

IR-SPEKTROSKOPISCH BESTIMMTE OH-GEHALTE VON RUTIL UND TITANIT AUS  
UNTERSCHIEDLICHEN PARAGENESEN

von

Vera M.F. Hammer <sup>+)</sup>

(eingelangt am 12.4.1989)

Einleitung

Alle Rutil zeigen eine scharfe Absorptionsbande bei  $3280\text{ cm}^{-1}$  die von der OH-Streckfrequenz herrührt (siehe auch BERAN & ZEMANN, 1971). Die Proben Nr.5 bis Nr.16 und Probe Nr.19, aus Tabelle 1 zeigen nur diese Bande. Bei Probe Nr.1 und Nr.3 bemerkt man ein zusätzliches Maximum bei  $3360\text{ cm}^{-1}$ . Bei einigen Proben tritt, wie von SOFFER (1961) und VON HIPPEL (1962) an synthetischem Rutil beobachtet, eine aufgespaltene Bande mit unterschiedlich starken Maxima bei  $3280$  und  $3320\text{ cm}^{-1}$  auf. Probe Nr.2 zeigt zusätzlich zur Bande bei  $3280\text{ cm}^{-1}$  eine breite Schulter mit Maxima bei  $3010$  und  $2920\text{ cm}^{-1}$  (HAMMER, 1988). Eine Auswahl an typischen IR-Spektren zeigt die Abb.1. Für die quantitative Hydroxylgehaltsbestimmung wurde nur die Bande bei  $3280\text{ cm}^{-1}$  ausgewertet.

Bei Titaniten tritt eine charakteristische OH-Bande bei  $3480\text{ cm}^{-1}$  auf (BERAN, 1970). Die Proben Nr.8 bis Nr.16 sowie die Proben Nr.18 und Nr.21 aus Tabelle 2 zeigen eine nahezu symmetrische Bandengestalt. Bei den Proben Nr.1 bis Nr.7, Nr.17 und Nr.19 wird die OH-Bande durch eine auf Einschlüsse zurückzuführende  $\text{H}_2\text{O}$ -Bande teilweise sehr stark überdeckt und verbreitert. Aus diesen Absorptionsspektren wurde, wie im folgenden beschrieben, sowohl der Hydroxylgehalt, als auch der Wassergehalt der Einschlüsse bestimmt. Bei Probe Nr.20 erkennt man bei  $3480\text{ cm}^{-1}$  nur eine sehr undeutliche Absorption, die nicht quantitativ auswertbar ist. Eine Auswahl an typischen IR-Spektren von Titaniten zeigt die Abbildung 2.

Die Orientierung der OH-Gruppen in der Struktur des Rutils wurde von BERAN & ZEMANN (1971) mit polarisierter IR-Strahlung bestimmt. Die Untersuchung ergab eine Lage der OH-Dipole in der Ebene (001) ungefähr senkrecht auf die "Ti-Dreiecke" um den Sauerstoff. Für Titanit wurde die Lage des OH-Dipols von ISETTI & PENCO (1968) und von BERAN (1970) in der Weise bestimmt, daß die OH-Gruppen in der Ebene (010) ungefähr parallel zu  $\alpha$  liegen und damit senkrecht auf die Oktaederketten stehen. Die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit polarisierter Strahlung bestätigen diese Ergebnisse. Die Zuordnung der Absorptionsbande bei  $3480\text{ cm}^{-1}$  als OH-Bande konnte im Zuge dieser Arbeit durch Hydrothermalbehandlung mit  $\text{D}_2\text{O}$  bestätigt werden. Für die quantitative Hydroxylgehaltsbestimmung ist es notwen-

-----  
+)    Anschrift des Verfassers  
      Dr. Vera M.F. Hammer  
      Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien  
      Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

dig, mit orientierten Einkristallplatten zu arbeiten um möglichst vergleichbare Verhältnisse zu erhalten.

### Experimentelles

Von allen Rutilproben wurden (hk0)-Platten angefertigt, bei Titaniten wurde, soweit es möglich war, mit (010)-Platten, bzw. mit Platten gearbeitet, die senkrecht zur spitzen Bisektrix stehen; in beiden Fällen ist eine starke Anregung des OH-Dipols möglich. Die Konzentration des Hydroxylgehaltes wurde durch die folgende Bestimmungsmethode ermittelt: Von freitragenden, kristallographisch oder optisch orientierten Mineraldünn-schliffen mit einer durchschnittlichen Dicke von 0,03 cm, wurde unter dem Mikroskop ein möglichst einschlußfreier Bereich mit einem Kreisdurchmesser von 1 mm, mit einer Lochmaske aus Aluminiumfolie abgedeckt. Mit einem computergesteuerten IR-Spektrophotometer (Perkin-Elmer 580B, Interdata 6/16) und einem in den Strahlengang eingesetzten 8x "beam-condensor" wurden die Spektren mit unpolarisierter Strahlung im Bereich der OH-Absorptionsbanden aufgezeichnet. Eine Akkumulierung dieser Spektren erfolgte für eine bestimmte Mineralart immer in gleicher Weise. Die Strahlungsintensität  $I_0$  wurde nach dem Tangentenverfahren ermittelt. An der Stelle des Absorptionsmaximums selbst erhält man die durch den OH-Dipol verminderte Strahlungsintensität  $I$ . Beide werden in % Transmission angegeben. Den Zusammenhang zwischen dem angeregten OH-Dipol und den gemessenen Intensitäten erhält man aus dem Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetz:

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Die lineare Abhängigkeit zwischen der Extinktion  $E$  und der Schichtdicke  $d$  (vgl. DOERFEL et al., 1973) wurde an systematisch dünner geschliffenen Mineralplatten sowohl für den Rutil- als auch für den Titanitstandard überprüft. Für die quantitative Wasserbestimmung wird das Lambert-Beer'sche Gesetz in der integralen Form angewendet, die eine annähernde Beschreibung der gesamten Absorptionsbande ermöglicht (BRÜGEL, 1969).

$$E_i = \epsilon_i \cdot c \cdot d \quad \text{wobei} \quad E_i = \log(I_0/I) \cdot HWB \cdot \pi/2$$

Die Halbwertsbreite  $HWB$  wird an der halbierten Bandenhöhe in  $\text{cm}^{-1}$  gemessen. Die Konzentration  $c$  des Hydroxylgehaltes in Gew.%  $\text{H}_2\text{O}$  erhält man aus der Formel

$$c = E_i \cdot 1,8 / (\epsilon_i \cdot d \cdot D),$$

wobei  $D$  die Dichte des untersuchten Minerals in  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $d$  die Plattendicke in  $\text{cm}$  und  $\epsilon_i$  den integralen molaren Extinktionskoeffizienten in  $\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  bedeuten. Durch ein thermochemisches Analyseverfahren (Perkin-Elmer elemental analyzer 240) wurde an einer jeweiligen Standardprobe der Hydroxylgehalt ermittelt. Für diese Methode wurden besonders große und klare Proben ausgewählt. Mit diesen Konzentrationsangaben (Rutil Nr.5,  $c = 0,09$  Gew.%  $\text{H}_2\text{O}$ ; Titanit Nr.21,  $c = 0,18$  Gew.%  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurden aus der oben angeführten Formel die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_i$  berechnet.

Der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$ , für Rutil, mit einer charakteristischen Absorptionsbande bei  $3280 \text{ cm}^{-1}$ , beträgt  $6540 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Für Titanit, mit einer charakteristischen Absorptionsbande bei  $3480 \text{ cm}^{-1}$ , beträgt der Extinktionskoeffizient  $\epsilon_i$   $6730 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Diese Extinktionskoeffizienten werden als spezifische Stoffkennzahlen betrachtet

und einerseits allen Rutilen, bzw. allen Titaniten für die Konzentrationsbestimmung des Hydroxylgehalts zugeordnet. Um einen möglichst guten Überblick über die Variationsbreite der OH-Gehalte in Rutil und Titanit zu gewinnen, wurden die Proben aus unterschiedlichsten Paragenesen gewählt. Die bestimmten Wassergehalte sind zusammen mit den Mikrosondenanalysen für Rutil Tabelle 1 und für Titanit Tabelle 2 zu entnehmen.

### Paragenetische Schlußfolgerungen

Rutil ist ein weitverbreiteter akzessorischer Gemengteil in vielen magmatischen und metamorphen Gesteinen. Größere Kristalle sind hauptsächlich auf Granitpegmatite, Apatit- und Quarzgänge beschränkt. In granitischen Gesteinen kommt wegen des großen Ca-Angebotes meist Titanit vor. In metamorphen Gesteinen tritt Rutil hauptsächlich in Gesteinen der Chlorit-Biotitzone, sowie der Glaukophanschieferfazies, der Granulitfazies und in Eklogiten auf (DEER et al., 1962; ELSDON, 1975). Unter niedrigen Metamorphosebedingungen kann sich Rutil nur bei sehr geringem Ca-Angebot bilden. Bei höheren Metamorphosegraden werden Ti-haltige Silikate wie Biotit und Hornblenden instabil, was zur Bildung von Ti-Oxiden führen kann (GOLDSMITH & FORCE, 1978; FORCE, 1980). Auch in hydrothermalen Klüften kann es zur Ausbildung größerer Rutilkristalle kommen. Die Paragenesen der untersuchten Rutilite sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte von Rutilen aus pegmatitischen Gängen erreichen Werte um 0,5 Gew.%, während bei Rutilen aus Metamorphiten und alpinen Klüften die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte durchschnittlich höher liegen (bis  $\approx 1$  Gew.%). Nach der Mössbaueruntersuchung der Probe Nr.5 ist für das Fe eine Valenz von 3+ zu erwarten. Nb kann in manchen Proben beträchtliche Gehalte erzielen, während Ta in keiner Probe nachgewiesen wurde, Cr und V sind mit wenigen Ausnahmen immer vorhanden. Da es bei röntgenspektroskopischen Methoden zur Überlagerung der Ti-K $\beta$  und der V-K $\alpha$ -Linie kommt, war es notwendig, die Größenordnung der V-Gehalte mit Neutronenaktivierungsanalyse zu bestätigen (HAMMER, 1987). Die in Tabelle 1 angeführten  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gehalte sind nach einem Korrekturverfahren rechnerisch ermittelt.

Probe Nr.19 zeigt den höchsten V-Gehalt, was in gutem Einklang mit dem erhöhten V-Gehalt der Graphitschiefer steht. Die Analysen von Probe Nr.18 bestätigen den nach CHOPIN (1984) typischen hohen Al-Gehalt sowie den niedrigen Fe-Gehalt und das Fehlen von Cr. Diese Probe zeigt vom natürlichen Material den geringsten OH-Gehalt, was ebenfalls in gutem Einklang mit der Paragenese steht (vgl. dazu auch ROSSMAN et al., 1989). Die Proben Nr.1 und Nr.3 weisen als einzige Zr-Gehalte auf, bei Probe Nr.8 und Nr.9 wurden Sn-Gehalte beobachtet.

Im Zusammenhang mit den Mikrosondenanalysen ergibt sich eine positive Korrelation der dreiwertigen Elemente mit dem Hydroxylgehalt. Den geringsten Wassereinbau zeigen Rutilite aus pegmatitischen Gängen (die Gehalte betragen rund 0,10 Gew.%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Wassergehalte der Rutilite aus metamorphen Gesteinen und alpinen Klüften liegen durchschnittlich höher (0,10-0,19 Gew.%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Bei Probe Nr.17 dürfte entsprechend, der von HEINRICH (1982) beschriebenen Umwandlung der Eklogite in Amphibolite, das Wasserangebot größtenteils von den Amphibolen in Anspruch genommen worden sein.

Nach DEER et al. (1982) kommt Titanit am häufigsten in Dioriten, Syeniten und Graniten vor. In Vulkaniten ist das Auftreten von Titanit sehr selten. Sphene kennt man

aus alpinen Klüften, wo sie meist gemeinsam mit Adular, Albit und Epidot auftreten. In metamorphen Gesteinen tritt Titanit hauptsächlich in Fe- und Mg-reichen Gneisen und Schiefen auf. An Hand eines Phasendiagrammes zeigen HUNT & KERRICK (1976), daß bei Drucken unter 5 kbar, H<sub>2</sub>O-reichen Bedingungen und bei steigender Temperatur, Rutil die stabilere Phase ist, während mit steigendem X-CO<sub>2</sub> Titanit die stabilere Phase wird. Das System wird mit steigender Temperatur H<sub>2</sub>O-ärmer. Finden Reaktionen über 5 kbar bei niedriger Temperatur und niedrigem X-CO<sub>2</sub> statt, so tritt eine Umwandlung von Rutil in Titanit auf. Eine Übersicht der Bildungsbedingungen der untersuchten Titanitproben ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Die Mikrosondenanalysen umfassen die Spurenelemente Na, Al, Fe, Mg, Cr und F. An speziellen Proben wurde auch Ce und Nb gemessen (Tabelle 2). Da im Titanit ein chemisch polyvariantes System vorliegt, ist es praktisch nicht möglich, alle Elemente die am Ladungsausgleich beteiligt sind, zu bestimmen und in eine Rechnung miteinzubeziehen. Daß aber gewisse Korrelationen beobachtet werden können, geht nicht zuletzt aus der Literatur hervor (z.B. TABORSZKI, 1976; FRANZ & SPEAR, 1985). Bei den im Zuge dieser Arbeit analysierten Proben scheint augenfällig, daß meist mehr Al als Fe in den Titaniten vorhanden ist. Trotz der nur semiquantitativen F-Analysen kann man, wie zu erwarten, eine negative Korrelation zwischen dem Wassergehalt und dem F-Gehalt feststellen. Die positive Korrelation zwischen Aluminium und Fluor bestätigt sich, wegen der relativ geringen Gehalte in den untersuchten Proben, nur in einzelnen Fällen (z.B. Probe Nr.20). Der hohe Gehalt an Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der wenigen daraufhin untersuchten Proben läßt den Schluß zu, daß auch noch weitere SEE anwesend sind.

Die quantitativen Hydroxylgehalte der Titanite aus sauren magmatischen Gesteinen liegen knapp über der quantitativen Nachweisgrenze. Die durchschnittlichen Gehalte der Sphene aus alpinen Klüften liegen wesentlich höher und reichen von rund 0,10 bis rund 0,30 Gew.% H<sub>2</sub>O. Bei Probe Nr.14 wurde unter dem Mikroskop zweiphasiges Wachstum beobachtet. Der innere Bereich wird vom äußeren durch eine chloritführende Partie getrennt. Die Unterschiede der Absorptionsspektren der beiden Bereiche deuten darauf hin, daß bei der zweiten Kristallisationsphase wesentlich mehr H<sub>2</sub>O zur Verfügung stand (siehe Tabelle 2). Auch der Al-Gehalt nimmt von innen nach außen zu. Der Einschlußwassergehalt der Proben Nr. 1-Nr.7, Nr.17 und Nr.19 wurde mit dem von SCHOLZE (1960) für H<sub>2</sub>O (3400 cm<sup>-1</sup>) angegebenen Extinktionskoeffizienten  $\xi$  von 22.000 l · Mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-2</sup> berechnet. Wie Tabelle 2 zu entnehmen ist, liegen diese Wassergehalte zwischen 0,06-0,30 Gew.% H<sub>2</sub>O. Die Schlußfolgerungen des Wassereinkbaus in Bezug zur Paragenese wird im Titanit dadurch erschwert, daß offensichtlich Fluor die dominierende Rolle beim Ladungsausgleich spielt. Es wäre hier sehr wichtig, auch die Muttergesteine genauer zu untersuchen, um spezielle Beziehungen ausarbeiten zu können. Die vorliegende Arbeit ermöglicht aber immerhin einen gewissen Überblick über die Variationsbreite der auftretenden Wassergehalte der Titanite aus unterschiedlichen Paragenesen.

### Dank

Herrn Prof.Dr. J. Zemann und Herrn Prof.Dr. A. Beran danke ich für ihr stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Für die Mikrosondenanalysen bedanke ich mich bei Herrn Dr. H. Dietrich und Herrn Dr. F. Brandstätter. Herr Prof. Dr. G. Amthauer hat mich durch die Mössbaueruntersuchung unterstützt. Das Probenmaterial wurde mir in dankenswerter Weise vor allem vom Naturhistorischen Museum Wien, vom Institut für Mineralogie und Kristallographie und von Herrn Doz. F. Koller zur Verfügung gestellt.

## Literatur

- BERAN, A. (1970): Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen. IX. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Titanit. *Tschermaks Mineral.Petrogr.Mitt.* 14, 1-5.
- BERAN, A., ZEMANN, J. (1971): Messung des Ultrarot-Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Rutil, Anatas, Brookit und Cassiterit. *Tschermaks Mineral.Petrogr. Mitt.* 15, 71-80.
- BRÜGEL, W. (1969): Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- CHOPIN, CH. (1984): Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the Western Alps: a first record and some consequences. *Contrib.Mineral.Petrol.* 86, 107-118.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. (1962): Rock forming minerals. Vol.5. Non-silicates. Longman, New York-London.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. (1982): Rock forming minerals. Vol.1A. Orthosilicates. Longman, New York-London.
- DOERFEL, K., BEYER, D., BRUNN, J., HÖBOLD, W., KIRSCH, D., LUX, G. (1973): Strukturaufklärung - Spektroskopie und Röntgenbeugung. Verlag Chemie, Weinheim.
- ELSDON, R. (1975): Iron-titanium oxide minerals in igneous and metamorphic rocks. *Minerals Sci.Engng.* 7, 48-70.
- FORCE, E.R. (1980): The provenance of rutile. *J.Sed.Petrol.* 50, 485-488.
- FRANZ, G., SPEAR, F.S. (1985): Aluminous titanite (sphene) from the eclogite zone, south-central Tauern window, Austria. *Chem.Geol.* 50, 33-46.
- GOLDSMITH, R., FORCE, E.R. (1978): Distribution of rutile in metamorphic rocks and implications for placer deposits. *Mineral.Dep.* 13, 329-343.
- HAMMER, V.M.F. (1987): IR-spectroscopical and analytical investigations of natural rutile samples. II.Int.Workshop on activation analysis with short lived nuclides.
- HAMMER, V.M.F. (1988): Quantitative IR-spectroscopic determination of structural OH groups in natural rutiles of various occurrences. *Z.Kristallogr.* 185, 631.
- HEINRICH, C.A. (1982): Kyanite-eclogite to amphibolite facies evolution of hydrous mafic and pelitic rocks, Adula Nappe, Central Alps. *Contrib.Mineral.Petrol.* 81, 30-38.
- HUNT, J.A., KERRICK, D.M. (1976): The stability of sphene; experimental redetermination and geologic implications. *Geochim.Cosmochim.Acta* 41, 279-288.

- ISETTI, G., PENCO, A.M. (1968): La posizione dell'idrogeno ossidrilico nella titanite. *Mineral.Petrogr.Acta* 14, 115-122.
- ROSSMAN, G.R., BERAN, A., LANGER, K. (1989): The hydrous component of pyrope from the Dora Maira Massif, Western Alps. *Eur.J.Mineral.* 1, 151-154.
- SCHOLZE, H. (1960): Über die quantitative UR-spektroskopische Wasserbestimmung in Silikaten. *Fortschr.Mineral.* 38, 122-201.
- SOFFER, B.H. (1961): Studies of the optical and infrared absorption spectra of rutile single crystals. *J.Chem.Phys.* 35, 940-945.
- TABORSZKY, F.K. (1976): Die Geochemie der Titanite. Habilitationsschrift, Universität Freiburg.
- VON HIPPEL, A., KALNASS, J., WESTPHAL, W.B. (1962): Protons, dipoles and charge carriers in rutile. *J.Phys.Chem.Solids* 23, 779-799.

Probennummer Lokalität	Nr.1 Saurin Norwegen	Nr.2 Rudbach Österreich	Nr.3 Mothus Norwegen	Nr.4 Jungmannschütz Österr.	Nr.5 Capeo de Lena Brasilien
Paragenese	Pegmatitgang	Pegmatit- und Quarz- gänge in Gneis- glimmerschiefern	Apatitgänge	lose Kristalle in Quarz gewachsen	lose Kristalle meist in Quarzgangen
$F_{2O_3}$	0.6(2)	0.57(5)	0.45(5)	0.43(5)	0.50(3)
$Al_2O_3$	<0.02	0.07(1)	<0.02	0.03(1)	<0.02
$V_2O_5$	0.3(1)	0.12(3)	0.30(5)	0.17(6)	<0.02
$Cr_2O_3$	0.06(3)	0.08(2)	0.23(2)	0.09(2)	0.13(5)
$Nb_2O_5$	0.08(6)	0.25(4)	0.13(3)	0.27(4)	0.32(6)
$H_2O$	0.09	0.10	0.13	0.09	0.08
Probennummer Lokalität	Nr.6 Capeo Brasilien	Nr.7 Milhelende/Mill N.-Carolina	Nr.8 S.-Afrika	Nr.9 Acheleia Österreich	Nr.10 Pregraten Österreich
Paragenese	Talk- und Sericit- schiefer	lose Kristalle in Gneisen	unbekannt	Phyllit	mit Q. und Zo. Amphibolitfacies
$F_{2O_3}$	0.75(7)	0.31(3)	0.61(5)	0.77(4)	0.85(6)
$Al_2O_3$	<0.02	0.07(2)	0.06(5)	<0.02	<0.02
$V_2O_5$	<0.02	0.22(8)	0.30(9)	0.12(3)	<0.02
$Cr_2O_3$	<0.02	0.09(3)	0.05(4)	0.25(3)	0.08(3)
$Nb_2O_5$	0.33(6)	0.11(9)	<0.02	<0.02	0.08(3)
$H_2O$	0.16	0.09	0.16	0.10	0.18
Probennummer Lokalität	Nr.11 Pregraten Österreich	Nr.12 Pregraten Österreich	Nr.13 Pfritschtal Österreich	Nr.14 Maurertal Österreich	Nr.15 Lienz Österreich
Paragenese	Glimmerschiefer	mit Amph., Q., Gr., Cy. und Karbonat Amphibolitfacies	Kluft im Chlorit- schiefer	Kluft im Grün- schiefer	Amphibolit
$F_{2O_3}$	0.86(6)	0.7(2)	0.7(2)	0.60(5)	0.98(8)
$Al_2O_3$	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.05(4)
$V_2O_5$	0.07(4)	0.12(7)	<0.02	0.10(3)	0.18(7)
$Cr_2O_3$	0.12(2)	0.13(2)	0.10(2)	<0.02	0.14(2)
$Nb_2O_5$	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.4(1)
$H_2O$	0.18	0.14	0.15	0.11	0.21
Probennummer Lokalität	Nr.16 Tegernalm Österreich	Nr.17 Alpe Tracollan Schweiz	Nr.18 Gran Paradiso Italien	Nr.19 Amstall Österreich	Nr.20 synthetisch
Paragenese	Kluft im Amphibolit	umgewandelter Eklogit Amphibolit > 550°C/ > 15 kbar	in Pyrop: niedrige Temp./ > 20 kbar Blauschieferfacies	Graphitschiefer Amphibolitfacies	Vernauverfahren
$F_{2O_3}$	0.82(7)	0.23(4)	0.12(3)	<0.02	<0.02
$Al_2O_3$	0.05(3)	0.04(1)	0.21(4)	<0.02	<0.02
$V_2O_5$	0.12(7)	0.29(4)	0.26(6)	0.74(9)	<0.02
$Cr_2O_3$	<0.02	0.16(3)	<0.02	0.35(6)	<0.02
$Nb_2O_5$	<0.02	<0.02	0.44(4)	0.1(1)	<0.02
$H_2O$	0.19	0.08	0.04	0.16	<0.01

Tabelle 1: Mikrosondenanalysen, IR-spektroskopisch bestimmte Hydroxylgehalte, Vorkommen und Paragenesen der untersuchten Rutilite. Die Zahlen in runder Klammer bedeuten die aus fünf Punktmessungen ermittelte Standardabweichung. Nr.1: 0,15(6) Gew.%  $ZrO_2$ ; Nr.3: 0,12(5) Gew.%  $ZrO_2$ ; Nr.8: 0,06(5) Gew.%  $SnO_2$ ; Nr.9: 0,09(3) Gew.%  $SnO_2$ .

Probennummer Lokalität	Nr.1 Lendaberg/Aschach Österreich	Nr.2 Alpen/Schlägl Österreich	Nr.3 Kampföhl BRD	Nr.4 Passau BRD	Nr.5 Dirns/Siebersbürgen Rumänien	
Paragenese	Granodiorit, HD- Granit, HD-Diorit	Granite vom Maut- hausener Typ; Titanit- Flieckengranit	"Syenit"	"Syenit"	Nephelinsyenit	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9(2)	2.1(2)	2.0(2)	2.1(2)	1.7(2)	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2(1)	1.3(2)	0.29(7)	0.66(7)	1.3(2)	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
CaO	0.5(1)	0.5(1)	-----	-----	-----	
MgO	0.02(2)	<0.01	<0.01	0.03(2)	<0.01	
Na <sub>2</sub> O	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
K <sub>2</sub> O	0.2(1)	0.1(1)	-----	-----	-----	
F	0.2(1)	0.3(1)	0.3(1)	0.2(1)	<0.2	
H <sub>2</sub> O*	0.01	0.02	0.04	<0.01	0.22	
H <sub>2</sub> O**	0.06	0.13	0.09	0.07	0.15	
H <sub>2</sub> O						
Probennummer Lokalität	Nr.6 Vitöle Gebirge Bulgarien	Nr.7 Arundel Marumgen	Nr.8 Probuscht CSSR	Nr.9 Teufelwühle Österreich	Nr.10 Kesselversaj Österreich	
Paragenese	grobkörnige Pegmatite	Fe-Skarne, Amph.- die Granulitfacies	Trachyt, Phonolit phonolitische Tephrite	Kluft im chloritisierten Amphibolit	Kluft im Amphibolit	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.32(5)	1.7(1)	1.38(5)	1.70(8)	0.7(3)	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.21(6)	1.3(4)	2.25(6)	0.48(2)	0.2(1)	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.06(3)	
CaO	-----	0.7(1)	0.9(1)	-----	-----	
MgO	0.03(2)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Na <sub>2</sub> O	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
K <sub>2</sub> O	-----	0.1(1)	1.3(1)	-----	-----	
F	<0.2	0.3(2)	0.3(1)	<0.2	0.2(1)	
H <sub>2</sub> O*	0.21	0.07	0.22	0.20	0.17	
H <sub>2</sub> O**	0.06	0.30	-----	-----	-----	
H <sub>2</sub> O						
Probennummer Lokalität	Nr.11 Schläßgraben Österreich	Nr.12 Schläßgraben Österreich	Nr.13 Schläßgraben Österreich	Nr.14 Krauswand Österreich	Nr.15 Krauswand Österreich	
Paragenese	Kluftserie im Amphibolitschiefer	Kluftserie im Amphibolitschiefer	Kluftserie im Amphibolitschiefer	Epidotamphibolit	Epidotamphibolit	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8(2)	1.22(5)	1.56(7)	1.06(i); 1.33(a)	1.77(6)	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21(5)	0.38(6)	0.22(8)	0.7(2)	0.74(5)	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.01	0.08(1)	<0.01	<0.01	0.06(3)	
CaO	-----	0.1(1)	-----	<0.01	-----	
MgO	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Na <sub>2</sub> O	<0.01	<0.01	<0.01	0.02(1)	<0.01	
K <sub>2</sub> O	-----	<0.01	-----	<0.01	-----	
F	0.2(1)	0.2(1)	0.2(1)	<0.2	<0.2	
H <sub>2</sub> O*	0.13	0.17	0.15	0.16(i); 0.36(a)	0.19	
H <sub>2</sub> O**	-----	-----	-----	-----	-----	
H <sub>2</sub> O						
Probennummer Lokalität	Nr.16 Pflaachtal Österreich	Nr.17 Murtelgraben Österreich	Nr.18 Prickler Welt Österreich	Nr.19 Amteall Österreich	Nr.20 Eoleby Peninsula Fanzir	Nr.21 Capuliba Brasilien
Paragenese	gemeinsam mit Chlorit v. Quarz in Kluft	Albit-Chlorit- Gesteine der Wechselgneissserie	Zeolitpegmatit im Eklogit	Kontaktsum zu Amphibolit und Marmor	grobkristalliner Marmor	lose Kristalle Paragenese unbekannt
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.94(3)	2.25(5)	2.34(9)	1.72(5)	4.0(1)	1.3(2)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7(3)	0.41(1)	0.38(2)	0.26(2)	0.04(3)	0.62(3)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	0.02(2)	<0.01	0.14(9)	<0.01
CaO	-----	-----	-----	0.9(1)	-----	-----
MgO	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Na <sub>2</sub> O	<0.01	0.05(3)	<0.01	<0.01	0.02(1)	<0.01
K <sub>2</sub> O	-----	-----	-----	0.2(1)	-----	-----
F	<0.2	<0.2	0.3(2)	0.2(1)	0.5(1)	0.2(1)
H <sub>2</sub> O*	0.20	0.23	0.13	0.19	<0.01	0.18
H <sub>2</sub> O**	-----	0.09	-----	0.12	-----	-----
H <sub>2</sub> O						

Tabelle 2: Mikrosondenanalysen, IR-spektroskopisch bestimmte Hydroxylgehalte (H<sub>2</sub>O\*), Einschlußwassergehalte (H<sub>2</sub>O\*\*). Vorkommen und Paragenesen der untersuchten Titanite. Die Zahlen in runder Klammer geben die aus mindestens drei Punktmessungen ermittelte Standardabweichung an. Nr.14: (i)...innerer Bereich; (a)...äußerer Bereich.

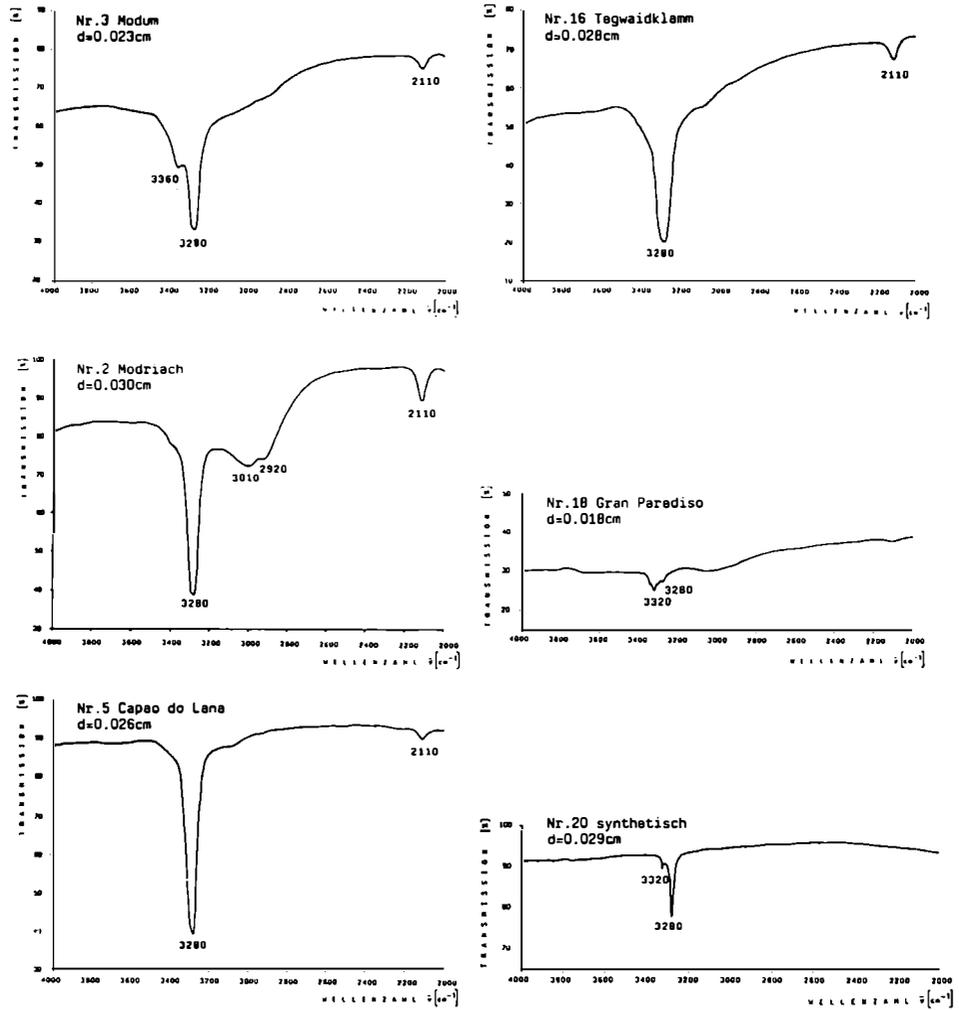


Abb. 1: Auswahl an typischen IR-Spektren der untersuchten Rutile. Die Spektren sind 5x akkumuliert aufgenommen.

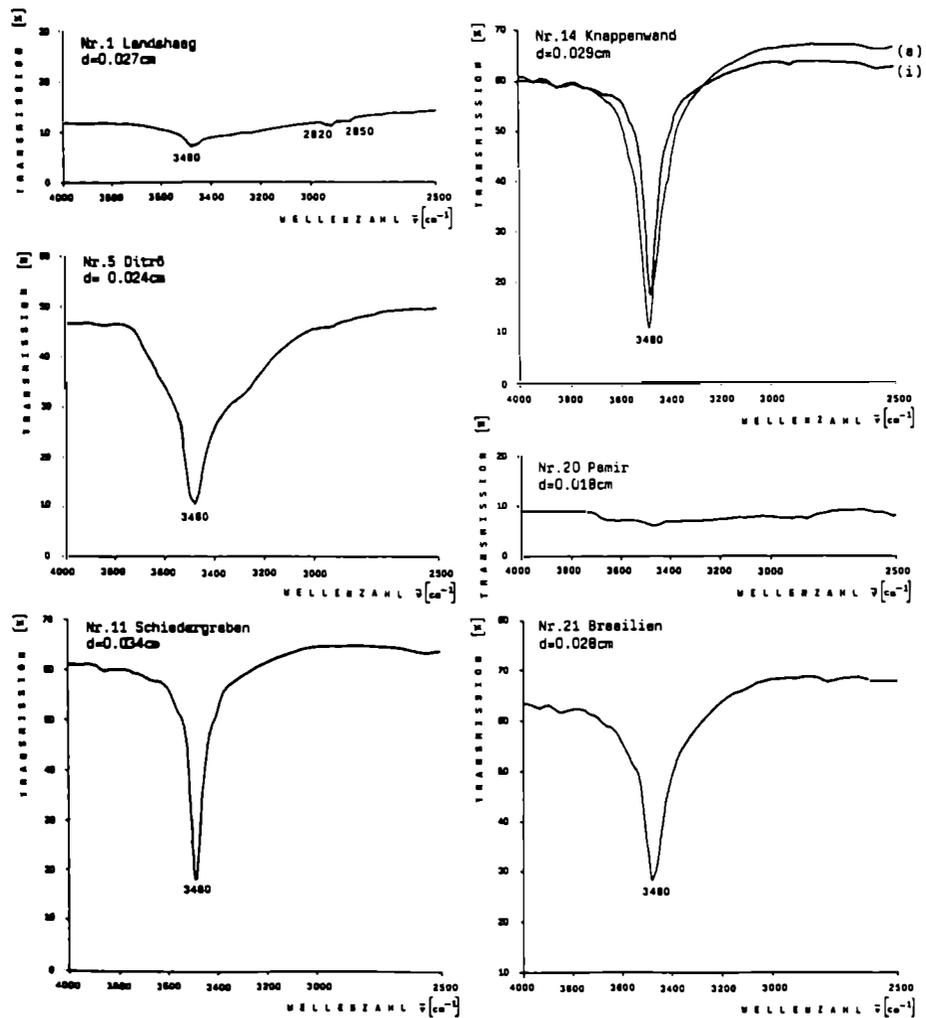


Abb. 2: Auswahl an typischen IR-Spektren der untersuchten Titanite. Die Spektren sind 3x akkumuliert aufgenommen. Probe Nr.14: (i)....innerer Bereich; (a)....äußerer Bereich.