 400 x).

Der letzte Pisolith representiert den am häufigsten und ohne Fragmente auftretenden Typ.

Das Element Nickel ist wie ersichtlich nur wenig angereichert und ereicht Gehalte zwischen 0.25 % und 0.40 % NiO.

Als Spurenelemente wurden Zin und Strontium festgestellt.

Die chemische Zusammensetzung der Pisolithe ohne Fragmente zeigt, dass die ursprüngliche Konzentration der Elemente Cr, Al und Si im Muttergestein eine Verdünnung erfahren hat.

Die Mobilisierung der genannten Elemente als echte Ionenlösung ist beschränkt, deshalb schliesst sich eine Elementmigration von aussen aus.

In Abb. 4 ist eine Konzentrationserhöhung des Chroms zu erkennen.

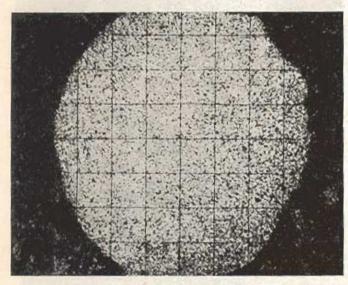
Die Verteilung des Chroms sowie des Eisens in Abb. 5 ist ersichtlich homogen. Der Chemismus des Randgebietes und des Inneren sind bei der entsprechenden Abbildungen angegeben.

Das Hauptelement Eisen mit einem Durchschnittsgehalt von 90%, tritt in Form von Brauneisenerz (Goethit) und Hämatit auf.

In manchen Pisolithen wurde durch Infrarotspektren Lepidokrokit identifiziert.

Im sedimentären Milieu lässt sich Goethit nach der Gleichung

in Hämatit überführen. Die Reaktion scheint einfach zu sein, jedoch



Fe,O<sub>3</sub> 98.02 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.08 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.31 % 100.41 %

Abb. 5. Verteilung des Eisens Scanningbild (Vergr. 400 x).

nicht unproblematisch. Die Kinetik der Reaktion bei der Dehydrierung beispielsweise stellt die thermodynamische Stabilität von Goethit in Frage.

BERNER (1969) setzt die Dehydrationstemperatur von 130°C auf 85°C herunter. Der gleiche Autor gibt als maximale Temperatur für feine, relativ stabile Goethite gegenüber Hämatit und Wasser etwa 40°C an. Feinkristalliner Goethit ist gegenüber Hämatit instabiler. Auf diese Weise ist anzunehmen, dass aus der Eisenhydrogele eine gleichzeitige Bildung von Goethit und etwas Hamatit möglich ist, also vor dem Beginn des Dehydrationsprozesses.

Eine allochthone Zuführung des Eisens ist hier nicht möglich, da

freigesetztes Fe<sup>11</sup> bei dem gegebenen Oxydationsmilieu zu Fe<sup>111</sup> oxydiert wird. Dle Konzentrationsrhöhung des nun unlöslichen Fe<sup>111</sup> führte zu gelförmigen Kolloidbildung, die tropfenartig abgesetzt wurde. Diese Gebilde haben manchmal klastische Fragmente von Chromspinelle eingeschlossen. Diese Fragmente zeigen kaum durch Transport entstandene Rundungen. Dies ist auf der wiederstandsfähigkeit der Chromite zurückzuführen.

Die weitgehende Ähnlichkeit zwischen limonitischer Grundmasse und der Pisolithen bekräftigt die Annahme, dass es sich um syngenetische Erzbildungen handelt.

Zusammenfassend kann angenommen werden, dass sich die Pisolithe vordiagenetisch gebildet haben. Die Diagenese brachte eine Zerstörung und nachfolgende Rekristallisation der Pisolithe mit sich. Durch diese Vorgänge entstand der feste pisolithfreie Erztyp des Eisenerzvorkommens.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die sachliche Unterstützung gedankt.

### LITERATUR

- AGIORGITIS, G., SKUNAKIS, S. S. Geochemische Untersuchungen in Ni-Eisenvorkommen von Aigaleo, Attiki Distrikt, Griechenland. (in Vorbereitung).
- AUGUSTHITIS, s. s. 1962.— Mineralogical and Geochemical Changes in the Diagenetic and Post-Diagenetic Phases of the Ni-Cr-Iron Oolithic Deposit of Larymna, Lokris, Greece. Chemie der Erde, Bd. XXII, H. 2.
- BERNER, R. A. 1969 Goethite stability and the origin of red beds. Geochim. Acta, Vol. 33.
- HALBACH, P. 1969.— Zu den Bildungsprozessen bei der Genese von Brauneisenooiden. Chemie der Erde, Bd. 28, H. 3.
- ΣΚΟΥΝΑΚΗ, Σ. 1972.— Τὰ ἐκρηξιγενῆ πετρώματα τοῦ λεκανοπεδίου τῶν 'Αθηνῶν καὶ ἡ μετ' αὐτῶν συνδεδεμένη Μεταλλογένεσις. Diss. Univ. Athen.