

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

V O N

G. A G I O R G I T I S

Mit. 5 Abbildungen

*Zusammenfassung.* Aus den 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, Attiki-district, Greece, the iron ooides have been determined.

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 auftretenden Ooide (Pisolithe) eingehend untersucht. Grundlegende Untersuchungen dieser Erzvorkommen bearbeitet von SKUNAKIS (1972) and 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 ihre Gefüge sind verschieden.

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

---

\* Γ. ΑΓΙΟΡΓΙΤΗ. — Συμβολή εις τήν γνώσιν του σχηματισμού των ωολίθων σιδήρου εις τās σιδηρονικελιούχους έμφανίσεις του Αιγάλεω 'Αττικής '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 jungem Karbonat



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

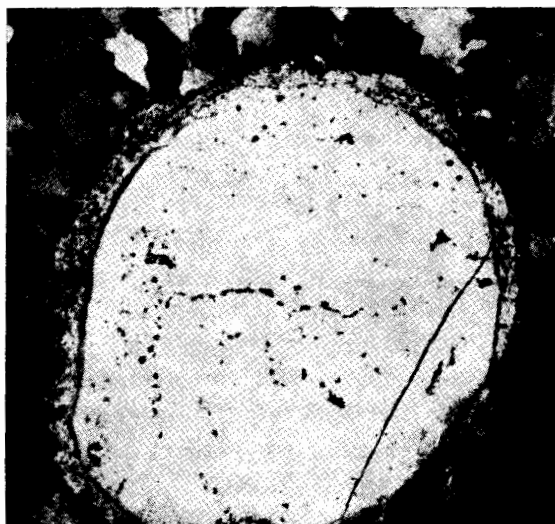


Abb. 2. Pisolith ohne Fragmente, umhüllt von jungem Karbonat, Auflicht, Vgr. 120 x.

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,

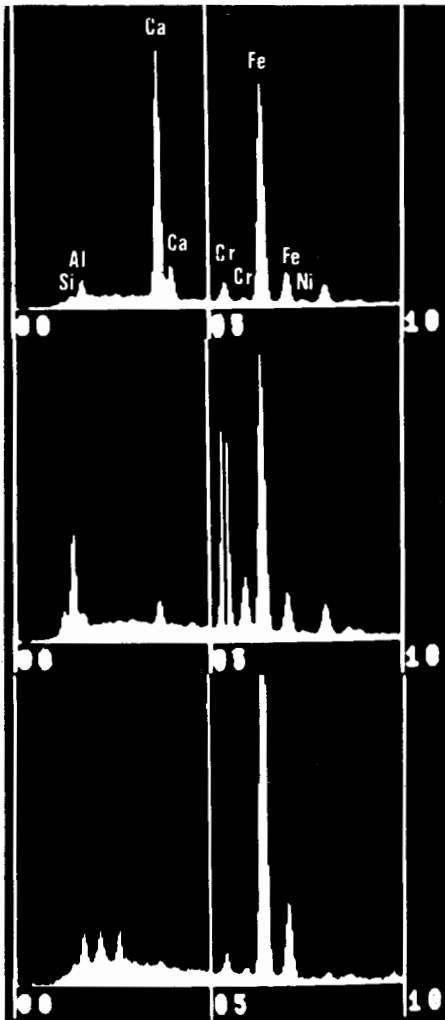


Abb. 3. Elementverteilung  
Kanalbreite 50 EV/CH.

denn diagenetisch mobilisiertes Kieselgel wandert als Ionenlösung und konzentriert sich an Stellen, in denen es zur Ausfällung infolge zurückgehender Löslichkeit kommt.

Das etwas lockere pisolithische Eisenerz besteht vorwiegend aus einer rötlichen Masse, die limonitische Zusammensetzung aufweist. Diese Eisenmasse dürfte Produkt einer Ausfällung des primären dreiwertigen Eisens sein, die zur Bildung der Eisenhydroxyd-Hydrosole und späteren Hydrogele führte.

Die chemische Untersuchung erfolgte hauptsächlich mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde Typ-ARL, bei 20 KV. Die Elementverteilung an drei Pisolithen Abb. 3 wurde mit einem EDAX Energiedispersive Röntgenspektrometer bei einer Elektronenbeschleunigung von 25 KV bei einer Kanalbreite von 50 EV/CH und 100 sec Messzeit gemessen. Registriert werden die Elementlinien  $K\alpha$ - und  $K\beta$ . Aus der gegebenen Möglichkeit, die Verteilung der Elemente in den Scanning-Bildern 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.

$Fe_2O_3$	90.09 %
$Cr_2O_3$	1.46 %
$Al_2O_3$	0.94 %
$SiO_2$	8.13 %
	<hr/>
	100.62 %

Die Elementverteilung (1) gehört zu einem nicht separierten Pisolith.

Meistens sind die Pisolithe von jungem Karbonat umhüllt, deshalb wird Calcium registriert. Allgemein ist Calcium 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.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	95.38 ‰
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2.77 ‰
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.57 ‰
	<hr/>
	99.72 ‰

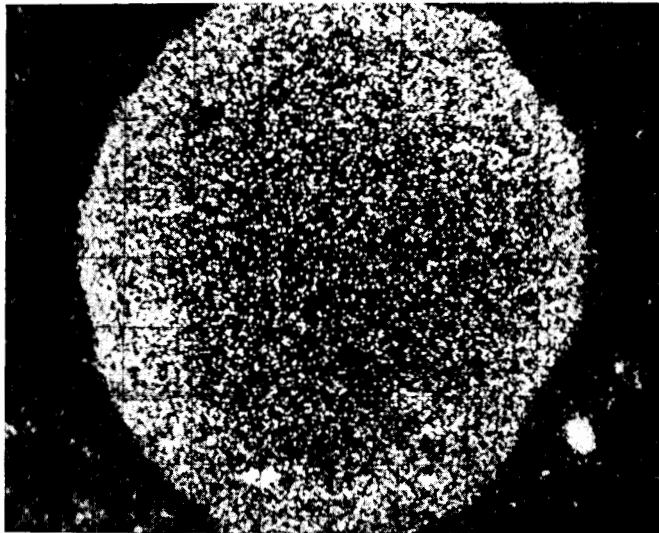


Abb. 4. Verteilung des Chroms  
Scanningbild (Vergr. 400 x).

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

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

Als Spurenelemente wurden Zinn 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.

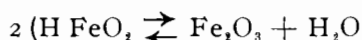
In Abb. 4 ist eine Konzentrationserhöhung des Chroms zu erkennen.

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

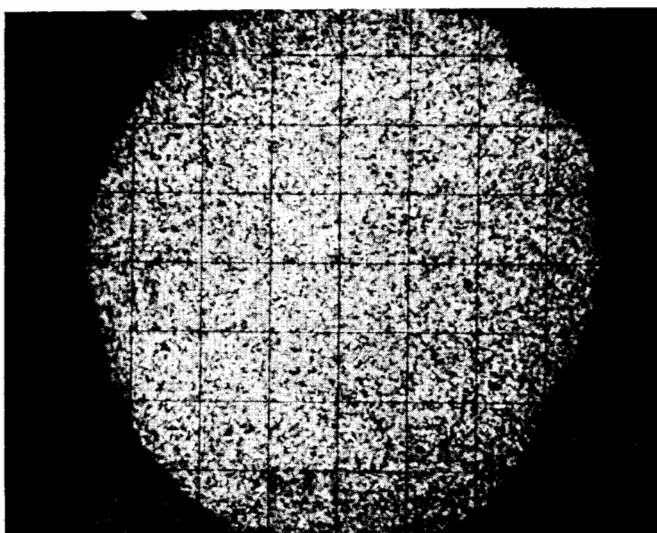
Das Hauptelement Eisen mit einem Durchschnittsgehalt von 90% tritt in Form von Brauneisenerz (Goethit) und Hämatit auf.

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



$\text{Fe}_2\text{O}_3$	98.02 %
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1.08 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.31 %
	<hr/>
	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 Dehydratationstemperatur 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 Hämatit möglich ist, also vor dem Beginn des Dehydrationsprozesses.

Eine allochthone Zuführung des Eisens ist hier nicht möglich, da

freigesetztes  $Fe^{II}$  bei dem gegebenen Oxydationsmilieu zu  $Fe^{III}$  oxydiert wird. Die Konzentrationshöhung des nun unlöslichen  $Fe^{III}$  führte zu gelförmiger Kolloidbildung, die tropfenartig absetzt wurde. Diese Gebilde haben manchmal klastische Fragmente von Chromspinellen eingeschlossen. Diese Fragmente zeigen kaum durch Transport entstandene Rundungen. Dies ist auf die Widerstandsfähigkeit 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.

## L I T E R A T U R

- AGIORGITIS, G., SKUNAKIS, 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 Oolitic 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 Ἀθηνῶν καὶ ἡ μετ' αὐτῶν συνδεδεμένη Μεταλλογένεσις. Diss. Univ. Athen.