

Der Chemismus der Pseudobrookite von Vulkaniten (Eine Untersuchung mit der Elektronen-Mikrosonde)

Autor(en): **Ottemann, Joachim / Frenzel, Gerhard**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **45 (1965)**

Heft 2

PDF erstellt am: **15.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-35208>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Der Chemismus der Pseudobrookite von Vulkaniten

(Eine Untersuchung mit der Elektronen-Mikrosonde)

Von *Joachim Ottemann* und *Gerhard Frenzel* (Heidelberg)*)

Mit 6 Textfiguren und 2 Tabellen

Abstract

This work is an investigation into the chemistry of the pseudobrookite group. In volcanic rocks pseudobrookite belongs to the accessory iron-titanium oxide minerals, which are important for the study and interpretation of most of the phenomena of rock magnetism with which geophysicists and geologists are at present concerned. Nearly 30 pseudobrookites from different natural occurrences were examined for their chemical compositions by means of electron probe micro-analysis.

In many cases the components within the range of the solid solution Fe_2TiO_5 - FeTi_2O_5 show considerable amounts of MgO and MnO. The $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ mol ratio lies between 1.1 and 3.5. The bulk composition of many pseudobrookites is similar to those of ilmenites containing different amounts of Mg and Mn. Pseudobrookite with the standard formula Fe_2TiO_5 seems to be rare and FeTi_2O_5 ($\cong \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$) is also absent — by electron probe the different valences of the elements cannot be discerned. Phases very similar in their chemical composition to PALMER's arizonite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$) do exist.

Full solid solution between Fe_2TiO_5 and FeTi_2O_5 is possible above 1150°C not only in the dry system $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ but also in the presence of sulfur (KULLERUD, 1965). With lower temperatures the titanium content of pseudobrookite will rapidly decrease. Therefore it is possible to use pseudobrookite, with certain qualifications, as a geologic thermometer.

Pseudobrookite may be restricted to limited zones in volcanic rocks. The titanium content of pseudobrookites can vary within the same locality, the same rock specimen, or even within the same crystal. For that reason it is difficult to draw any conclusions valid for a whole rock body. It is possible, however, with the aid of a sufficient mass of statistics.

*) Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Heidelberg.

Vor über zehn Jahren publizierte einer der beiden Autoren (FRENZEL, 1954) eine Arbeit „Erzmikroskopische Beobachtungen an natürlich erhitzten, insbesondere pseudobrookitführenden Vulkaniten“. In der Veröffentlichung wurde das Vorkommen des Minerals Pseudobrookit in Ergussgesteinen behandelt, wobei ca. 30 verschiedene, zum grossen Teil neue Vorkommen erzmikroskopisch untersucht wurden. Wenngleich Pseudobrookit auf Grund seines Reflexionsverhaltens im Auflicht und seiner Verwachsungsstrukturen im allgemeinen gut gekennzeichnet ist, so blieb doch eine chemische Überprüfung schon im Hinblick auf den optischen Variationsbereich wünschenswert. Leider war das aber seinerzeit bei den meist geringen Korndimensionen von Pseudobrookit ($\geq 10 \mu\text{m}$) und den feinen Verwachsungen mit anderen Eisentitanoxiden mit den herkömmlichen Methoden nicht möglich. Erst jetzt bot sich die Gelegenheit, die Arbeit mit der CASTAINGSchen Elektronen-Mikrosonde (Bauart Cameca) im Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg fortzusetzen, wobei der erstgenannte Autor die Messungen durchführte.

Allgemeines

Pseudobrookit gehört zu den akzessorischen Gemengteilen der Vulkanite. Seine chemische Formel wird meistens mit Fe_2TiO_5 angegeben, eine vereinfachte Zusammensetzung, die nach unseren Erfahrungen natürlich kaum realisiert ist. Für das häufige Vorkommen von Pseudobrookit spricht das verbreitete Auftreten in Sanden und Seifen (vgl. STUMPFL, 1958). In den meisten der beobachteten Fälle ist Pseudobrookit durch Hochtemperatur-Oxidation aus Titanomagnetit und Ilmenit entstanden, ein Vorgang, der den Magnetismus der betreffenden Gesteine in nicht unerheblichem Masse beeinflusst. Während zum Beispiel VERHOOGEN (1962) die Aufmerksamkeit auf Selbstoxidationsprozesse lenkt, die sich bei der normalen Abkühlung des Magmas einstellen, handelt es sich bei den Pseudobrookitvorkommen vorwiegend um solche, bei denen schon erstarrte Lavapartien durch heisse Magmen-Nachschübe oder verbrennende vulkanische Gase eine Thermometamorphose erfahren haben. Dabei kommt es unter Einwirkung des Luftsauerstoffes zu oxidativen Röstungserscheinungen, die nicht nur die Eisentitanoxide, sondern auch die Silikate betreffen (FRENZEL, 1954).

Bei steigender Temperatur nähert sich der Magnetismus im Curiegebiet dem Werte Null. Gleichzeitig geht bei Titanomagnetit und Ilmenit eine Umwandlung vor sich. Ersterer verändert sich zunächst zu Ti-armem Magnetit und Ti-reichem, das heisst FeTiO_3 -haltigem Hitze-

martit. Ab ca. 800° C stellen sich erste Anzeichen von Pseudobrookitbildung in dem Lamellenwerk parallel der Oktaederfläche und Spinellkörperchen in den verbliebenen Zwickeln ein. Bei etwa 1000° C ist der ehemalige Titanomagnetit in ein Aggregat von Eisenglanz¹⁾, Pseudobrookit und vielfach Spinell übergeführt, wobei der Ti-Gehalt sich im Pseudobrookit konzentriert (vgl. Fig. 6). Parallel dazu ist bei Ilmenit eine Umwandlung in Hämatit und Anatas beziehungsweise Brookit bei $\lesssim 500^\circ$ C zu registrieren. Bei höheren Temperaturen entsteht anstelle von letzterem Rutil, und oberhalb 800° C reagieren Eisenglanz und Rutil unter Pseudobrookitbildung.

Die genannten ungefähren Temperaturangaben beziehen sich auf trockene Systeme. Bei Hinzunahme von Wasserdampf (vgl. zum Beispiel die „Arizonit“-Synthese bei KARKHANAVALA and MOMIN, 1959) oder Schwefel (KULLERUD, 1965) scheint beziehungsweise ist die Bildung von Pseudobrookit-Verwandten und Fe_2TiO_5 oder chemisch ähnlichen Verbindungen bei wesentlich niedrigeren als den angegebenen Celsiusgraden möglich, grössenordnungsmässig bei etwa $\lesssim 500^\circ$.

Nach der durch zunehmende Erhitzung bis über den Curiepunkt bedingten Entmagnetisierung kommt es bei der darauf folgenden Abkühlung zwangsläufig zu einer neuen Thermoremanenz. Ist die Intensität der oxidativen Veränderung von Titanomagnetit und Ilmenit innerhalb des Gesteinskörpers erheblichen Schwankungen unterworfen, was recht häufig der Fall ist, so hätte dieses einen Wechsel der magnetischen Eigenschaften auf relativ engem Raum zur Folge.

Hier wird über die chemische Untersuchung von Pseudobrookiten berichtet, die als nicht seltene Akzessorien steigende Beachtung beim Studium des Magnetismus in Vulkaniten erlangen sollten. Hinsichtlich ausführlicherer Angaben über die betreffenden Vorkommen sowie auftretender Verwachsungsstrukturen informiere man sich bei FRENZEL (1954, 1955). Nicht alle dort aufgezählten Fundpunkte konnten hier bearbeitet werden, weil die zur Verfügung stehenden Gesteinsproben (mitunter nur ein in Kunstharz eingebetteter Anschliff-Splitter) nicht immer gross genug waren, um an eine erfolgversprechende Abtrennung für die hier angewendete Präparation zu denken (siehe unten). Andererseits werden einige neue Vorkommen behandelt, zum Beispiel die von Albersweiler in der Südpfalz, über deren Paragenese demnächst in einer besonderen Publikation berichtet wird.

¹⁾ Zum Beispiel ergaben Mikrosonde-Messungen beim Eisenglanz von Hämatit-Pseudobrookit-Pseudomorphosen nach Titanomagnetit im Glimmerporphyrit von Albersweiler (Südpfalz) fast reines Fe_2O_3 mit < 1 Gew. % TiO_2 .

Präparation

Zunächst musste Pseudobrookit abgetrennt beziehungsweise angereichert werden. Hierzu wurde das Gestein mit der Labor-Scheibenschwingmühle der Siebtechnik GmbH, Mühlheim/Ruhr, zerkleinert, anschliessend Pseudobrookit mit einem Schüttelherd (Superpanner) und dem Elektromagneten (Frantz-Scheider) konzentriert. Die Mineralkörner, die eine durchschnittliche Grösse von 0,05 mm besitzen und vielfach feinverwachsene Aggregate von Pseudobrookit und Eisenglanz, ferner Magnetit und Ilmenit darstellen, wurden in eine elektrisch leitfähige Masse (copper mounting resin) eingebettet und diese zu 5 mm starken Tabletten von 25 mm Durchmesser gepresst. Anschliessend wurde feingeschliffen und poliert.

Diese Art der Einbettung der sehr kleinen Pseudobrookitkristalle, die an sich schon leitfähig sind, in einer gut leitfähigen Grundmasse löste das Problem der Ableitung der Elektronen während der Messung in ausreichender Weise. Da die meisten Präparate auch viele Magnetitkörner enthalten, wurden sie vor den Messungen in einem niederfrequenten elektrischen Wechselfeld entmagnetisiert, um Einwirkungen des Magnetismus auf den Elektronenstrahl auszuschalten.

Untersuchungsmethodik

Die chemische Untersuchung wurde mit der CASTAINGSchen Elektronen-Mikrosonde (Bauart Cameca) durchgeführt. Durch Anbau einer zweiten Strahlungsmesseinheit ist die Möglichkeit für Simultanmessungen von jeweils zwei Elementen gegeben, was für Traversierungen zur Feststellung von Zonarstrukturen von besonderer Bedeutung ist. Gemessen wurde nach der Punktanalysenmethode (Messzeit 100 sec pro Punkt) mit einem Elektronenstrahl von etwa 1 μm Durchmesser. Pro Mineral Korn kamen wenigstens drei Punktanalysen im Abstand von etwa 5 μm zur Durchführung, wovon, abgesehen von den Traversen, als Resultat der Mittelwert dieser Bestimmungen angegeben wurde.

Die Beschleunigungsspannung der Elektronen betrug bei allen Messungen 16 Kilovolt, das ist etwa der zwei- bis dreifache Betrag der Anregungsspannungen für die Hauptelemente von Pseudobrookit: Eisen (7 kV) und Titan (5 kV). Relative konstante Stromstärke im Durchschnitt: 150 μA .

Die Eindringtiefe der Elektronen in Pseudobrookit unter Annahme der Zusammensetzung Fe_2TiO_5 und der Dichte 4,4 berechnet sich nach

einer von CASTAING (1960) angegebenen Formel für 16 kV Elektronenspannung zu $1,5 \mu\text{m}$.

In jedem Fall wurde mit Impulshöhen-Diskriminierung gemessen und die notwendigen Korrekturen des Untergrundes vorgenommen.

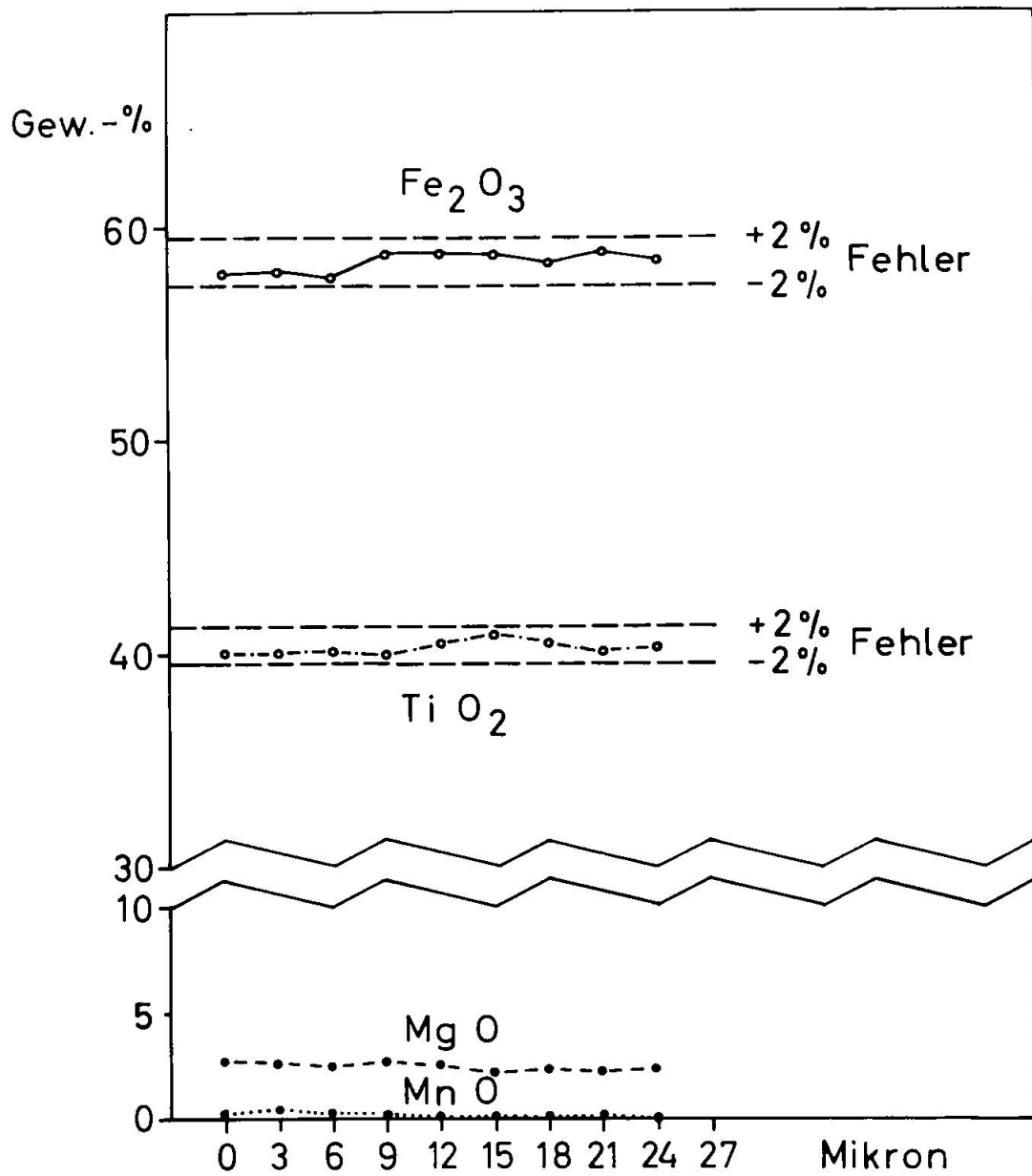
Als Bezugsstandards dienten nicht — wie meist üblich — die Reinelemente, sondern die synthetisch hergestellten Verbindungen Fe_2TiO_5 , MgTi_2O_5 und Al_2TiO_5 , ferner der LATTERMANNsche Original-Pseudobrookit (vgl. Literaturverzeichnis) sowie Hauerit und Apatit (Tab. 1). Zur Kontrolle wurden die künstlichen Komponenten mit der Mikrosonde analysiert und untereinander verglichen, ferner mit dem chemisch genau definierten LATTERMANNschen Pseudobrookit als Standard ausgemessen. Das Ergebnis liess gute Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen mit der bekannten chemischen Zusammensetzung erkennen.

Tabelle 1. *Standardverbindungen*

Fe_2TiO_5 :	Hergestellt durch Erhitzen eines feinpulverisierten stöchiometrischen Gemenges von Fe_2O_3 und TiO_2 auf 1000°C ca. 80 Std.
MgTi_2O_5 :	Das stöchiometrische Gemenge von MgO und TiO_2 wurde zunächst 72 Std. auf 1000°C erhitzt, danach zerstoßen und erneut 72 Std. auf 1200°C gebracht.
Al_2TiO_5 :	Hergestellt durch Erhitzen eines stöchiometrischen Gemenges von Al_2O_3 und TiO_2 auf 1800°C . Originalmaterial von AUSTIN u. SCHWARTZ (1953). Schlechte Leitfähigkeit!
Pseudobrookit,	Katzenbuckel. (Odenwald). Originalmaterial von LATTERMANN (1888).
Hauerit,	Raddusa, Sizilien.
Apatit,	Jumilla, Spanien.

Die Bestimmung der Elementkonzentrationen mit der Elektronen-Mikrosonde resultiert aus dem Vergleich der maximalen Impulsraten eines Elementes von Probe und Eichstandard. Ganz allgemein gilt, dass bei erheblichen chemischen Unterschieden von Probe und Standard — wie oftmals im Falle der Verwendung von Reinelementen als Vergleichssubstanzen — infolge unterschiedlicher Strahlungsabsorption beziehungsweise sekundärer Röntgenfluoreszenz Effekte auftreten, die Korrekturen der Messergebnisse erforderlich machen. Diese Korrekturen werden naturgemäss immer geringfügiger, je mehr Chemismus von Probe und Standard einander entsprechen.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen betrug für die Elemente Fe,



Pseudobrookit (nadelförmiger Kristall)
 Traverse \perp Längsachse
 Andesitbasalt, Mt. Calvario
 di Biancavilla / Ätna

Fig. 1.

Mn und Ti ± 1 bis 2% relativ, für Al und Mg ± 3 bis 5% relativ. Vgl. Fig. 1.

Die verschiedenen Wertigkeitsstufen der Elemente können mit der Mikrosonde nicht unterschieden werden. Daher wurde hier Fe stets als drei- und Ti als vierwertig angenommen, eine methodisch bedingte Vereinfachung, die sicherlich nur teilweise zutrifft.

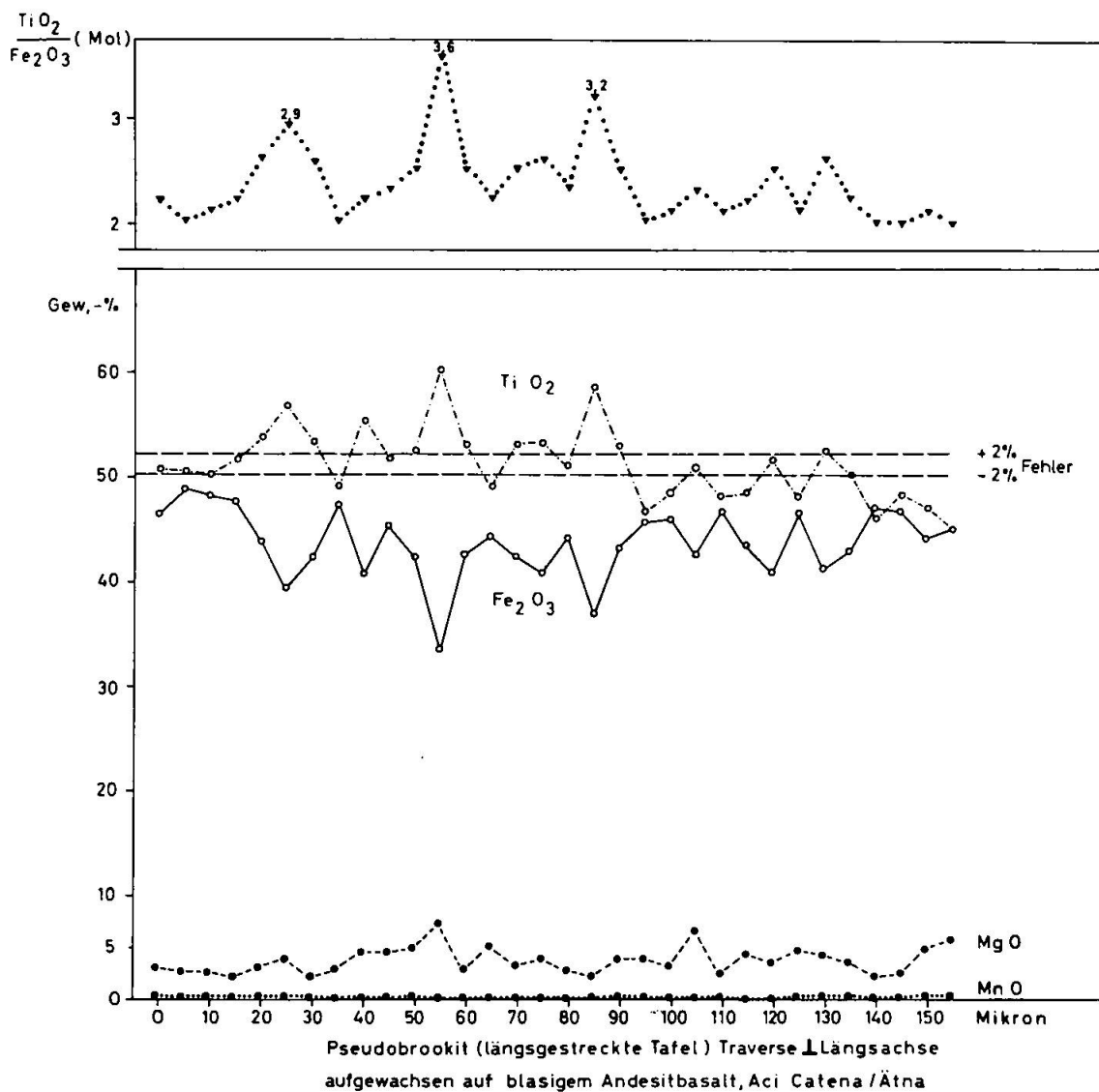


Fig. 2. Zonarer Pseudobrookit. Beiderseits der $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Mol-Spitze 3,6 bei 55 Mikron liegt zwischen 0 und 105 Mikron in etwa Spiegelsymmetrie vor. Der in einem Blasenraum frei aufgewachsene Kristall dürfte seinen rhythmischen Aufbau wechselnden Temperaturen oder unterschiedlichen Ti-Gehalten der verbrennenden Fumarolengase verdanken. Zuletzt scheint der Pseudobrookit-Kristall in Abhängigkeit von der Strömungsrichtung nur noch auf einer Seite weitergewachsen zu sein (105—155 Mikron).

Messergebnisse

Im allgemeinen wurden für die Mikrosonden-Untersuchung nur homogene Pseudobrookite verwendet, beziehungsweise die Messungen nur an homogenen Stellen durchgeführt. Den Typus der Traversierung eines solchen Pseudobrookitkristalles zeigt Fig. 1. Hier ist nur eine ganz geringe Schwankung des Chemismus festzustellen, die innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Hingegen haben wir bei Fig. 2 (vgl. Mittelwerte in Tab. 2,

Tabelle 2. *Pseudobrookit-Analysen*

Lfd. Nr.	Fundort *) Gestein	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO Gew.-% Mol.-%	MgO	Summe	TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ Mol- verhältnis
1	Tievebulliagh bei Cushendall, Nordirland Bauxit	34,5	63,3	Spur	—	97,8	1,09
		52,2	47,8	—	—	—	
2	Körösfluss, Siebenbürgen Sand	36,9	60,7	0,5	1,0	99,1	1,21
		52,8	43,6	0,8	2,8	—	
3	Kunkskopf, Laacher See, Eifel Leucitnephelinbasanit	37,2	61,0	—	1,7	99,9	1,22
		52,3	43,0	—	4,7	—	
4	Aci Catena, Ätna, Sizilien Andesitbasalt, eingewachs. xx	38,8	61,3	—	—	100,1	1,27
		55,9	44,1	—	—	—	
5	Mte. Calvario di Biancavilla, Ätna Andesitbasalt	38,5	59,5	0,1	2,5	100,6	1,30
		52,5	40,5	0,2	6,8	—	
6	Castello branco, Fayal, Azoren Domitischer Trachyt	38,9	59,6	0,2	—	98,7	1,30
		56,4	43,3	0,3	—	—	
7	Cerro del Cigarron, Cabo de Gata, Spanien, Andesit	39,6	58,9	0,6	2,5	101,6	1,34
		53,1	39,5	0,9	6,5	—	
8	Mte. Calvario di Biancavilla, Ätna Mittelwerte der Traverse Fig. 1 Andesitbasalt	40,3	58,4	0,3	2,4	101,4	1,38
		53,9	39,1	0,5	6,5	—	
9	Aci Reale, Ätna, Sizilien sog. Ätna-Trachyt	40,5	57,8	0,8	—	99,1	1,40
		57,6	41,1	1,3	—	—	
10	Schima, Böhmen Sand	40,0	55,7	0,8	1,7	98,2	1,44
		55,6	38,6	1,2	4,6	—	
11	Aranyer Berg, Siebenbürgen Augitandesit	43,5	56,6	0,1	—	100,2	1,54
		60,5	39,4	0,1	—	—	
12	Limburg b. Sasbach, Kaiserstuhl, Baden Roter Nephelinbasalt	46,8	54,5	0,8	—	102,1	1,71
		62,4	36,4	1,2	—	—	
13	Katzenbuckel bei Eberbach, Baden Originalmaterial: LATTERMANN	44,5	49,2	0,5	4,5	98,7	1,81
		56,6	31,3	0,7	11,4	—	
14	Laacher See, Eifel Rubellan-Lava	45,9	49,9	0,5	3,3	99,6	1,84
		58,9	32,0	0,7	8,4	—	
15	Burkheim, Kaiserstuhl, Baden Zersetzter Tephrit	44,8	47,8	0,5	6,3	99,4	1,87
		54,8	29,3	0,7	15,2	—	

Lfd. Nr.	Fundort *) Gestein	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO Gew.-% Mol.-%	MgO Gew.-% Mol.-%	Summe	TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ Mol- verhältnis
16	Cuddia cruciata, Pantelleria, Italien	47,1	49,6	0,1	4,2	101,0	1,89
	Basaltschlacke	58,5	30,9	0,1	10,5	—	
17	Puy de la Tache, Mte.-Dore-Gebirge, Auvergne	46,2	46,7	0,3	3,6	97,0	1,97
	Trachyt					inkl. CaO: 0,2	
		59,7	30,3	0,4	9,2	—	
						CaO: 0,4	
18	Mte. Calvario di Biancavilla, Ätna	50,6	47,5	0,1	—	98,2	2,13
	sog. Ätna-Trachyt	67,9	31,9	0,2	—	—	
19	Puy de la Tache, Mte.-Dore-Gebirge vom gleichen Handstück wie 17	50,1	43,8	0,4	3,8	98,1	2,28
		62,6	27,4	0,5	9,5	—	
20	Aci Catena, Ätna	51,3	43,5	0,2	3,6	98,6	2,36
	Aufgewachsene xx im Andesitbasalt. Mittelwerte der Traverse Fig. 2	63,7	27,0	0,3	9,0	—	
21	Cerro del Cigarron, Cabo de Gata, wie 7	55,1	45,4	0,1	—	100,6	2,43
		70,7	29,1	0,2	—	—	
22	Katzenbuckel, Baden	50,0	40,8	0,5	5,3	96,6	2,46
	Sanidinnephelinit	61,4	25,0	0,7	12,9	—	
23	Ingorigaishi-Narabala, Magad, Tanganyika	50,8	39,7	0,2	7,2	97,9	2,55
	Feldspatbasalt	59,7	23,4	0,3	16,6	—	
24	Albersweiler, Südpfalz	55,8	39,5	1,8	1,0	98,1	2,82
	Glimmerporphyrit **)	70,2	24,9	2,5	2,4	—	
25	Albersweiler, Südpfalz	55,9	38,6	2,7	0,7	97,9	2,90
	Glimmerporphyrit **)	70,2	24,2	3,9	1,7	—	
26	Albersweiler, Südpfalz	59,1	36,9	1,3	0,5	97,8	3,20
	Glimmerporphyrit **)	73,9	23,1	1,8	1,2	—	
27	Katzenbuckel, Baden	55,3	32,0	2,5	9,9	99,7	3,45
	Sanidinnephelinit	59,0	17,1	3,0	20,9	—	
28	Puy de la Vache, Auvergne	65,5	28,4	0,6	5,6	100,1	4,59
	zersetzter Basalt	71,6	15,6	0,7	12,1	—	
29	Mateke Hills, Südrhodesien	64,5	27,5	0,1	7,8	99,9	4,71
	Originalmaterial: VON KNORRING	68,8	14,6	0,1	16,5	—	

*) Betr. ausführlicherer Angaben über die Vorkommen vgl. FRENZEL (1954, 1956).

**) Früher Kersantit; es handelt sich um verschiedene Gänge.

Nr. 20) einen merklich zonierten Pseudobrookit, bei dem die Optik im auffallenden Licht zwar Unterschiede, aber nicht einen so starken Zonarbau erwarten liess. Immerhin erkennt man mit starker Vergrößerung im Kristalluntergrund eine gewisse Schummerung, die auf winzige Inhomogenitäten schliessen lässt, welche in Übereinstimmung mit anderen Kristallen vom gleichen Vorkommen, bei denen die Entmischungen wesentlich gröber sind, als Rutil gedeutet werden können.

Die Messungen lassen einen grossen chemischen Variationsbereich der Pseudobrookite erkennen (Tab. 2 und Fig. 3). Das Molverhältnis $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ schwankt gewöhnlich zwischen 1,1 und 3,5. Zwei Pseudobrookite, darunter der Kennedyit von Mateke Hills/Südrhodesien (Nr. 29), liegen oberhalb 4. Dabei handelt es sich nicht allein um den Mischkristallbereich $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2 (= \text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2)$, sondern es konnten merkliche MgO- (bis ca. 10 Gew.%) und MnO-Gehalte (bis ca. 3 Gew.%), ja in einem Fall eindeutig Ca im Pseudobrookit nachgewiesen werden. Grössere Mg- oder Mn-Werte sind im allgemeinen Ti-reichen Pseudobrookiten vorbehalten, darüber hinaus erhöhen Mg und Mn bei Vertretung des Fe das $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis (vgl. Fig. 3).

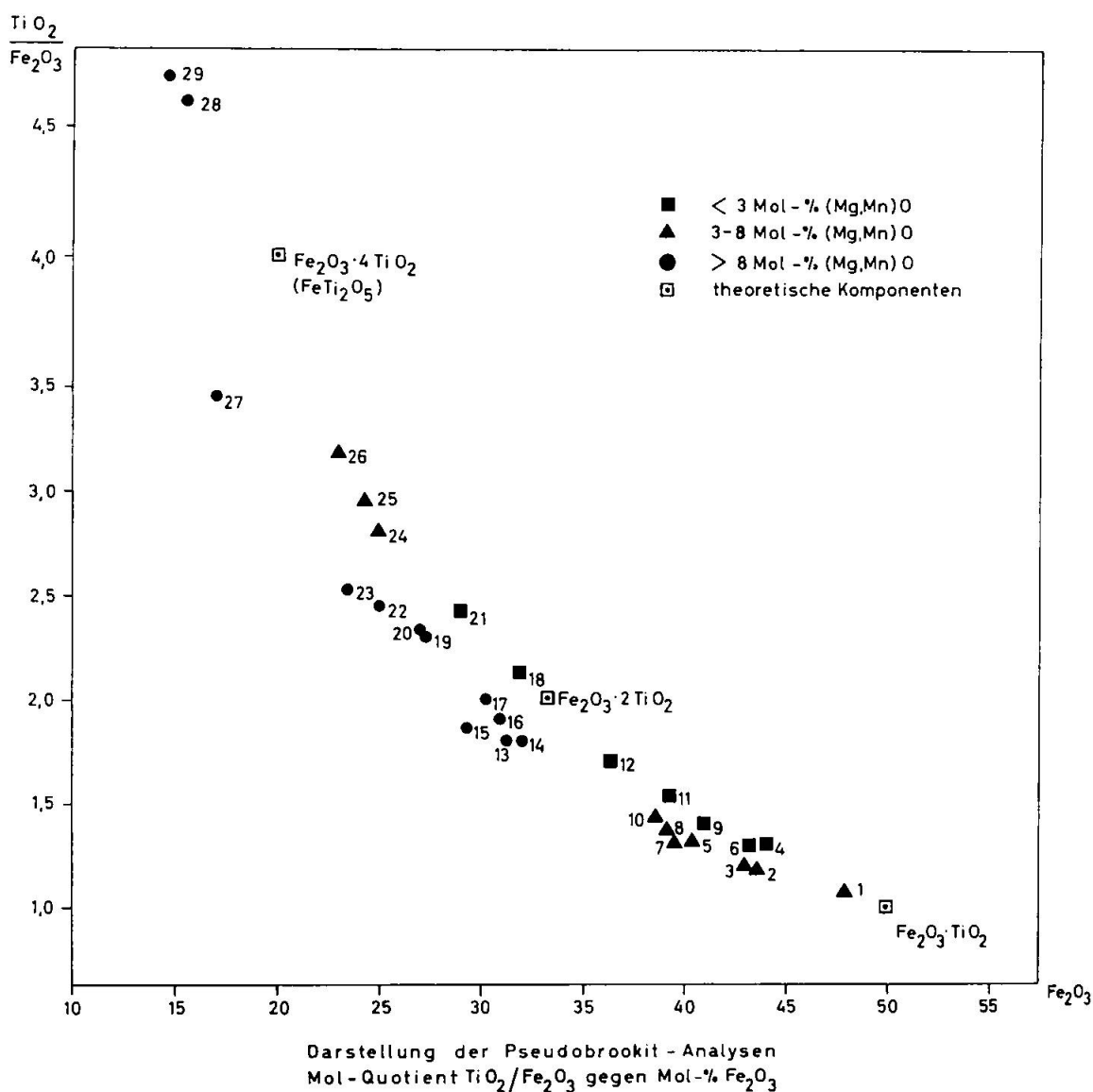


Fig. 3. Erläuterungen siehe Text.

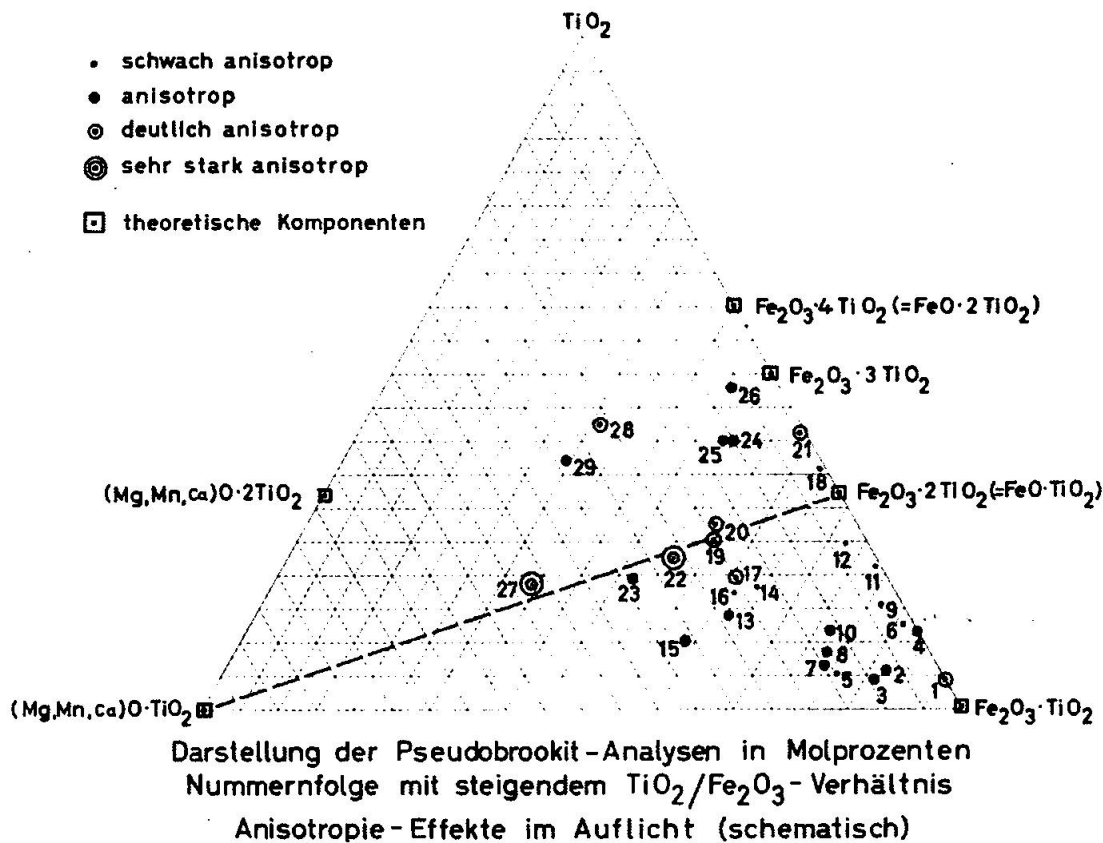


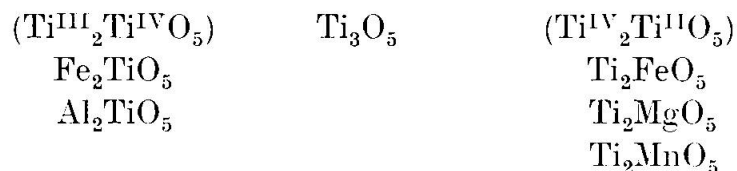
Fig. 4.

Der Titangehalt von Pseudobrookiten des gleichen Fundortes (zum Beispiel Ätna, Katzenbuckel/Baden und Cerro del Cigarron/Spainien) oder desselben Handstückes (zum Beispiel Puy de la Tache/Auvergne) kann wechselnd sein, ja innerhalb des Kristall-Individuums nicht unbedeutend schwanken, wie das oben gezeigte Beispiel des Pseudobrookits von Aci Catena/Ätna beweist.

Nicht wenige Pseudobrookite ähneln in ihrer Bruttozusammensetzung der von Ilmeniten mit wechselndem Mg- und Mn-Anteil (siehe Fig. 4 gestrichelte Linie), weisen sich aber durch ihre Optik als Pseudobrookit aus. Diese Feststellung kommt nicht unerwartet, sondern ist durch die häufige Entstehung von Pseudobrookit aus Ilmenit beziehungsweise Hämatit-Ilmenit zu erklären. Fe_2TiO_5 , also schulmässiger Pseudobrookit, scheint selten zu sein, ebenso fehlt FeTi_2O_5 (im Diagramm als $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{TiO}_2$). Weiterhin kommen Mischkristallglieder vor, die in ihrem Chemismus an den PALMERSchen Arizonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{TiO}_2$) erinnern: auf Tab. 2 die Nr. 24, 25 und 26 von Albersweiler/Südpfalz.

Deutungen

Den Beweis für die Existenz einer isomorphen Reihe von Doppeloxiden des Typus A_2BO_5 erbrachten insbesondere neuere russische Arbeiten wie die von BELJANKIN, LAPIN, RUDNEWA, RUSAKOW, SHDANOW, TAGIROW und anderen — siehe Literaturverzeichnis.



Die Verbindung Ti_3O_5 , welche bisher nur künstlich und vorwiegend aus Hochofenschlacken bekannt ist und zu Ehren des russischen Metallurgen P. P. ANOSOW Anosowit genannt wurde, hat nach RUSAKOW und SHDANOW (1951) Pseudobrookitgitter. Etwas später (1954) sprechen sie die Vermutung aus, dass das Anosowitgitter durch geringe Mg-Beimengungen stabilisiert wird. ANDERSSON et al. (1957) geben an, dass Ti_3O_5 in reiner Form monokline Struktur besitzt, hingegen bei kleinen Fe-Verunreinigungen Pseudobrookitgitter annehmen kann: $(Ti_{1-x}, Fe_x)_3O_5$, wobei x minimal 0,03 ist.

Berücksichtigen wir das Reflexionsverhalten der von uns analysierten Pseudobrookite, so sind es hier vornehmlich die Anisotropie-Effekte bei gekreuzten Nicols²⁾, welche bei den chemisch sehr verschiedenen Typen einigermaßen merkliche Unterschiede erkennen lassen, wohingegen im allgemeinen das Reflexionsvermögen und die Innenreflexe geringfügigere Abweichungen aufweisen. Letztere nehmen nur bei $MgTi_2O_5$ ganz erheblich zu und bedingen infolge Verschleierung eine scheinbare Abnahme der Anisotropie-Effekte im Auflicht, im besonderen bei gekreuzten Nicols.

Ausgehend von der theoretischen Komponente $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ werden in der Darstellung der Dreiecksprojektion (Fig. 4) zunächst die Anisotropie-Effekte bei Zunahme von TiO_2 und $(Mg, Mn)O$ geringer. Diese Beziehung zwischen Chemismus und Auflicht-Optik lässt aber bei höheren Ti-, sowie Mg- und Mn-Gehalten viele Abweichungen beziehungsweise eine Umkehrung erkennen.

TAGIROW et al. (1957) konnten bei Mineralien der Anosowitgruppe finden, dass Ti^{3+} -reiche Glieder im Auflicht auffälligen Reflexionspleo-

²⁾ Hier wurden die analysierten Pseudobrookite im allgemeinen mit weiteren desselben Anschliffes verglichen, so dass eine gewisse statistische Breite der Schnittlagen berücksichtigt wurde.

chromismus und starke Anisotropie bei gekreuzten Nicols besitzen (vgl. auch FRENZEL, 1954). Wir möchten annehmen, dass starke Anisotropie-Effekte bei Ti-reichen Pseudobrookiten wenigstens zum Teil auf den Gehalt an 3wertigem Titan zurückzuführen sind. Das um so mehr, als es sich bei Nr. 22 (vgl. FRENZEL, 1956, Abb. 2 und 3) und Nr. 27 (vgl. FRENZEL, 1954, Abb. 26 und 27) um eine Paragenese handelt, die auf reduzierende Bildungsbedingungen schliessen lässt. Während bei Nr. 22 noch die üblichen rötlichgelben Innenreflexe zu registrieren sind, fehlen sie bei Nr. 27 völlig. In letzterem Fall ist die Pseudobrookitnatur nicht sichergestellt. Jedenfalls handelt es sich um ein chemisch und optisch aberrantes Glied³⁾, dessen Kristallstruktur untersucht werden müsste, was aber in Hinblick auf die geringe Korngrösse (wenige μm dicke Täfelchen) und die feine Verwachsung mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Apparatur zur Zeit nicht möglich ist.

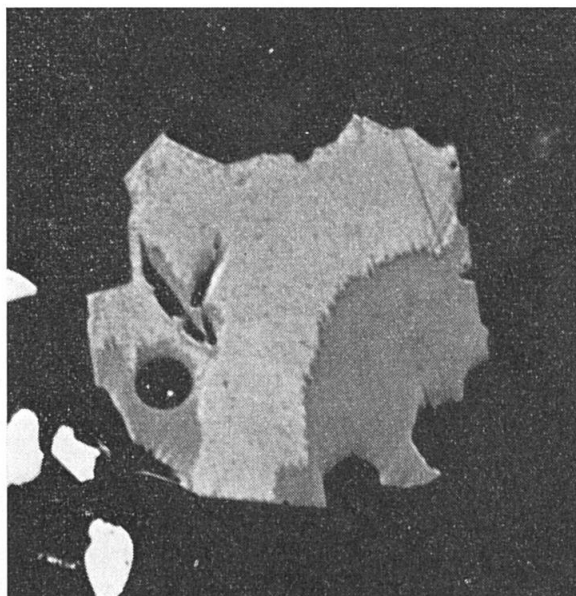


Fig. 5. Katzenbuckel/Odenwald. Natronshonkinit. Xenomorpher Pseudobrookit mit heller, reflektierender Polier- und Oxydationshaut. Daneben Eisenglanz Körnchen: weiss. Verg. 1400mal (Nachvergrösserung einer 650mal-Aufnahme), Ölimmersion.

Auffällig ist in diesem Zusammenhang eine weitere Erscheinung, die zunächst (FRENZEL, 1956) nicht richtig gedeutet wurde. Bei manchen Ti-reichen Pseudobrookitvarietäten beobachtet man gelegentlich unregelmässig verteilte heller reflektierende Stellen, die oft grosse Teile des Kristallkornes einnehmen (Fig. 5). Wiederholte Messungen mit der Elektronen-Mikrosonde erbrachten trotz des deutlich anderen Reflexionsvermögens keinen chemischen Unterschied. Bleibt die Annahme, dass es sich hierbei um eine Polierhaut handelt, die durch oberflächliche

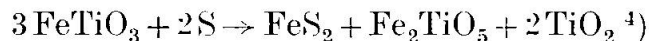
³⁾ Auf die Ilmenitformel gebracht, ergäbe sich für Nr. 27 $(\text{Fe}_{0,58}\text{Mg}_{0,36}\text{Mn}_{0,06})\text{TiO}_3$.

Aufoxidation von Fe²⁺- und Ti³⁺-haltigem Pseudobrookit entstanden ist. Vgl. auch LAPIN et al. (1956).

Genetische Beziehungen

ERNST (1943) fand, dass die Verbindung Fe₂TiO₅ in höheren Temperaturbereichen (etwa 1200° C) eine weitgehende Löslichkeit für TiO₂ ungefähr bis zur Zusammensetzung Fe₂O₃·3TiO₂ und eine begrenzte für FeO besitzt. AKIMOTO et al. (1957) belegten durch ihre Experimente bei 1200° C die schon vorher, besonders auch von russischer Seite vermutete Mischkristallreihe Fe₂TiO₅-FeTi₂O₅. Aus den Versuchen von ERNST können wir weiterhin entnehmen, dass der Ti-Gehalt in der genannten Serie mit sinkender Temperatur abnimmt.

Zufolge der neuesten, noch nicht publizierten Untersuchungsergebnisse von KULLERUD (1965), der das System Fe-Ti-O-S bearbeitete, existiert bei 1150° C zwischen Fe₂TiO₅ und FeTi₂O₅ volle Mischbarkeit. Bei 1000° C liegt eine Mischungslücke vor: die feste Lösung geht bei beiden Endgliedern nur noch bis etwa 15 Mol% der anderen Komponente. Bei 950° C stellt sich FeTi₂O₅ nicht mehr ein. Bei 650° C nimmt Pseudobrookit nur noch sehr wenig FeTi₂O₅ in das Gitter auf. Unterhalb 550° C kann sich Pseudobrookit gemäss der Reaktion



immer noch bilden, ein bemerkenswerter Unterschied gegenüber dem trockenen System, in dem das Zustandekommen von Pseudobrookit bei so niedrigen Temperaturen infolge der viel zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit nicht registriert wird. Allerdings ist uns eine natürliche Vergesellschaftung von Pseudobrookit mit Sulfiden noch nicht bekannt geworden; eine Erklärung hierfür wäre die nachträgliche Abröstung.

Aus den vorstehenden Ausführungen geht hervor, dass der Ti-Gehalt sowohl im trockenen System wie auch in Gegenwart einer leichtflüchtigen Komponente mit steigender Temperatur unter der Voraussetzung eines genügenden Ti-Angebots zunimmt, wobei Ti-reiche Pseudobrookite nach den bisherigen Erkenntnissen nur bei Temperaturen um und oberhalb 1000° C entstehen. Wieweit dieses auch auf Mischbarkeit mit (Mg, Mn)Ti₂O₅ zutrifft, bleibt noch festzustellen.

⁴⁾ Ein Vorgang der Disproportionierung, bei dem Fe den S unter Pyritbildung an sich reisst und der im geschlossenen System verbliebene Sauerstoff auf das Resteisen und Titan stark oxidierend wirkt. Ist der Schwefelüberschuss erheblich, so geht alles Fe an den Schwefel, und es entsteht kein Pseudobrookit mehr.

Will man aus dem Ti-Gehalt des Pseudobrookits auf die Wiedererhitzungstemperaturen des betreffenden Gesteinskörpers unter Zugrundelegung der bisher bekannten experimentellen Daten schliessen, so scheint gewisse Vorsicht am Platz, nicht zuletzt in Hinblick auf den meist unbekanntem Sauerstoff-Partialdruck. Nicht selten, selbst bei gleichbleibendem Ti-Angebot in Form primären Titanomagnetits und Ilmenits konnte in vielen untersuchten Ergussgesteinen eine lokal enge Begrenzung der pseudobrookitführenden Zonen und darüber hinaus ein Schwanken des Pseudobrookit-Chemismus beobachtet werden. Es sind Fälle realisiert, wo langtafelige Ilmenite an ihrem in eine Gaspore oder ein Spältchen ragendem Ende in Pseudobrookit und Eisenglanz umgewandelt und am anderen, abgesehen von einer Fe_2O_3 -Aufnahme, völlig unverändert geblieben sind. Hier scheinen also Temperaturschwankungen auf allerengstem Raum eine Rolle zu spielen, wie sie bei der Durchgasung von Lavapartien mit heissen Fumarolendämpfen denkbar sind. Vgl.

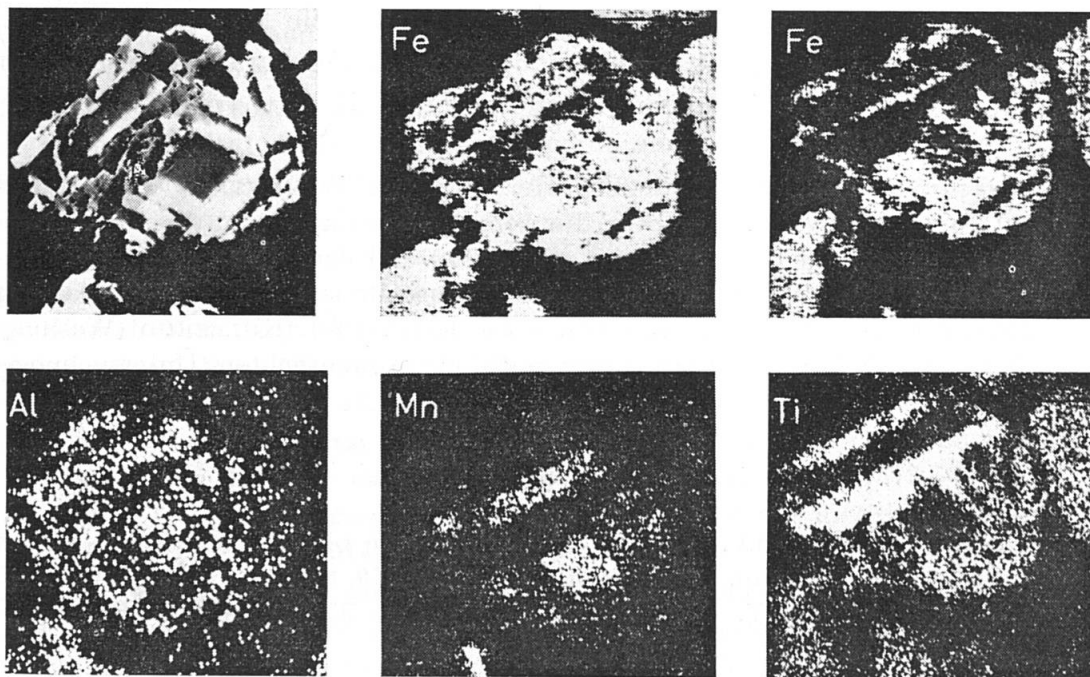


Fig. 6. Kunkskopf, Laacher See/Eifel. Pseudomorphose von Hämatit (weiss), Spinell (dunkelgrau) und Pseudobrookit (mittelgrau) nach Titanomagnetit. Spinell: 64,0 Fe_2O_3 , 13,1 MnO , 22,1 Al_2O_3 . Pseudobrookit: 37,2 TiO_2 , 61,0 Fe_2O_3 , 1,7 MgO Gew.%. Scanning-Bilder: Die linke Fe-Aufnahme gibt bei empfindlicher Einstellung den kleinen Unterschied im Eisengehalt zwischen Spinell und Pseudobrookit wieder, bei unempfindlicher Einstellung wird praktisch nur der Eisengehalt des Hämatits angezeigt. Die Lage des Spinells ist durch die Mn-Aufnahme und die von Pseudobrookit durch das Ti-Bild klar gekennzeichnet. Bildausschnitt: 200×200 Mikron.

auch Fig. 2. Daher scheint eine genügend grosse statistische Breite bei Untersuchungen erforderlich, welche die Anwendung von Pseudobrookit als geologisches Thermometer betreffen.

Verwechslungsmöglichkeiten

Im besonderen sei abschliessend auf Pseudomorphosen nach Titanomagnetit hingewiesen, die neben Hämatit und Pseudobrookit auch neugebildeten Spinell führen. Dieser kann unter Umständen unter dem Erzmikroskop schwach anisotropem Pseudobrookit zum Verwechseln ähnlich sehen, besonders wenn bei letzterem reichlich vorhandene rote Innenreflexe die Beobachtung der Anisotropie-Effekte bei gekreuzten Nicols erschweren. In Grenzfällen hilft die Differentialdiagnose mit der Mikrosonde — siehe Fig. 6. Die Scanningbilder zeigen deutlich die Konzentration des Ti im Pseudobrookit, wohingegen der neugebildete Spinell im vorliegenden Fall als Ti-frei bezeichnet werden muss. Alles in allem eine beachtliche Ionenwanderung über viele Mikron im Festen, wenn man davon ausgeht, dass im ursprünglichen Titanomagnetit der Ti-Gehalt ziemlich gleichmässig über das Kristallgitter verteilt ist.

Anerkennungen. Wir danken herzlich Herrn Prof. Dr. W. GENTNER (Max-Planck-Institut für Kernphysik Heidelberg) für sein Entgegenkommen, die Elektronen-Mikrosonde in seinem Haus benutzen zu dürfen, und den Herren AGRELL (Cambridge), VON KNORRING (Leeds) und PIERUCCINI (Messina) für die Überlassung pseudobrookitführender Gesteinsproben sowie Herrn Prof. KULLERUD (Washington) für freundliche Mitteilung seiner noch unveröffentlichten Untersuchungsergebnisse.

Literatur

- AGRELL, S. O. and LANGLY, M. I. (1958): The dolerite plug at Tievebulliagh, near Cushendall, Co. Antrim. *Proc. Royal Irish Acad.* 59, Section B, No. 7, 93—127.
- AKIMOTO, S., NAGATA, T. and KATSURA, T. (1957): The TiFe_2O_5 - Ti_2FeO_5 solid solution series. *Nature* 179, 37—38.
- ANDERSSON, ST., COLLEN, B., KUYLENSTIERNA, V. and MAGNELI, A. (1957): Phase analysis studies in titanium-oxygen system. *Acta Chem. Scand.* 11, 1641—1652.
- ANDERSSON, ST., COLLEN, B., KRUISE, G., KUYLENSTIERNA, V., MAGNELI, A., PESTMALIS, H. and ASBRINK, ST. (1957): Identification of titanium oxides by X-ray powder patterns. *Acta Chem. Scand.* 11, 1653—1657.
- AUSTIN, A. E. and SCHWARTZ, C. M. (1953): The crystal structure of aluminium titanate. *Acta Crystallogr.* 6, 812—813.
- BELJANKIN, D. S. and LAPIN, W. W. (1951): Die Mineralogie des Anosowits. *Doklady Acad. Nauk. UdSSR*, Bd. 80, 421—424.

- BIRKS, L. S. (1963): Electron probe microanalysis. Interscience Publishers, New York/London.
- CASTAING, R. (1960): Electron probe microanalysis. *Advances in Electronics and Electron Physics* 13, 317—386.
- EL GORESY, A. (1964): Die Erzminerale in den Ries- und Bosumtwi-Krater-Gläsern und ihre genetische Deutung. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28, 1881—1891.
- ERNST, TH. (1943): Über Schmelzgleichgewichte im System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-TiO}_2$ und Bemerkungen über die Minerale Pseudobrookit und Arizonit. *Z. angew. Mineral.* 4, 394—409.
- FRENZEL, G. (1954): Erzmikroskopische Beobachtungen an natürlich erhitzten, insbesondere pseudobrookitführenden Vulkaniten. *Heidelberger Beitr. Mineral. Petrogr.* 4, 343—376.
- (1956): Zur Kenntnis der Eisentitanoxyde in thermometamorphen Gesteinen. *Heidelberger Beitr. Mineral. Petrogr.* 5, 165—170.
- (1956): Wiedererhitzungs-Kriterien bei Ergussgesteinen. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 36, 614.
- KARKHANAVALA, M. D. and MOMIN, A. C. (1959): Subsolidus reactions in the system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. *J. Amer. Ceramic Soc.* 42, 399—402.
- VON KNORRING, O. and COX, K. G. (1961): Kennedyite, a new mineral of the pseudobrookite series. *Mineral. Mag.* 32, 676—682.
- KULLERUD, G. (1965): Vortrag "New results on phase equilibrium and relations to ore deposits". Ramdohr-Festkolloquium am 9. 1. 1965 in Heidelberg.
- LAPIN, W. W., KURZEWA, N. N. und OSTROGORSKAJA, O. P. (1956): Über die Zusammensetzung des Anosowits und des Ti-Sesquioxides in den Ti-reichen Schlacken. *Doklady Akad. Nauk. SSSR* 109, 824—827.
- LATTERMANN, G. (1888): Untersuchungen über den Pseudobrookit. *Tscherm. Mineral. Mitt. N. F.* 9, 47—54.
- MACCHESNY, J. B. and MUAN, A. (1959): Studies in the system iron oxide — titanium oxide. *Amer. Mineral.* 44, 926—945.
- (1961): Phase equilibria at liquidus temperatures in the system iron-oxide — titanium-oxide at low oxygen pressures. *Amer. Mineral.* 46, 572—582.
- MOORE, C. H. and SIGURDSON, H. (1949): Petrology of high titanium slags. *J. Metals* 1, Trans. 185, 914—919.
- NAGATA, T., UYEDA, S. and OZIMA, M. (1957): Magnetic interaction between ferromagnetic minerals contained in rocks. *Advances in Physics* 6, 264—287.
- PALMER, CH. (1909): Arizonite, ferric metatitanate. *Amer. J. Sci.* 28, 353—356.
- PAULING, L. (1930): The crystal structure of pseudobrookite. *Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr.* 73, 97—112.
- RAMDOHR, P. (1956): Die Beziehungen von Fe-Ti-Erzen aus magmatischen Gesteinen. *Bull. Comm. géol. Finlande* 173, 1—18.
- RUDNEWA, A. V. und MALYSHEVA, T. J. (1957): Über die Zusammensetzung von Mineralien der Anosowit-Gruppe. *Doklady Akad. Nauk SSSR* 115, 787—790.
- RUSAKOW, A. A. und SHDANOW, G. S. (1951): Die Kristallstruktur und die chemische Formel des Titanoxids Ti_3O_5 (Anosowit). *Doklady Akad. Nauk SSSR* 77, 411—414.

- SCHMAHL, N. G., FRISCH, B. und HARGARTER, E. (1960): Zur Kenntnis der Phasenverhältnisse im System Fe-Ti-O bei 1000° C. *Z. anorgan. allg. Chemie* 305, 40—54.
- SCHMAHL, N. G. und MEYER, G. (1959): Über Eisentitanate im Bereich direkt messbarer Sauerstoffdrucke. *Metall* 13, 1114—1115.
- SHDANOW, G. S. und RUSAKOW, A. A. (1952): Über die isomorphe Reihe der Doppeloxyde A_2BO_5 mit der Struktur des Anosowits. *Doklady Akad. Nauk. UdSSR* 82, 901—904.
- (1954): Röntgenuntersuchungen an Kristallstrukturen des Anosowits und einer neuen isomorphen Reihe der A_2BO_5 -Oxyde. *Trudy Inst. Krist. Akad. Nauk SSSR* 9, 165—210.
- STUMPFL, E. (1958): Erzmikroskopische Untersuchungen an Schwermineralien in Sanden. *Geol. Jb.* 73, 685—724.
- TAGIROV, K. CH., RUDNEWA, A. V., MODELJ, M. S. und DIMITROWSKIJ, E. B. (1957): Mineralien der Anosowitgruppe. *Trudy Inst. Metallurg. Akad. Nauk SSSR* 1, 21—32.
- TAYLOR, R. W. (1964): Phase equilibria in the system FeO-Fe₂O₃-TiO₂ at 1300° C. *Amer. Mineral.* 49, 1016—1030.
- VERHOOGEN, J. (1962): Oxidation of iron-titanium oxides in igneous rocks. *J. Geol.* 70, 168—181.

Während der Drucklegung dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von dem Vortrag LINDSLEY, D. H.: Lower thermal stability of FeTi₂O₅-Fe₂TiO₅ (pseudobrookite) solid-solution series, gehalten am 5. November 1965 in Kansas City, Missouri.

Manuskript eingegangen am 10. März 1965.