

documenta
naturae | no. 137

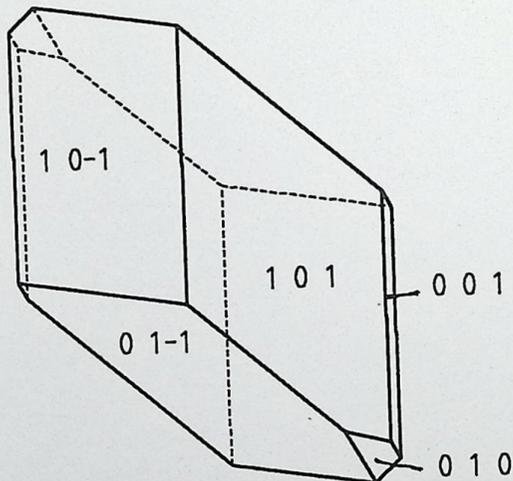
München 2001

Teil 1

Anapait
Griechenland
und
Vivianit
Italien

OK

PK



DOCUMENTA NATURAE

Nr. 137 - Teil 1 2001

ISSN 0723-8428

**Herausgeber der Zeitschrift Documenta naturae im
Verlag (Publishing House) Documenta naturae - München (Munich)**

Dr. Hans-Joachim Gregor, Daxerstr. 21, D-82140 Olching

Dr. Heinz J. Unger, Nußbaumstraße 13, D-85435 Altenerding

Priv.-Doz Dr. Diethard H. Storch, Sägematte 2, D-79183 Waldkirch

Die Zeitschrift erscheint in zwangloser Folge mit Themen aus den Gebieten
Geologie, Paläontologie (Lagerstättenkunde, Paläophytologie, Stratigraphie usw.),
Botanik, Anthropologie, Domestikationsforschung, Vor- und Frühgeschichte u.a.

Die Zeitschrift ist Mitteilungsorgan der Paläobotanisch-Biostratigraphischen Arbeitsgruppe
(PBA) im Heimatmuseum Günzburg und im Naturmuseum, Im Thäle 3,
D-86152 Augsburg

Die Sonderbände behandeln unterschiedliche Themen aus den Gebieten Kunst, antike
Nahrungsmittel, Natur-Reiseführer oder sind Neuauflagen alter wissenschaftlicher Werke
oder spezielle paläontologische Bestimmungsbände für ausgewählte Regionen.

Für die einzelnen Beiträge zeichnen die Autoren verantwortlich,
für die Gesamtgestaltung die Herausgeber.

Überweisung des Heftpreises erbeten auf das Konto 1548460 bei der
Sparkasse Fürstenfeldbruck (BLZ 700 530 70) - Inh. H.-J. Gregor.
Bestellungen: bei Buchhandlungen und den Herausgebern (s.o.)

©copyright 2001 Documenta Verlag. Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist
urheberrechtlich geschützt. Jede Verwendung außerhalb des Urheberrechtsgesetzes
bedarf der Zustimmung des Verlages. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen jeder
Art, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und für Einspeicherungen in elektronische
Systeme.

Gestaltung und Layout: Juliane Gregor und Hans-Joachim Gregor

Umschlagbild von H.-J. Gregor: Anapait-Kristall und Diagrammkurve, kombiniert mit
einem vivianitführenden Blatt von Meleto

München 2001

Inhalt – Teil 1

Seite

THEWALT, U., VELITZELOS, E. & VELITZELOS, D.: Anapait, ein Phosphatmineral aus miozänen Sedimenten von Vegora in Makedonien, Griechenland

1-11

THEWALT, U. & GREGOR, H.-J.: Vivianit, ein Phosphatmineral, auf „blauen“ Blättern aus pliozänen Sedimenten von Meleto im Valdarno (Italien)

13-23

Anapait, ein Phosphatmineral aus miozänen Sedimenten von Vegora in Makedonien, Griechenland

U. THEWALT, E. VELITZELOS & D. VELITZELOS

Zusammenfassung:

Es wird erstmals über das Auftreten des Phosphatminerals Anapait, $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, in Griechenland berichtet. Mikrokristalliner Anapait bildet die Grundmasse von cm-großen, warzigen Konkretionen in den hellen lakustrinen Sedimenten des Miozäns von Vegora in Makedonien, Griechenland. Die Wände von Klüften in den Konkretionen sind mit gut ausgebildeten, bis zu etwa 1,5 mm großen, hellgrünen Anapaitkristallen bewachsen. Die Morphologie der Kristalle wird beschrieben.

Summary:

Anapaite, a phosphate mineral of composition $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ has been detected for the first time in Greece. Microcrystalline anapaite forms irregularly formed concretions of some cm in diameter in the lacustrine sediments of miocene age in the Vegora region in Macedonia, Greece. Well developed crystals of anapaite up to ca. 1.5 mm in length occur on the walls of crecs in the concretions. The morphology of the crystals is described.

Inhalt

1. Einleitung
2. Geologie und Fundumstände
3. Form und Zusammensetzung der Konkretionen
4. Zur Morphologie der Kristalle
5. Röntgenkristallographie
6. Literatur
7. Tafelerklärungen

Adressen der Autoren:

Prof. Dr. Ulf Thewalt, Universität Ulm, Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, D-89069 Ulm

Prof. Dr. Evangelos Velitzelos, Nat. University of Athens, Dept. of Hist. Geology and Palaeontology, Panepistimiopolis, GR-15784 Athens

Dipl.-Geol. Dimitri Velitzelos, Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Tübingen, Sigwartstr. 10, D-72076 Tübingen

1. Einleitung

Anapait ist ein Eisen und Calcium enthaltendes Phosphat mit der Formel $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Wegen der Anwesenheit von Eisen(II)-Ionen weist das Mineral eine schwachgrüne Farbe auf. Das Mineral ist nicht häufig. Es kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abb. 2). Nach den Ergebnissen von Röntgen-Strukturbestimmungen (CATTI et al., 1979; dort Angaben zu vorausgehenden Strukturuntersuchungen) besitzt Anapait einen salzartigen Bau. Das Eisenion sitzt auf einem Symmetriezentrum. Die koordinierenden O-Atome bilden ein Oktaeder (4 Wasserliganden, 2 Phosphat-O-Atom-Liganden). In der Kristallstruktur treten eine Reihe kurzer Wasserstoffbrücken auf (CATTI et al., 1979).

Die Bildung von Anapait ist an das Vorliegen eines reduzierenden lakustrinen Milieus gebunden. Wenn Phosphatanionen, freigesetzt bei der Zersetzung organischen Materials sowie Fe^{2+} -Kationen, entstanden bei der Reduktion von fast allgegenwärtigen oxidischen Fe(III)-Verbindungen, zusammen mit Ca^{2+} -Kationen in geeigneten Konzentrationen vorliegen, kann das Mineral auskristallisieren. Mit den Einzelheiten der Bildung von Anapait und anderer Fe/Ca-Phosphatminerale befassen sich die Untersuchungen von NRIAGU & DELL (1974) und DE LAS HERAS et al. (1989).

Anapait kommt in den Sedimenten einiger tertiärer Süßwasserseen vor. Entsprechende europäische Fundorte sind die Grube Messel bei Darmstadt, Deutschland (Eozän) (DIETRICH, 1978), das obere Arnotal (oberes Valdarno), Italien (Pliozän) (CIPRIANI et al., 1974; DE MICHELE et al., 1974; CORAZZA et al., 1994) und das Cerdanya-Becken in den östlichen Pyrenäen, Spanien (Miozän) (DE LAS HERAS et al., 1989).

Auf ein weiteres Vorkommen von Anapait sind wir kürzlich bei Vegora in Makedonien gestoßen. Dem einen von uns (E. V.) waren bereits früher beim Sammeln miozäner Pflanzenreste auf den Abraumhalden des Braunkohlentagebaus zentimetergroße Konkretionen aufgefallen, ohne allerdings besondere Aufmerksamkeit zu erwecken. Bei der näheren Untersuchung solcher Konkretionen, die wir von einer gemeinsamen Exkursion im Sommer 1996 mitgebracht hatten, stellte sich heraus, daß sie aus Anapait bestehen. Über die Existenz von Anapait in Griechenland war bisher nichts bekannt.

2. Geologie und Fundumstände

Vegora ist ein kleines, im Bezirk von Florina, südlich des Städtchens Amyntheon gelegenes Dorf in West-Makedonien, Griechenland (Abb. 1). Das nach ihm benannte Becken gehört zu dem großen Graben von Florina-Kozani-Ptolemais, der in das Kristallin der Pelagischen Zone eingesenkt ist. Gebildet hat sich das Grabensystem nach dem Abschluß der oberoligozänen Bewegungen der savischen Orogenphase. In dem Becken haben sich limnische neogene und quartäre Sedimente abgelagert. Die darin vorkommende Braunkohle wird in einem Tagebau bei Vegora gewonnen. Zur Zeit (Frühjahr 2000) ist nur ein einziges Braunkohlenflöz, und zwar im Bereich der Sohle des Tagebaues zu sehen - soweit es sich nicht unter Wasser verbirgt (Tafel 1, Fig. 1). Bei dem Flöz handelt es sich wahrscheinlich um das oberste der bei WERLE & VELITZELOS (1979) aufgeführten Flöze. Es ist durch das Vorkommen von Rhizomknollen der Art *Bolboschoenus vegorae* gekennzeichnet (VELITZELOS & GREGOR 1979, VELITZELOS, KRACH, GREGOR, & GEISSERT 1983).

Die Anapaitkonkretionen kommen in den darüber abgelagerten hellen, gelblich-grauen, etwa 50 m mächtigen siltartigen Feinsedimenten vor. Diese Sedimente sind ihrer gut erhaltenen Blattflora wegen bekannt geworden (VELITZELOS & GREGOR 1985, 1990, VELITZELOS 1986; MAI & VELITZELOS 1997, VELITZELOS & KVACEK 1999). Das Abraummateriale ist auf der Südseite des Tagebaues deponiert. Von dort stammen die aufgesammelten Anapaitproben. Eine Zuordnung der Funde zu bestimmten Ablagerungshorizonten war nicht möglich. Als weiteres Mineral, das auf reduzierende Milieu hinweist, kommt, wenn auch nicht häufig, Pyrit vor.

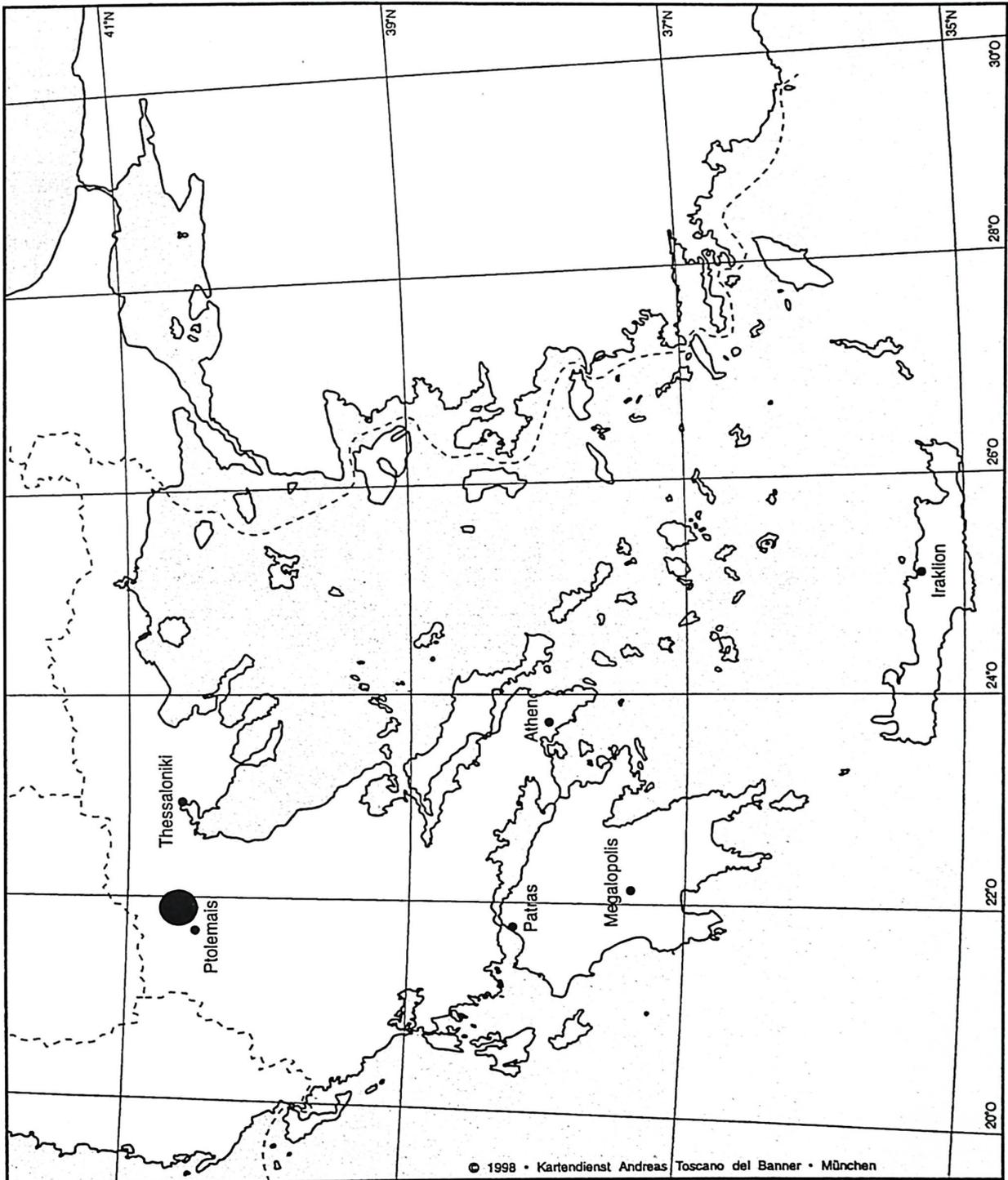
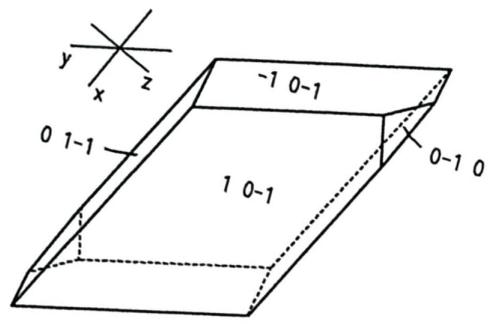
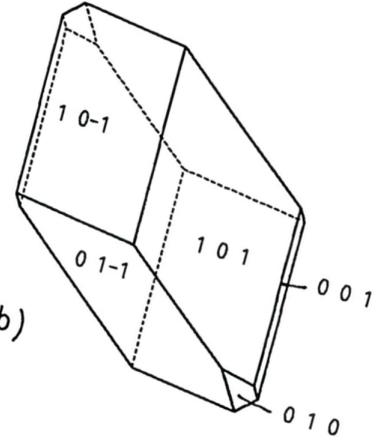


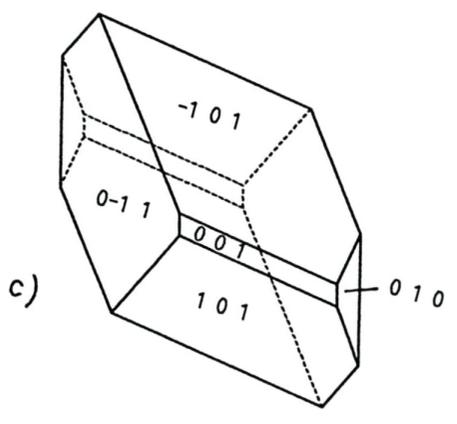
Abb. 1: Lage des Braunkohletagebaues Vegora in Makedonien, Nordgriechenland (Kreis)



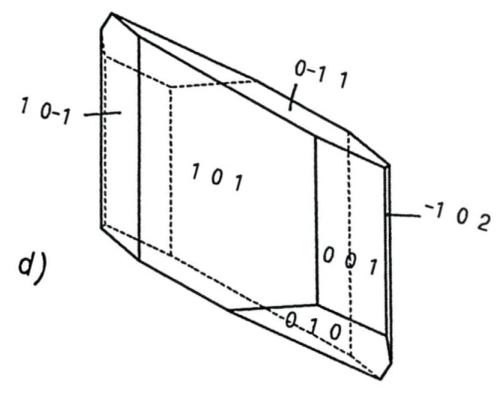
a)



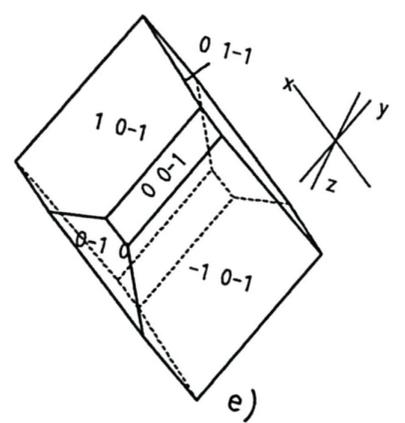
b)



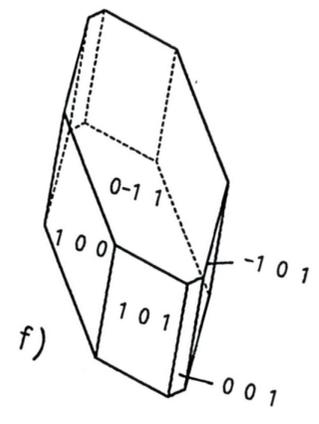
c)



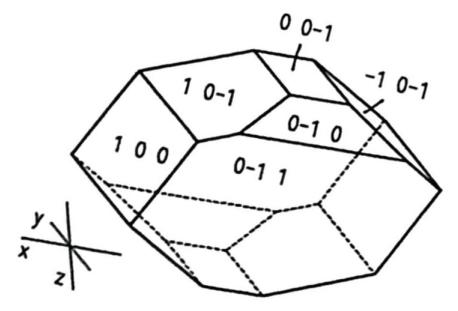
d)



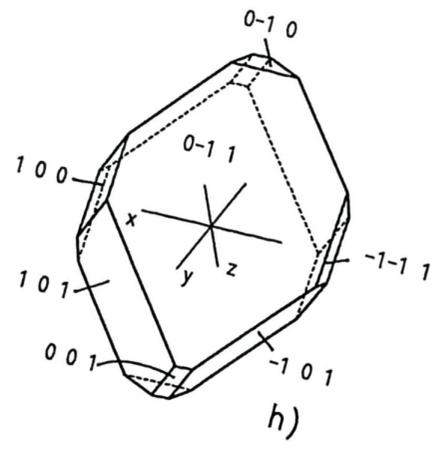
e)



f)



g)



h)

3. Form und Zusammensetzung der Konkretionen

Die Anapaitkonkretionen treten in warzig-kugelige Gestalt auf; Durchmesser 1/2 bis über 5 cm. Meist kommen sie isoliert vor, gelegentlich schichtweise gehäuft (Tafel 1, Fig. 2). Seltener sind unregelmäßig geformte, flache, einige cm dicke Aggregate. Die kugeligen Konkretionen besitzen in ihrem Inneren Systeme von Klüften, die wie Schrumpfrisse aussehen (Tafel 1, Fig. 3,4). Die Klüftwände sind mit gut entwickelten, um 0,5 mm großen und gelegentlich bis 1,5 mm großen Anapaitkristallen besetzt (Tafel 2, Fig. 1-4).

Die Identifizierung des Minerals erfolgte mittels Röntgen-Kristallographie (Details s. unten). EDX-Messungen lieferten ein Ca:Fe:P-Verhältnis von annähernd 2:1:2. Die massiven Bereiche der Konkretionen bestehen zu fast 90 Gew.-% aus mikrokristallinem Anapait. Bei einem typischen Experiment blieb, ausgehend von 7,50 g Material, nach dem Weglösen des Anapait mit 7 %-iger Salzsäure ein Rest von 0,88 g unlöslicher Produkte zurück (11,7 %). Bei letzteren handelt es sich nach Aussage von Röntgen-Pulverdiagrammen im wesentlichen um Tonminerale. Im Anschliff ist gut erkennbar, daß die Konkretionen aus vielfach verzweigten büschelartig gewachsenen Kristallaggregaten aufgebaut sind; s. Tafel 1, Fig. 3. Während des Wachstums einer Konkretion haben die von einem gemeinsamen Ursprung ausgehenden Kristallbüschel offenbar das umgebende Sediment weggeschoben. Hierfür sprechen die in der unmittelbaren Nachbarschaft der Konkretionen vorkommenden unregelmäßig geformten, cm-großen Harnischflächen im Sediment.

Wie und warum die Klüfte in den Konkretionen entstanden sind, ist nicht ersichtlich. Für die Bildung der idiomorph entwickelten Anapaitkristalle auf den Klüftwänden dürfte die Abgeschlossenheit der Klüfte von der Umgebung wesentlich gewesen sein. So konnte das Wachstum einzelner Kristalle auf Kosten kleinerer, besser löslicher Exemplare, unbeeinflusst von Schwankungen im Chemismus der Porenwasserströme, ablaufen.

Material ist aufbewahrt in der Sammlung des Autors THEWALT an der Univ. Ulm und am Naturmuseum Augsburg unter Eingangsnummer /1750.

4. Zur Morphologie der Kristalle

Die hier gewählte Aufstellung der Kristalle stimmt mit der bei PALACHE et al. (1951, S. 731) und der bei den Röntgen-Untersuchungen verwendeten Aufstellung überein. Die erheblich von 90° abweichenden Winkel zwischen morphologisch wichtigen Kristallkanten sowie die Variabilität in Tracht und Habitus machen es anfangs etwas mühsam, sich in die Kristalle "einzudenken". Dem entspricht auch, daß die bei SACHS (1902) und PALACHE (1933) publizierten Zeichnungen von Anapaitkristallen im ersten Moment untereinander und mit den hier angetroffenen wenig Gemeinsames aufzuweisen scheinen.

Abb. 2. Anapaitkristalle von Vegora.

Die Kristalle unterscheiden sich bezüglich Tracht, Habitus und räumlicher Orientierung. Die Zeichnungen wurden unter Benutzung der bekannten Gitterkonstanten mit Hilfe des Programmes SHAPE (DOWTY, 1994) angefertigt. Variiert wurden jeweils die räumliche Orientierung der Kristalle und die Zentralabstände der auftretenden Flächen. Die Kristalle sind idealisiert (ringsum ausgebildet) dargestellt. Die zugehörigen REM-Photos findet man auf Tafel 2, Fig. 1-4. Im Einzelnen:

- a) ↔ Fig. 1; b) und c) ↔ Fig. 2; d) und e) ↔ Fig. 3; f) und g) ↔ Fig. 4.
 h) Anapaitkristall mit der größten Anzahl gleichzeitig angetroffener Flächenformen; Projektion senkrecht auf (0-1 1).

Die Kristalle besitzen dünn- bis dicktafeligen Habitus nach (0-1 1). Neben {0-1 1} sind {1 0 1} und {1 0-1} dominierende Formen. {0 1 0} und {0 0 1} kommen einzeln oder zusammen an der Mehrzahl der Kristalle vor. Nur selten tritt {1 0 0} auf (Abb. 1f–1h). Ebenfalls selten ist {-1-1 1} (Abb. 1h). Abb. 1h zeigt einen Kristall mit der größten Anzahl gleichzeitig angetroffener Flächenformen. Die Fläche (-1 0 2) ließ sich als schmale, kantenabstumpfende Fläche gelegentlich auf REM-Aufnahmen ausmachen (Tafel #, Fig. 6 sowie Abb. 1d) An den größeren, optisch vermessenen Kristallen kam sie nicht vor.

Auf den REM-Aufnahmen (Tafel 2) lassen sich eine Reihe unterschiedlich entwickelter Anapatitkristalle erkennen. In Fig. 1 sind den typischen Exemplaren passende Zeichnungen gegenübergestellt. Die angegebenen Indizes basieren auf Messungen mit einem optischen Zweikreisgoniometer an mehreren Kristallen sowie einem Vergleich von gemessenen mit berechneten Flächennormalenwinkeln.

In Tabelle 1 sind die an Kristallen von Vegora und von anderen Fundorten beobachteten Flächenformen aufgeführt. Während {1 0 0} bei den Kristallen von Vegora nur selten vorkommt, ist diese Form für die Kristalle vom Schwarzen Meer offenbar typisch. Dies geht jedenfalls aus den Zeichnungen von SACHS (1902) und PALACHE (1933) hervor. Diese Zeichnungen belegen auch, daß, anders als bei den Vegora-Anapatiten, bei den Kristallen vom Schwarzen Meer die [1 0 0]-Zone deutlich in Erscheinung tritt. Dabei sind (0 1 0) und (0 0 1) entlang [1 0 0] gedehnte Flächen.

Tabelle 1. Flächenformen von Anapatitkristallen

Form ¹	Fundort				
	Vegora, Giechen- Land ²	Taman- Halbinsel, Rußland ³	Taman- Halbinsel, Rußland ⁴	Anapa, Rußland ⁵	Oberes Valdarno, Italien ⁶ 1. Kristall 2. Kristall
{ 1 0 0 }	+	+	+	+	+ +
{ 0 1 0 }	+	+	+	+	+ (?)
{ 0 0 1 }	+	+	+	+	+ +
{ 0-1 1 }	+	+	+	+	+ +
{ 1 0 1 }	+	+		+	+ +
{-1 0 1 }	+	+	+	+	+ +
{ 1 1 0 }					+
{ 1-1 1 }		+		+	
{ 1 1-1 }	+	+			
{-1 0 2 }	(+)				
Transformationsmatrix T (falls ≠ Einheitsmatrix) ⁷ :					
		0 0 1	0 -1 1	-1 0 1	
		0 -1 0	0 1 1	0 -2 0	
		1 0 0	-2 0 2	1 0 1	

¹ Alle angegebenen Millerschen Indizes beziehen sich auf die Aufstellung der Kristalle, die bei den Röntgenuntersuchungen (CATTI, 1979) benutzt wird.

² Diese Arbeit;

³ PALACHE (1933);

⁴ SACHS (1902);

⁵ POPOFF, 1903; das Mineral ist dort als "Tamanit" bezeichnet;

⁶ De MICHELE (1974).

⁷ T ist definiert durch das Matrizenprodukt $(h k l) = (h' k' l') * T$, wobei $(h' k' l')$ die Indizes in der Originalarbeit und $(h k l)$ die hier benutzten sind.

In der Arbeit von DE MICHELE et al. (1974) sind zwei Anapaitkristalle aus Italien abgebildet. Der eine ist dicktafelig nach (0-1 1). Er besitzt die gleiche Tracht wie der in Abb. 1f dargestellte von Vegora. Der andere ist dünntafelig nach (0 -1 1). Bemerkenswert an diesem Kristall ist, daß an ihm die sonst nicht beobachtete Form {1 1 0} präsent ist. Auch weist er eine erstaunlich große (0 -1 0)-Fläche auf. Da in der Zeichnung (0 1 0), die Gegenfläche, fehlt, obwohl die Kristallstruktur zentrosymmetrisch ist, kann man vermuten, daß das gezeichnete Objekt das Bruckstück eines Kristalles ist. Dazu paßt die Beobachtung von POPOFF (1903), daß nach (0 1 0) die "Spaltbarkeit vollkommen" ist.

5. Röntgenkristallographie

Das gemessene Pulverdiagramm und das Referenzdiagramm (Nr. 340148 der JCPDS-Datenbank) stimmen weitgehend miteinander überein. Einige vermeintliche Diskrepanzen waren durch die Überlagerung eng benachbarter Reflexe im gemessenen Spektrum bedingt. Um völlig sicher zu gehen, führten wir eine Einkristallmessung durch (Raumtemperatur; Image Plate System der Firma Stoe; MoK_α -Strahlung; $\vartheta_{\text{max}} = 26^\circ$; 1886 gemessene Reflexe; 845 unabhängige Reflexe; $R_{\text{int}}(I) = 0.058$; resultierende Gitterkonstanten: $a = 6.440(3)$, $b = 6.828(3)$, $c = 5.896(3)$ Å, $\alpha = 101.61(5)$, $\beta = 104.38(5)$, $\gamma = 70.81(5)^\circ$; zum Vergleich die Gitterkonstanten von CATTI et al. (1979): $a = 6.447(1)$, $b = 6.816(1)$, $c = 5.898(1)$ Å, $\alpha = 101,64(3)$, $\beta = 104,24(3)$, $\gamma = 70,76(4)^\circ$. Die Benutzung der Atomparameter von CATTI et al. führte sofort zur Konvergenz bei der Strukturverfeinerung. Die resultierenden R-Indizes für alle 845 unabhängigen Reflexe ($R(F) = 0.0493$; $R_w(F^2) = 0.1103$) sowie die ausgezeichnete Übereinstimmung der erhaltenen Atomkoordinaten mit den Werten von CATTI et al. beweisen eindeutig, daß es sich bei unseren Kristallen um Anapait handelt. Die Rechnungen wurden mit dem SHELXL-97-Programm durchgeführt (SHELDRICK, 1997).

6. Literatur

- CATTI, M., FERRARIS, G. & IVALDI, G. (1979): Refinement of the Crystal Structure of Anapaite, $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Hydrogen Bonding and Relationships with the Bihydrated Phase. - Bull. Minéral., **102**: 314-318
- CIPRIANI, N., MALESANI, P. & VANNUCCI, S. (1974): L'anapaite della miniera di lignite della S. Barbara. - Periodico di Minerologia, **43**: 663-671
- CORAZZA, M., PRATESI, G. & BRAGA, R. (1994): Minerals of the Upper Arno River Valley. - The Mineralogical Record, **25**: 293-299
- DE LAS HERAS, X., GRIMALT, J. O., ALBAIGES, J., JULIA, R. & ANADON, P. (1989): Origin and Diagenesis of the Organic Matter in Miocene Freshwater Lacustrine Phosphates (Cerdanya Basin, Eastern Pyrenees). - Org. Geochem., **14**: 667-677
- DE MICHELE, V., GIUSEPPE, G. & ORLANDI, P. (1974): Anapaite di Castelnuovo dei Sabbioni. - Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Serie A, **81**: 387-396
- DIETRICH, R. (1978): Das Messelitproblem: Messelit und Anapait aus dem Ölschiefer-vorkommen bei Messel. - Der Aufschluss, **29**: 229-233
- DOWTY, E. (1994): SHAPE for Windows, Version 5.0
- MAI, D. H. & VELITZELOS, E. (1997): Paläokarpologische Beiträge zur jungtertiären Flora von Vegora (Nordgriechenland). - Feddes Repertorium, **108**: 507-526
- NRIAGU, J. O. & DELL, C. I. (1974): Diagenetic Formation of Iron Phosphates in Recent Lake Sediments. - American Mineralogist, **59**: 934-946
- PALACHE, C. (1933): Crystallographic Notes on Anapaite, Ainigmatite and Eudidymite. - Z. Kristallogr., **86**: 280-291

- PALACHE, C., BERMAN, H. & FRONDEL, C. (1951): The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana, Vol. 2.
- POPOFF, S. P. (1903): Ueber Tamanit, ein neues Eisencalciumphosphat. - Z. Kristallogr., **37**: 267-268
- SACHS, A. (1902): Über Anapait, ein neues Kalkeisenphosphat von Anapa am Schwarzen Meere. - Sitzungsber. Königl.-preuss. Akad. Wiss., **1902**: 18-21
- SHELDRICK, G. (1997): SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen
- VELITZELOS, E. (1986): Übersicht über das Neogen Griechenlands unter besonderer Berücksichtigung des Beckens von Vegora. - Cour. Forsch. Inst. Senckenberg, **86**: 273-277
- VELITZELOS, E. & GREGOR, H.-J. (1979): *Nucopsis vegorae* nov. gen. et spec. - ein Problematikum aus der neogenen Braunkohle von Vegora (West-Makedonien, Griechenland). - Ann. Geol. Pays. Hellen., Internat. Congress Medit. Neogene, fasc. **III**: 1231-1242, 1 Textfig., 1 Profil, 2 Tafeln, Athens
- VELITZELOS, E. & GREGOR, H.-J. (1985): Neue paläofloristische Befunde im Neogen Griechenlands. - Documenta naturae, **25**: 1-4, 2 Abb.; München
- VELITZELOS, E. & GREGOR, H.-J. (1990): Some aspects of the Neogene floral history in Greece. - Rev. Palaeobot. Palyn., **62** (1990): 291-307, 5 figs., 4 tabl.; Amsterdam
- VELITZELOS, E. & KVACEK, Z. (1999): Review of the late Miocene Flora of Vegora, Western Macedonia, Greece.- Acta Palaeobot. Suppl., **2**: 419-427, 2 figs., 2 pls., Krakow
- VELITZELOS, E., KRACH, J. E., GREGOR, H.-J. & GEISSERT, F. (1983): *Bolboschoenus vegorae* - ein Vergleich fossiler und rezenter Rhizom-Knollen der Strandbinse. - Documenta naturae, **5**: 31 S., 11 Abb., 7 Taf.; München
- WERLE, B. & VELITZELOS, E. (1979): Sedimentographische und geochemische Untersuchungen an einem Profil im Nebengestein des Braunkohlentagebaus Vegora, N-Griechenland. - Ann. Geol. Pays Hellen., Tom hors serie, fasc. **III**, S. 1275-1278, Athens

7. Tafelerklärungen

Tafel 1

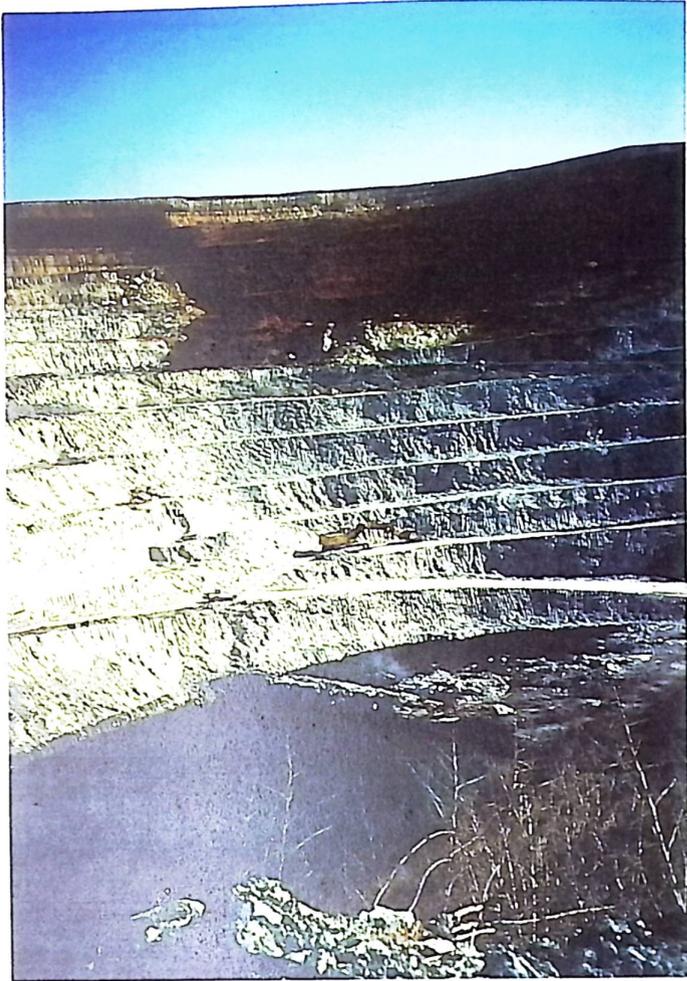
Fig. 1: Blick von Süden in den Bereich des Braunkohletagebaus, in dem zur Zeit (April 2000) noch gearbeitet wird.

Fig. 2: Handstück des grauen Sediments mit mehreren warzig-sphärischen Anapaitkonkretionen; Bildbreite: 10,5 cm.

Fig. 3: Aufgesägte Anapaitkonkretion; die Wände der größeren Klüfte sind mit hellgrünen Anapaitkristallen bewachsen. Die kleineren Klüfte sind völlig mit Anapait plombiert; größter Durchmesser der Knolle: 4,5 cm.

Fig. 4: Aufgesägte Anapaitkonkretion; Ausbildung wie bei Fig. 3; größter Durchmesser der Knolle: 5,5 cm.

Tafel 1



1

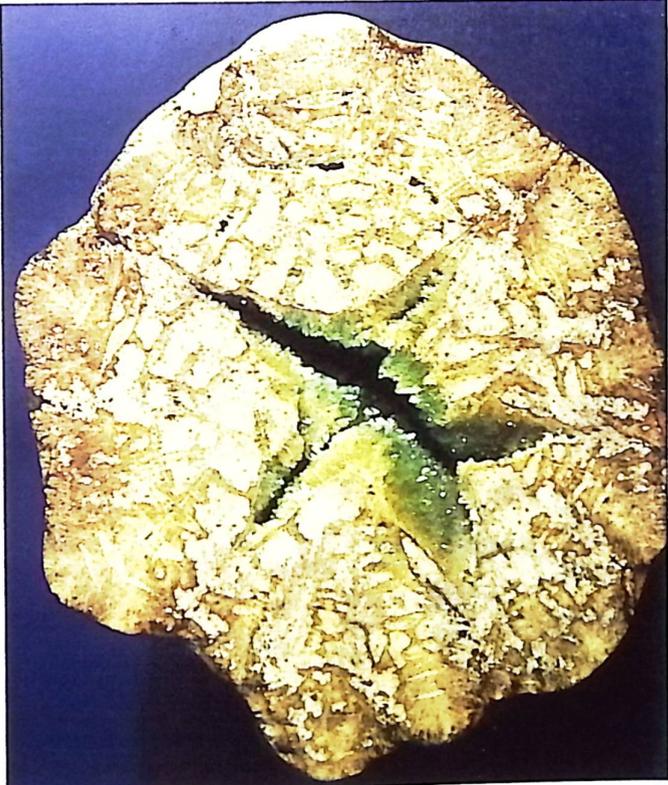


3

2

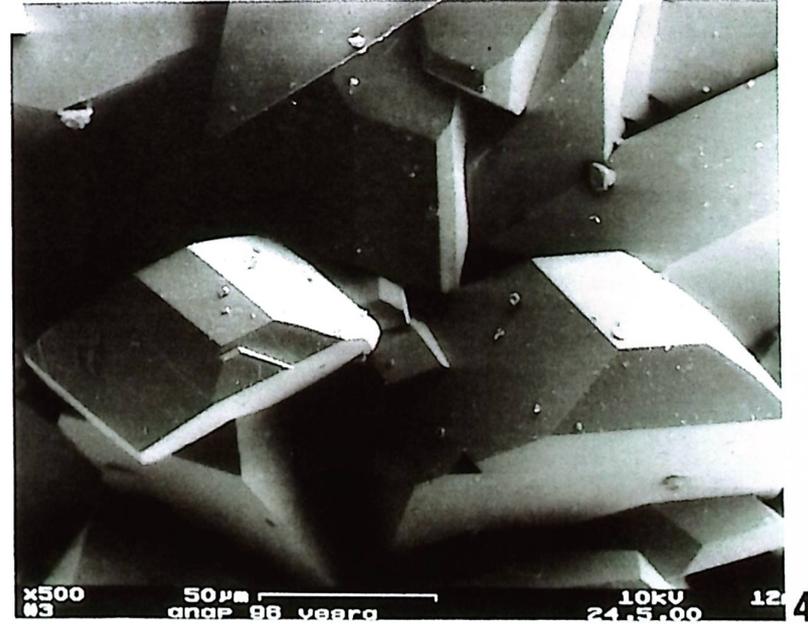
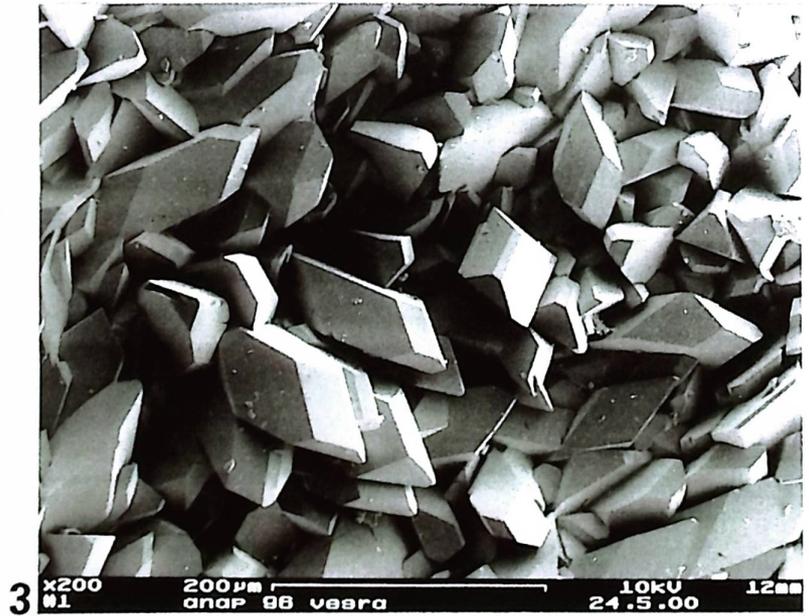
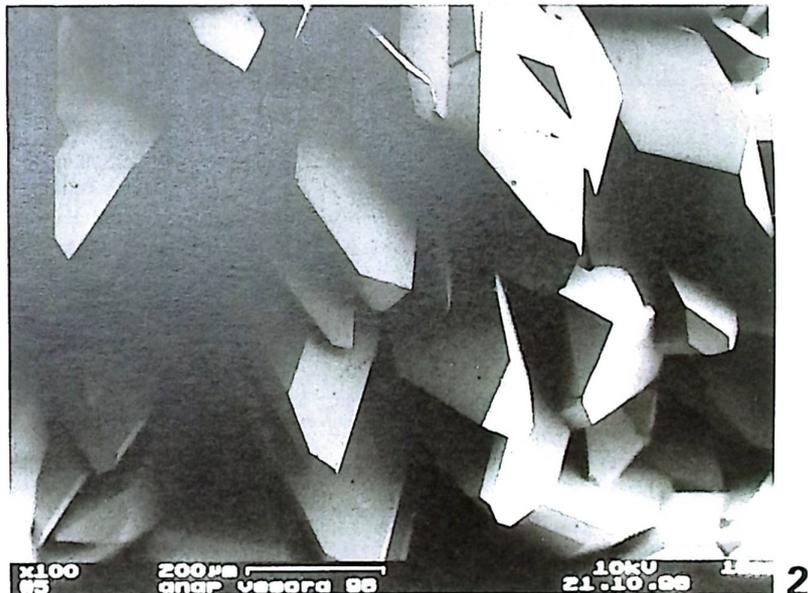
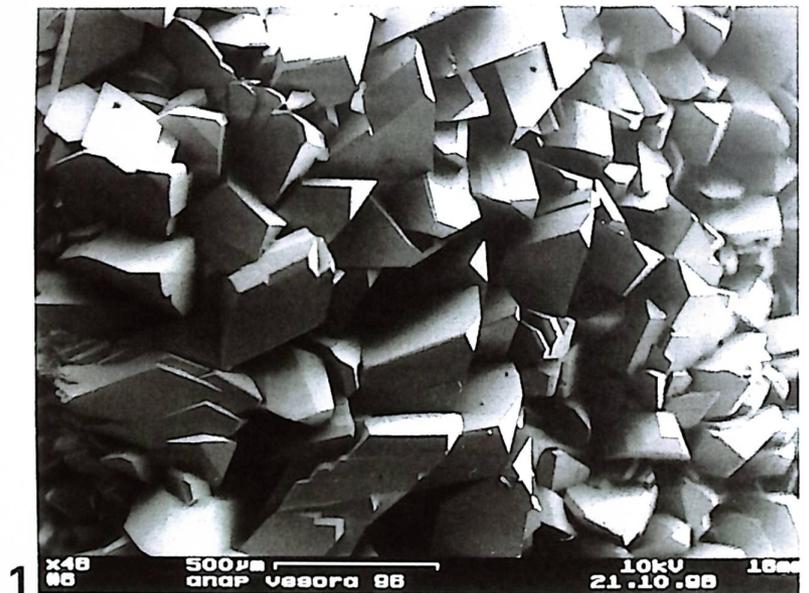


4



Tafel 2

Fig. 1 bis 4: REM-Aufnahmen von Anapaïtkristallen, die auf Kluftwänden von Konkretionen gewachsen sind. Zur Morphologie der vorkommenden Kristalle vgl. die Kristallzeichnungen in Abb. 2.



Tafel 2

Documenta naturae	137	1	S. 13-23	3 Abb.	2 Tafeln.	München	2001
-------------------	-----	---	----------	--------	-----------	---------	------

Vivianit, ein Phosphatmineral, auf „blauen“ Blättern aus pliozänen Sedimenten von Meleto im Valdarno (Italien)

U. THEWALT & H.-J GREGOR

Zusammenfassung:

Es wird über das Auftreten des Phosphatminerals Vivianit auf pliozänen Blättern von Meleto im Valdarno S Florenz (Ober-Italien) berichtet. Der blaue mikrokristalline Vivianit ersetzt Blattnerven und bedeckt bei vermodertem Material auch Blattspreiten. Die Bildung des Vivianits im Randgebiet eines ehemaligen Seegebietes hängt möglicherweise mit dem Eintrag von Fäkalien (Urin und Kot) von Tieren zusammen, die dort zur Tränke gingen.

Summary:

Vivianite, a phosphate mineral is found on Pliocene leaves from Meleto in the Valdarno region (S Firenze, Upper Italy). The blue mineral not only replaces the nerves or the base of leaves, but also frequently covers the whole leaf area if more devastation had occurred. The formation of the mineral on the shore of an old lake system was possibly due to fecals of animals, going to their drinking place.

Inhalt

1. Einleitung
2. Geologie und Fundumstände
3. Mineralogische und chemische Aspekte
4. Überlegungen zur Herkunft des blauen Vivianits auf fossilen Blättern
5. Literatur
- 6 Tafelerklärungen

Adressen der Autoren:

Prof. Dr. Ulf Thewalt, Universität Ulm, Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung,
D-89069 Ulm

Dr. Hans-Joachim Gregor, Naturmuseum, Im Thäle 3, D-86152 Augsburg

1. Einleitung

Seit mehreren Jahren gibt es südlich Florenz eine reiche Fundstelle tertiärer Blätter und Fruktifikationen, die mehrfach von Sammlergruppen und Paläobotanikern besucht wurden. Die Blätter zeigen Kutikularerhaltung und deuten eine überaus reiche Vergesellschaftung im Jüngeren Tertiär an. Diese ist soeben von FISCHER & BUTZMANN ausführlich bearbeitet worden. Eine Besonderheit bei den Blättern von Meleto sind die durch Vivianit bedingten blauen Färbungen, die zwar auch anderen Orts auftreten, aber nicht so häufig und schön ausgebildet sind.

Vivianit ist ein Phosphat des zweiwertigen Eisens mit der Formel $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. CORAZZA et al. (1994) berichteten erstmals über das Auftreten von Vivianit in den Meleto-Tonen. Sie erwähnten dabei auch, daß das Mineral „as a replacement of vegetable organic matter“ vorkommt und daß „blue to dark blue perfectly preserved leaves may be collected“. Weitergehende Angaben hierzu wurden aber nicht gemacht. Hier soll ein kleiner Beitrag zur Genese der Fundstelle und der Ablagerungen vorgelegt werden.

2. Geologie und Fundumstände

Die Fundstelle Meleto gehört in die Ablagerungen des Valdarno (Abb. 1), die im Überblick von GREGOR & STORCH 2001/2 bearbeitet werden, vor allem, was die fossilen Floren angeht. Seit mehr als 100 Jahren sind reiche Blattfloren aus dem Gebiet bekannt, so von Gaville, S. Barbara, Castelnuovo, Montevarchi usw. Sie gehören insgesamt in einen Zyklus von Ablagerungen, der von Italienischen Geologen als Valdarniano bezeichnet wurde und sich in diverse Lagen gliedern läßt.

Die Blattfloren bestehen vor allem aus Lorbeer Verwandten, Platanen und Eichen, vergesellschaftet mit Kiefern und weiteren Exoten, wie sie heute in SE-Asien und Nordamerika vorkommen (Taf. 1).

Altersmäßig sind die Floren alle als Pliozän einzustufen, wenn auch Probleme bei der Feinstratigraphie bestehen (FISCHER & BUTZMANN 2000, GREGOR & STORCH 2001/2). Die fossilen Blätter sind von feinkristallinem Vivianit in stellenweise bis zu ca. 0.5 mm dicken Schichten bedeckt. Die schwarze, häufig noch vorhandene organische Restsubstanz der Blätter zeigte in den untersuchten Fällen keine Zellstruktur mehr. Es kommen auch Blätter vor, deren Blattspreite keine Vivianitabscheidung zeigt, deren Nerven jedoch fast vollständig durch Vivianit ersetzt sind (Querschnitte von über 1 mm²) Umhüllt sind die „Vivianitadern“ meist von dünnen Resten kohligler Substanz.

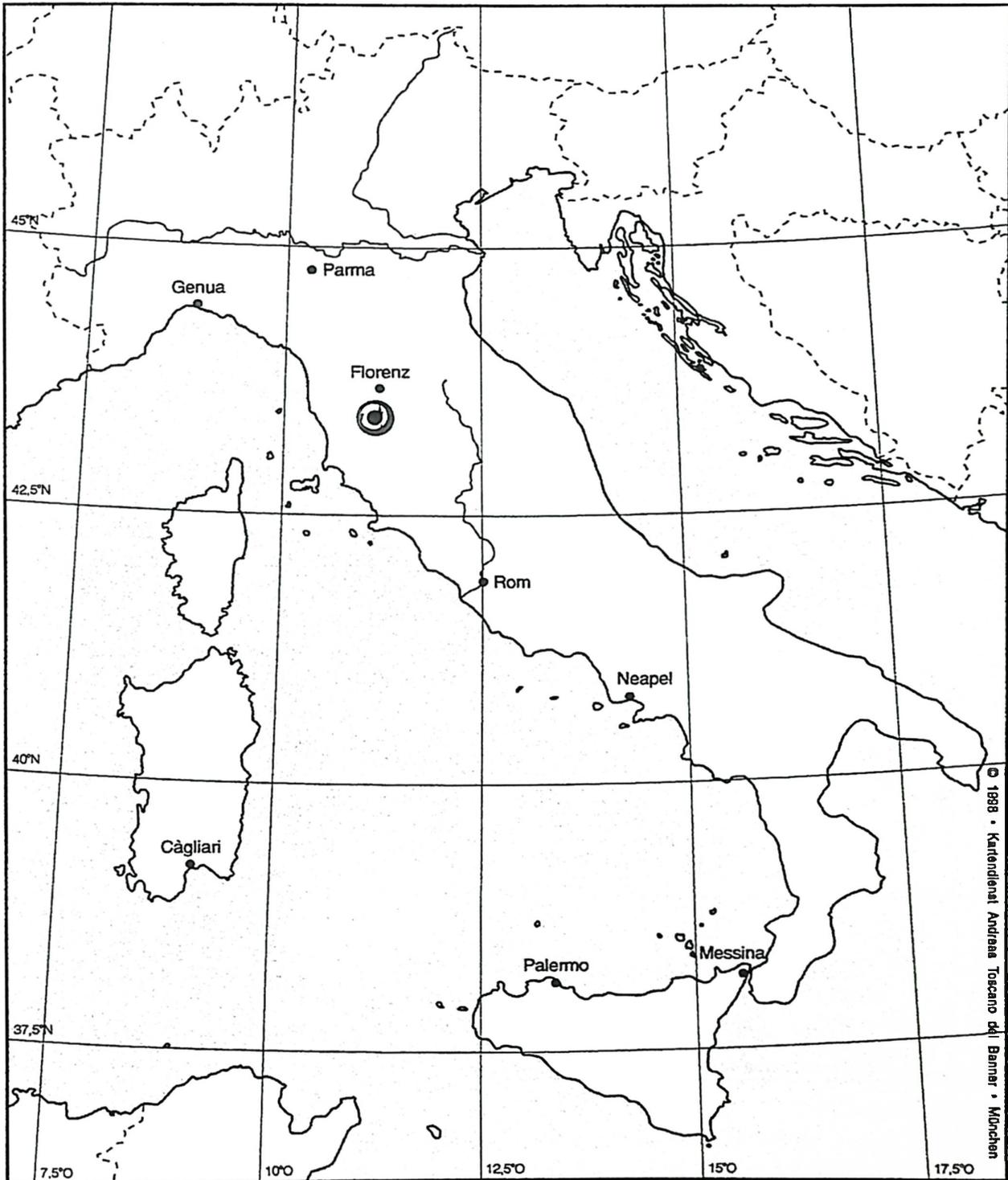
3. Mineralogische und chemische Aspekte

Die Identifizierung des Vivianits erfolgte mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (Siemens D500-Gerät; JCPDS-Datei). Das einbettende gelblich-graue Sediment besteht laut Pulverdiagramm aus Quarz und diversen nicht näher untersuchten Tonmineralen (2-, 3- und 4-Schichtspezies). Carbonate sind, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge vorhanden.

In den Meleto-Tonen kommen bis zu 20 cm lange Vivianitkristalle vor (CORAZZA, 1994). Der mit den fossilen Blättern gekoppelte Vivianit ist aber sandartig. Die locker gepackten Kristallindividuen sind unterschiedlich groß; ihre mittleren Durchmesser sind teilweise kleiner als 1 µm. Die bizarren Formen (siehe Fig. 1 auf Tafel 2) deuten darauf hin, daß eine partielle Auflösung stattgefunden hat. Der Vivianit besitzt einen ziemlich hohen Gehalt an Mangan (Atomverhältnis Mn : Fe ≈ 1 : 5; vgl. das in Abb. 3 gezeigte EDX-Spektrum. Andere Metalle sind laut EDX-Diagramm nicht eingebaut.

Damit Vivianit entstehen kann, müssen die aufbauenden Ionen in ausreichender Menge verfügbar sein und darf die Konzentration an Ca^{2+} nur vergleichsweise niedrig sein. Mit den physikalisch-chemischen Aspekten der Bildung von Phosphaten und insbesondere Eisenphos-

Abb. 1: Geographische Lage der Fundstelle Meleto im Valdarno S Florenz in Italien)



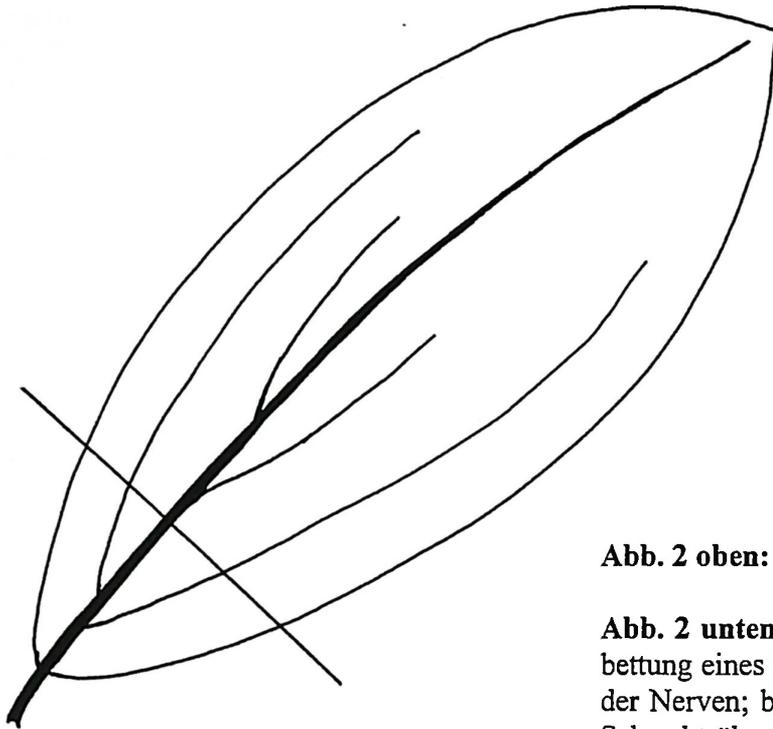
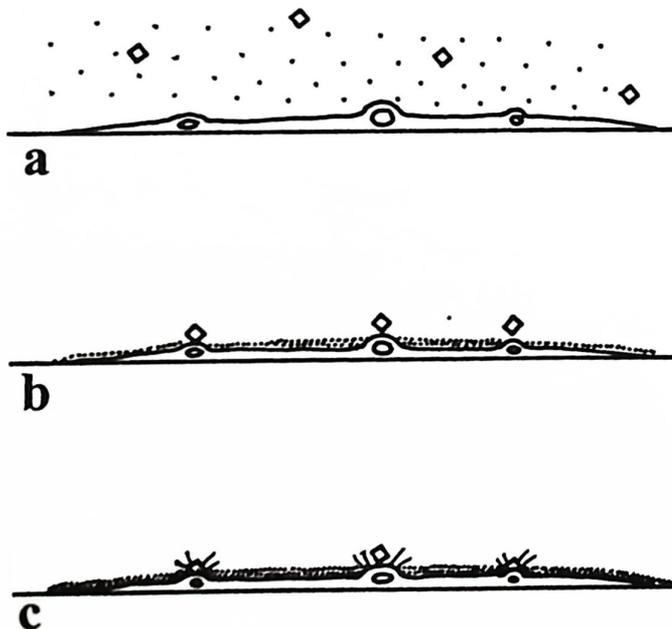


Abb. 2 oben: Lorbeer-Blatt mit Querbruch;

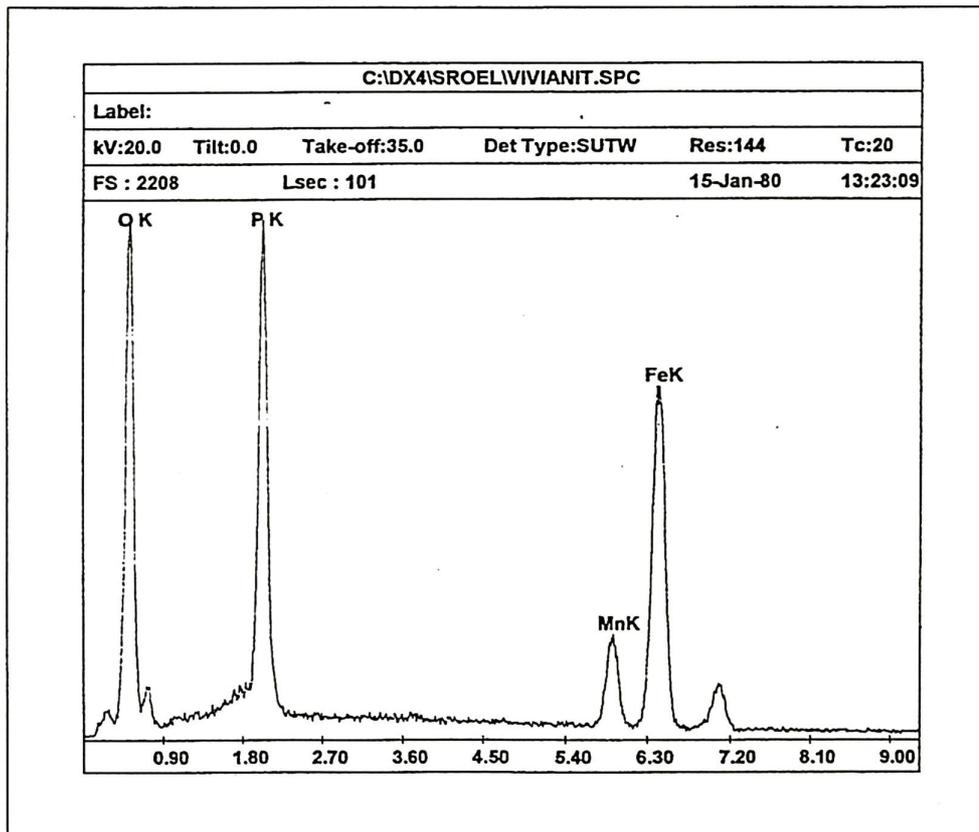
Abb. 2 unten: mögliches Modell für die Einbettung eines Blattes im Sediment mit Ansicht der Nerven; bei **a** fein verteiltes Sediment als Schwebtrübe (Punkte) und Diatomeen (Rauten) im Wasser; bei **b** in den Blattspreiten abgelagerte Trübe (Punkte) mit freiliegenden Nerven, die durch Diatomeen besiedelt sind; bei **c** fast zugedeckte Nerven mit gerade noch freiliegendem Mittelnerv. Die organischen Substanzen des letzteren werden bei der Verwesung unter Beteiligung von Mikroorganismen in einem metasomatoseartigen Prozess durch Vivianit ersetzt.



phaten in Süßwassersedimenten befassen sich NRIAGU & DELL (1974). Aus den berechneten Pourbaix-Diagrammen läßt sich entnehmen, daß bei pH-Werten oberhalb ca. 7 (d. h. in alkalischem Milieu) und unter gleichzeitig reduzierenden Bedingungen, Vivianit die stabile Phase ist. Falls sowohl Fe^{2+} - als auch Mn^{2+} -Kationen anwesend sind, sollen „solid solutions of vivianite with reddingite rather than pure vivianite or pure reddingite“ entstehen. (NRIAGU & DELL 1974). Anmerkungen:

1. Formel von Redingit nach NRIAGU & DELL: $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
2. Statt von „solid solutions“ sollt man von gegenseitigem Ersatz von Fe^{2+} und Mn^{2+} in Vivianit und/oder Reddingit sprechen; denn beide Minerale besitzen unterschiedliche Kristallstrukturen.

Abb. 3: EDX-Spektrum von „sandartigem“ Vivianit aus einem Blattnerf.



Ob anstatt (oder zusätzlich zu) Vivianit andere Phosphatminerale entstehen, hängt vom Angebot an Metallkationen ab. So kann bei Anwesenheit von Ca^{2+} Anapait (Formel $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) entstehen. Letzteres Mineral kommt in der Nachbarschaft von Meleto vor (CORAZZA et al. 1994) und wurde kürzlich auch in miozänen Süßwassersedimenten in Makedonien angetroffen (THEWALT et al. 2001).

4. Überlegungen zur Herkunft des blauen Vivianits auf fossilen Blättern

Die Frage nach der Entstehung des Vivianits in den Meleto-Sedimenten ist mit der Frage nach der Herkunft der Phosphationen gekoppelt. Letztere können bei der Verwesung organischen Materials und besonders bei der Zersetzung von Fäkalien freigesetzt werden. Erinnerung sei an die Guanobildung an "Vogelfelsen". WEIDENBACH (1976:7) berichtet, daß sich Vivianit sogar in Pferdeställen bilden kann. Hier, bei unseren Blättern, ist von einer Urin- und Kot-

haltigen Umgebung ausgehen, wie sie beispielsweise an Tränken und Suhlen auftritt. Nach eigenen Erfahrungen in Indien (Autor GREGOR) häufen sich um solche flachen Wasserstellen Kot und Urin in Menge. Wann es dann zur Ausfällung von blauem Vivianit kommt, ist unklar; es dürfte sich aber um kurze Zeiten handeln, also wohl nur um Jahre. Dies ist durch Untersuchungen in Reitställen gut belegt.

Das Gebiet bei Meleto ist für seine vielen Säugetierfunde berühmt (Elefanten, Nashörner, Hirsche usw.). Es kann daher als Tränke in einer mehr oder weniger brackischen Umgebung angesehen werden. Die begleitende Diatomeenfauna wird wohl die schlechte Wasserqualität bestätigen (WITKOWSKI et al. 2001).

Zusätzliche Mengen organisch gebundenen Phosphors können dadurch bereit gestellt worden sein, daß Bäche organisches Material eingebracht haben und daß Biomasse im See selbst entstanden ist (Phytoplankton in den oberen Wasserbereichen). In den sauerstoffarmen tieferen Bereichen des Sees herrschten, bedingt durch das abgelagerte organische Material, reduzierende Bedingungen, so daß Fe^{2+} -Kationen aus eingeschwemmten oxidischen Fe^{III} -Verbindungen freigesetzt werden konnten. Beim parallel dazu ablaufenden Zerfall der organischen, Phosphat-Gruppen enthaltenden Verbindungen wurden Phosphat-Anionen gebildet. Ein Szenario dieser Art, das auf einer detaillierten Analyse der vorkommenden organischen Zersetzungsprodukte basiert, wurde für die miozänen Phosphatbildungen im Cerdanya-Becken in den Pyrenäen entwickelt (DE LAS HERAS et al. 1989). Für ein lebensfeindliches, sauerstoffarmes Milieu am Seeboden sprechen die gute Erhaltung der eingeschwemmten Blätter und die Abwesenheit von Bioturbation. Warum hat sich der Vivianit gerade auf Blättern abgeschieden, und warum ersetzt er bevorzugt die Blattnerven? Denkbar ist eine Initiierung der Kristallisation durch die Aktivität anärober Bakterien und/oder durch spezielle organische Verbindungen, die bei der Zersetzung/Umwandlung des biologischen Materials entstehen (Organomineralisation). Ob vielleicht die ebenfalls anwesenden Diatomeen (Taf. 2, Fig. 2) als Indikatoren für bestimmte Verwesungsprozesse oder als Katalysatoren wirkten, ist noch zu klären (siehe Abb. 2).

5. Literatur

- CORAZZA, M., PRATESI, G & BRAGA, R. (1994): Minerals of the Upper Arno River Valley. - *The Mineralogical Record*, 25: 293-299.
- DE LAS HERAS, X., GRIMALT, J. O., ALBAIGES, J., JULIA, R. & ANADON, P. (1989): Origin and Diagenesis of the Organic Matter in Miocene Freshwater Lacustrine Phosphates (Cerdanya Basin, Eastern Pyrenees). - *Org. Geochem.*, 14: 667-677.
- FISCHER, TH. C. & BUTZMANN, R. (2000): Die neogene Megaflora von Meleto (Valdarno, Italien) - Paläobotanik, Paläoökologie und Paläoklima.- *FLORA TERTIARIA MEDITERRANEA*, V.6: 1- 156, Abb., 19 Tab., 9 Taf., München
- GREGOR, H.-J. & STORCH, D. H. (in Vorb. 2001/2002): Die neogenen Floren des Valdarno-Gebiets südlich Florenz (Toscana, Oberitalien).- *FLORA TERTIARIA MEDITERRANEA* V.5 (in Vorb.)
- GREGOR, H.-J. & THEWALT, U. (2001): Mineralchemische Vorgänge bei der Fossilisierung – ein Überblick zur Genese und Ausprägung eines Phänomens.- *Documenta naturae*, 137, Teil 2, München, in Vorb.
- NRIAGU, J. O. & DELL, C. I. (1974): Diagenetic Formation of Iron Phosphates in Recent Lake Sediments. - *American Mineralogist*, 59: 934-946.

- THEWALT, U., VELITZELOS, E. & VELITZELOS, D. (2001): Anapait, ein Phosphatmineral aus miozänen Sedimenten von Vegora in Makedonien, Griechenland.- Documenta naturae, 137, Teil 1: 1-11, 2 Abb., 1 Tab., 2 Taf., München
- WEIDENBACH, F. (1976): Von Gekritzten und Geschlitzten – Schwäbische Erdgeschichte und Geschichten von einem Feldgeologen.- Schwäb. Albverein e.V. Stuttgart (Hrsg.), 103 S., Stuttgart
- WITKOWSKI, A., BAK, M. & WAWRZYNIAK-WYDROWSKA, B. (2000): Siliceous Microfossils (Diatoms – Bacillariophyceae) from Neogene Deposits of the Valdarno Area (Tuscany, Italy) - preliminary results.- Flora Tertiaria Mediterranea, V, 5, München, in Vorb.

6. Tafelerklärungen

Tafel 1

Alle Blätter von Meleto im Valdarno S Florenz (Ober-Italien), im Gelände aufgenommen; weiteres Material im Naturmuseum Augsburg unter Eingangsnummern /1085 (GREGOR), /1691 (BUTZMANN), /1695 (MAYR), /1703 (FISCHER), /1723 (MELLER)

Fig. 1: Lauroides Blatt mit leicht bläulicher Verfärbung

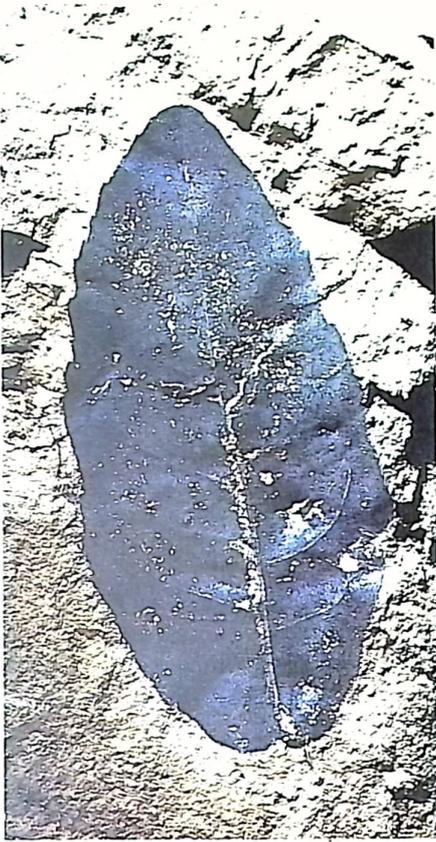
Fig. 2: Lorbeer-Blatt mit deutlich blauer Imprägnierung

Fig. 3: Platanen-Blatt fast ohne Blau-Anflug

Fig. 4: eine Zelkova und ein Taxodium-Trieb fast ohne blaue Färbung

Fig. 5: im Gelände aufgenommene Blätter, stark verwest mit deutlichem hellblauer Vivianit-Überzug

Fig. 6: einige Handstücke mit verschiedenen blauen Verfärbungen

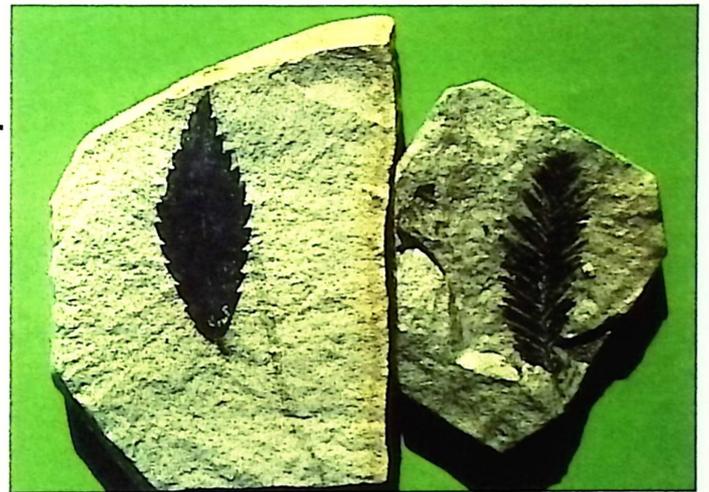


1



2

3



4

6



5

Tafel 2

Fig. 1: REM-Aufnahme von „sandartigem“ Vivianit aus einem Battnerv.

Fig. 2: REM-Aufnahme von Diatomeen auf einem Blatt von Meleto, evtl. als Verursacher der Vivianitausfällung bei der Verwesung.

