

UNTERSUCHUNGEN OBER DIE ABHÄNGIGKEIT DES REFLEXIONSVERMÖGENS
VON DER CHEMISCHEN ZUSAMMENSETZUNG BEI CHROMSPINELLEN

von

G. Heiß +)

(eingelangt am 27. März 1985)

Zusammenfassung

Von akzessorischen Chromspinellen aus einem Peridotit der Granulitfazies im Waldviertler Moldanubikum wurde im Auflichtmikroskop bei 589 nm Wellenlänge das Reflexionsvermögen gemessen. Anschließend wurden die Kristalle mit der Elektronenstrahlmikrosonde auf ihren Chemismus untersucht. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den Reflexionswerten und der chemischen Zusammensetzung. An zwei Kristallen mit verschiedenem Chromgehalt wurde außerdem die spektrale Abhängigkeit des Reflexionsvermögens bestimmt. Die Dispersionskurven ähneln weitgehend den in der Literatur gefundenen. Schließlich wurde versucht, einen Vergleich der gemessenen Reflexionswerte mit den über die Gladstone-Dalesche Beziehung abgeleiteten theoretischen Reflexionswerten anzustellen.

Als Chromspinelle werden chromhaltige Phasen der Spinell-Mischkristallreihe bezeichnet. Ihr natürliches Vorkommen beschränkt sich auf mafische und ultramafische Gesteine. Spinelle sind kubische Doppeloxide mit der allgemeinen Formel AB_2O_4 , wobei A für die zweiwertigen Ionen Fe und Mg und B für die dreiwertigen Ionen Al, Cr und Fe steht. In den meisten Chromspinellanalysen machen die Oxide dieser Elemente mehr als 98 Gewichtsprozent aus. Als Spuren treten vor allem Mn, Ti, Ni und Zn auf. Manchmal werden auch geringe Mengen an Si angegeben. Aus den oben angeführten Hauptelementen Al, Cr, $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ und Mg lassen sich sechs Spinell-Endglieder bilden, deren Namen und kristallchemische Daten in Tabelle 1 angegeben sind. Eine Möglichkeit der graphischen Darstellung von Spinellzusammensetzungen bietet das sogenannte Spinell-Prisma nach STEVENS (1944), wie es in Abbildung 1 zu sehen ist.

Die Zusammensetzung natürlicher Chromspinelle schwankt meist sehr stark. Trotzdem zeigen sich in verschiedenen Vorkommen bestimmte Trends. Zu diesen Problemen sei auf die Literatur, etwa auf die beiden Arbeiten von IRVINE (1965, 1967) verwiesen. Einen Überblick auf die neuere Literatur geben die Arbeiten von MUSSALAM et al. (1981) und TALKINGTON und MALPAS (1984).

Die vorliegende Arbeit bringt chemische Analysendaten und Reflexionswerte von akzessorischen Chromspinellen aus einem Peridotit, der mit dem Granulitkörper von St. Leonhard/Kamptal im niederösterreichischen Moldanubikum vergesellschaftet ist. Wie schon bei BECKE (1882) erwähnt, besteht der östliche Teil des Ultramafitkörper aus einem Dunit mit kleinen Gehalten von Klinopyroxen und dem akzessorischen Chromspinell "Picotit". Der Peridotit wird als Mantelmaterial, das durch tiefgreifende tektonische Bewegungen mit tiefen Krustenteilen (= Granulit) vermischt wurde, angesehen (SCHARBERT und KURAT, 1974).

+) Anschrift des Verfassers:
Gerhard Heiß
Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien
Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

Tabelle 1. Die sechs wichtigsten Endglieder im Spinellsystem. Die Werte für die Gitterkonstanten stammen aus HILL et al. (1979).

Formel	Name	Abk.	a_0 (Å)
$MgAl_2O_4$	Spinell i. e. S.	Sp	8.0832
$FeAl_2O_4$	Hercynit	Hc	8.149
$MgCr_2O_4$	Picrochromit	Pc	8.333
$FeCr_2O_4$	Chromit	Ch	8.392
$MgFe_2O_4$	Magnesioferrit	Mf	8.360
$FeFe_2O_4$	Magnetit	Mt	8.394

Tabelle 2. Mikrosondenanalysen von silikatischen Phasen aus dem Dunit.

		Olivin		Cpx	Opx ¹⁾
SiO_2	40,98	40,66	41,77	53,66	55,77
TiO_2	-	0,03	-	0,32	0,12
Cr_2O_3	0,02	0,03	-	1,58	0,40
Al_2O_3	-	0,02	-	3,20	3,47
FeO	2) 7,26	7,15	7,55	2,17	5,13
MgO	53,00	52,24	52,46	19,23	35,88
MnO	0,14	0,11	0,13	0,11	0,18
CaO	-	-	-	19,01	0,14
K_2O	x	-	x	0,01	x
Na_2O	x	-	x	1,11	x
Summe	101,40	100,24	101,91	100,40	101,39

1): aus Kelyphit

2): Gesamteisen als FeO

x : nicht analysiert

Der Dunit aus dem östlichen Teil des Peridotitkörpers im Bereich des Kotbachgrabens ist sehr stark serpentiniert. Der Olivin ist feinkörnig, die Korngrößen liegen meist unter 0,2 mm. Messungen mit der Mikrosonde ergaben einen Forsteritgehalt von fast 93 %. Klinopyroxen tritt als grüner Cr-haltiger Diopsid auf. Eine kleine Auswahl von Analysen silikatischer Phasen ist in Tabelle 2 zu finden. Der Serpentin bildet ein dichtes Netzwerk von unterschiedlich dicken Adern. Oft enthält er kleine Körnchen von Magnetkies und schlierige Aggregate von offensichtlich sekundär gebildetem Magnetit. Außerdem sind längliche rotbraune Kelyphitbildungen zu beobachten, die einige Millimeter lang werden können. Sie bestehen aus einem sehr feinkörnigen Gemenge von Orthopyroxen, Hornblende und einem Cr-ärmeren Spinell und wurden von BECKE (1882) sehr genau beschrieben.

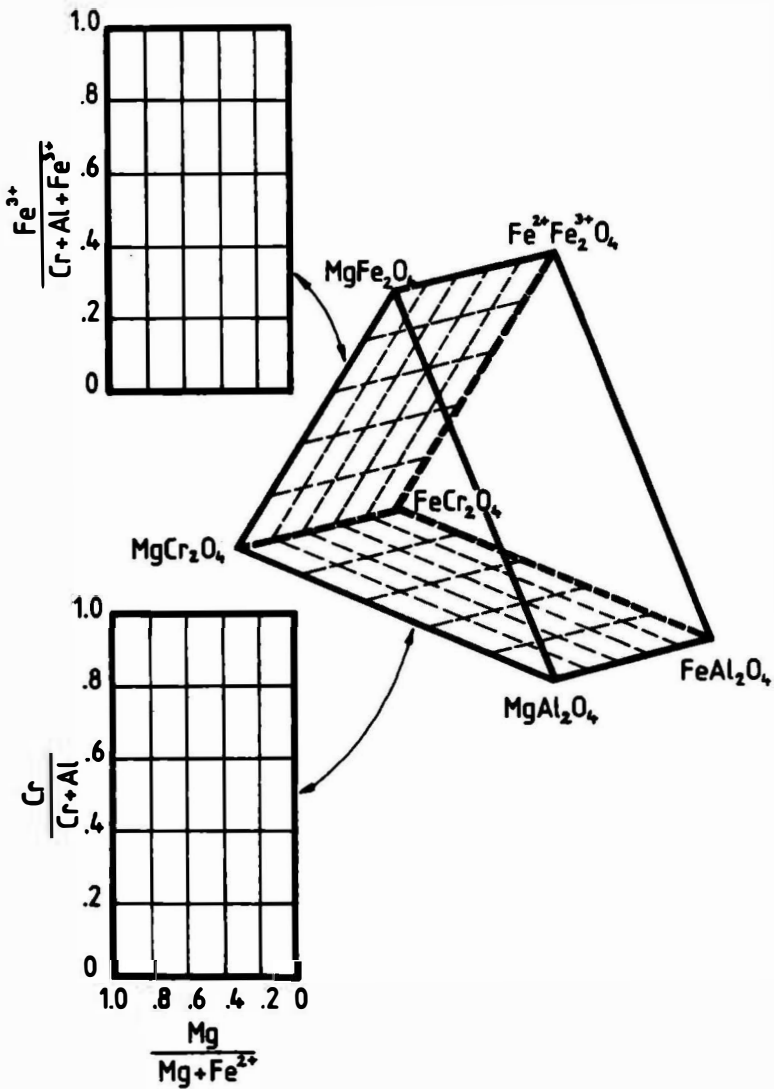


Abbildung 1: Spinell-Dreiecksprisma zur graphischen Darstellung von Analysenergebnissen nach STEVENS (1944).

Tabelle 3: Auswahl von Mikrosondenanalysen von akzessorischen Chromspinellen.
Das dreiwertige Eisen wurde über die Spinellstöchiometrie berechnet.

Probe	SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Summe
W1A-01	0,00	0,24	43,33	25,68	1,71	14,98	13,71	0,30	0,01	99,86
W1A-09	0,05	0,05	20,15	48,61	1,38	8,75	20,00	0,18	0,02	99,19
W1A-14	0,00	0,18	39,36	30,39	0,93	14,38	14,62	0,30	0,02	100,18
W1B-19	0,04	0,51	46,82	21,94	1,73	15,10	13,43	0,34	0,00	99,90
W1D-29	0,05	0,12	48,41	21,90	1,45	14,53	13,67	0,38	0,02	100,53
W1D-34	0,00	0,12	30,94	38,59	1,59	11,03	17,68	0,20	0,00	100,15
W2-24	0,00	0,00	33,05	35,72	2,35	11,17	17,08	0,24	0,00	99,61
W2-25	0,00	0,09	40,75	28,87	2,00	12,72	15,56	0,21	0,00	100,20
W2-37	0,00	0,09	50,03	20,06	1,61	14,73	13,25	0,32	0,00	100,08
WS1-35	0,03	0,04	23,97	44,23	1,05	10,16	18,61	0,14	0,00	99,03
A	0,00	0,20	44,43	24,54	2,06	14,33	13,99	0,29	0,02	99,96 ¹⁾
B	0,04	0,03	19,74	49,60	1,37	8,54	20,38	0,16	0,02	99,88

1): von dieser Probe wurde ein ZnO-Gehalt von 0,10 Gewichtsprozent bestimmt.

Die akzessorischen Chromspinelle treten als xenomorphe und teilweise klastische Körner mit unterschiedlicher Größe und Farbe auf. Die Größeren erreichen oft 1 mm. Die Farbschattierungen reichen von dunkelbraun-schwarz bis rötlich hellbraun. In polierten Anschliffen zeigen verschiedene Chromspinelle große Unterschiede im Reflexionsvermögen, was Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung erwarten läßt. Die Kristalle sind im allgemeinen homogen, es wurde kein Zonarbau beobachtet. Im Dünnschliff wurden in einigen Spinellen feine nadelförmige Einschlüsse beobachtet, deren Dicke knapp an der Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops liegt.

Von einem Konzentrat der akzessorischen Chromspinelle wurden Streupräparate hergestellt und mit der Mikrosonde analysiert. Die Variation der chemischen Zusammensetzung ist groß. Tabelle 3 zeigt eine repräsentative Auswahl von Analyseergebnissen. Sie sind in Abbildung 2 graphisch dargestellt. Auffallend ist die fast lineare Achse der Mischkristallreihe zwischen den beiden berechneten Endgliedern $Sp_{0,9}Hc_{0,1}$ und $Ch_{0,6}Pc_{0,4}$. Die Gehalte von TiO₂ zeigen starke Schwankungen. Vielleicht ist diese Tatsache mit den oben beschriebenen nadelförmigen Einschlüssen in Verbindung zu bringen. Im allgemeinen aber sind höhere Titangehalte an höhere Eisengehalte gebunden. Eine wesentlich deutlichere positive Korrelation mit Eisen zeigt Mangan (Abbildung 3). In einigen Analyseergebnissen treten auch Gehalte von SiO₂ auf, die vielleicht von kleinen Einschlüssen silikatischer Phasen herrühren. Jedenfalls wurden über größere Kornbereiche keine homogenen Siliziumgehalte festgestellt.

Aufgrund der fast linearen Mischkristallreihe der untersuchten Chromspinelle bot sich eine genauere Untersuchung über den Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Reflexionsvermögen an. Frühere Arbeiten von DEMIRSOY (1968) und EALES (1980) zeigten bei Chromiten eine Abhängigkeit des Reflexionsvermögens vom Gehalt an Chrom und Eisen. Es wurde eine starke Abhängigkeit der Reflexionswerte vom Verhältnis Cr+Fe³⁺/Al und eine schwächere vom Verhältnis Fe²⁺/Mg festgestellt.

MACGREGOR und SMITH (1968) zeigten einen positiven linearen Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Chrom- bzw. Eisengehalt bei akzessorischen Chromspinellen. An synthetischen Mischkristallen der Reihe Spinell-Picrochromit wurde von CERVELLE et al. (1984) ebenfalls eine lineare Abhängigkeit des Reflexionsvermögens vom Chromgehalt festgestellt.

In polierten Streupräparaten wurde von ausgewählten Kristallen das Reflexionsvermögen bei 589 nm Wellenlänge mit Hilfe eines Auflichtmikroskops Leitz Orthoplan-Pol und eines Mikroskop-Photometers MPV 2 gemessen. Danach wurden diese Kristalle mit einer Mikrosonde ARL EMX-SM analysiert. In der Abbildung 4 sind die Gewichtsprozentage der Hauptelementoxide gegen die dazugehörigen Reflexionswerte aufgetragen. Auch hier ist eine lineare Korrelation zu erkennen.

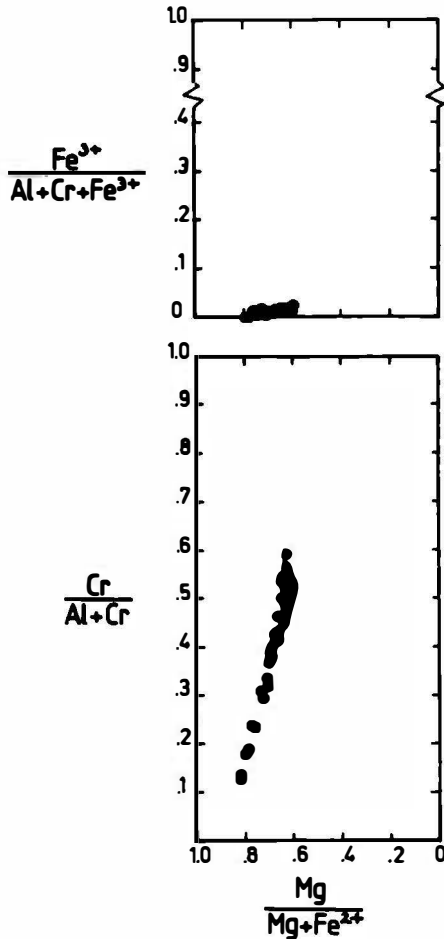


Abbildung 2: Projektion der Mikrosondenanalysen von akzessorischen Chromspinellen auf zwei Seiten des Spinell-Dreiecksprismas. Das dreiwertige Eisen wurde über die Spinellstöchiometrie berechnet.

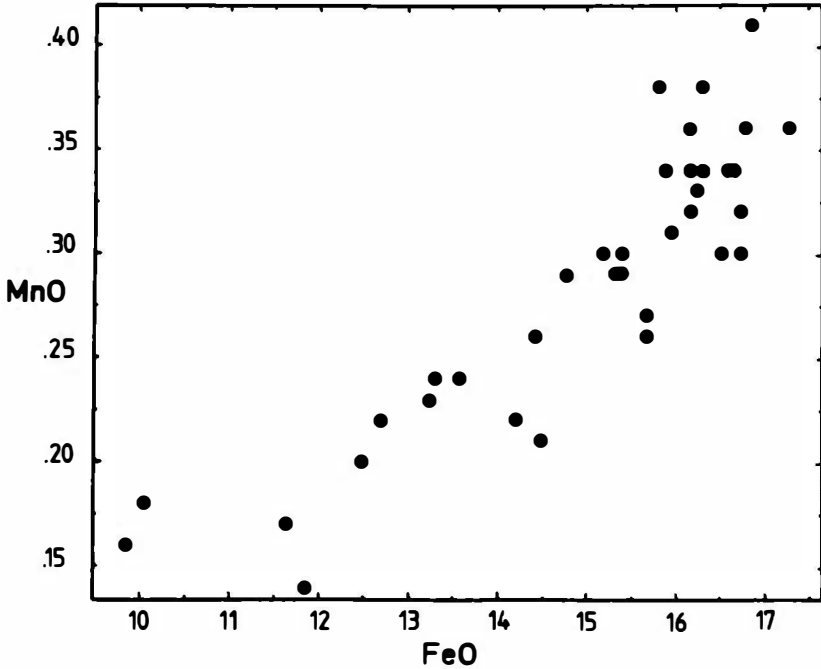
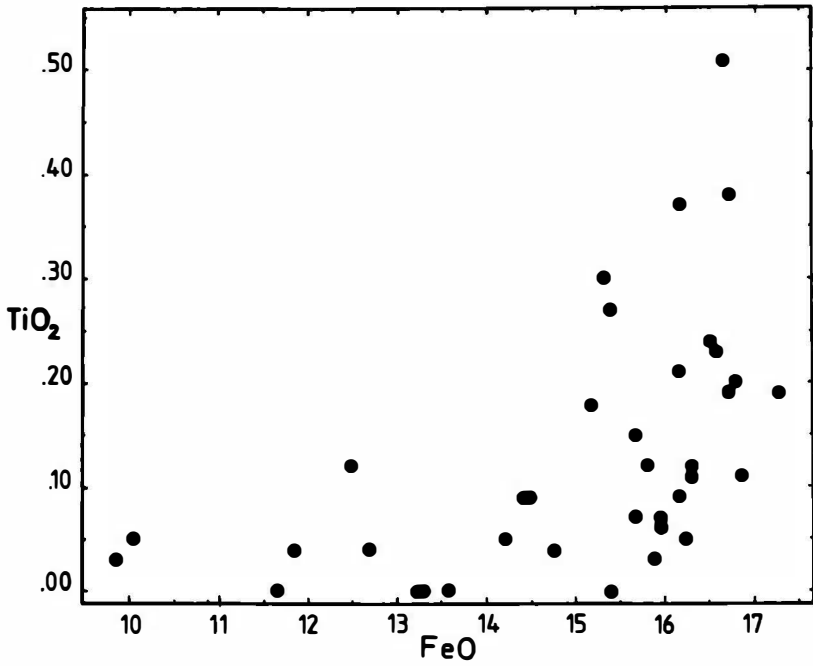


Abbildung 3: Die Gehalte von TiO₂ und MnO von akzessorischen Chromspinellen gegen den FeO-Gehalt, jeweils in Gewichtsprozent.

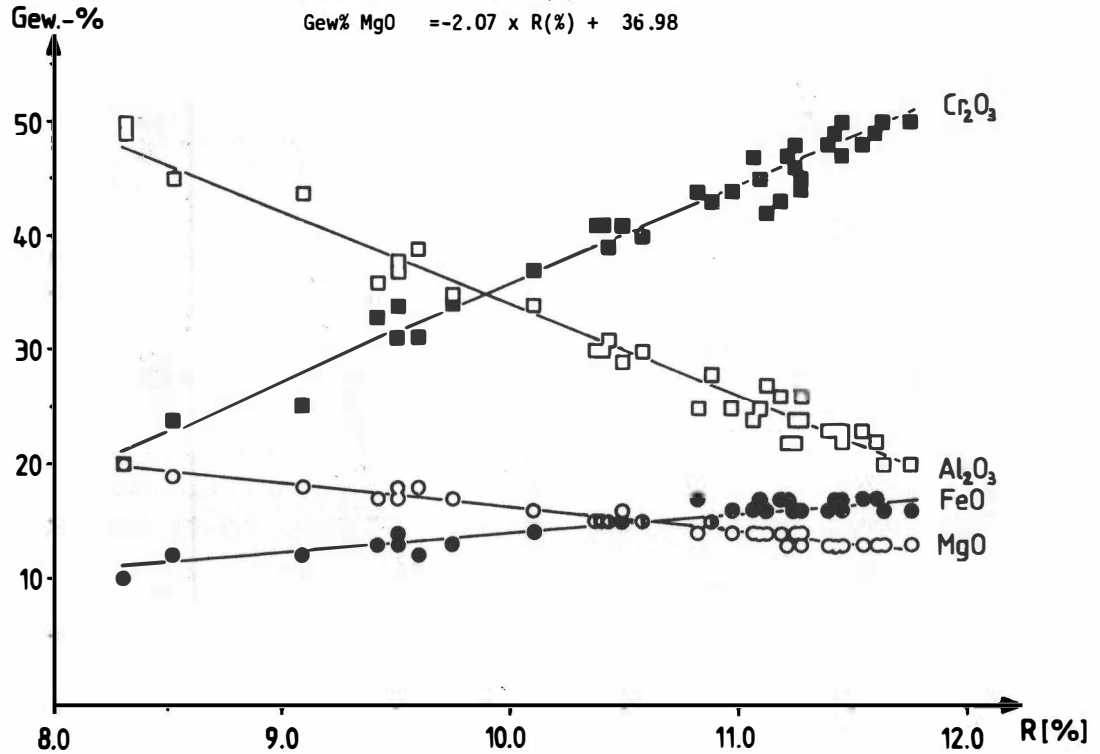
Abbildung 4: Abhängigkeit der Reflexionswerte bei 589 nm Wellenlänge von der chemischen Zusammensetzung. Gesamteisen als FeO. Die Gleichungen der Ausgleichsgeraden lauten:

$$\text{Gew\% Cr}_2\text{O}_3 = 8.57 \times R(\%) - 50.09$$

$$\text{Gew\% Al}_2\text{O}_3 = -8.17 \times R(\%) + 115.88$$

$$\text{Gew\% FeO} = 1.89 \times R(\%) - 5.07$$

$$\text{Gew\% MgO} = -2.07 \times R(\%) + 36.98$$



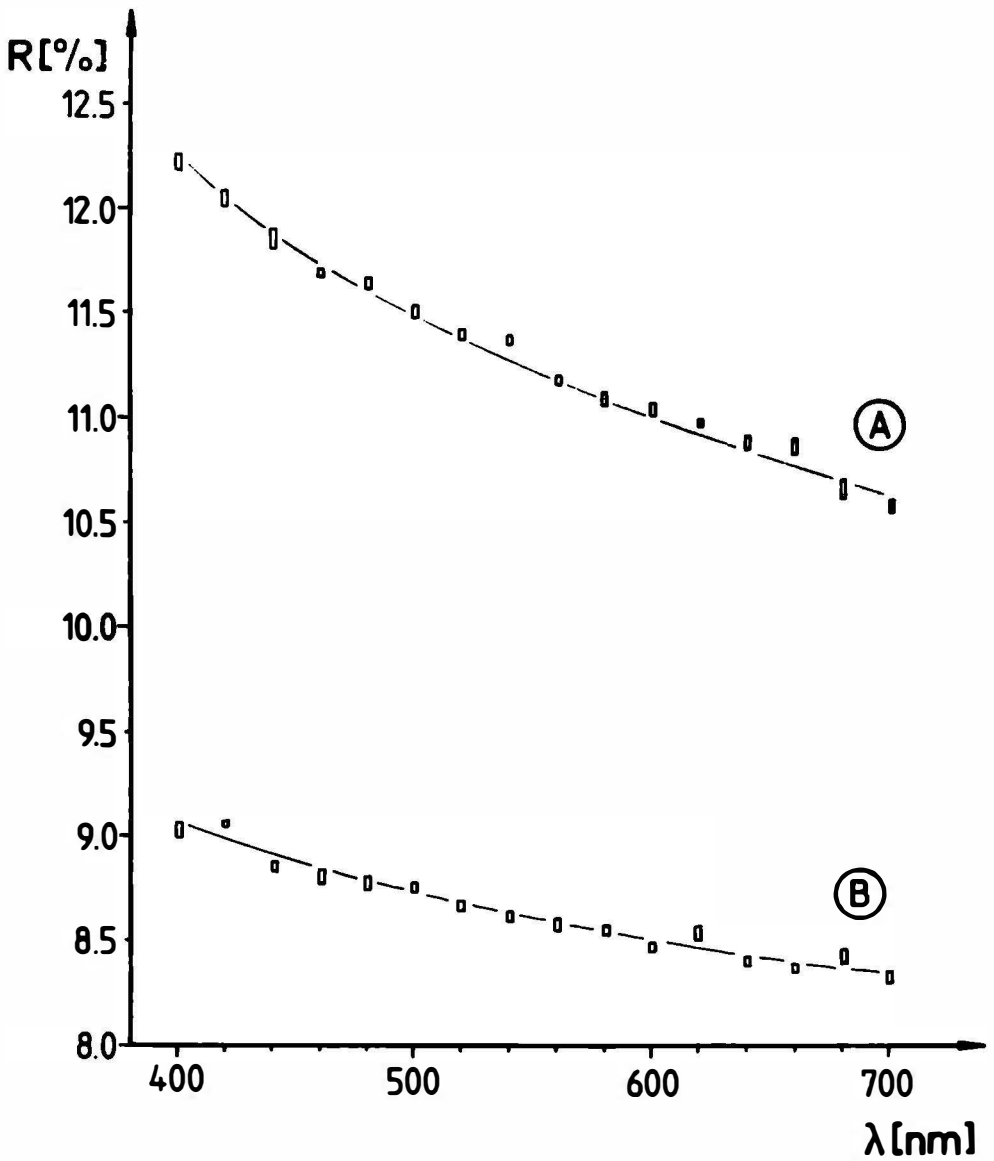


Abbildung 5: Dispersion der Reflexionswerte zweier unterschiedlicher akzessorischer Chromspinnelle. Die Analysendaten der Proben A und B sind in Tabelle 3 angegeben.

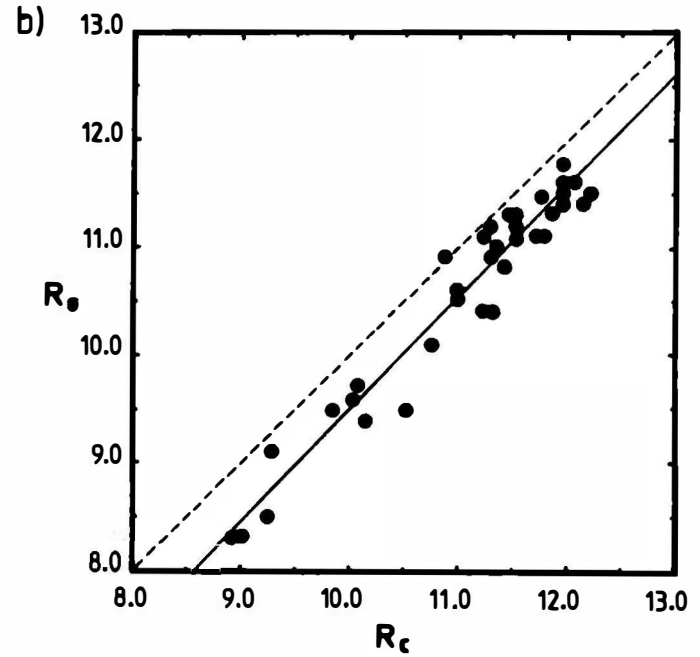
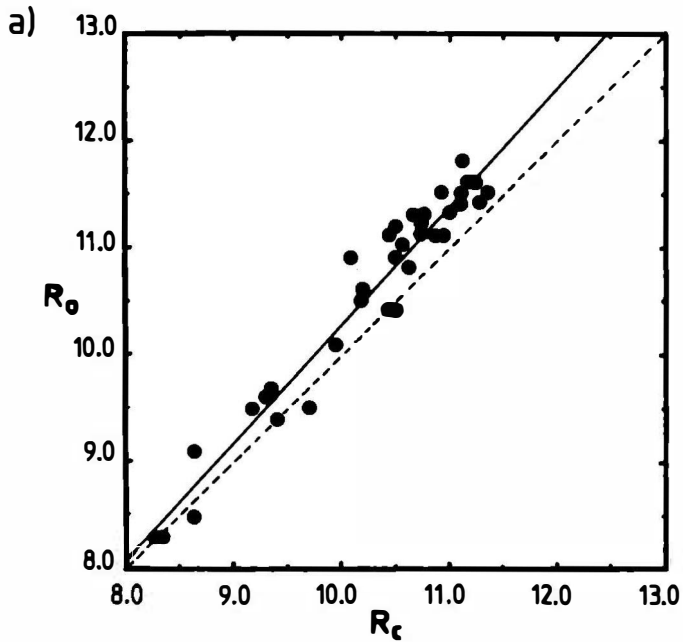


Abbildung 6: Vergleich zwischen beobachteten (R_o) und über die Gladstone-Dalesche Beziehung berechneten Reflexionswerten (R_c) von Chromspinellen. Die Werte der spezifischen Brechkräfte k für die einzelnen Komponenten Al_2O_3 , Cr_2O_3 , FeO und MgO wurden von den Autoren etwas verschieden angegeben:

- a) LARSEN (1921): 0,193; 0,27; 0,187; 0,2
 b) MANDARINO (1976): 0,207; 0,29; 0,188; 0,2

An zwei Kristallen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung wurden die spektralen Reflexionskurven gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5 dargestellt. Beide Kurven zeigen normale Dispersion und sind zum Beispiel mit den Ergebnissen von DEMIRSOY (1968) gut vergleichbar.

Es schien interessant, die gemessenen Reflexionswerte R_0 mit den über die Gladstone-Dalesche Beziehung errechneten theoretischen Werten R_C zu vergleichen. Diese einfache Gleichung, die den Brechungsindex einer Substanz mit ihrer Dichte und ihrer chemischen Zusammensetzung in Beziehung setzt, wurde erstmals von GLADSTONE und DALE (1864) für Flüssigkeiten formuliert und von LARSEN (1921) auch in der Mineralogie angewandt. Die Beziehung lautet:

$$K = \frac{n-1}{D} = \frac{k_1 p_1}{100} + \frac{k_2 p_2}{100} + \dots + \frac{k_n p_n}{100}.$$

K ist die spezifische Brechkraft einer Substanz, D ihre Dichte, k_1, k_2, \dots, k_n sind die spezifischen Brechkraften ihrer Komponenten, und p_1, p_2, \dots, p_n sind die Gewichtsprozent dieser Komponenten. Werte für k wurden von LARSEN (1921) und MANDARINO (1976) angegeben (vgl. Abb. 6). Für die Berechnung der theoretischen Dichte wurde die Abhängigkeit derselben von der chemischen Zusammensetzung als linear angenommen. Beim Ableiten der Reflexionswerte R_C von den errechneten Brechungsindizes wurde die Absorption vernachlässigt. Reflexionsmessungen in Luft und in Immersion an zwei akzessorischen Chromspinellen zeigten, daß die Absorptionskonstante (κ) kaum 0,05 erreicht. In Abbildung 6 sind jeweils die beobachteten Reflexionswerte R_0 gegen die berechneten Werte R_C aufgetragen. Es ist eine gute Übereinstimmung zu beobachten.

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. J. ZEMANN danke ich für die Bereitstellung eines Handstücks, für die Hilfe bei der Literaturbeschaffung und für anregende Diskussionen. Den Herren Doz. Dr. A. BERAN und Dr. H. DIETRICH danke ich für die Hilfe bei den Reflexions- bzw. Mikrosondenmessungen. Der "Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung" (Proj. Nr. 4530 und 1936) unterstütze die Arbeit. Die Mikrosondenmessungen wurden am Institut für Analytische Chemie der Universität Wien durchgeführt.

Literatur:

- BECKE, F. (1882): Die Gneisformation des Niederösterreichischen Waldviertels. Tschermarks Min.Petr.Mitt. 4, 323ff.
- CERVELLE, B., COUTURES, J.-P., MALEZIEUX, J.-M., PIRIOU, B. (1984): Crystallochimie des chromites: etude sur des produits de synthese du systeme $Mg(Al,Cr)_2O_4$. Bull.Mineral. 107, 627-634.
- DEMIRSOY, S. (1968): Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die spektralen Reflexionsfunktionen und Mikro-eindruckhärten im Spinell-Dreistoffsystem unter besonderer Berücksichtigung der Chromspinelle. Diss. Aachen.
- EALLES, H.V. (1980): The application of refractivity measurements to the study of chromiferous spinels. Canad. Mineral. 18, 17-23.
- GLADSTONE, J.H., DALE, T.P. (1864): Researches on the refraction, dispersion and sensitiveness of liquids. Philos. Trans.Roy.Soc. London 153, 317-343.

- HILL, R.J., CRAIG, J.R., GIBBS, G.V. (1979): Systematics of the spinel structure type. *Phys.Chem.Min.* 4, 317-339.
- IRVINE, T.N. (1965): Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part I. Theory. *Canad. J. Earth Sciences* 2, 648-672.
- (1967): Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part II. Petrological application. *Canad. J. Earth Sciences* 4, 41-103.
- LARSEN, E. S. (1921): The microscopic determination of the nonopaque minerals. *U.S. Geol. Surv. Bull.* 679.
- MACGREGOR, I.D., SMITH, C.H. (1963): The use of chrome spinels in petrographic studies of ultramafic intrusions. *Canad. Mineral.* 7, 403-412.
- MANDARINO, J.A. (1976): The Gladstone-Dale relationship. Part I: Derivation of new constants. *Canad. Mineral.* 14, 498-502.
- MUSSALAM, K., JUNG, D., BURGATH, K. (1981): Textural features and chemical characteristics of chromites in ultramafic rocks. Chalkidiki Complex, Northern Greece. *Tschermaks Min.Petr.Mitt.* 29, 75-101.
- SCHARBERT, H.G., KURAT, G. (1974): Distribution of some elements between coexisting ferromagnesian minerals in Moldanubian granulite facies rocks, Lower Austria, Austria. *Tschermaks Min.Petr.Mitt.* 21, 110-134.
- STEVENS, R.E. (1944): Composition of some Chromites of the Western hemisphere. *Amer. Mineral.* 29, 1.
- TALKINGTON, R.W., MALPAS, J.G. (1984): The formation of spinel phases of the White Hills peridotite, St. Anthony Complex, Newfoundland. *N. Jb. Min., Abh.* 149, 65-90.