

DK 553.2 : 553.461 : 552.12 : 66.046.4 : 553.822.8 : 620.186
 DEC A 5572/D 53-D 447

Mineralogische Untersuchungen von Chromerzen verschiedener Lagerstätten der Erde

2. Teil: Untersuchung von vier regional unterschiedlichen Erzen, die verschiedenen Temperaturen unter oxydierenden und reduzierenden Bedingungen ausgesetzt waren

Von W. Zednicek, Radenthein

(Einleitung; Beschreibung des Versuchsmaterials und der Versuchsdurchführung; auflichtmikroskopische Untersuchungsergebnisse interpretiert an Hand zahlreicher Mikrobilder; Berechnung möglicher Komponenten in den untersuchten Chromerzproben; Bestimmung der Gitterkonstanten; Diskussion der Untersuchungsergebnisse.)

(Introduction; description of the samples and the experimental procedure; reflected light test results by means of various photomicrographs; calculation of possible components in the examined chrome ore samples; determination of the lattice constants; discussion of the test results.)

(Introduction; description des matériaux étudiés et de la conduite des essais; interprétation des examens microscopiques en lumière directe d'après de nombreuses micrographies; calcul des composants possibles dans les échantillons de minerais de chrome étudiés; détermination des paramètres du réseau; discussion des résultats des essais.)

A. Einleitung

Im ersten Teil dieser Arbeit (36) wurden die quantitativen Meßdaten, welche von verschiedenen Chromerzen erhalten worden sind, mitgeteilt, wobei sich nach den Reflexionsmessungen Ansätze zu einer gewissen Gruppenbildung ableiten ließen. Da die Unterschiede jedoch so gering waren, erfolgte eine weitgehende Zusammenfassung und Festlegung eines Streubereiches. Die Ergebnisse der Mikrohärteprüfung und die Bestimmungen der Gitterkonstanten ergänzten die Überlegungen und ließen die Zusammenfassung berechtigt erscheinen. Während zwischen der chemischen Zusammensetzung der Chromite und ihren Gitterkonstanten ein Zusammenhang abzulesen war, konnte dies zwischen Gitterkonstanten und Reflexionsvermögen nur bedingt beobachtet werden, was zur Auslegung führte, daß der Grund hierfür in der geringen Variationsbreite des Cr_2O_3 -Gehaltes bei den einzelnen Proben zu suchen sei. Die durch langjährige Erfahrung gesammelten subjektiven Bestimmungsmöglichkeiten zur Festlegung eines Fundpunktes von quantitativen Bestimmungsmethoden auf eine objektive Beurteilung überzuführen, konnte nur bedingt erreicht werden.

Im 2. Teil soll über Untersuchungen berichtet werden, die an vier petrographisch deutlich unterscheidbaren Erzen vorgenommen wurden, die einer Temperatureinwirkung bei unterschiedlicher Atmosphäre ausgesetzt waren. Wie schon im 1. Teil (36) ausführlich beschrieben, bestehen die natürlichen Chromerze aus Chromit, welcher meist aus einheitlichen Mischkristallen aufgebaut ist und im Gitter neben Cr und Fe mitunter auch noch größere Mengen an Al, Mg und Zn aufweisen kann. Es wurde auch angeführt, daß die feuerfeste Industrie auf Grund der Entwicklung bis zum Chrommagnetit- bzw. Magnetitchromstein ein sehr großes Interesse an Chromerz zeigt, weil seine physikalischen und chemischen Eigenschaften einen entscheidenden Einfluß auf die Herstellung

und das Verhalten der damit produzierten Feuerfestmaterialien ausüben können. Es ist aus diesem Grund verständlich, daß sich zahlreiche Autoren mit dem Problem der Temperatureinwirkung auf Chromerz und die Einflußgrößen der jeweils vorliegenden Atmosphäre, sei es oxydierend oder reduzierend, beschäftigt haben. Diesbezügliche petrographische Arbeiten an reinen Chromerzen sind in der Literatur jedoch nur wenig zu finden, weshalb es nicht überflüssig erscheint, einen solchen Beitrag durch die vorgelegte Arbeit zu liefern.

Allgemein kann festgehalten werden, daß die Tatsache einer beträchtlichen Empfindlichkeit des Chromites gegen Oxydation von fast allen Autoren aufgezeigt wird (8), nur scheint über den Beginn und die Beendigung der Oxydation noch keine einheitliche Meinung vorzuherrschen. Konopický und Caesar (13) z. B. fassen zusammen, daß der FeO-Gehalt im Chromerz sehr leicht oxydierbar ist und dies schon ab 320°C . Bei 1000°C soll die Oxydationsfähigkeit so hoch sein, daß in einer Stunde fast Konstanz erreicht werden kann. Rigby (20) dagegen meint, daß die Oxydation bei 450°C beginnt und nach 2-stündigem Glühen bei 850°C beendet sei. Nach Untersuchungen an albanischem Chromerz gaben O. Verworner und W. Harjes (34) an, daß mit steigender Brenntemperatur der Anteil an zweiwertigem Eisen abnimmt und bei etwa 1200°C Konstanz in der Oxydation eintritt, wobei mit zunehmender Oberfläche des Erzes die Oxydation verstärkt wird. W. Treffner (26) verweist auf die bereits zitierte Arbeit von Konopický und Caesar (13) bezüglich des durch Oxydation gekennzeichneten Temperaturbereiches und führt an, daß derartige Oxydationserscheinungen in allen natürlichen FeO-haltigen Spinellen auftreten und der Umfang der Oxydation vom FeO-Gehalt bestimmt wird. K. Kaibava (11) beschreibt Chromerze von verschiedenen Lagerstätten des Kempirsajsker-Massives und deutet

die in den aufgenommenen Thermogrammen feststellten exothermen Effekte dahingehend, daß der Beginn der Umwandlung von FeO in Fe_2O_3 schon zwischen 50 und 110 °C erfolgt. Auch G. R. Rigby, G. H. Lovell und A. T. Green (22) stellten an braunen Transvaalerzen fest, daß bereits ab 150 °C eine gewisse Oxydation eintritt. Die Geschwindigkeit der Oxydation und deren Ausmaß wird von denselben Autoren in einer anderen Arbeit (21) sowie nach J. Chesters (4) weitgehend vom kristallographischen Aufbau und den begleitenden Silikaten bestimmt und beginnt meist entlang von Sprüngen oder kleinen Kavernen. Erwähnenswert ist noch die Arbeit von N. P. Kuznetsov, V. A. Ryabin und V. V. Tel'pish (14) aus welcher hervorgeht, daß in FeCr_2O_4 enthaltenen Gemischen das Cr schwerer oxydiert und stets zuerst die Oxydation des FeO zu Fe_2O_3 erfolgt. Ein Hinweis auf die Auswirkung thermischer Beanspruchungen unter oxydierenden Bedingungen ist auch in der Arbeit von L. I. Karjakin und P. D. Pjatiokop (12) zu finden, wo über thermisches „Ätzen“ an Erzproben aus dem Ural berichtet wird. Beim Erhitzen der Anschliffe bis 600 — 650 °C konnten deutlich Filme aus Hämatit beobachtet werden, die beim weiteren Erhitzen in Magnetit übergingen. Besonders intensiv war die Hämatitbildung in jenen Chromiten, in denen zweiwertiges Eisen an Chrom gebunden ist.

Über das Verhalten unter reduzierenden Bedingungen sind die Temperaturangaben in der Literatur nicht in dem Umfang vorzufinden, wie sie für oxydierende Brennbedingungen vorliegen. J. R. Rait (17) und G. R. Rigby, G. H. B. Lovell und A. T. Green (22) studierten den Einfluß reduzierender Atmosphäre eingehender, wobei aber fast ausschließlich die Veränderungen bei wechselnden Bedingungen, also die Auswirkungen eines reduzierenden Brandes nach einem oxydierenden Brand untersucht worden sind. Hierbei zeigt sich stets eine merkliche Volumsvergrößerung, die von der Zusammensetzung des Chromerzes abhängig ist. Unter ausschließlich reduzierenden Bedingungen zeigen Roherze bei niedrigen Temperaturen keine Volumsvergrößerung, da nur eine vorangegangene Oxydation des FeO zu Fe_2O_3 eine deutliche Reduktionseinwirkung auslöst. Bei Vorliegen einer entsprechenden Oxydation, die auch bei Roherzen schon vorhanden sein kann, setzt die Reduktion nach den Literaturangaben ab 650 °C ein. Untersuchungen an reinen Spinellen (22) zeigten, daß Magnesiumferriit = $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ schon bei 750 °C sehr starke Reduktionserscheinungen erkennen läßt, während oxydierter Chromit erst ab 950 °C derartige Effekte erkennbar aufweist, wobei der Reaktionsablauf relativ schwierig von statten geht. Auch T. R. Lynam, T. W. Howie und J. H. Chesters (16) haben sich mit dem Einfluß reduzierender Atmosphäre auf das Chromerz auseinandergesetzt und stellten fest, daß in erster Linie eisenreichere Chromerze bei häufigem Wechsel der Ofenatmosphäre (reduzierend/oxydierend) merkliches Wachstum zeigen; also auch hier vorwiegend Angaben über wechselnde Brennbedingungen. Einen Temperaturhinweis von offenbar nur reduzierenden Bedingungen ausgesetzten Chromerz

geben S. S. Lisnjak und A. M. Belikow (15), welche erwähnen, daß Chrom und Eisen bei 1050 — 1150 °C gleichzeitig aus dem Spinell reduziert wird und daß die Reduktionsgeschwindigkeit für Eisen bei tiefer Temperatur größer ist als für Chrom. Erwähnenswert erscheint noch, daß in der schon mehrfach zitierten Arbeit (22) auch der Einfluß der Gangarten behandelt wird, wonach diese zur Ausbildung von Schutzschichten führen, die die Empfindlichkeit des Chromerzes gegenüber der jeweils herrschenden Ofenatmosphäre herabsetzen können. Diesbezügliche Angaben finden sich auch bei H. Insley und D. Frechette (10), die darauf hinweisen, daß die Verteilung der Gangarten auf das Verhalten der Chromerze während des Aufheizens sehr großen Einfluß ausübt.

Über mikroskopische Beobachtungen bezüglich Veränderungen an Chromerzen bei Temperatureinwirkung und verschiedener Atmosphäre liegen vor allem in Zusammenhang mit Untersuchungen an feuerfesten Erzeugnissen Arbeiten vor, die verständlicherweise selten das Chromerz allein behandeln, sondern meist über komplexere Untersuchungsergebnisse berichten. Es ist angezeigt, einige Arbeiten anzuführen, mit deren Hilfe leicht weitere Literaturstellen gefunden werden können (19), (20), (21), (22), (24), (25), (26), (27), (30), (36).

Von speziell Chromerz betreffenden Veröffentlichungen ist auf die schon mehrfach zitierte Arbeit von W. Treffner (26) und eine Arbeit von F. Trojer (29) hinzuweisen, in denen besonders Veränderungen an Chromerzen unter oxydierenden Bedingungen aufgezeigt werden. W. Treffner (26) veröffentlicht Bilder von türkischen, philippinischen und Transvaal-Erzen nach oxydierendem Brand bei 1000 °C und weist auf die unterschiedlichen Sesquioxidformen, die er beobachten konnte, hin. Auch F. Trojer (29) bringt zahlreiche Bilder und berichtet, daß unter 1400 °C je nach Zerdrückungsgrad des Chromerzes und seine dadurch bedingte Zerklüftung reichlich Oxydationsmöglichkeiten gegeben sind, die sich vor allem in orientierten $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ -Entmischungen entlang der Klüfte und Korngrenzen ausdrückt. Ebenso wird über Veränderungen, hervorgerufen durch Reduktion, Mitteilung gemacht und an Hand eines Bildes aufgezeigt, daß im Chromit metallisches Fe freigesetzt wird und ein schwach reflektierender Mischkristall zurückbleibt. In seinem Buch über oxidische Kristallphasen in anorganischen Industrieerzeugnissen weist F. Trojer ((31), Seite 249) darauf hin, daß über 1000 °C in Chromit in oxydierender Atmosphäre, sofern keine Zuwanderung von z. B. MgO stattgefunden hat, zunächst hell reflektierende Zonen mit $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ in fester Lösung und bei weiteren Reaktionsfortschritt ausgezeichnete // (111) des Chromites orientierte $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ -Tafeln analog der Martitisierung des Magnetites entstehen. Genaue Temperaturangaben über temperaturabhängige Erscheinungsbilder in den Chromerzen werden aber nicht gegeben. Eine weitere hier interessierende Arbeit liegt von K. Wohlleben, H. M. Mikami und K. Konopicky (35) vor, die Untersuchungsergebnisse von oxydierend und reduzierend gebranntem

Chromerz veröffentlichten, wobei Mikrosondenresultate einen Einblick in die Konzentrationsverteilung der einzelnen Komponenten erlauben. Leider fehlen auch hier Temperaturangaben, es konnte nur der Hinweis gefunden werden, daß hohe Temperaturen angewandt wurden und die Abkühlung nach dem reduzierenden Brand unter Stickstoffatmosphäre erfolgte. Die reduzierend gebrannte Probe wies keinerlei Veränderungen auf, die oxydierend gebrannte ist dagegen einer vollkommenen Oxydation unterlegen.

Neben den Untersuchungen auf petrographischem und chemischem Wege bezüglich der Temperatureinflussung eines Chromerzes unter verschiedenen Atmosphären sind auch Arbeiten erschienen, aus denen hervorgeht, daß man versucht hat, die Veränderungen in den verschiedenen Erzen mit Hilfe röntgenographischer Methoden festzustellen. E. A. N. B. O. (1) weist darauf hin, daß bei einem natürlichen Chromerz nach Erhitzen und die dadurch bedingte Bildung von Sesquioxiden Cr_2O_3 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 der Gitterabstand beeinflusst wird. Er nimmt beim Erhitzen auf $700 - 900^\circ\text{C}$ ab, während bei höheren Temperaturen eine Zunahme registriert wurde. Auch A. M. Belikow, S. S. Lissnjak und A. N. Morosow (2) zeigen eine Beeinflussung der Gitterabstände auf, wobei sie feststellen, daß ein nichtstöchiometrisch zusammengesetztes Erz, welches häufig einen geringeren Gitterabstand aufweist, durch mehrstündiges Glühen im Vakuum in einen stöchiometrischen Chromspinell übergeführt werden kann unter Vergrößerung des Gitterabstandes. Über die R_2O_3 -Phase in temperaturbehandelten Chromerzen haben u. a. auch W. W. Gontscharow, Je. A. Prokofjewa und S. S. P. Schmitt-Fogelewitsch (7) berichtet. Sie geben auf Grund der Gitterkonstantenbestimmung der R_2O_3 -Phase bei 800° und 1600°C die mengenmäßige Zu-, bzw. Abnahme von Fe_2O_3 bzw. Cr_2O_3 an, nachdem die Proben an Luft bei $400 - 1700^\circ\text{C}$ gebrannt wurden. Ihren Ausführungen kann entnommen werden, daß unter den herrschenden Versuchsbedingungen die Menge des oxydierten FeO und das Mol-Verhältnis $\text{R}_2\text{O}_3/\text{RO}$ bei 1000°C den Maximalwert erreicht hat und es bei höheren Temperaturen

wiederum zu einer Annäherung an die Ausgangswerte kommt.

Abschließend sei nochmals auf das Buch von H. Insley und D. Frechette (10) hingewiesen, die auf Seite 137 zwar in Zusammenhang mit feuerfestem Material ausführen, daß es zur Zeit kaum möglich ist, infolge der Variationsbreite des Rohmaterials und noch unzureichender Kenntnis des Verhaltens unter variierenden Oxydationsbedingungen ein vollständiges Bild über die Mikroskopie von Chrom- und Chrommagnetsteinen abzugeben. Es sind seither 14 Jahre vergangen, die Erkenntnisse sind größer geworden, aber noch immer ist in zwar eingeschränktem Maße diese Aussage für das Chromerz nach den angeführten Literaturhinweisen aktuell. Dieser Tatsache Rechnung tragend, wurde die Arbeit durchgeführt, um einmal zusammenfassend die petrographischen Details, die sich unter oxydierenden und reduzierenden Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen an reinen Chromerzen ergeben, zu erfassen, wobei einige zusätzliche Bestimmungen das Bild abrunden sollten.

B. Versuchsmaterial

Für die petrographischen Untersuchungen haben wir vier Roherze ausgewählt, die in ihrer Ausbildung deutlich unterschiedlich sind und auch nach den chemischen Analysen eine gewisse Variationsbreite erfassen lassen. Zur Auswahl gelangte ein Erz aus der Türkei (Fundort Gölalan), eine Probe aus Persien (Fundort Esfandaghe), eine Probe aus Rhodesien (Fundort Selukwe) und eine Probe von den Philippinen (Fundort Masinloc). Eine ausführliche Beschreibung der Fundorte wurde bereits im 1. Teil (36) gegeben, so daß hievon Abstand genommen werden kann, zumal auf Grund der späteren Untersuchungsergebnisse der Beweis erbracht wurde, daß weitgehend identisches Probenmaterial zur Verwendung kam.

Die an dem für die Versuche herangezogenen Erzmaterial (Körnung 2 — 3 mm) neuerlich durchgeführten Analysen sind der Tabelle 1 zu entnehmen (Analysen durchgeführt im Labor der Österreichisch Amerikanischen-Magnesit AG., Analytiker H. Prosche).

Tabelle 1

Chemische Analysen der untersuchten Chromerzproben

Fundland	Türkei	Persien	Rhodesien	Philippinen
Fundort	Gölalan	Esfandaghe	Selukwe	Masinloc
SiO_2	3,65	2,32	5,60	5,31
Fe_2O_3	15,26	14,62	17,86	14,22
Al_2O_3	12,02	8,78	11,62	27,08
Cr_2O_3	49,35	55,95	48,85	31,95
CaO	0,38	0,12	0,33	0,37
MgO	17,80	16,55	15,13	19,73
NiO	0,13	0,15	0,16	0,20
TiO_2	0,16	0,17	0,27	0,26
Glv.	1,25	1,34	+ 0,18	0,88

C. Versuchsdurchführung

Von den vier Chromerzproben wurde die Körnung 2 – 3 mm für die Versuche herangezogen, diese mit Sulfitablauge gebunden und zu Probekörpern in Zylinderform mit 1 cm Durchmesser verpreßt. Die so hergestellten Probezylinder sind jeweils 2 Stunden in oxydierender oder reduzierender Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen gebrannt worden und zwar 200, 400, 600, 800 und 900 °C in einem elektrisch beheizten Muffelofen, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600 und 1700 °C in einem Hochtemperaturofen, der nach dem Regeneratorsystem arbeitet und mit Öl beheizt wird. Zur Erzielung der oxydierenden Atmosphäre wurden die Öfen unter normalen Betriebsverhältnissen gefahren, während die reduzierenden Bedingungen dadurch gewonnen wurden, daß in einem ausgehöhlten basischen ff. Stein Kohlegrieß eingebracht worden ist, in welchem die vier verschiedenen Erzzyylinderproben eingebettet wurden, so daß

diese völlig umhüllt waren und daher relativ extrem starken reduzierenden Bedingungen ausgesetzt worden sind. Die Temperaturmessung beim oxydierenden Brand erfolgte im elektrischen Muffelofen mit Hilfe eines Thermoelementes, im Hochtemperaturofen dagegen auf optischem Wege. Die Temperaturmessung unter reduzierenden Bedingungen geschah dermaßen, daß durch den basischen Stein ein Thermoelement eingeführt wurde, wodurch es möglich war, im Bereich der von Kohlegrieß umhüllten Proben die Temperaturmessung vorzunehmen, was bis 1500 °C einwandfrei vorgenommen werden konnte. Bei höheren Temperaturen waren die reduzierenden Bedingungen für das Thermoelement bereits soweit fortgeschritten, daß es zur Zerstörung desselben kam, so daß wir auf Grund der Erfahrung von den vorhergehenden Bränden nur mehr optische Messungen an der Oberfläche des Prüfblockes vornehmen konnten und entsprechend höhere Außentemperaturen angewandt haben.

H 1

6 x

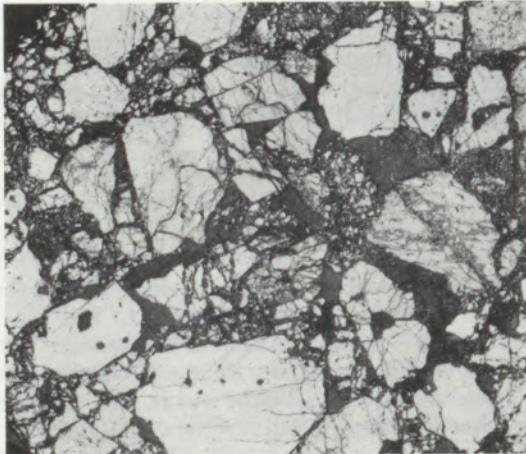


Abb. 1
Türkisches Erz

H 2

6 x

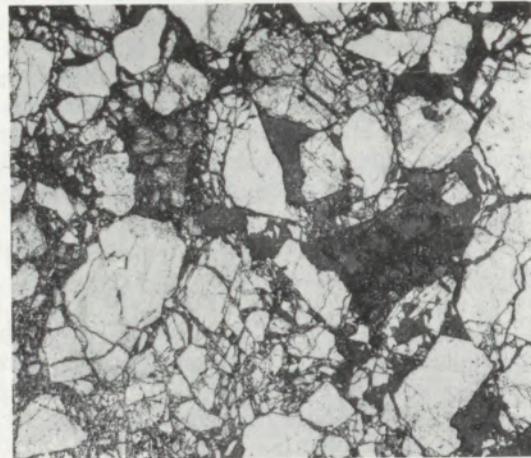


Abb. 2
Persisches Erz

H 3

6 x

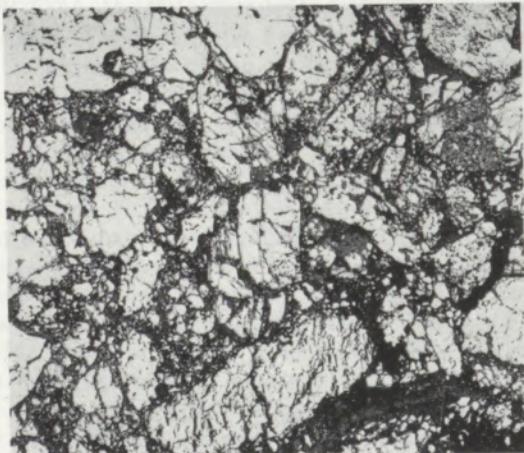


Abb. 3
Rhodesisches Erz

H 4

6 x

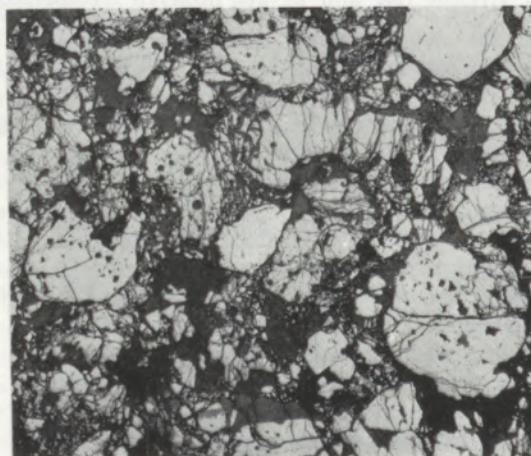


Abb. 4
Philippinisches Erz

Übersichtsaufnahmen der 4 Rotherz-Versuchspastillen im Auflicht (hell = Chromerzkörner mit grauen Silikateinschlüssen und tektonisch verursachten Sprüngen; dunkelgrau = vorwiegend gießharzerfüllter Porenraum, wenige Silikatkörner)

Nach Fertigstellung der Brände sind die Proben in Gießharzpastillen eingebettet worden und der nachträgliche Schnitt wurde so gelegt, daß der Kern der Pastillen miterfaßt werden konnte. Die so präparierten Proben wurden für Anschliffe vorbereitet und im Auflicht untersucht, in der Art, wie es im 1. Teil der Arbeit schon ausführlich beschrieben worden ist (36).

Nach der petrographischen Bearbeitung sind an denselben Proben, die für die Anschliffuntersuchung verwendet worden sind, Probenanteile für die röntgenographischen Untersuchungen entnommen worden, um — wie im ersten Teil der Arbeit — die Gewähr zu haben, daß ein und dasselbe Präparat den verschiedenen Bestimmungen unterworfen wurde. Es ist dabei wiederum getrachtet worden, nur die für die Diffraktometeraufnahmen notwendigen Mengen durch Abtrennen einer ca. 2 mm starken Oberflächenschicht mit Hilfe einer Diamantsäge zu gewinnen, um nicht das Präparat zu zerstören. Außerdem sind noch Berechnungen der möglichen Komponenten in Mol-% aus den vorliegenden Analysen vorgenommen worden, um einen Vergleich mit den im ersten Teil untersuchten Proben anstellen zu können.

D. Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen

Den folgenden Ausführungen muß vorweggenommen werden, daß der Untersuchung insofern ein Mangel anhaftet, als es nicht möglich war, eine einzige Probe unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei verschiedenen Temperaturen zu prüfen, weshalb auch nicht immer ein und dieselbe Schliffstelle erfaßt werden konnte. Es ist verständlich, daß bei einem gekörnten Chromerz, welches zudem einer Lagerstätten-durchschnittsprobe entnommen worden ist, ein entsprechender Streubereich ausbildungsmäßig, texturrell, bezüglich der Verteilung und der Art der Gangminerale usw. vorliegt, so daß eine völlig exakte Gegenüberstellung der Erze anhand von Bildern nur möglich wäre, wenn der gesamte Streubereich mit Mikrofotos belegt werden würde. Da dies weit über den Rahmen der Arbeit hinausgeht, mußte eine Beschränkung dahingehend erfolgen, daß nur markante Ausbildungsmerkmale in den einzelnen Proben für die Gegenüberstellung ausgewählt wurden, um annähernd eine Vergleichsbasis zu schaffen. In jenen Fällen, wo in der Gesamtprobe zusätzlich auffallende Unterschiede zu verzeichnen waren, ist das Bildmaterial

H 5

180 x



Abb. 5

H 6

180 x

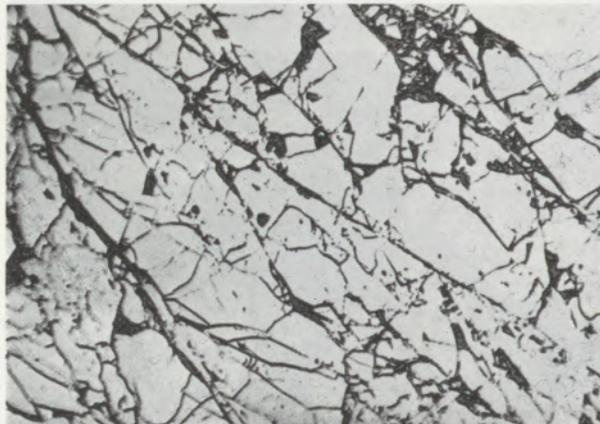


Abb. 6

H 7

180 x

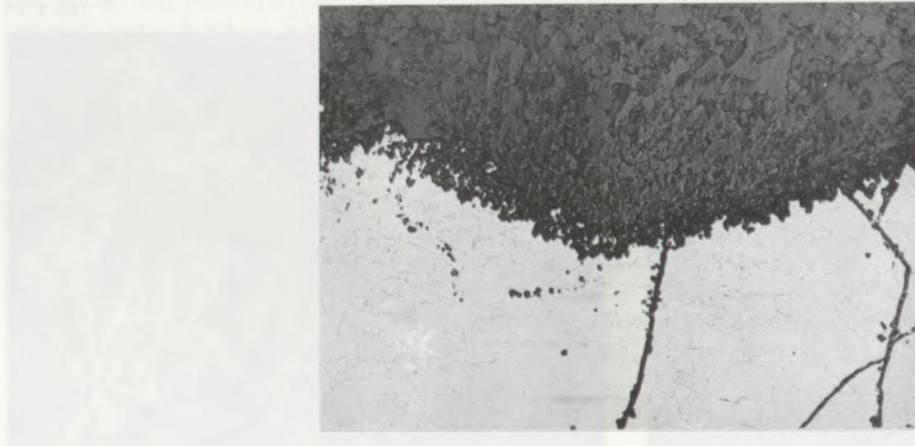


Abb. 7

Ausschnitte aus der türkischen Roherzprobe

durch einzelne Aufnahmen ergänzt worden unter detaillierter Beschreibung der besonderen Erscheinungsformen.

Die beiden Bildserien I „oxydierend“ und II „reduzierend“ sollen vorerst einmal die ins Auge springenden Veränderungen bei den 4 Erzproben, welche bei den einzelnen Temperaturstufen aufgetreten sind, wiedergeben. Es zeigt sich hiebei bereits, daß zwischen den Erztypen deutliche Unterschiede nachweisbar sind, da gewisse Veränderungen in den Erzkörnern nicht für alle Erze im selben Temperaturbereich und in derselben Ausbildungsform auftreten.

Um die Veränderungen in den 4 Erzproben besser beurteilen zu können, erscheint es vorerst notwendig, kurz die petrographisch typischen Merkmale des jeweiligen Ausgangsmaterials, welches zur Untersuchung gelangte, zu beschreiben.

Das türkische Erz (Abb. 1) besteht aus „ruhigen“, also tektonisch wenig beanspruchten Körnern (Abb. 5), bis zu solchen, die relativ starke Zerdrückung zeigen (Abb. 6). Die Menge der Gangminerale variiert, ebenso unterschiedlich sind die sich bildenden Komponenten. An Silikaten sind dabei hauptsächlich Olivin mit mehr oder minder starker Serpentinisierung zu beobachten, dann Pyroxene,

Kämmererit und ähnliche Verbindungen. Auch Carbonate (Kalkspat und Magnesit) treten in geringerer Menge auf. Die Kontaktgrenze Chromerz zur Gangart ist meist scharf begrenzt, mitunter können aber auch Korrosionszonen beobachtet werden (Abb. 7). Neben den in „ruhigen Erzkörpern“ auftretenden Sprüngen und Haarrissen liegen auch zeilenförmig angeordnete feinporige Zonen vor, die zusätzlich häufig schwach heller reflektierende Bereiche erkennen lassen.

Das für die Untersuchung verwendete persische Erz (Abb. 2) ist etwas mehr tektonisch beansprucht und vor allem stark mit Silikaten durchwachsen (Abb. 8), eine Ausbildung, die für diese Erzqualität typisch ist. Die durch die kompakten Erzkörner durchziehenden Sprünge lockern das Gefüge etwas auf (Abb. 9), daneben sind aber Körner vorhanden, die vollkommen zerdrückt und von Silikaten durchwachsen sind (Abb. 10). Im Bereich von Silikateinschlüssen und silikaterfüllten Sprüngen können vereinzelt magnetitreichere Mischkristallausscheidungen und -säume, die z. T. Rekurrenzen erkennen lassen (Abb. 11), beobachtet werden.

Das rhodesische Erz erscheint nach der Übersichtsaufnahme (Abb. 3) aufgelockerter. Im Gegensatz zu den beiden vorher beschriebenen Erzen,

H 8

180 x

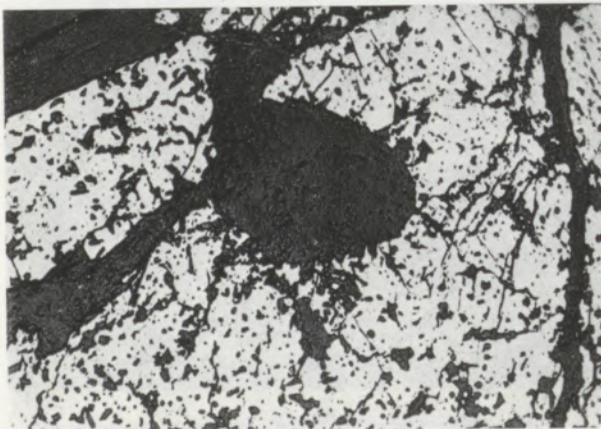


Abb. 8

H 9

180 x

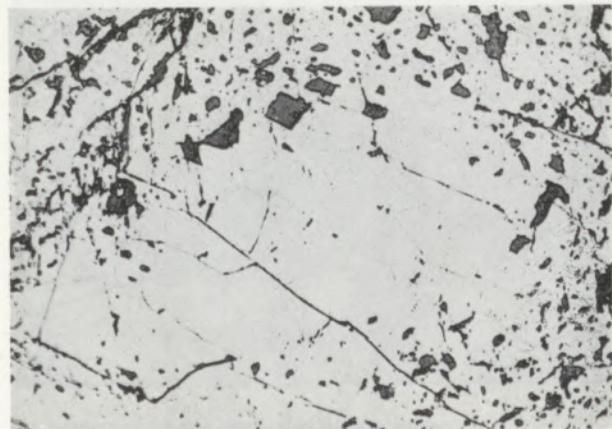


Abb. 9

H 10

180 x

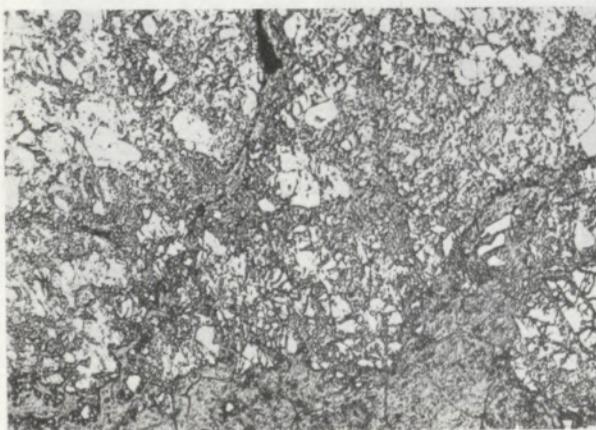


Abb. 10

H 11

300 x Öl



Abb. 11

Ausschnitte aus der persischen Roherzprobe

H 12

180 x

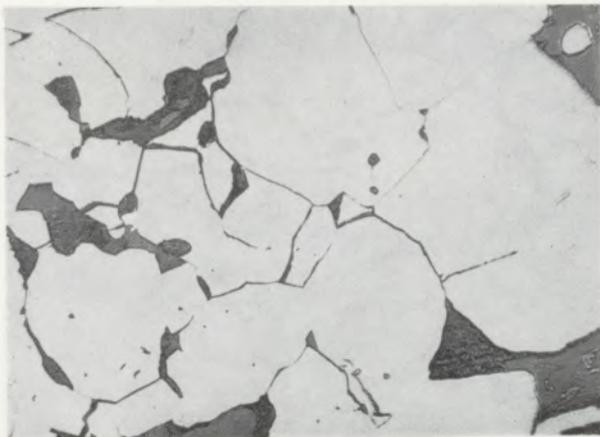


Abb. 12

H 13

180 x

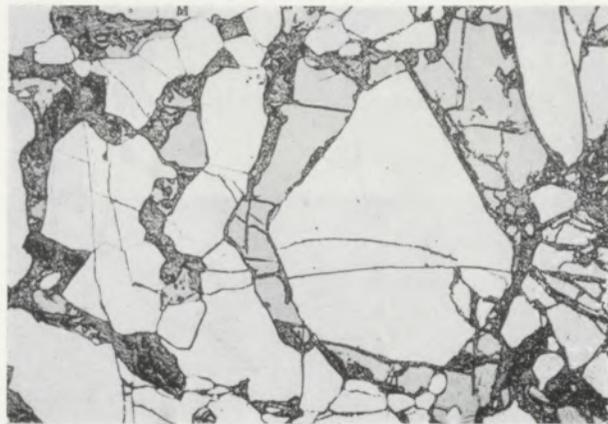


Abb. 13

Ausschnitte aus der rhodesischen Roherzprobe

H 14

180 x



Abb. 14

H 15

180 x



Abb. 15

Ausschnitte aus der philippinischen Roherzprobe

die wie im Falle Türkei vorwiegend „ruhig“ bzw. im Falle Persien stark mit Silikaten durchwachsen sind, liegt hier eine Gefügeausbildung vor, welche völlig andersartig ist. Die Erzkörner von annähernd isometrischer Ausbildung schließen z. T. eng aneinander und bilden ein pflasterartiges Gefüge (Abb. 12) oder sie sind weitgehend in Silikate eingebettet und nur brückenartig untereinander verbunden (Abb. 13). In den Silikaten, die ebenfalls in bezug auf ihre Komponenten eine gewisse Streubreite aufweisen, sind nicht selten Sulfideinschlüsse unterschiedlicher Größe eingebettet.

Das philippinische Erz ist, wie der Übersichtsaufnahme (Abb. 4) entnommen werden kann, tektonisch relativ wenig beansprucht und zahlreiche Erzkörner haben rundliche Ausbildung. In den Erzkörnern selbst sind für philippinisches Erz typische Merkmale aufzuzeigen, so sind die Oberflächen der Erzkörper in Kontakt zu den Silikaten stets gerundet (Abb. 14) und in den Silikaten, die aus Olivin mit unterschiedlich starker Serpentinisierung neben anderen Gangartmineralien bestehen, treten häufig feinste Sulfidausscheidungen auf. Ähnlich wie bei

türkischem Erz zeigen die Chromerzkornoberflächen in Kontakt zu Silikat vereinzelt Korrosions- und Auflösungserscheinungen (Abb. 15).

D.1 Veränderungen unter oxydierenden Brennbedingungen

In „oxydierender“ Atmosphäre sind nach den Übersichtsaufnahmen der Bildserie I bis 600 °C keine auffallenden Veränderungen zu erkennen, lediglich das persische Erz zeigt bei 600 °C lokal eine durchwegs feinst ausgebildete, heller reflektierende Phase gleichmäßig verteilt im Erzkörper. Bei detaillierter Untersuchung sind Oxydationsauswirkungen am türkischen und persischen Erz bei 600 °C erstmals festzustellen, während im rhodesischen und philippinischen Erz noch keine Veränderungen im Chromit zu verzeichnen waren.

Ab 800 °C dagegen sind in allen 4 Erzproben auflichtmikroskopisch die Oxydationseinwirkungen nachzuweisen, die sich einerseits durch stärker hellreflektierende Kluftfüllungen (Abb. 16, 17), andererseits durch Aufhellungen um Silikateinschlüsse und entlang von silikaterfüllten Klüften (Abb. 18, 19) widerspie-

H 16

180 x



Abb. 16

H 17

180 x

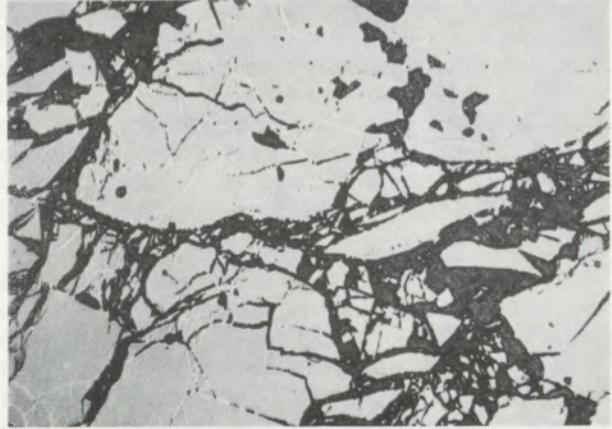


Abb. 17

H 18

180 x



Abb. 18

H 19

180 x



Abb. 19

H 20

180 x



Abb. 20

Bildung von hellreflektierenden Ausscheidungen in den Chromerzkörnern nach oxydierendem Brand ab 800 °C

geln. Die Ausbildung der Oxydationsmerkmale ist teilweise von der Erzprobe abhängig, wie z. B. beim stark mit Silikaten durchwachsenen persischen Erz, wo vermehrt kleine hell reflektierende Ausscheidungen gerade in Silikateinschlußnähe auftreten oder beim philippinischen Erz, welches neben den eben beschrie-

benen Oxydationsbildern auch größere Entmischungsformen (Abb. 20) zeigt.

Mit steigender Temperatureinwirkung nehmen die sich durch Oxydationseinwirkung bildenden Ausscheidungsformen an Menge und teilweise auch an Größe

zu, sie werden ausgeprägter und deutlicher sichtbar, wie aus den Übersichtsaufnahmen (siehe Bildserie I) hervorgeht und dominieren zwischen 1000° und 1400°C beim türkischen, persischen und rhodesischen Erz. Beim philippinischen Erz dagegen tritt die ver-

stärkte Entwicklung der die Oxydation widerspiegelnden Ausscheidungen im Bereich von 1100° bis 1300°C auf. Der Formenreichtum der R_2O_3 -Phasen ist dabei sehr vielfältig von gerade noch auflichtmikroskopisch erfaßbar über kristallographisch ausgerich-

H 21

500 x

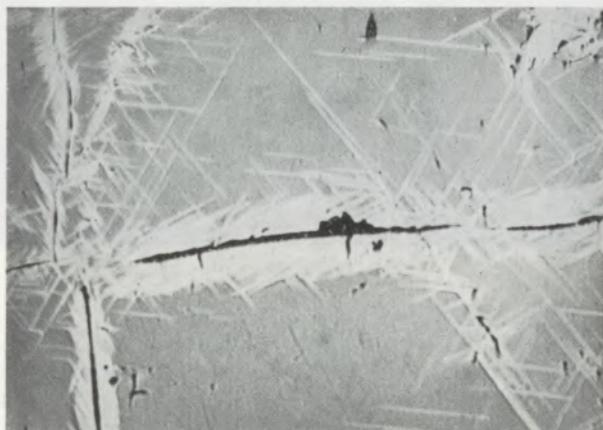


Abb. 21

H 22

670 x Öl

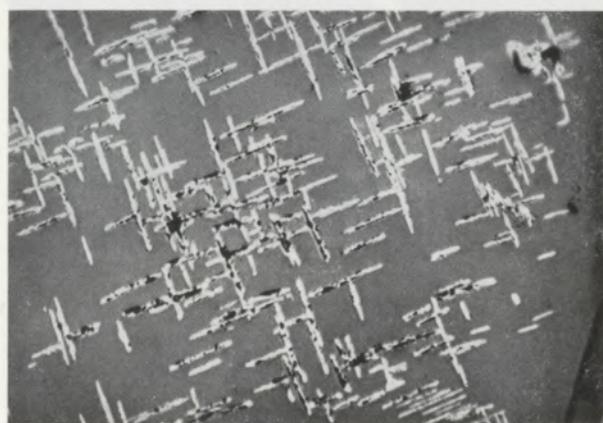


Abb. 22

H 23

670 x Öl



Abb. 23

H 24

180 x



Abb. 24

H 25

180 x



Abb. 25

H 26

180 x

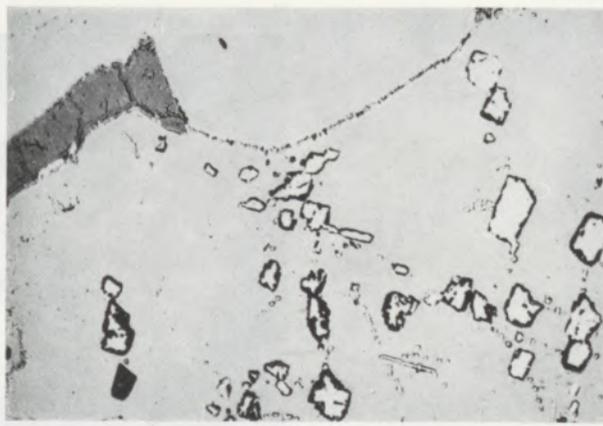


Abb. 26

R_2O_3 -Entmischungen verschiedener Ausbildung in den Chromerzkörnern nach oxydierendem Brand im Temperaturbereich von 1000 – 1300°C (weiß = R_2O_3 -Entmischungen, hellgrau bis grau = Chromitrestkörper, dunkel bis schwarz = Polierausbrüche, graue Phase in Abb. 26 = Silikatverbindung)

H 27

660 x Öl



Abb. 27

H 28

700 x

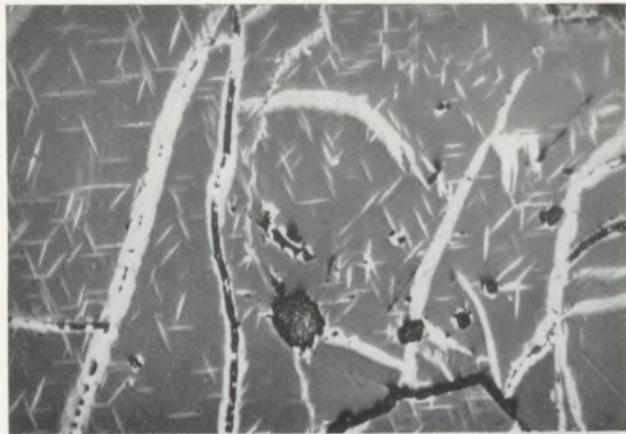


Abb. 28

R₂O₃-Entmischungen verschiedener Ausbildung

teten Lamellen bis zu tafeligen und „isometrischen“ Gebilden (Abb. 21 — 26). Es werden mitunter entlang von Sprüngen breitere Zonen erfaßt (Abb. 27, 28) oder an Korngrenzen treten „flammartige“ Ausscheidungen auf. Auch im Reflexionsvermögen können bei

Kluftfüllungen oder größeren Entmischungen Differenzierungen beobachtet werden (Abb. 29, 30) was jedoch häufig an bestimmte Erztypen gebunden ist, wie z. B. besonders auffällig beim philippinischen Erz (Abb. 31).

H 29

1280 x Öl

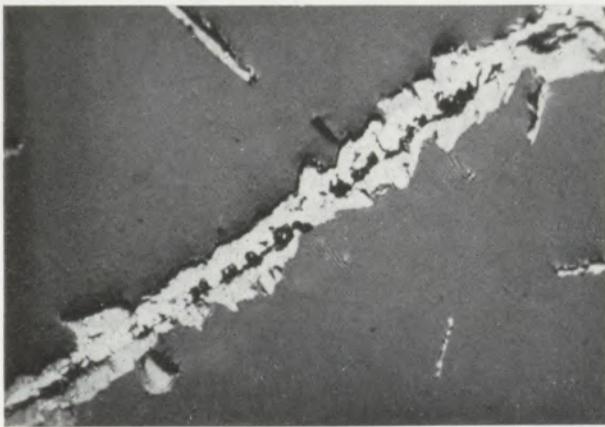


Abb. 29

H 30

660 x Öl



Abb. 30

H 31

2540 x Öl

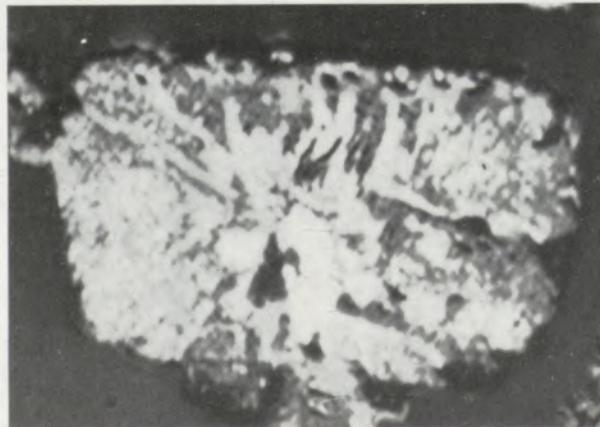


Abb. 31

R₂O₃-Entmischungen im philippinischen Erz nach oxydierendem Brand (1000 °C — 1200 °C) gekennzeichnet durch zwei im Reflexionsvermögen unterschiedliche Komponenten

H 32

500 x



Abb. 32

Stark vergrößerte R_2O_3 -Entmischungen im persischen Erz nach oxydierendem Brand zwischen 1600 und 1700 °C (weiß = R_2O_3 -Entmischungen, hellgrau = Chromitrestkörper, dunkel = Polierausbrüche)

H 33

2960 x Öl



Abb. 33

Beginnende Kontaktreaktion Chromerzkorn umgebendes Silikat (glatt grau = Chromitkorn, weiß = R_2O_3 -Phasen in Silikat vordringend, grau diffus = Silikat)

H 34

760 x

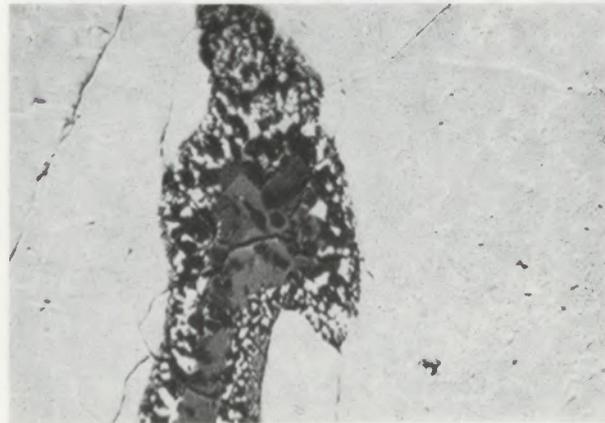


Abb. 34

H 35

1800 x Öl

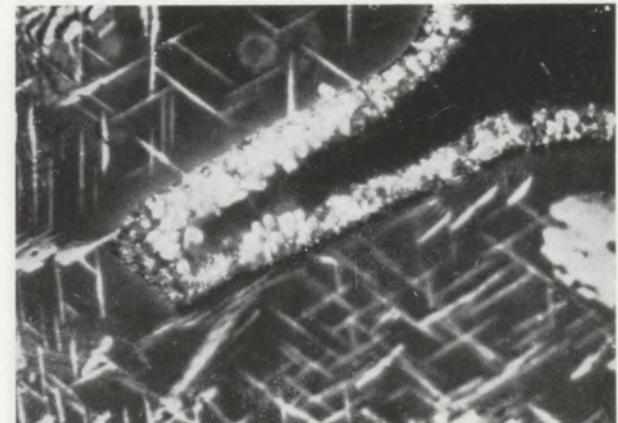


Abb. 35

H 36

760 x

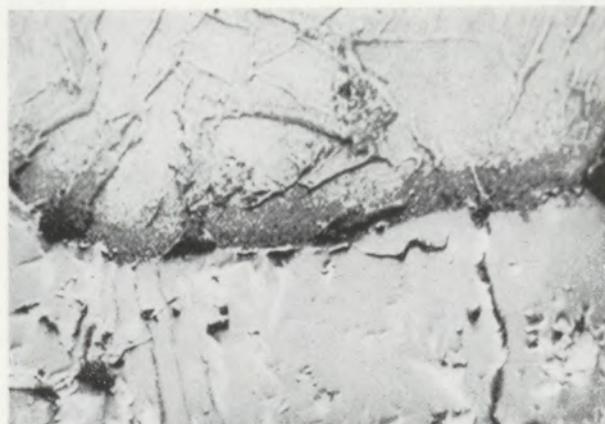


Abb. 36

H 37

990 x



Abb. 37

Reaktionszonen Chromerzkorn/Silikat (im Silikat hellreflektierende Sekundärspinellbildungen, Abb. 36 zeigt im Silikat dunkleren Reaktionssaum)

Über 1400 °C bis 1700 °C vermehren sich die Entmischungen nicht mehr, im Gegenteil, beim türkischen und rhodesischen Erz kommt es zu einer Verringerung. Lediglich das persische Erz zeigt scheinbar etwas Zunahme und vor allem Vergrößerung der Ausscheidungen (Abb. 32). Das philippinische Erz ist ab dem 1400 °C-Brand entmischungsfrei.

Die Oberflächen der Chromerzkörner zeigen bis 1100 °C mit Ausnahme flammartiger Oxydationsausscheidungen, die schon ab 800 °C in Ansätzen auftreten, praktisch keine Veränderungen. Bei 1100 °C beginnt sich im rhodesischen Erz unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine Reaktion zwischen Erz und umgebenden Silikat abzuzeichnen, sofern dieses in größerer Menge und nicht nur schmale Klüfte des Chromites erfüllend, vorliegt. In die sich bildenden Spaltrisse und Hohlräume der umgebenden Silikate, die sich infolge der Silikatveränderungen unter Hitzeeinwirkung bilden, beginnen sesquioxidhaltige Verbindungen einzudringen (Abb. 33). Bei den 3 anderen Erzproben (türkisch, persisch und philippinisch) konnte

ein Hinweis für derartige Reaktionen bei 1100 °C nicht gefunden werden.

Bei 1200 °C ist diese Reaktionszone im rhodesischen Erz wesentlich ausgeprägter (Abb. 34, 35). Es scheiden sich in einem schmalen Bereich Spinelle in sehr aufgelockerter Einlagerung in den Silikaten aus. Von den 3 übrigen Erzen konnte am persischen und im geringeren Ausmaß auch am türkischen Erz bei dieser Temperaturstufe eine Wechselwirkung insofern nachgewiesen werden, als das Silikat im Kontakt zu Chromit bei Betrachtung in Ölimmersion Braunfärbung zeigt und so ein schmaler Saum dem eigentlichen Erzkörper vorgelagert erscheint (Abb. 36). Ausscheidungen von neu gebildeten Spinellen waren nicht festzustellen.

Ab 1300 °C können Reaktionen zwischen Chromit und Silikat bezogen auf einen sehr schmalen Bereich nicht mehr abgelesen werden, lediglich beim rhodesischen Erz ist nach Kenntnis der vorhergegangenen Reaktionsauswirkungen bei 1100 ° und 1200 °C ein

H 38

180 x

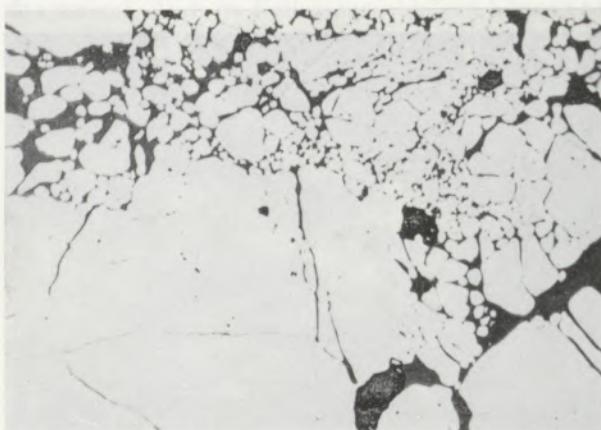


Abb. 38

Rekristallisationserscheinungen an kataklastisch zerbrochenen Chromerzkörnern

H 39

180 x

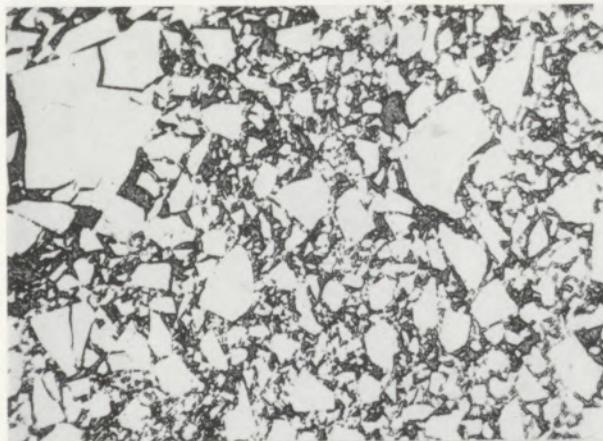


Abb. 39

Kataklastisch zerbrochenes Erz (Rohzustand)

H 40

180 x



Abb. 40

Kataklastisch zerbrochenes Erz mit beginnender Oberflächenverrundung der einzelnen Erzkörner bei Temperatureinwirkung

H 41

520 x

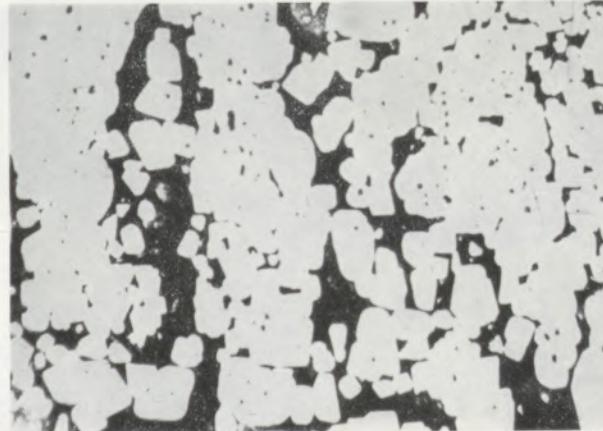


Abb. 41

Kataklastisch zerbrochenes Erz mit fortgeschrittenen Rekristallisationserscheinungen bei Einwirkung höherer Temperaturen

Rückschluß möglich, da im unmittelbaren Kontaktbereich in den Silikaten mehr oder minder große Spinellneubildungen vorliegen (Abb. 37). Ab dieser Temperatur beginnt in allen Erzen eine zunehmende Verrundung der Erzoberflächen mit Ausnahme des philippinischen Erzes, wo schon ab 1200 °C der Verrun-

dungsbeginn einsetzt. Die Oberflächenverrundung ist meist in den tektonisch zerbrochenen brekziösen Erzkörnern ausgeprägter als bei den „ruhigen“ und nur von wenigen Haarrissen durchzogen, weshalb die Ausbildung besser mit einem Bild (Abb. 38) aus einem solchen Bereich vor Augen geführt werden kann. Die

H 42

670 x Öl

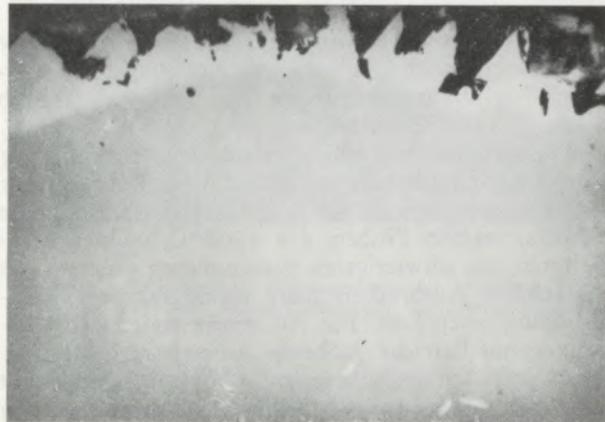


Abb. 42

H 43

670 x Öl

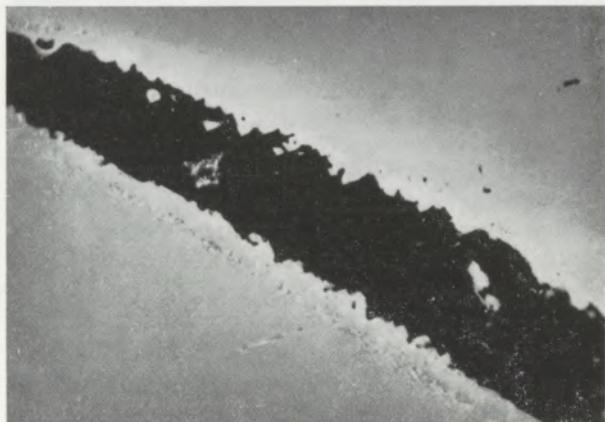


Abb. 43

H 44

1300 x Öl

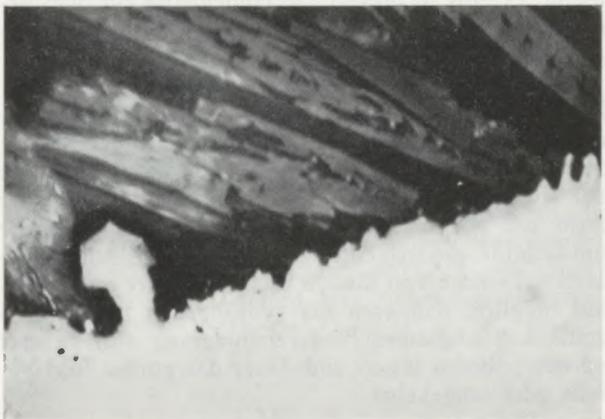


Abb. 44

H 45

990 x

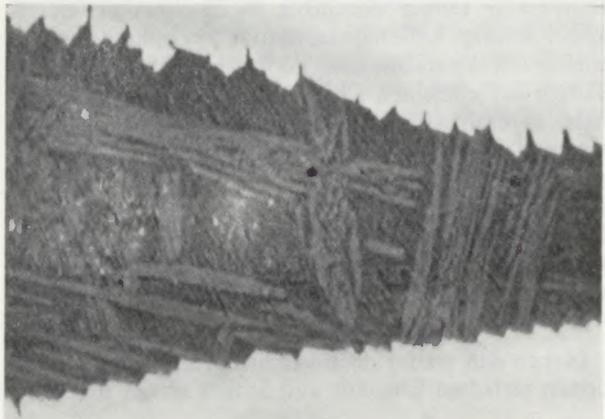


Abb. 45

11721

900 x Öl

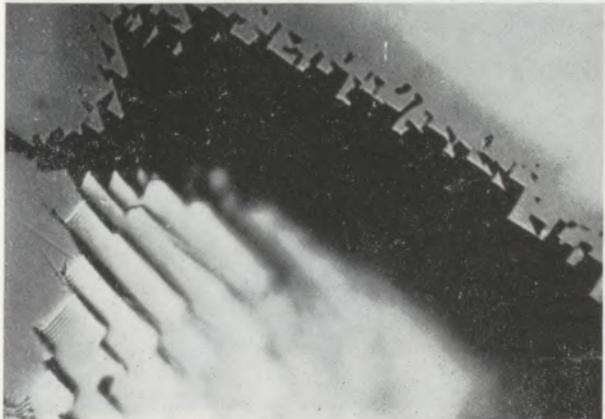


Abb. 46

11722

5540 x Öl



Abb. 47

Rekristallisationswachstumsformen an Chromerzkornoberflächen bei Einwirkung höherer Temperaturen (dunkel bis grau mit grauen tafeligen Kristallbildungen = Silikatphasen und glasige Matrix)

Verrundung ist der Beginn der Rekrystallisation und es war zu erwarten, daß in der Versuchsreihe mit steigender Temperatur die Rekrystallisationsauswirkungen in zunehmendem Maße zur Geltung kommen, also ein allmählicher Übergang von regellos zerbrochenen Körnern über oberflächliche Abrundung der splittrigen und eckigen Formen bis zu Oktaederquerschnitten, eintritt. Auch dies läßt sich am vorteilhaftesten an kataklastisch zerbrochenen Körnern demonstrieren (Abb. 39, 40, 41). Eine vollständige Rekrystallisation, wie sie nach längerem Brand oder sonstigen günstigen Brennbedingungen in solchen Kornhaufwerken resultiert (s. z. B. F. T r o j e r (32), Seite 191), war unter den gegebenen Versuchsbedingungen noch nicht zur Ausbildung gekommen, obzwar vereinzelt an Kornoberflächen bereits Ansätze zur Bildung kristallographisch begrenzter Neukristallisationen beobachtet werden können (Abb. 42).

Die drei Erze, türkisch, persisch und rhodesisch zeigen einander ähnliche Verhältnisse, während im philippinischen Erz, welches allgemein abweichendes Verhalten zeigt, auch in bezug auf die Rekrystallisationseigenschaften an Kornoberflächen andersartige Reaktionen ablaufen. Schon ab 1300 °C hat man den Eindruck, daß in Sprüngen des Chromites verzahnte Gebilde aufwachsen (Abb. 43, 44), die mit steigender Temperatur immer deutlicher in Erscheinung treten, wobei häufig Reflexionszonarität (peripher dunkler) mit der Rekrystallisation konform geht. Die Oberflächen der einzelnen Chromitkörner werden größtenteils sägezahnartig ausgebildet (Abb. 45) und es kommt lokal zu annähernd würfelförmiger Begrenzung gegen die Silikatphase (Abb. 46). Dadurch, daß die Zwischenräume solche Silikatphasen und Glas zeigen, die in Ölimmersion glasig durchsichtig sind, läßt sich auch die Oberflächenbeschaffenheit der Chromitkörner und deren kristallographisch begrenztes Relief sehr gut beobachten (Abb. 46, 47).

Neben den weiter oben beschriebenen Kontaktreaktionen zwischen Chromit und Silikat treten bei höhe-

ren Temperaturen (über 1400 °C) Hinweise auf, die ebenfalls derartige Wechselwirkungen aufzeigen, nur daß sie jetzt die gesamte Silikatphase erfassen und nicht auf einen schmalen Saum beschränkt bleiben. Daß diese Reaktion „großräumiger“ vor sich geht, ist aus der Tatsache abzuleiten, daß sich nach der Abkühlung Ausscheidungen von sesquioxidhaltigen Dendriten zusätzlich zu den üblichen Forsteriteleisten in der rest-raumerfüllenden Glasphase bilden (Abb. 48, 49).

Zu den bisher beschriebenen Beobachtungen, die die petrographisch erfassbaren Veränderungen bei oxydierenden Brennbedingungen im Temperaturbereich 1200 – 1400 °C aufzeigten, ist noch hinzuzufügen, daß, abgesehen von einer verstärkten Anreicherung von R_2O_3 -Entmischungen, auch die Polierbarkeit der Anschliffe beeinflusst wird. Es zeigte sich, daß die Schliche, welche Proben des 1300 °C-Brandes beinhalteten, am schwierigsten auszupolieren waren, da es zu starken Ausbrüchen trotz mannigfaltiger Poliermanipulationen kam. Die Ausbrüche traten dabei besonders im Bereiche größerer „isometrisch“ bis tafeliger R_2O_3 -Entmischungen auf (Abb. 50). Es scheint also, als würden mit zunehmendem Anteil solcher R_2O_3 -Entmischungen die Probekörper verspröden, bzw. die Polierfähigkeit der größeren Entmischungen ist unter den gegebenen Polierbedingungen unzureichend. Es fällt in diesem Zusammenhang auf, daß gerade die gedrunzen ausgebildeten R_2O_3 -Entmischungen wie porös erscheinen (Abb. 51) und in gewissem Sinne an die von F. T r o j e r ((31), Seite 62) beschriebenen Martitiserungserscheinungen des Magnetites, nämlich die bei „langsamer“ Oxydation eines Bleches auftretenden porösen Hämatitkristalle, erinnern. Nach der allgemeinen Beobachtung scheint es sich hier aber nicht um poröse Kristalle zu handeln, sondern nur um Gebilde, die sich einer vollständigen Politur widersetzen. Es wäre von diesem Gesichtspunkte aus durchaus möglich, daß auch die gedrunzenen Hämatitkristalle bei langsamer Blechverzunderung sich äußerst schwer polieren lassen und daher das poröse Bild liefern oder umgekehrt.

11760

180 x

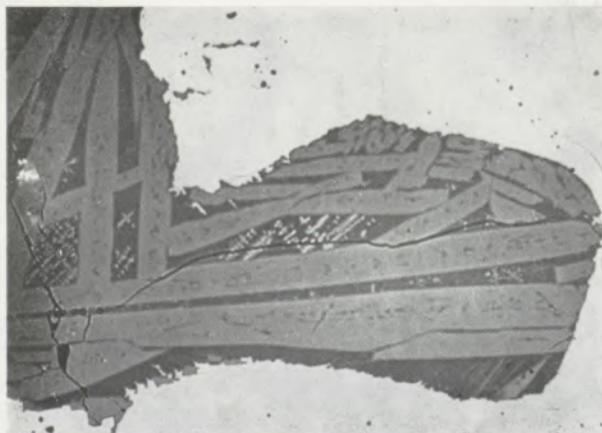


Abb. 48

H 46

670 x ÖI

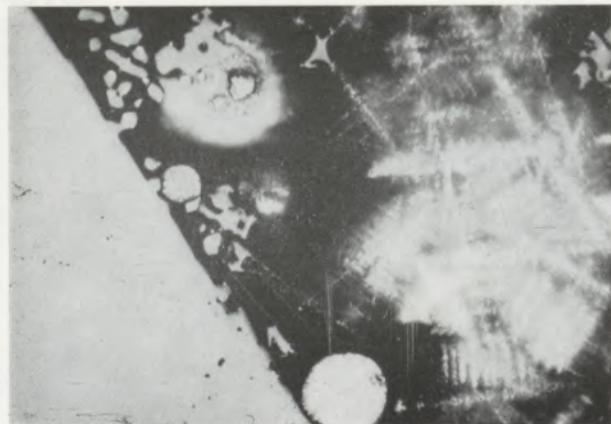


Abb. 49

Dendritische Magnetitausscheidungen in der Glasphase (weiß = Chromitkorn, hellgraue Tafeln = Olivin, dunkelgrau bzw. schwarz = Glas)

H 47

180 x

H 48

670 x Öl

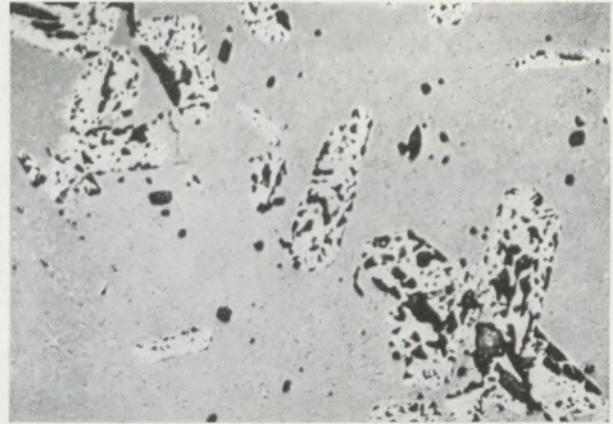
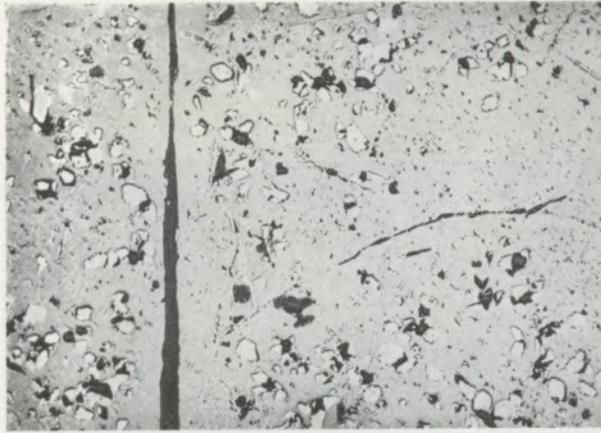


Abb. 50

Abb. 51

R₂O₃-Ausscheidungen im Chromerzkorn mit schlechten Poliereigenschaften (weiß = R₂O₃-Entmischungen, hellgrau bis grau = Chromitrestkörper, dunkelgrau bis schwarz = überwiegend Poren teilweise Silikat)

Abschließend sei in einer Tabelle (s. Tabelle 2) schematisch und übersichtlich nochmals das Auftreten der petrographisch nachweisbaren typischen Oxydationserscheinungen, die sich in Form von R₂O₃-Entmischungen verschiedener Ausbildungen widerspiegeln, skizziert.

D.2 Veränderungen unter reduzierenden Brennbedingungen

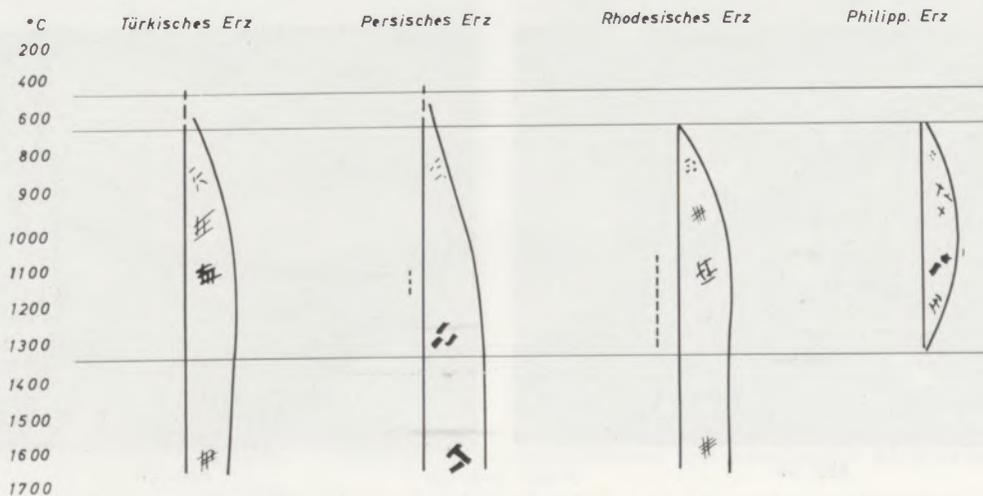
Besonders auffallende Veränderungen, welche in „reduzierender“ Atmosphäre an den 4 Erzen beobachtet werden können, sind vorerst einmal den Übersichtsaufnahmen der Bildserie II zu entnehmen. Im Gegensatz zu den Feststellungen unter oxydierenden Verhältnissen, wo schon ab 600 °C Auswirkungen nachweisbar waren, treten hier augenscheinlich typi-

sche Reduktionseinflüsse erst ab 1300 °C im philippinischen Erz und ab 1400 °C bei den 3 anderen Erzproben (türkisch, persisch und rhodesisch) auf. Sie sind vor allem durch das Entstehen von metallischen Eisentröpfchen meist in den silikaterfüllten Klüften gekennzeichnet, wobei diese nach den vorliegenden Resultaten mit steigender Temperatur offensichtlich zu ständig größeren Ansammlungen „zusammenlaufen“. Konform mit der Zunahme des metallischen Eisens geht eine rapide Abnahme des Reflexionsvermögens der Chromitkörner.

Die Aussagen über den effektiven Einfluß reduzierender Brennbedingungen gestalteten sich bei den gewählten Versuchsbedingungen insofern etwas schwieriger als gegenüber den Probezylindern, die in oxydierender Atmosphäre geprüft wurden, deutliche Un-

Tabelle 2

Schematische Darstellung der petrographisch nachweisbaren Veränderung unter Temperatureinfluß in oxydierender Atmosphäre (Gestalt und Menge der R₂O₃-Entmischungen)



----- Auflichtmikroskopisch nachweisbare Kontaktreaktion Erz / Silikat

terschiede zwischen der Peripherie und dem Kern der Testpastillen zu finden waren. Es kam durch die völlige Einbettung in Kohlegrieß zu einer weitaus stärkeren Reduktion in den Randpartien, so daß stets

eine Differenzierung möglich ist. Die Erschwernis bei der Beurteilung des Reduktionsbeginns ist vor allem dadurch gegeben, daß, wenn randlich in einer schmalen Zone bereits deutliche Auswirkungen festzustel-

H 49

670 x Öl

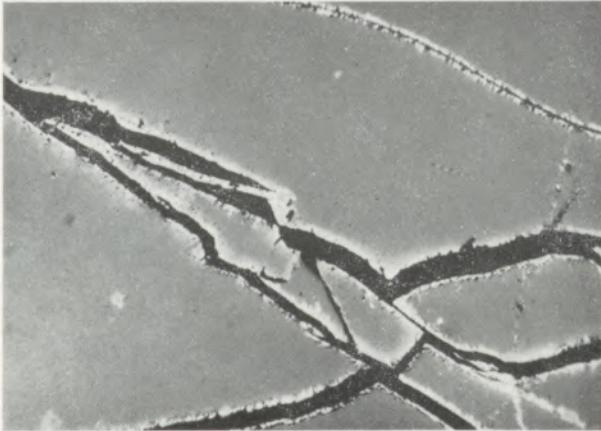


Abb. 52

H 50

670 x Öl

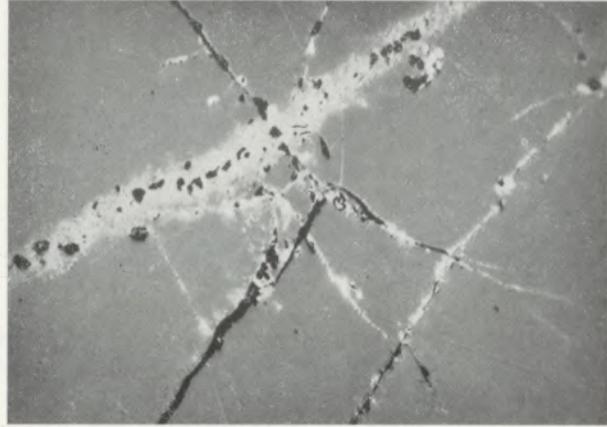


Abb. 53

H 51

1300 x Öl

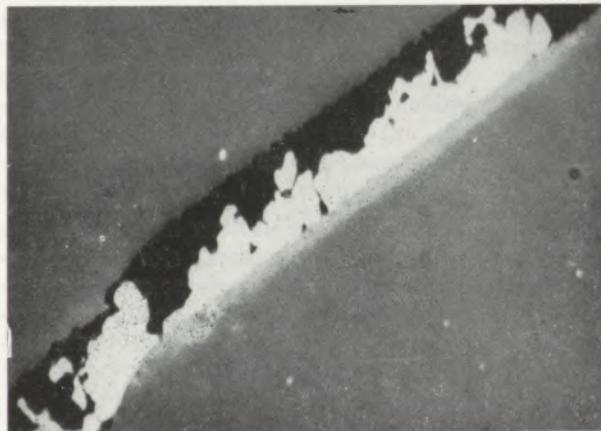


Abb. 54

H 52

1300 x Öl

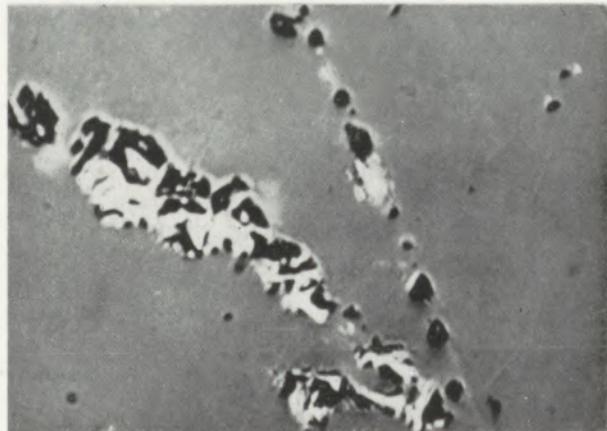


Abb. 55

Heller reflektierende Entmischungen in Chromerzkörnern nach reduzierendem Brand zwischen 400 und 600 °C

H 53

1300 x Öl

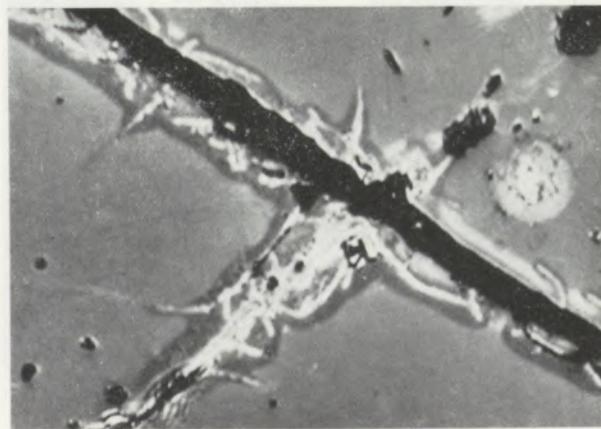


Abb. 56

H 54

670 x Öl



Abb. 57

800 °C

Auffallende Entmischungerscheinungen im persischen Erz nach reduzierendem Brand gekennzeichnet durch deutliche Reflexionsunterschiede

H 55

670 x Öl

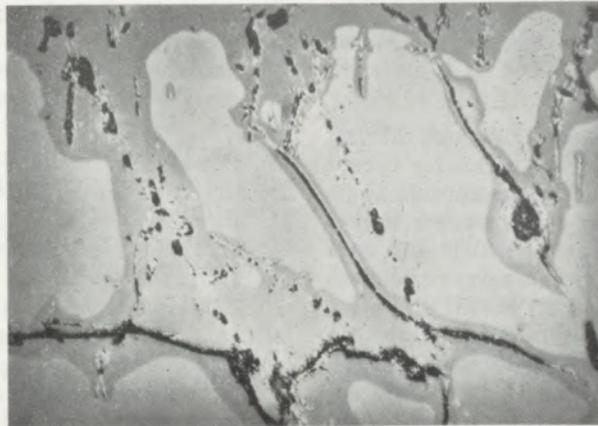


Abb. 58

1000 °C

Auffallende Entmischungserscheinungen im persischen Erz nach reduzierendem Brand gekennzeichnet durch deutliche Reflexionsunterschiede

H 56

670 x Öl

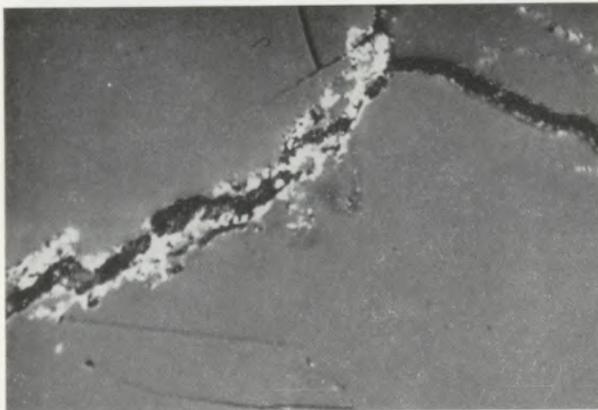


Abb. 59

H 57

500 x

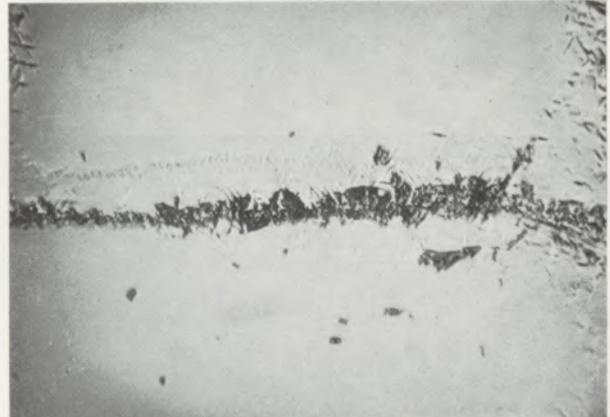


Abb. 60

1200 °C

H 58

670 x Öl

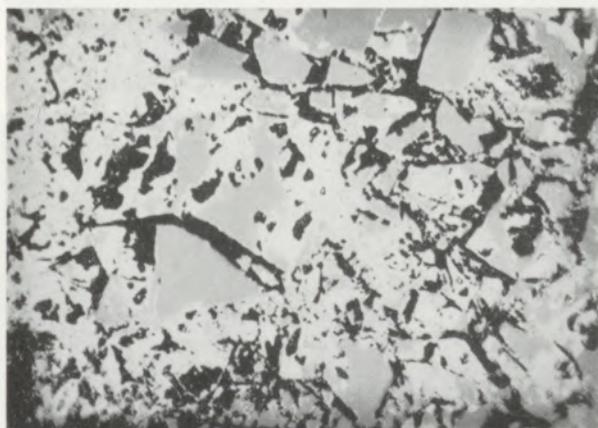


Abb. 61

H 59

1300 x Öl

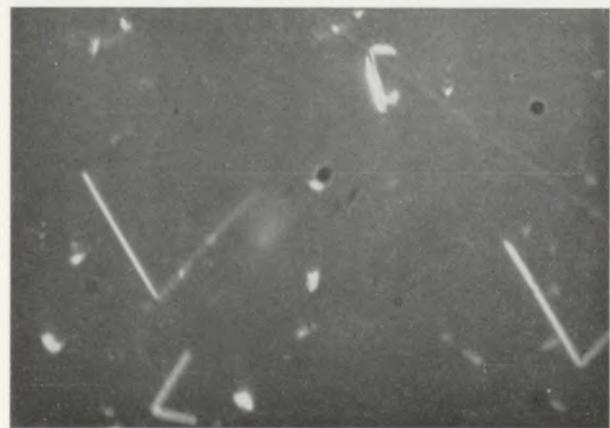


Abb. 62

Abb. 59 — 61 zeigen heller reflektierende Entmischungen in Chromerzkörnern nach reduzierendem Brand zwischen 800 und 1200 °C

Abb. 62 zeigt winkelige Entmischungsformen ähnlich Ilmenitnadeln

len sind, der überwiegende Teil der Pastille noch vollkommen unbeeinflusst ist. Es läuft die Randzone dem Kern voraus und nur beim persischen und annähernd auch beim türkischen Erz ist bei 1700 °C kaum mehr ein Unterschied vorhanden.

Bei detaillierter Untersuchung zeigt sich überraschenderweise, daß der Einfluß reduzierender Brennbedingungen bei der gewählten Versuchsanordnung im Bereich niedriger Temperaturen zu schwachen Entmischungserscheinungen in den Pastillen führt und zwar schon bei tieferen Temperaturen als unter oxydierenden Bedingungen. Ab 400 °C sind im türkischen Erz lokal entlang von Klüften Aufhellungen (Abb. 52, 53) zu erkennen und in silikaterfüllten Klüften scheiden sich stärker reflektierende Neubildungen aus (Abb. 54). Ab 600 °C verstärkt sich dieses Bild und kann zusätzlich beim persischen und philippinischen Erz beobachtet werden. Es kommt nicht nur zu Aufhellungen entlang von Sprüngen, sondern auch größere Entmischungen scheiden sich aus (Abb. 55), die nur ungenügend auszupolieren sind. Beim persischen Erz kommt aber noch eine Erscheinung hinzu, die bisher nicht registriert und auch in der zugänglichen Literatur nicht beschrieben wurde. Entlang von Klüften und Haarrissen kommt es zu Aufhellungen und

diese werden stets von einer dunkleren Zone (deutlich schwächeres Reflexionsvermögen als der Restchromitkörper) umgeben (Abb. 56). Tritt diese Erscheinung bei 600 °C nur im geringen Ausmaße auf, so verstärkt sie sich mit steigender Temperatur (Abb. 57 = 800 °C und Abb. 58 = 1000 °C), um ab 1100 °C vollständig zu verschwinden. Beim türkischen und philippinischen Erz waren diesbezüglich keine Anhaltspunkte zu finden, beim rhodesischen Erz konnten bei 1000 °C vereinzelt derartige periphere Reflexionsverminderungen gefunden werden.

Im türkischen und philippinischen Erz sind ebenfalls mit steigender Temperatur verstärkte Entmischungen anzutreffen, die aber durchwegs nur durch hell reflektierende diffus verteilte Ausscheidungen entlang von Sprüngen (Abb. 59) oder in kataklastisch zerbrochenen Erzkörpern (Abb. 61) gekennzeichnet sind. Lediglich im persischen Erz sind lokal bei 1200 °C orientierte tafelige Entmischungen in einer schmalen Zone entlang von Sprüngen vorhanden (Abb. 60). Die Natur der eben beschriebenen Entmischungen konnte nicht eindeutig bestimmt werden, da sie für eine optische Untersuchung zu klein sind und ihre Menge für eine röntgenographische Bestimmung im Verhältnis zum Wirtskörper zu gering ist.

H 60

180 x

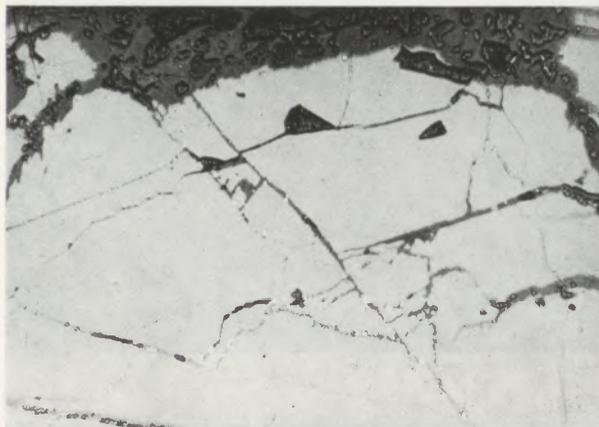


Abb. 63

H 61

500 x



Abb. 64

H 62

180 x



Abb. 65

H 63

500 x

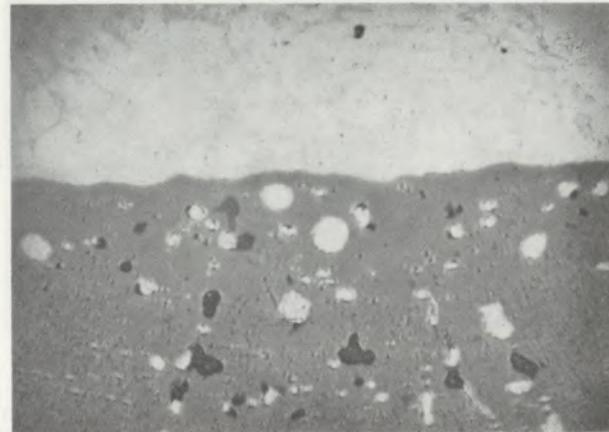


Abb. 66

Ausscheidungen metallischen Eisens in Form hellreflektierender Tröpfchen oder Zwickel erfüllend

Auffallend ist eine rein formale Ähnlichkeit zu R_2O_3 -Entmischungen bei oxydierenden Bedingungen. Es scheint jedoch schwer verständlich, daß bei den während der Versuche angewendeten reduzierenden Bedingungen Oxydation auftreten kann.

Die im philippinischen Erz vorliegenden feinen hellreflektierenden Ausscheidungen im Erzkörper, die teilweise in markanten Winkeln auftreten (Abb. 62), unterscheiden sich von den eben beschriebenen. Sie zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit den Ilmenitnadeln, wie sie beispielsweise auch P. R a m d o h r (18) beschreibt.

Mit Beginn der ersten Reduktionserscheinungen in Form von Ausscheidungen metallischer Eisentröpfchen verschwinden die Hinweise auf die vorhin beschriebenen Entmischungserscheinungen. Die Fe-Tröpfchen sammeln sich bevorzugt entlang silikaterfüllter Klüfte (Abb. 63), aber auch im Bereich vorgegebener Sprünge und relativ selten im Erzkörper, wo sie nur in Form

feinster globularer Entmischungen aufscheinen (Abbildung 64). Mit zunehmender Temperatur nimmt die Menge an metallischem Eisen zu, welches Porenräume und Klüfte zu erfüllen beginnt, indem es offensichtlich in diesen Bereichen „zusammenläuft“ (Abb. 65). Mitunter kommt es zu beträchtlicher Anreicherung dieser Phase (Abb. 66).

Versucht man auf Grund dieser Betrachtungen eine Differenzierung der 4 Erzqualitäten vorzunehmen, so zeigt sich, daß das persische Erz weitaus zu stärkster Reduktion neigt und bei 1700 °C am meisten metallisches Fe ausscheidet, gefolgt vom türkischen Erz. Das philippinische Erz ließ auf Grund der Analyse diesbezüglich weniger Reduktionseinfluß erwarten, zeigt aber offensichtlich noch eine stärkere Bildung von metallischem Fe, zumindest in den Kernpartien der Pastille, als das rhodessische Erz. Sehr deutlich ist dies anhand der Übersichtsaufnahmen der Pastillen nach dem 1700 °C-Brand zu belegen (Abb. 67 bis 70).

H 64

6 x

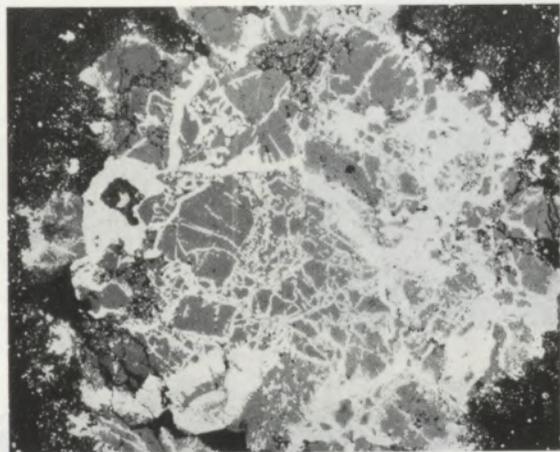


Abb. 67

Persisches Erz

H 65

6 x

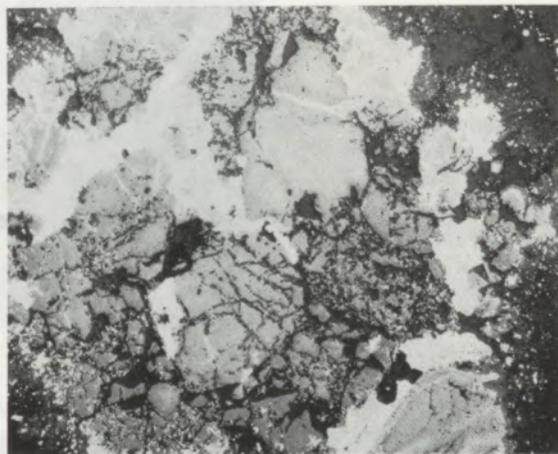


Abb. 68

Türkisches Erz

H 66

6 x



Abb. 69

Philippinisches Erz

H 67

6 x

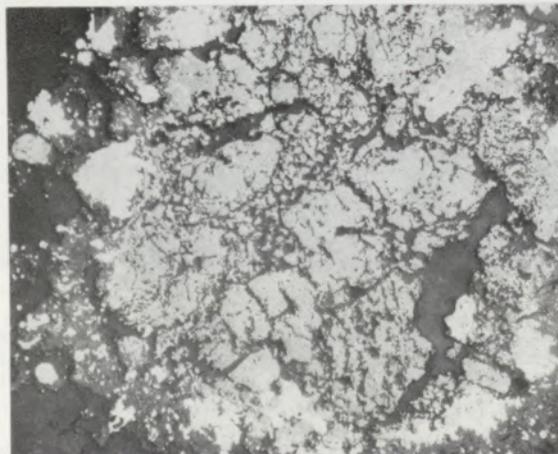


Abb. 70

Rhodessisches Erz

Auflichtübersichtsaufnahmen der Versuchspastillen nach reduzierendem Brand bei 1700 °C. (weiß = metallisches Eisen, hellgrau = Chromitrestkörper, dunkelgrau = vorwiegend gießharzerfüllter Porenraum)

H 68

180 x

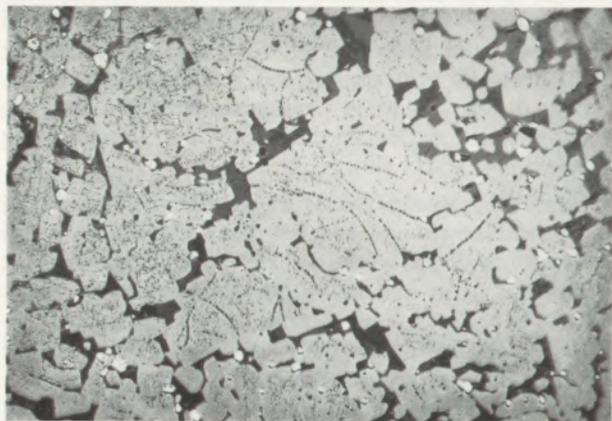


Abb. 71

H 69

180 x



Abb. 72

H 70

500 x

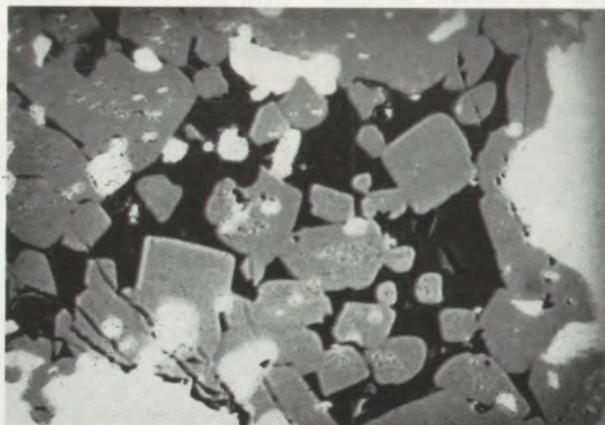


Abb. 73

H 71

1300 x Öl

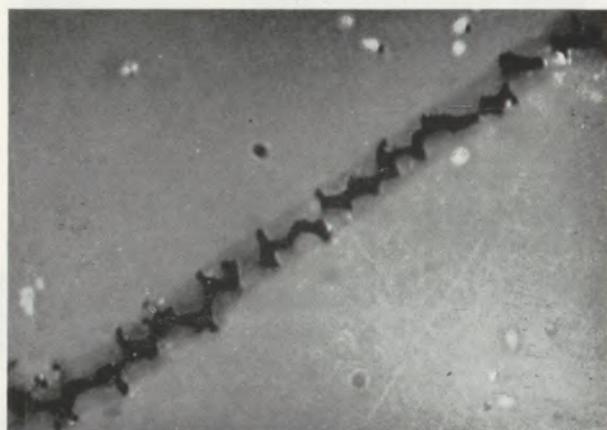


Abb. 74

H 72

1800 x Öl

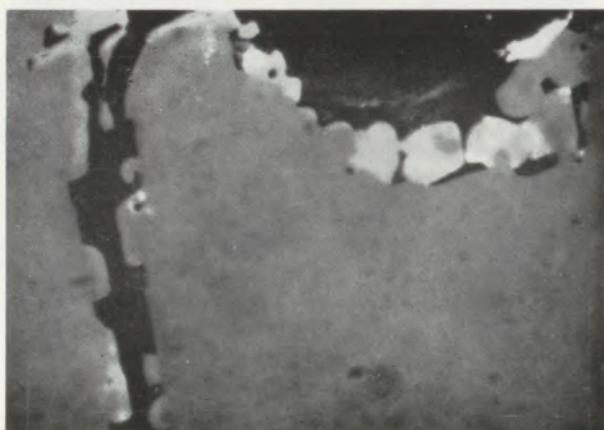


Abb. 75

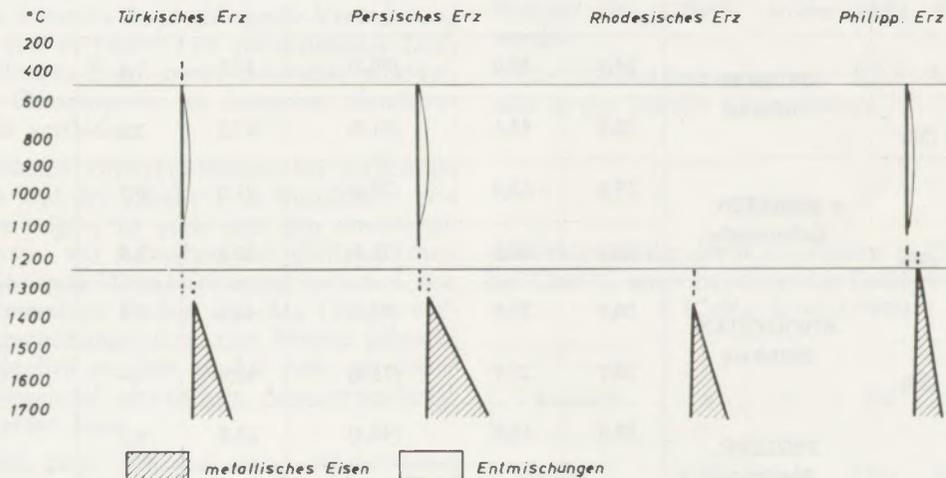
Rekristallisationserscheinungen an kataklastisch zerbrochenen Erzkörnern (Abb. 71—73) und an Chromerzkornoberflächen (Abb. 74, 75) nach reduzierendem Brand bei höheren Temperaturen (weiß meist rundlich = metallisches Eisen, hellgrau = Chromit, zwickelfüllend dunkelgrau bis schwarz = Silikate und Glas)

Ähnlich wie bei der Versuchsreihe unter oxydierenden Brennbedingungen, so sind auch hier an der Chromitoberfläche beginnende Rekristallisationserscheinungen in Form von Verrundungen ab 1300 °C festzustellen. Allgemein sind sie aber ausgeprägter

und führen zu weitergehender Ausbildung von Oktaederquerschnitten als dies bei oxydierender Atmosphäre der Fall war und zwar bei allen Erzen (Abb. 71, 72, 73). Die im philippinischen Erz sich bei Oxydation bildenden markanten gezahnten Oberflächen tre-

Tabelle 3

Schematische Darstellung der petrographisch nachweisbaren Veränderungen unter Temperatureinfluß in reduzierender Atmosphäre (Menge auftretender Entmischungen bzw. ausgeschiedenen metallischen Eisens)



ten hier wohl auch in Erscheinung, aber bei weitem nicht in so bizarren Gebilden (Abb. 74). Die Oberflächen sind häufiger aufgelockert und dies nicht nur beim philippinischen Erz, sondern besonders beim rhodesischen Erz bei einer Temperatur von 1300 °C (Abb. 75). Diese Auflockerung scheint die oberflächliche Rekristallisation, die zur Bildung zahlreicher kristallographisch begrenzter Neu- bzw. Umbildungen führte, zu begünstigen.

Ähnlich wie im Abschnitt D 1, wo die Veränderungen unter oxydierenden Brennbedingungen beschrieben wurden und am Schluß eine schematische Skizze, die wesentlich erscheinende Auswirkungen aufzeigte, so sei auch hier in einer Tabelle (siehe Tabelle 3) übersichtlich nochmals das Auftreten der typischen Reduktionserscheinungen festgehalten.

E. Berechnung der möglichen Komponenten in den untersuchten Chromerzproben in Mol-%

Von den 21 Proben, die im ersten Teil der Arbeit (36) behandelt wurden, sind — wie schon aufgezeigt — 4 petrographisch deutlich unterschiedliche Erze für die vorliegenden Untersuchungen ausgewählt worden. Da es notwendig war, neue Chromerzproben heranzuziehen, wurden dieselben (siehe Abschnitt C, Tabelle 1) wiederum analysiert und es war im Zusammenhang mit der Gesamtarbeit von Interesse, inwieweit eine Übereinstimmung zwischen den zuerst und den jetzt verwendeten Proben vorlag. Zu diesem Zwecke wurde auch hier unter gleichen vereinfachten Annahmen überschlagsweise die Zusammensetzung der Chromite berechnet, indem das gesamte SiO_2 und eine gleich große Menge MgO als zu erwartende Silikatverbindung abgezogen und CaO vernachlässigt worden ist. Aus der chemischen Zusammensetzung

sind, eine lineare Abhängigkeit vorausgesetzt, außerdem die Gitterkonstanten errechnet worden. Die so ermittelten Werte sind in Tabelle 4 festgehalten und jenen Werten gegenübergestellt, die an den im ersten Teil der Arbeit ((36), Tabelle 12) untersuchten Chromerzproben bestimmt worden sind. Wie die Gegenüberstellung zeigt, ist eine relativ gute Übereinstimmung gegeben, weshalb es gerechtfertigt erscheint, beide Untersuchungsreihen gleichzusetzen und alle Untersuchungsergebnisse als für diese Fundorte signifikant anzusehen.

F. Bestimmung der Gitterkonstanten an den Roherzproben und den verschiedenen Brennbedingungen unterworfenen Versuchspastillen

Zur Vervollständigung der bisher vorgelegten Untersuchungsergebnisse sind, wie im ersten Teil (36), Bestimmungen der Gitterkonstanten vorgenommen worden, einerseits um die Veränderungen derselben durch die Einwirkungen der Brennbedingungen zu studieren und andererseits um Vergleichswerte zu den vorher verwendeten Proben zu erhalten.

Die Aufnahmebedingungen während der Diffraktometrie waren wie folgt: Gearbeitet wurde mit einer SIEMENS-Apparatur Kristalloflex IV. Als Strahlungsquelle stand $\text{CuK}\alpha$ - und $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung zur Verfügung. Die Vermessung der Gitterkonstanten erfolgte an Diagrammen, die mit der $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen worden sind, wobei die Aperturblende 1,0 mm, die Detektorblende 0,2 und 0,4 mm aufwies. Die Winkelgeschwindigkeit betrug $\frac{1}{2}$ Grad/Minute und der Papiervorschub 10 mm/Minute. Als Standard ist reiner Quarz eingesetzt worden. Die mit der $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gewonnenen Aufnahmen lieferten „Übersichtsdiagramme“, um die wesentlichen Proben für die Gitterkonstantenbestimmungen herauszufin-

Tabelle 4

Berechnung der möglichen Komponenten in Mol %

Probe	Fundort	MgAl ₂ O ₄	MgCr ₂ O ₄	(Fe, Mg)Cr ₂ O ₄	FeCr ₂ O ₄	FeFe ₂ O ₄	Berechnete Gitterkonstante a
Nr. 9 siehe 1. Teil (36)	TÜRKEI Gölalan	24,8	49,0	(68,2)	19,2	7,0	8,279
		23,5	44,1	(71,3)	27,2	5,2	8,284
Nr. 17 siehe 1. Teil (36)	PERSIEN Esfandaghe	17,9	55,4	(76,4)	21,0	5,7	8,294
		18,9	52,1	(75,7)	23,6	5,4	8,293
Nr. 18 siehe 1. Teil (36)	RHODESIEN Selukwe	25,7	27,6	(72,5)	44,9	1,8	8,284
		28,7	22,7	(71,3)	48,6	—	8,278
Nr. 20 siehe 1. Teil (36)	PHILIPP. Masinloc	53,6	18,6	(42,4)	23,8	4,0	8,216
		55,5	11,2	(42,0)	30,8	2,5	8,214

den. Hierbei betrug die Aperturblende 1,2 mm, die Detektorblende 0,2 mm und zusätzlich ist eine Schneidblende verwendet worden. Die Winkelgeschwindigkeit ist mit 1 Grad/Minute gewählt worden, der Papiervorschub war wiederum 10 mm/Minute.

Nach den „Übersichtsdiagrammen“ war abzuleiten, daß die 4 ausgewählten Chromerze in sich kaum ins Auge springende Verschiebungen der Gitterkonstanten erwarten ließen, mit Ausnahme jener Proben, die hohen Temperaturen unter reduzierenden Bedingungen ausgesetzt worden sind und schon bei der mikros-

kopischen Bearbeitung ausgeprägte Veränderungen, wie Ausscheidung größerer Mengen metallischen Eisens und weitgehende Verringerung des Reflexionsvermögens aufzeigten.

Bei den oxydierend gebrannten Proben wurden mit steigender Temperatur die Reflexe der R₂O₃-Phasen deutlicher, erreichten bei 1100 ° – 1200 °C ihre stärksten Intensitäten – was ebenfalls mit den mikroskopischen Untersuchungsergebnissen konform geht – und verschwanden bei höheren Temperaturen z. T. wieder vollständig. Auf Grund dieser Feststellungen wurde

Tabelle 5

Gitterkonstanten einzelner Chromitproben in Å (CoK α , $\lambda = 1,79021$)

Fundort	Roherzprobe	nach oxydierendem Brand		nach reduzierendem Brand
		bei 1200 °C	bei 1700 °C	bei 1700 °C
Türkei Gölalan	8,292 ± 0,008 (8,300 ± 0,006)	8,287 ± 0,002	8,289 ± 0,007	8,272 ± 0,003
Persien Esfandaghe	8,304 ± 0,005 (8,304 ± 0,004)	8,299 ± 0,007	8,310 ± 0,005	8,290 ± 0,016
Rhodesien Selukwe	8,302 ± 0,004 (8,297 ± 0,005)	8,308 ± 0,013	8,301 ± 0,003	8,275 ± 0,008
Philipp. Masinloc	8,231 ± 0,004 (8,216 ± 0,003)	8,226 ± 0,002	8,228 ± 0,005	8,197 ± 0,007

In Klammern Werte aus dem 1. Teil der Arbeit (36)

die Vermessung der Gitterkonstanten der R_2O_3 -Ausscheidungen bei den 1200 °C-Proben durchgeführt, da hier infolge sehr ausgeprägter Peaks die größte Genauigkeit gewährleistet war.

Bei den reduzierend gebrannten Proben ist über einen weiten Temperaturbereich auf Grund der Diffraktogramme keine ins Auge springende Veränderung festzustellen, erst ab 1400 °C ist mit steigender Temperatur metallisches Eisen immer deutlicher erfassbar, während die Chromitpeaks an Intensität abnehmen und zusehends verflachen.

Die vermessenen Gitterkonstanten bei markanten Temperaturen sind der Tabelle 5 zu entnehmen. Wie die Ergebnisse zeigen, ist auch nach den ermittelten Gitterkonstanten, mit Ausnahme des philippinischen Erzes, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den seinerzeit vermessenen Proben und den für die vorliegenden Untersuchungsreihen zum Einsatz gebrachten 4 Roherzproben gegeben, so daß auch von dieser Seite von weitgehend identischem Ausgangsmaterial gesprochen werden kann.

Des weiteren zeigt sich, daß unter oxydierenden Brennbedingungen die Veränderungen der Gitterkonstanten des Chromites innerhalb der mittleren Fehlergenauigkeit liegen, trotz der oft recht kräftigen Ausscheidung von R_2O_3 -Phasen im Chromitkorn. Anders liegt es beim reduzierenden Brand, wo alle Erze bei höheren Temperaturen eine deutliche Verringerung des Gitterabstandes zeigen, was als Folge der vermehrten Herausnahme von vorwiegend Eisen aus dem Chromitgitter angesehen werden muß.

Wie schon erwähnt, sind die R_2O_3 -Phasen sowohl unter dem Mikroskop als auch röntgenographisch am deutlichsten im Bereich zwischen 1100 °C und 1200 °C nachzuweisen, wo in 3 Proben ausgeprägte Reflexe von (0112), (1114) und (1126) einwandfreie Vermessungen zuließen. Sie waren für das türkische, persische und rhodesische Erz eindeutig zu bestimmen, beim philippinischen Erz sind jedoch nur 2 mäßige Reflexe, nämlich (1114) und (1126), im Diffraktogramm ausgewiesen worden, so daß keine Berechnung vorgenommen wurde.

Bei 1700 °C oxydierend gebrannt ist beim türkischen und rhodesischen Erz nur mehr ein Reflex, näm-

lich (1126) vorhanden, während interessanterweise beim persischen Erz, welches nach den mikroskopischen Untersuchungen augenscheinlich noch die meisten Entmischungen zeigte, keine Röntgenreflexe mehr auf eine R_2O_3 -Phase hinweisen. Beim philippinischen Erz waren schon auf Grund der optischen Untersuchungen bei 1700 °C solche nicht mehr erwartet worden.

Die Gitterkonstanten der R_2O_3 -Ausscheidungen sind in der Tabelle 6 festgehalten.

Tabelle 6

Gitterkonstanten der R_2O_3 -Phasen in Chromitproben bei 1200 °C unter oxydierenden Bedingungen gebrannt
Å (CoK α , $\lambda = 1,79021$)

Fundort	a	c	c/a	a' _{rh}	α'
Türkei Gölalan	4,983	13,521	2,713	5,347	55° 33'
Persien Esfandaghe	4,970	13,538	2,724	5,348	55° 23'
Rhodesien Selukwe	4,969	13,524	2,722	5,343	55° 25'

Wie den Werten entnommen werden kann, sind die Ausscheidungen in allen drei Erzen bezüglich der Gitterkonstanten gleichzusetzen und auch K. Wohleben, H. M. Mikami und K. Konopický (35) gaben bei Transvaalerz fast gleiche Abmessungen bekannt, so daß man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen kann, daß die während eines oxydierenden Brandes entstehenden R_2O_3 -Phasen in Chromiten ähnlichen chemischen Aufbaues im Mittel in ihrer Zusammensetzung etwa gleich sind. Wie jedoch aus der zitierten Arbeit (35) entnommen werden kann, haben Mikrosondenuntersuchungen der Sesquioxidausscheidungen gezeigt, daß ihre Zusammen-

Tabelle 7

Röntgendaten von Sesquioxiden

	a	c	c/a	a _{rh}	α	a' _{rh}	α'
Korund Al ₂ O ₃	4,77	14,04	2,734	6,99	85° 43'	5,14	55° 16'
Eskolait Cr ₂ O ₃	4,96	13,60	2,743			5,34	55° 09'
Hämatit Fe ₂ O ₃	5,04	13,77	2,732	7,40	85° 42'	5,43	55° 14'

setzung innerhalb eines Chromitkornes nicht konstant ist. Abweichend von den in dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnissen sind die Beobachtungen beim philippinischen Erz. Es wird beschrieben (35), daß eisenarme Erze, wie z. B. das philippinische Erz, bei oxydierender Behandlung keine Ausscheidungen erkennen lassen. Wie jedoch im Abschnitt D 1 ausgeführt, konnten ausgeprägte Entmischungen optisch nachgewiesen werden und auch röntgenographisch waren sie erfaßbar, wenn auch nicht mit Sicherheit vermeßbar. Die Mikrophotos Abb. 30 und 31 und die der Bildserie I aus dem Temperaturbereich zwischen 800 und 1200 °C zeigen dies deutlich. Auffallend war, daß diese Entmischungen zumindest im philippinischen Erz, stets in zwei Komponenten, die sich in ihrem Reflexionsvermögen deutlich unterscheiden, zerfallen.

Nach den Gitterkonstanten läßt sich im Vergleich zu den Endgliedern der Sesquioxide, wie sie z. B. von H. Struntz (23) angegeben werden (siehe Tabelle 7) abschätzen, daß die im türkischen, persischen und rhodesischen Erz bei 2-stündigem Brand unter oxydierenden Bedingungen und einer Brenntemperatur von 1200 °C auftretenden R_2O_3 -Entmischungen eine Verbindung darstellen, die zwischen Eskolaït und Hämatit liegt. Die genaue Zusammensetzung ließe sich aber nur mit Hilfe von Mikrosondenuntersuchungen angeben. Nach der Arbeit von K. Wohleben et al (35) weisen die Ausscheidungen des von ihnen untersuchten Transvaalerzes, welche im Mittel den hier vorgelegten Werten gleichzusetzen sind, 43 — 58 % Cr_2O_3 , 23 — 43 % Fe_2O_3 und häufig 12,5 % Al_2O_3 auf.

G. Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Faßt man die gesamten Untersuchungsergebnisse der Auflichtuntersuchungen zusammen, so läßt sich für die 4 Erze (türkisch, persisch, rhodesisch und philippinisch) in bezug auf oxydierende und reduzierende Einwirkungen bei verschiedenen Temperaturen folgendes aussagen: Die Veränderungen bei oxydierenden Brennbedingungen beginnen allmählich und sind im Auflicht ab 600 °C nachzuweisen. Mit steigender Temperatur wird der Einfluß verstärkt und erreicht zwischen 1100 ° und 1300 °C den Höhepunkt. Bei höheren Temperaturen ist eine Differenzierung der 4 Erzproben möglich. Während das philippinische Erz ab 1400 °C keine Entmischungen mehr zeigt, also der Nachweis oxydierender Brennbedingungen nicht mehr erbracht werden kann, ist beim persischen Erz offensichtlich noch immer eine Vermehrung und vor allem eine Vergrößerung der Ausscheidungen zu beobachten. Das türkische und das rhodesische Erz zeigen mit steigender Temperatur eher eine Verringerung der Ausscheidungen, besonders aber eine zunehmende Verfeinerung derselben. Die relativ groben „isometrischen“, sternchenförmigen bis annähernd globularen Entmischungen, welche im philippinischen Erz ab 800 °C (besonders deutlich bei 1200 °C) auftreten, sind vorwiegend dadurch gekennzeichnet, daß 2 Kom-

ponenten, die in bezug auf ihr Reflexionsvermögen deutlich unterschiedlich sind, vorliegen. Diese Erscheinung hat schon F. Trojer ((32) S. 192) durch ein Bild aus einem gebrannten Chrommagnetstein belegt und stellt fest, daß es sich um R_2O_3 -Entmischungen handelt, die in eine Fe_2O_3 -reichere (heller) und Al_2O_3 -reichere (dunkler) Komponente zerfallen sind. Bei 1300 °C sind zwar die Ausscheidungen noch vorhanden, aber eine Unterscheidung zweier im Reflexionsvermögen unterschiedlicher Komponenten konnte nicht mehr gefunden werden. Das Auftreten von nicht unbeträchtlichen Mengen derartiger Ausscheidungen im philippinischen Erz in einem bestimmten Temperaturbereich wurde von K. Wohleben, H. M. Mikami und K. Konopicky ((35), S. 332) nicht beobachtet. Nach diesen Autoren sollten eisenarme Erze, wie z. B. das philippinische Erz, bei oxydierender Behandlung keine Ausscheidungen erkennen lassen.

Interessant sind die Verhältnisse unter reduzierenden Brennbedingungen, da hier überraschenderweise vorerst bei niederen Temperaturen Entmischungsercheinungen auftreten. Sie sind lichtmikroskopisch schon ab 400 °C im türkischen Erz und ab 600 °C bei allen Erzproben nachzuweisen, nehmen mit steigender Temperatur etwas zu, wobei die Menge und die Ausbildung dem Anfangsstadium der Ausscheidungen unter oxydierenden Bedingungen ähnelt.

Diese Erscheinungen verschwinden mit dem Beginn effektiver reduzierender Einwirkungen (ab zirka 1300 °C), die auf Grund von Ausscheidungen metallischer Eisentröpfchen nachgewiesen werden können. Der genaue Beginn der Eisentröpfchenausscheidung kann infolge der zuerst auftretenden Reduktionsmerkmale in der Kontaktzone Kohlegieß zu Versuchspastille, die gegen das Innere der Pastille abklingen, nur annähernd angegeben werden. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil an metallischem Eisen zu und konform mit dieser Metallabscheidung geht eine rapide Abnahme des Reflexionsvermögens der Restchromitkörper, worauf auch F. Trojer ((29), S. 129) bereits hingewiesen hat. Wie unter oxydierenden Bedingungen, so ist auch hier ab 1400 °C eine deutliche Differenzierung der vier Erzproben möglich. Das persische Erz zeigt die stärksten Reduktionserscheinungen gefolgt vom türkischen. Das philippinische Erz reagiert bereits etwas schwächer und am geringsten sind die Auswirkungen bis 1700 °C beim rhodesischen Erz.

Die Rekristallisationserscheinungen an den Chromitkornoberflächen sind sowohl bei oxydierenden, als auch bei reduzierenden Brennbedingungen ab 1300 °C zu beobachten, wobei im letzteren Falle die zunehmende Entwicklung von Oktaederflächen deutlicher ausgeprägt erscheint als unter oxydierenden Einflüssen mit Ausnahme des philippinischen Erzes, welches bei Oxydation sägezahnartige Oberflächen im Anschliff erkennen läßt.

Eine Beeinflussung der Reaktionsabläufe durch die in den vier untersuchten Erzproben vorliegenden Gangarten, wie sie z. B. von G. R. Rigby, G. H.

Lovell, A. T. Green (22) und H. Insley, D. Frechette (10) aufgezeigt werden, konnten unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht nachgewiesen werden, da der Beginn der Reaktionen im Chromerz in fast allen Proben ab etwa derselben Temperatur einsetzte und auch die Kulminationspunkte in gleichen Temperaturbereichen zu finden waren. Lediglich im rhodesischen Erz konnten lichtmikroskopisch Kontaktreaktionen mit den umgebenden Silikaten im Temperaturbereich von 1100 — 1300 °C bei oxydierenden Brennbedingungen deutlich nachgewiesen werden, was aber nach Vergleich mit den anderen Erzen offensichtlich zu keiner Beeinflussung des Reaktionsverlaufes im Erz selbst Anlaß gab.

Die starken Oxydationserscheinungen, die sich in einer kräftigen Ausbildung der R_2O_3 -Ausscheidungen von lamellar über stäbchenförmig zu „isometrisch“ bis dicktafelig widerspiegeln und besonders zwischen 1100 ° und 1300 °C auftreten, führen zu einer Versprödung des Chromites, was zur Folge hatte, daß die Polierfähigkeit der Proben aus diesem Temperaturbereich stark vermindert worden ist.

Neben den Ergebnissen der petrographischen Untersuchungen sind auch die Röntgendaten recht interessant, geht aus ihnen immerhin hervor, daß einerseits trotz Verwendung neuer Erzproben für die angesetzten Versuchsreihen gegenüber jenen der im ersten Teil (36) aufgezeigten Proben kein ins Gewicht fallender Unterschied besteht, so daß eine Gesamtbetrachtung ohne Einschränkung möglich ist. Andererseits läßt sich ableiten, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Gitterkonstanten des Chromites innerhalb einer Erzqualität bei oxydierendem Brand kaum Veränderungen erleiden und diese innerhalb der mittleren Fehlergenauigkeit liegen. Es ist wohl beim türkischen, persischen und philippinischen Erz eine gewisse Tendenz einer vorerst geringfügigen Abnahme der Gitterkonstanten, die bei höheren Temperaturen wieder zunehmen, angedeutet, jedoch ist diese Aussage infolge der minimalen Abweichung und vor allem der beim rhodesischen Erz umgekehrten Ergebnisse sehr vorsichtig zu bewerten. E. A n b o (1) weist in seiner Arbeit zwar ebenfalls darauf hin, daß durch die Bildung von Sesquioxiden der Gitterabstand in ähnlicher Weise beeinflusst wird, indem beim Erhitzen im Temperaturbereich von 700 — 900 °C eine Abnahme des Gitterabstandes registriert wurde, welcher sich bei höheren Temperaturen wiederum aufhebt. Die vorliegenden Ergebnisse deuten in dieselbe Richtung, jedoch liegen für eine so allgemeine Aussage weder Präzisionsmessungen noch eine genügend große Anzahl von Daten vor.

In Gegensatz zu den oxydierenden Brennbedingungen, wo Aussagen über eine eventuelle Gitterbeeinflussung schwierig waren ist dies bei reduzierenden Brennbedingungen nicht der Fall, denn hier konnte mit steigender Temperatur eine deutliche Abnahme des Gitterabstandes in allen untersuchten Erzproben ermittelt werden.

Bezüglich der R_2O_3 -Phasen sind im türkischen, persischen und rhodesischen Erz praktisch gleiche Abmessungen der Elementarzelle gefunden worden und diese stimmen auch mit den Angaben von K. W o h l l e b e n, H. M. M i k a m i und K. K o n o p i c k y (35) überein. Beim philippinischen Erz sind die petrographisch festgestellten Ausscheidungen ebenfalls als R_2O_3 -Phasen registriert worden, jedoch wurde eine Berechnung infolge ungenügender Anzahl an Reflexen nicht durchgeführt. Sehr deutlich zeigte sich, daß die Ausbildung der R_2O_3 -Phasen zwischen 1100 ° und 1300 °C am ausgeprägtesten ist, weshalb auch die Gitterkonstanten derselben an diesen Proben bestimmt worden sind. Bei höheren Temperaturen war die Registrierung dieser Verbindungen überaus schwach oder erfolgte überhaupt nicht. Diese Beobachtungen decken sich mit den Angaben in der Arbeit von W. W. G o n t s c h a r o w, J e. A. P r o k o f j e w a und S s. P. S c h m i t t - F o g e l e w i t s c h (7) worin berichtet wird, daß die Menge der R_2O_3 -Phasen bei 1000 °C den Maximalwert erreicht und es bei höheren Temperaturen wieder zu einer Annäherung an den Ausgangswert kommt.

Abschließend kann noch die Tatsache festgehalten werden, daß bemerkenswerterweise die vier untersuchten Chromerzproben, welche auf Grund der ausgeprägten Gefügeunterschiede ausgewählt worden sind, unter den gegebenen oxydierenden bzw. reduzierenden Versuchsbedingungen unterschiedliches Verhalten zeigten. Damit konnte der Beweis erbracht werden, daß bei chemisch untereinander vergleichbaren Erzen die fast gleiches Reflexionsvermögen, weitgehende Übereinstimmung der Mikrohärtewerte und ebenso der Gitterkonstanten (siehe 1. Teil (36)) haben, aber von verschiedenen Lagerstätten stammen, doch Chromit nicht gleich Chromit ist. Daraus kann abgeleitet werden, daß es nicht genügt, ein Chromerz für den Einsatz in feuerfestem Material allein durch die Ermittlung physikalischer Prüfdaten und Ausführung chemischer Analysen zu beurteilen, sondern es müssen die Erze verschiedener Lagerstätten auch eingehend auf ihr Verhalten unter verschiedenen Brennbedingungen bei unterschiedlichen Temperaturen geprüft werden. Erst alle Daten zusammen, gestatten die Eignung eines Erzes festzulegen und zusätzliche Reaktionsabläufe, die während der Herstellung oder der Verwendung in einem feuerfesten Material stattfinden, leichter zu verstehen und möglicherweise auch zu steuern.

Wie für den ersten Teil der Arbeit, so standen mir auch für den zweiten Teil die werkseigenen Einrichtungen zur Verfügung, sowie die Röntgeneinrichtungen des Institutes für Mineralogie und Petrographie der Universität Graz, Vorstand Prof. Dr. Haymo Heritsch, wofür ich an dieser Stelle danken möchte. Darüberhinaus danke ich Herrn Prof. Dr. Haymo Heritsch, Herrn Dozent Dr. Helmut Höller und Frau Dozent Dr. Eva Maria Walitzi für anregende Diskussionen zu dieser Arbeit.

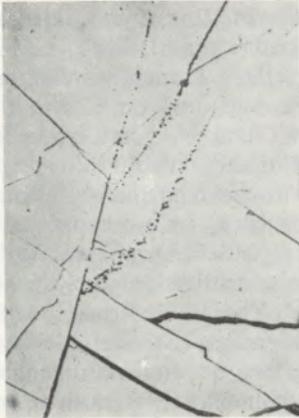
Bildserie I

TÜRKEI (Gölan)

PERSIEN (Esfandaghe)

RHODESIEN (Selukwe)

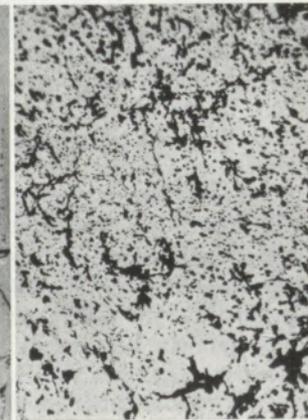
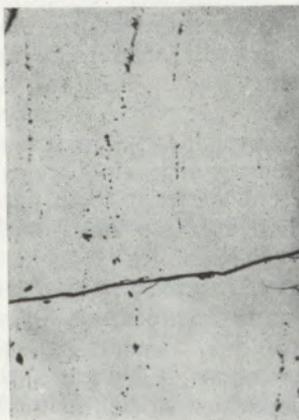
PHILIPPINEN (Masinloc)



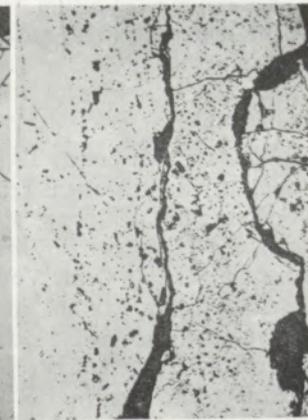
ROHERZ



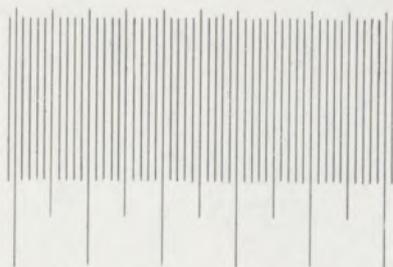
200 °C oxydierend 2 Stunden



400 °C oxydierend 2 Stunden



600 °C oxydierend 2 Stunden



1 Teilstrich = 0,01 mm

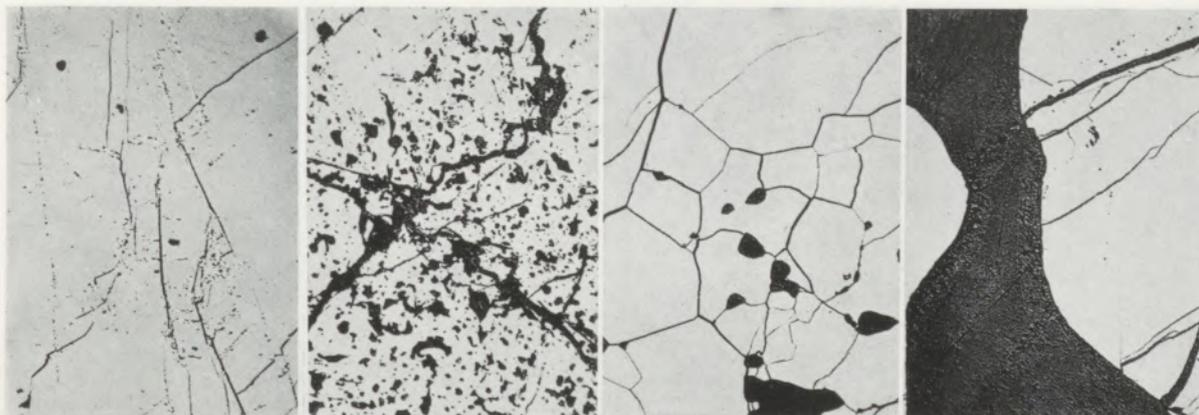
Bildserie II

TÜRKEI (Gölan)

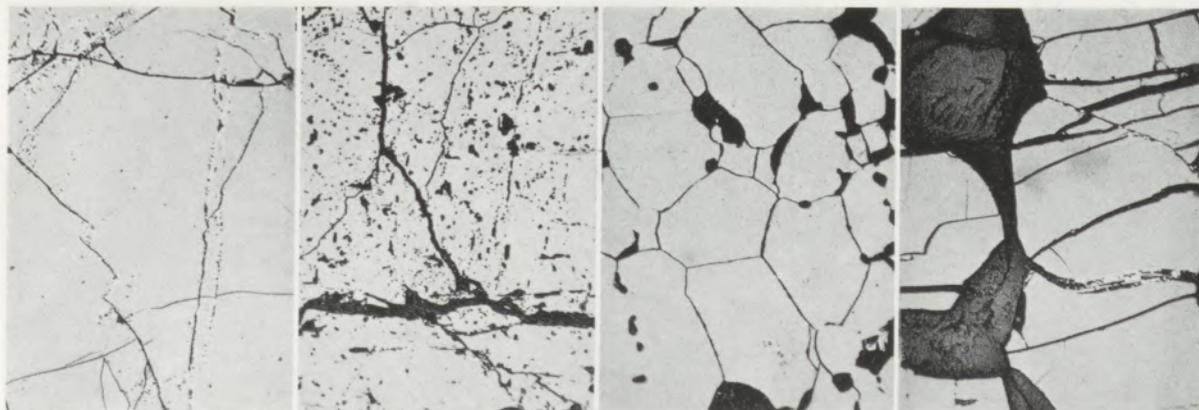
PERSIEN (Esfandaghe)

RHODESIEN (Selukwe)

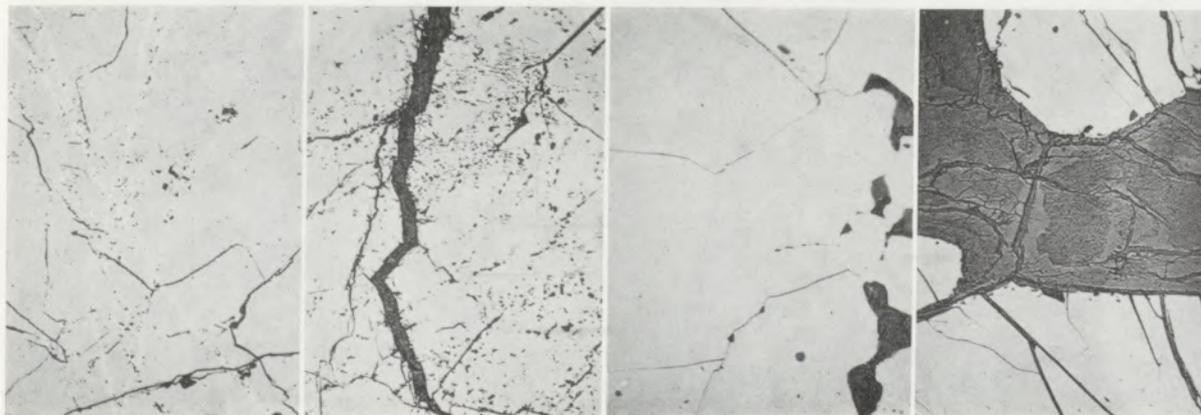
PHILIPPINEN (Masinloc)



200 °C reduzierend 2 Stunden



400 °C reduzierend 2 Stunden



600 °C reduzierend 2 Stunden

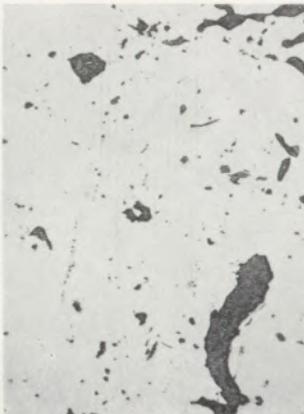
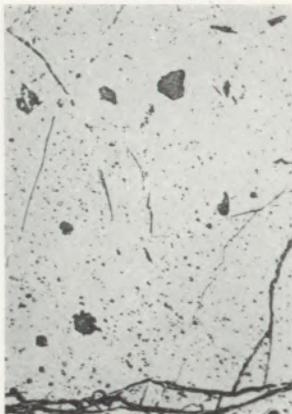
Bildserie I

TÜRKEI (Gölan)

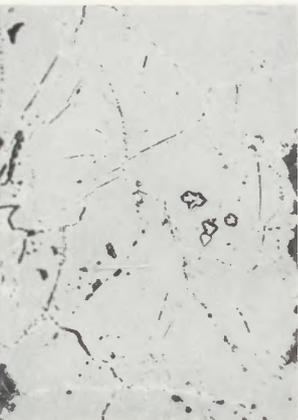
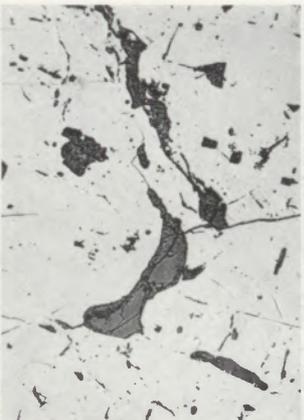
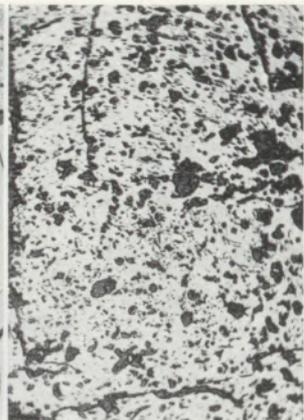
PERSIEN (Esfandaghe)

RHODESIEN (Selukwe)

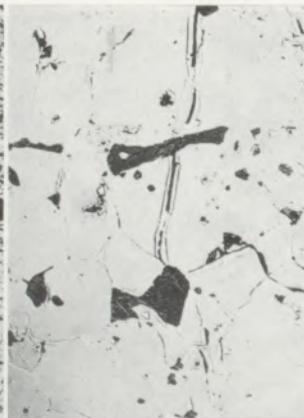
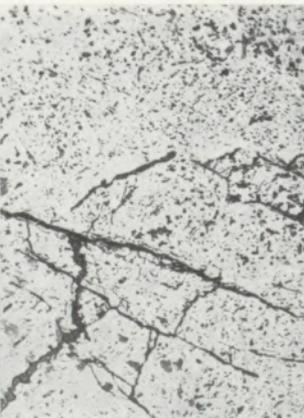
PHILIPPINEN (Masinloc)



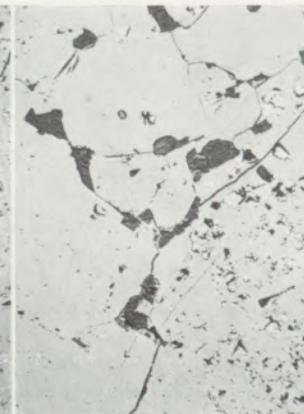
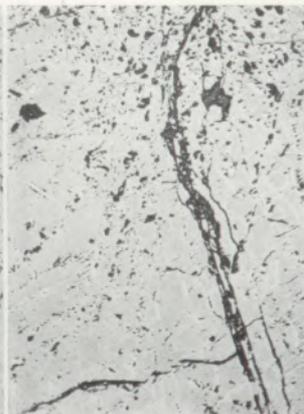
800 °C oxydierend 2 Stunden



900 °C oxydierend 2 Stunden



1000 °C oxydierend 2 Stunden



1100 °C oxydierend 2 Stunden

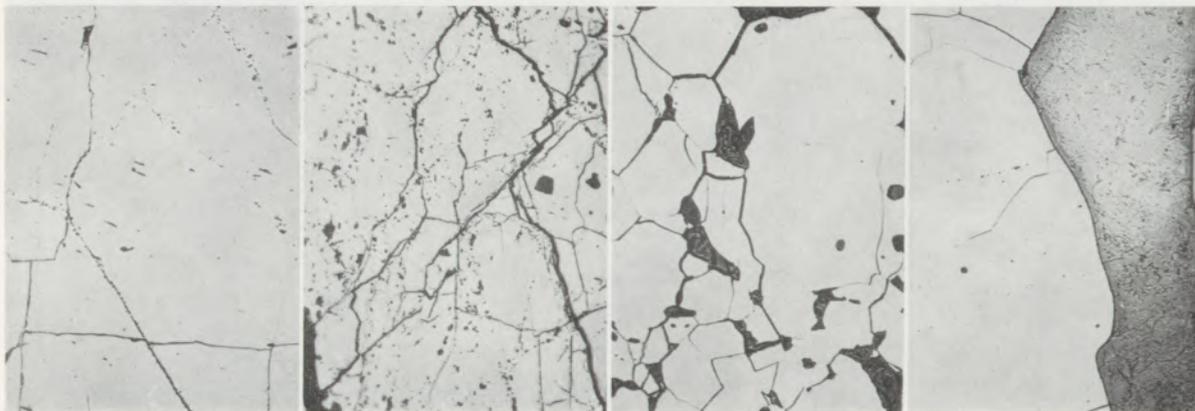
Bildserie II

TÜRKEI (Göllalan)

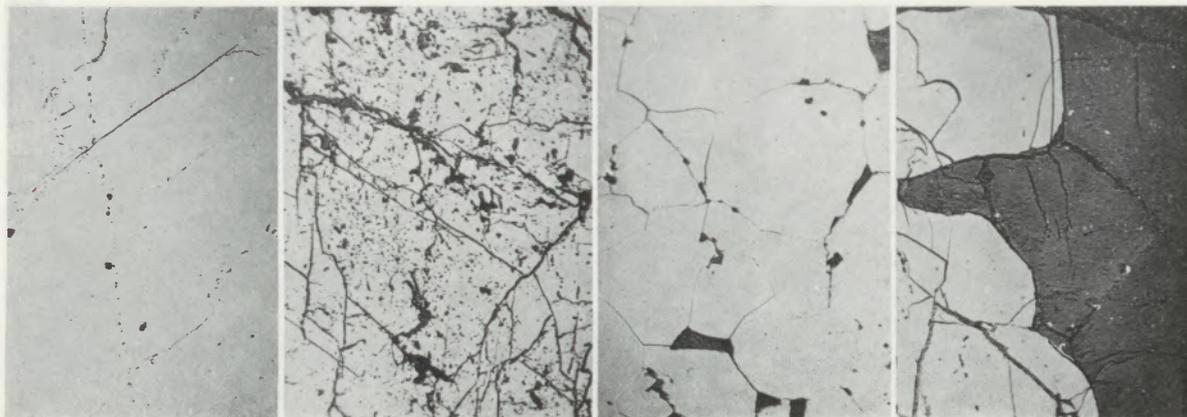
PERSIEN (Esfandaghe)

RHODESIEN (Selukwe)

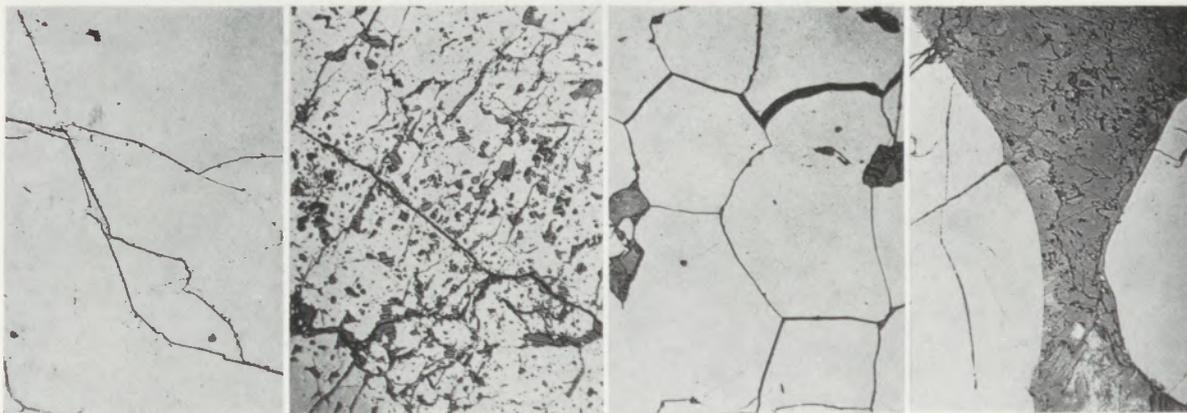
PHILIPPINEN (Masinloc)



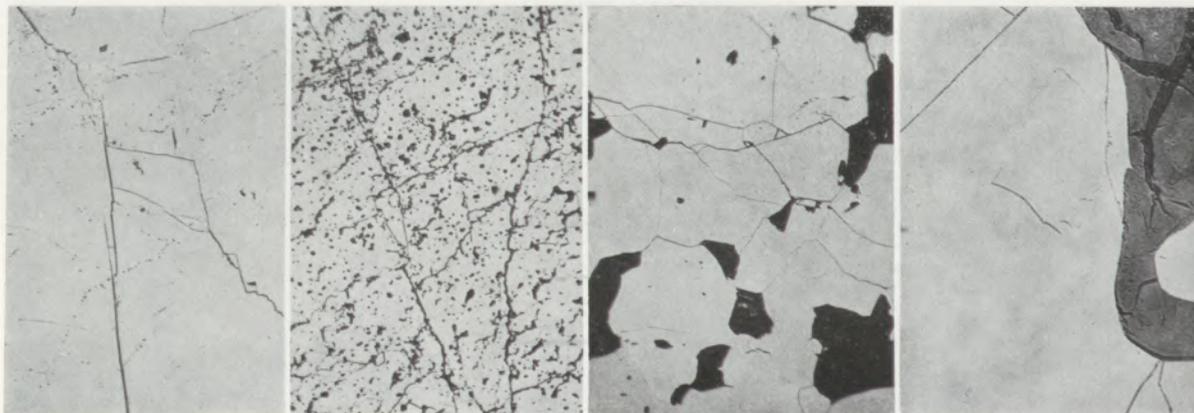
800 °C reduzierend 2 Stunden



900 °C reduzierend 2 Stunden



1000 °C reduzierend 2 Stunden



1100 °C reduzierend 2 Stunden

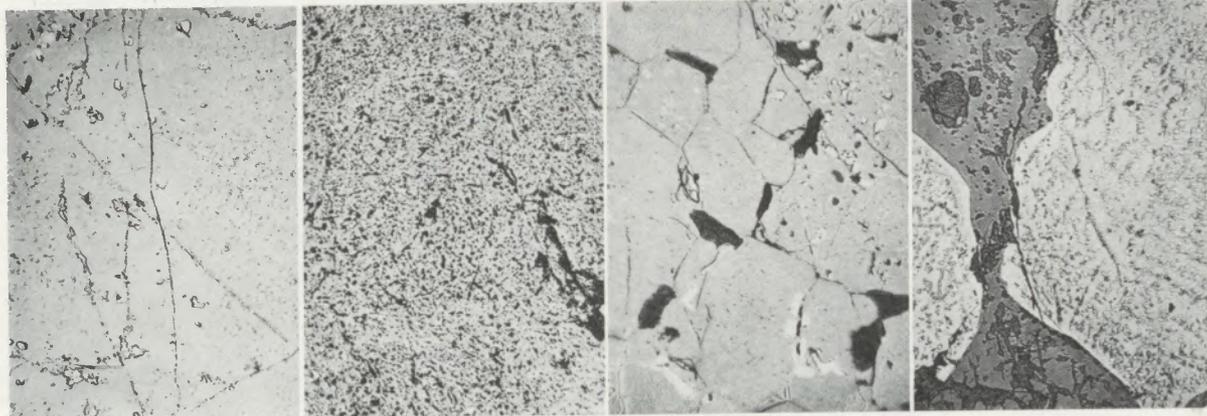
Bildserie I

TÜRKEI (Göllalan)

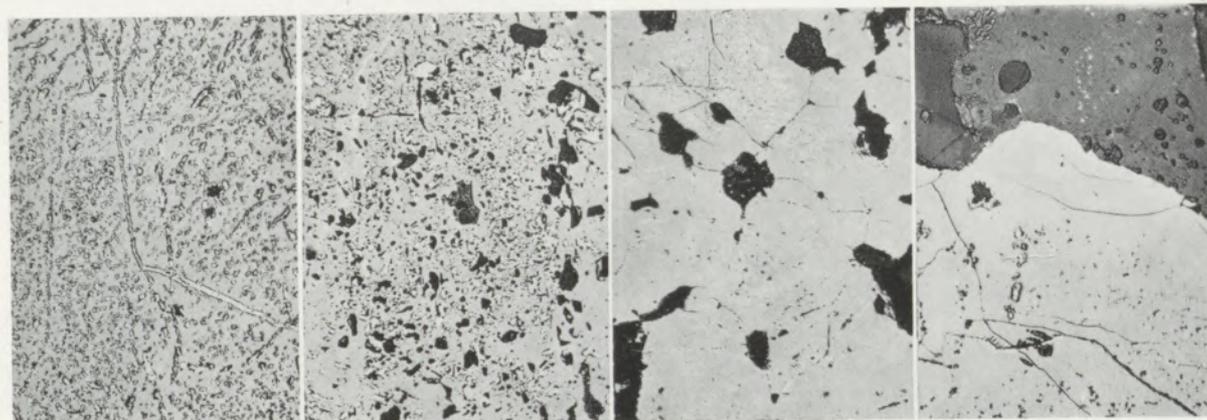
PERSIEN (Esfandaghe)

RHODESIEN (Selukwe)

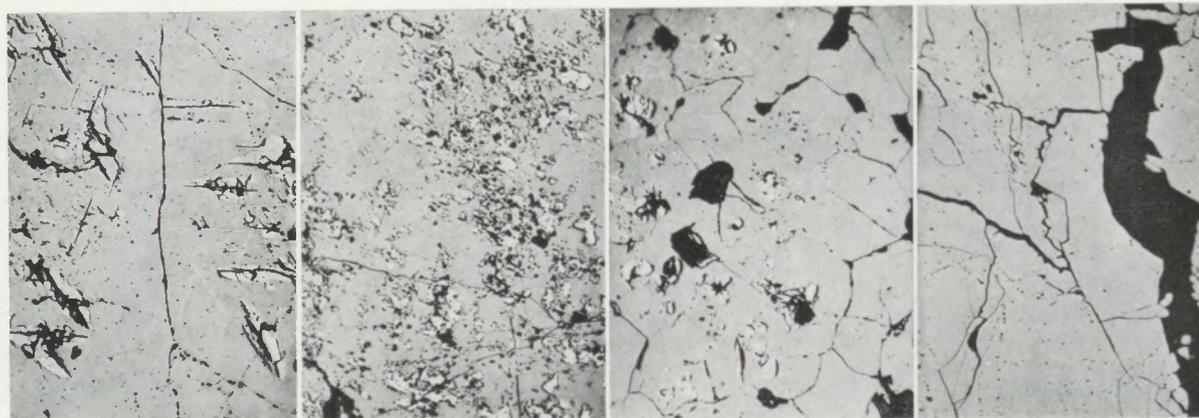
PHILIPPINEN (Masinloc)



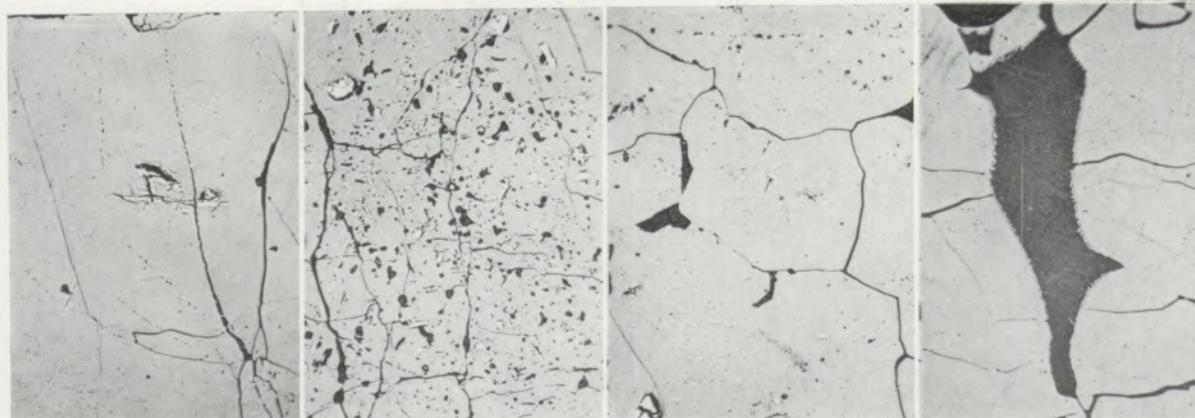
1200 °C oxydierend 2 Stunden



1300 °C oxydierend 2 Stunden



1400 °C oxydierend 2 Stunden



1500 °C oxydierend 2 Stunden

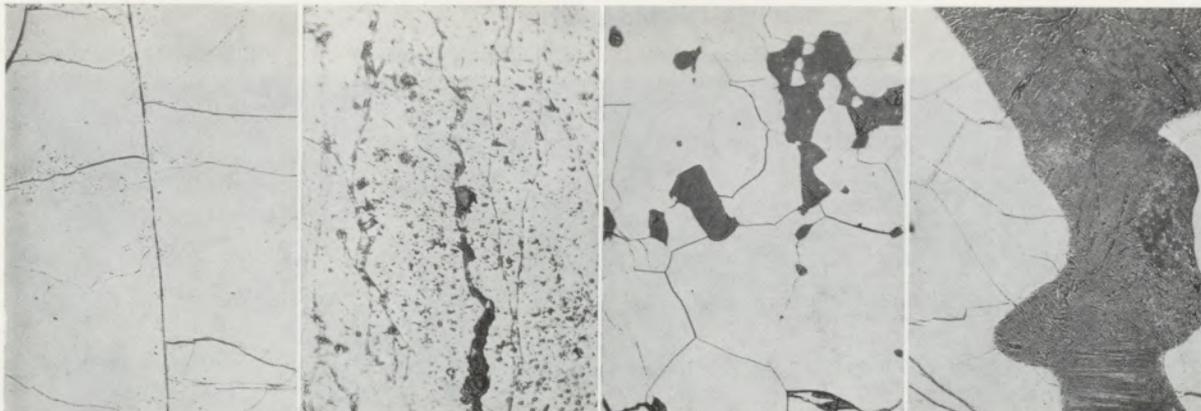
Bildserie II

TÜRKEI (Gölan)

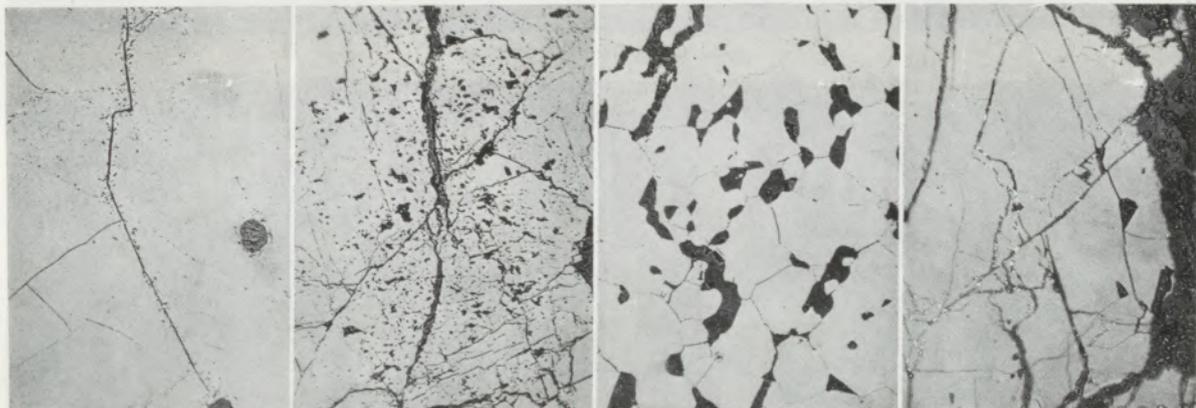
PERSIEN (Esfandaghe)

RHODESIEN (Selukwe)

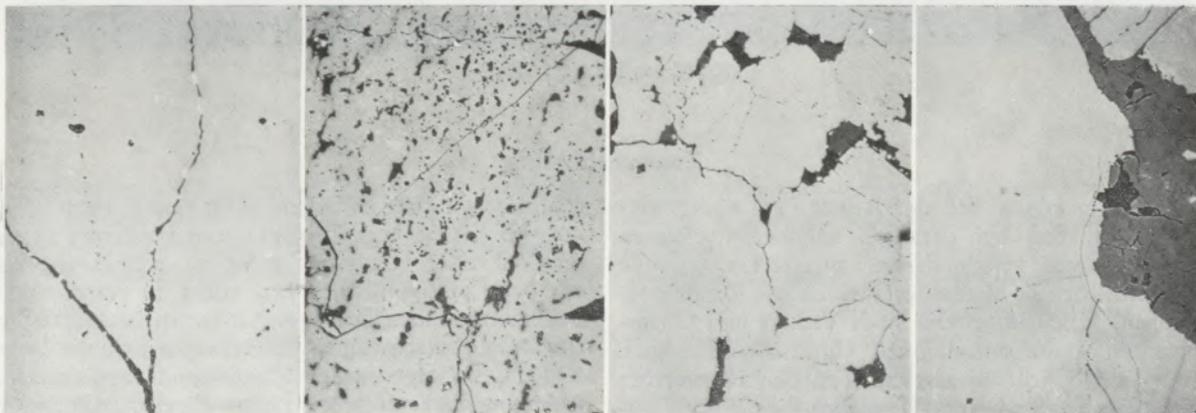
PHILIPPINEN (Masinloc)



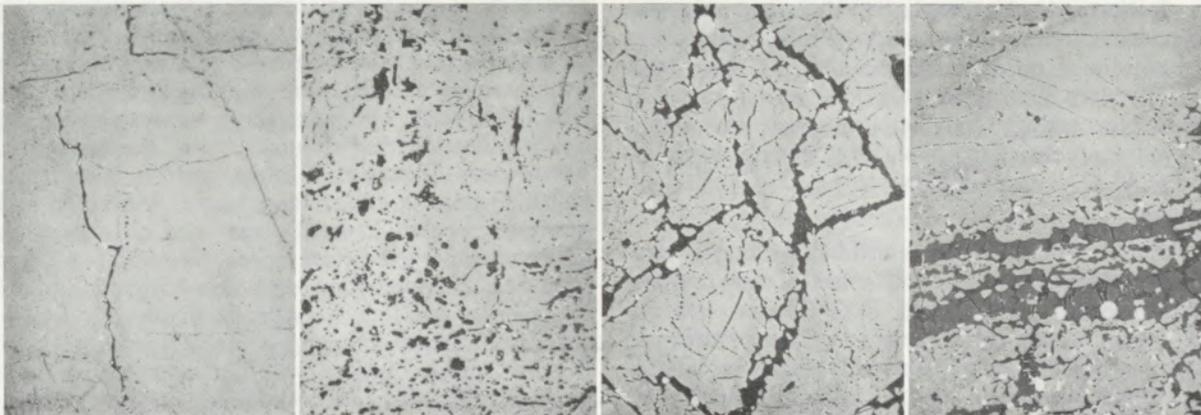
1200 °C reduzierend 2 Stunden



1300 °C reduzierend 2 Stunden

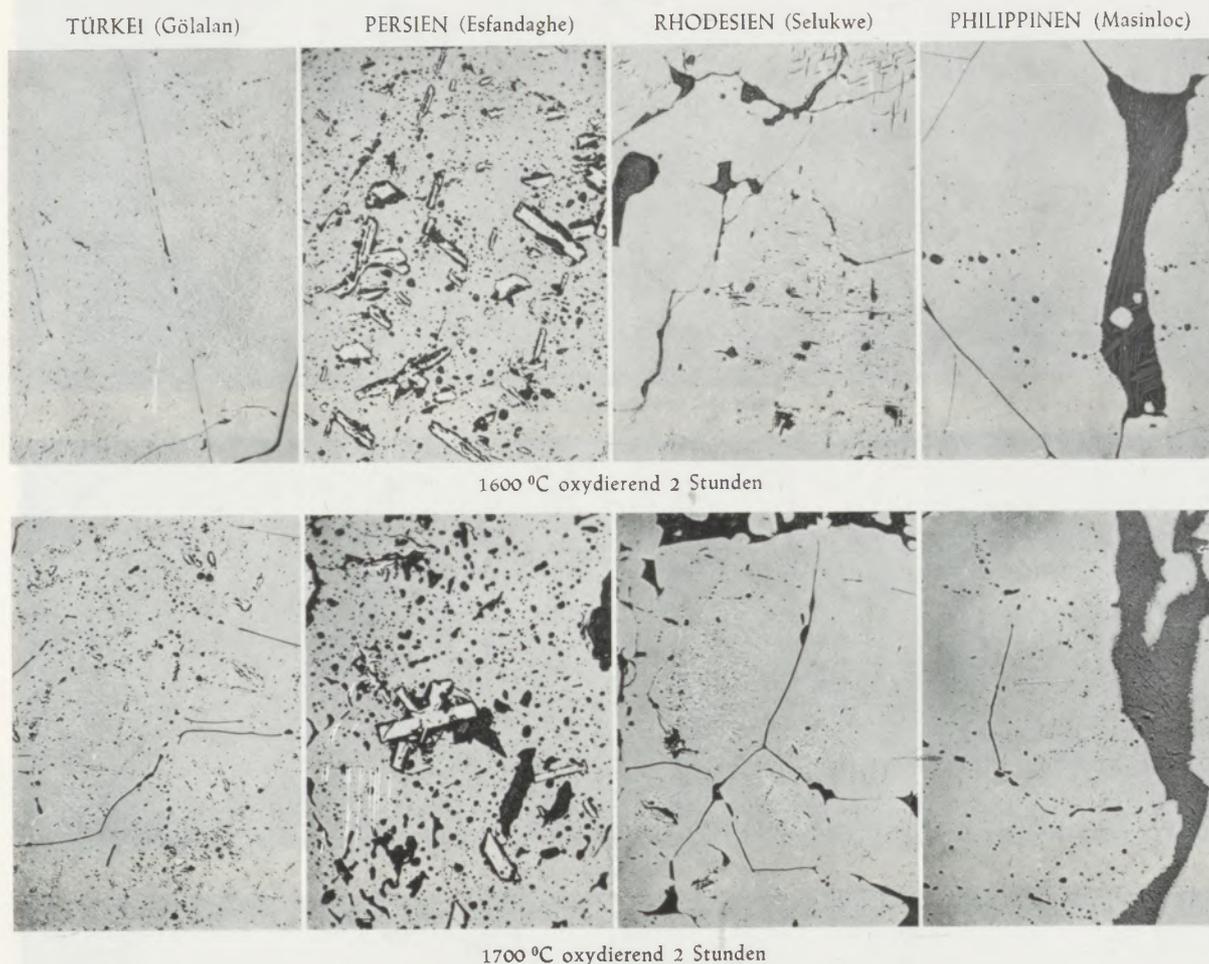


1400 °C reduzierend 2 Stunden



1500 °C reduzierend 2 Stunden

Bildserie I



Zusammenfassung

Konnte im ersten Teil der Arbeit (36) nachgewiesen werden, daß bei chemisch annähernd gleichen Chromerzen von verschiedenen Lagerstätten der Erde die wesentlichen Bestimmungsfaktoren wie Reflexionsvermögen, Mikrohärtewerte nach Vickers und Gitterkonstanten keine auffallenden Unterschiede zeigen, so war es möglich, im zweiten Teil den Hinweis zu liefern, daß während einer Temperaturbehandlung unter oxydierenden bzw. reduzierenden Bedingungen die Erze doch verschieden reagieren. Von den im ersten Teil untersuchten 21 Erzen sind 4 Proben ausgewählt worden, die deutlich unterschiedliche Gefügemerkmale aufweisen. Drei Erze (türkisch, persisch und rhodesisch) hievon waren im Chemismus weitgehend ähnlich, während eine Erzprobe (Philippinen) durch erhöhten Al_2O_3 - und verringerten Cr_2O_3 -Gehalt herausfiel.

Alle Erze zeigen bei Temperaturbehandlung in oxydierender Atmosphäre ab 600–800 °C Oxydationserscheinungen, welche durch R_2O_3 -Phasen gekennzeichnet sind, die mit steigender Temperatur an Menge und Größe zunehmen und häufig in leisten- oder stäbchenförmigen bis zu „isometrischen“ Entmischungsaggregaten zur Ausscheidung gelangen. Die

Hauptmenge tritt zwischen 1100^o und 1300 °C auf um sich bei höheren Temperaturen wiederum zu vermindern oder zumindest nicht zu vermehren, bzw. wie beim philippinischen Erz, völlig zu verschwinden. Bei reduzierenden Bedingungen treten um 400 °C geringfügige Entmischungserscheinungen auf, die bis ca. 1300 °C verfolgt werden können und dann von Ausscheidungen metallischen Eisens abgelöst werden. Bei noch höheren Temperaturen nimmt die Menge an metallischem Eisen stark zu, der Restchromitkörper zeigt in zunehmendem Maße vermindertes Reflexionsvermögen. Diese Ausbildungsmerkmale sind in den untersuchten vier Erzen sehr ähnlich, abweichend sind jedoch die sich bildenden Entmischungsformen, die Rekristallisationserscheinungen, die Reaktionen im Bereich von Sprüngen, Klüften und zu Silikaten, so daß für jedes Erz ein hiefür typisches Verhalten nachgewiesen werden kann. Daraus wird abgeleitet, daß es zweckmäßig erscheint, neben den üblichen physikalischen Prüfmethode und der Ermittlung chemischer Analysen, auch stets das Verhalten der Erze bei variablen Brennbedingungen zu überprüfen. Es ist möglich, durch die Kenntnis der auftretenden Reaktionsabläufe, gewisse Rückschlüsse auf das Verhalten der Erze während der Herstellung feuerfester Steine

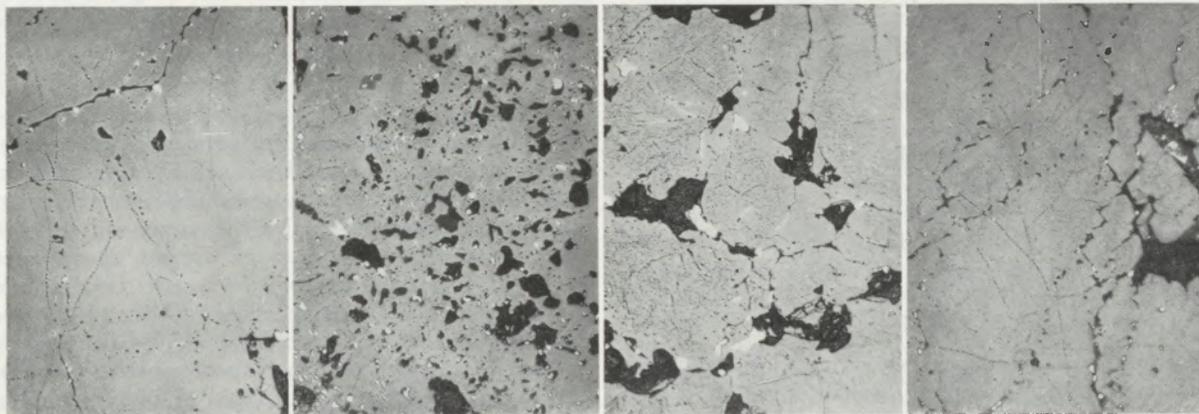
Bildserie II

TÜRKEI (Gölan)

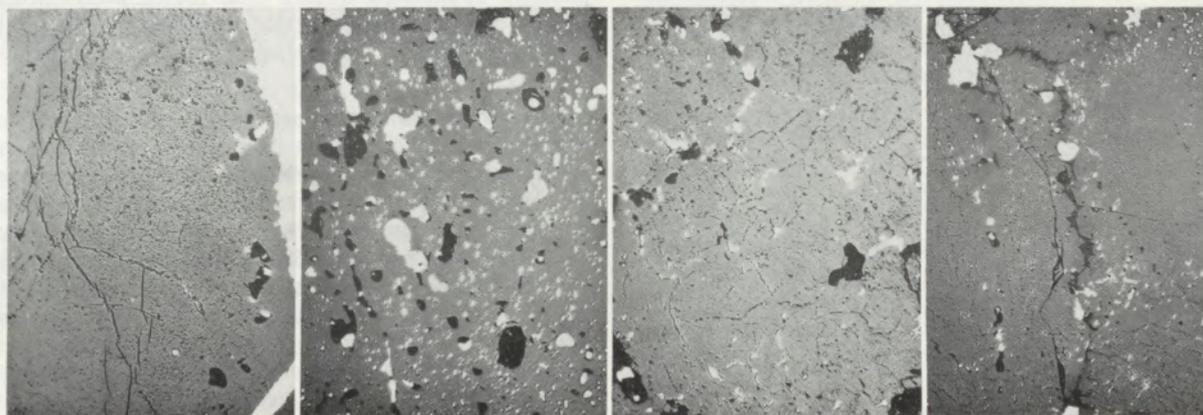
PERSIEN (Esfandaghe)

RHODESIEN (Selukwe)

PHILIPPINEN (Masinloc)



1600 °C reduzierend 2 Stunden



1700 °C reduzierend 2 Stunden

zu ziehen bzw. Veränderungen in einem Stein, die auf Grund des verschiedenartigen Verhaltens der Erze resultieren, während des Einsatzes voraus zu bestimmen oder nachträglich zu rekonstruieren.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten an den Proben, die für die petrographischen Untersuchungen eingesetzt worden sind, ergaben gegenüber errechneten Gitterkonstanten, die aus der unter stark vereinfachten Annahmen mit Hilfe der chemischen Analysendaten berechneten Zusammensetzung der Chromite ermittelt wurden, wiederum gute Übereinstimmung und der Vergleich mit den Werten, der im ersten Teil verwendeten und beschriebenen Erzproben zeigt, daß für die angesetzten Versuchsreihen weitgehend identisches Probenmaterial zum Einsatz gelangte. Es kann daher die Gesamtarbeit ohne Einschränkungen zusammenfassend betrachtet werden. Eine Beeinflussung der Gitterkonstanten durch die Brennbedingungen konnte bei oxydierendem Brand bestenfalls angedeutet werden, während bei reduzierendem Brand mit zunehmendem Anteil an metallischem Eisen, also bei höheren Temperaturen, eine Verringerung der Gitterkonstante resultiert. Die Röntgendaten stimmen z. T. mit bereits in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen überein.

Die vorgelegte Arbeit sollte, wie im ersten Teil bereits aufgezeigt, einmal als Beitrag zu den Vorschlägen der IMA (International Mineralogical Association, Commission on ore microscopy), wonach das Reflexionsvermögen und die Mikrohärtigkeit als wichtigstes diagnostisches Merkmal für die Identifizierung opaker Erzminerale herangezogen werden soll, gewertet werden. Andererseits ist der Versuch unternommen worden, zu der etwas spärlich vorliegenden Literatur bezüglich petrographisch nachweisbarer Veränderungen in Chromerzen, die einer Temperaturbehandlung in oxydierender bzw. reduzierender Atmosphäre ausgesetzt worden sind, weitere Untersuchungsergebnisse hinzuzufügen. Eine Anzahl ausgewählter Mikrophotos belegt die mitgeteilten Ergebnisse. Darüber hinaus wurden die wesentlich erscheinenden Gitterkonstanten bestimmt. Über Untersuchungsergebnisse, die mit Hilfe der Mikrosonde zur Klärung einiger noch offener Fragen, wie z. B. welche Zusammensetzung haben die im philippinischen Erz bei verschiedenen Temperaturen ausgeschiedenen Entmischungen, erhalten wurden, wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden, da die Arbeiten noch nicht abgeschlossen sind.

Summary

In the first part of the paper (36) it was shown, that chemically similar chrome ores of differing origin have no outstanding differences as regards reflectivity, Vickers microhardness and lattice constants. In the second part it could be proven that during heating under oxidizing or reducing conditions the ores react differently. Of the 21 ores examined in the first part, 4 samples have been selected showing significantly different structural signs. Three ores (Turkish, Persian and Rhodesian) of these showed very similar chemical properties, while one ore sample (Philippine) assayed higher in Al_2O_3 and lower in Cr_2O_3 .

All ores show oxydation when heated in oxidizing atmosphere at 600 – 800 °C, characterized by R_2O_3 -phases increasing in quantity and size with increasing temperature, frequently exsolving in form of flat and staff up to "isometric" exsolutions. Main quantity appears between 1100 – 1300 °C, again diminishing at higher temperatures or at least not increasing — or with Philippine ore disappearing completely. Under reducing conditions unimportant exsolutions appear at about 400 °C, which can be traced until about 1300 °C and which are then replaced by exsolutions of metallic iron. At still higher temperatures the amount of metallic iron increases strongly, the remaining chromite increasingly shows reduced reflectivity. These forms of appearance are very similar with the four ores analysed, the exsolutions which developed, the forms of recrystallisation, the reactions near cracks and silicates differ greatly, so that for every simple ore a typical behaviour could be proven.

From these it can be concluded that it seems useful to test the behaviour of the ores under varying burning conditions aside from the usual physical and chemical analyses. It is possible to draw certain conclusions on the behaviour of the ores during

manufacture of refractories by knowing the reactions taking place. Changes of the structure of a brick resulting from differing behaviour of the ores can thus be predicted prior to manufacture or afterwards.

The determination of the lattice constants of samples having been used for petrographic investigations showed — compared with the lattice constants calculated, taking strongly simplified assumptions on basis of the chemical analysis — compared with the values of the ore samples used, and described in the first part, shows that for the test series practically identical samples have been used. All of this paper can therefore be considered without restriction. An influence on the lattice constants coming from burning conditions could only be hinted at under oxidizing burning, while reducing burning with increasing proportions of metallic iron, i. e. at higher temperatures results into a lower lattice constant. X-ray data partly correspond with results already published in the literature.

The presented paper has to be considered — as already mentioned in the first part — for one hand as supplement to the suggestions of IMA (International Mineralogical Association, Commission on ore microscopy) according to which it is the most important diagnostic means for identifying opaque minerals. On the other hand it was tried to add more data to the relatively limited literature on changes of chrome ores under oxidizing or reducing heat treatment and the petrographic proof thereof. A selection of photomicrographs supports the results reported. In addition the lattice constants seeming important were determined. In a later paper we shall report on the results obtained by means of microprobing in order to clarify a few questions, such as what compositions show the exsolutions appearing at various temperatures in Philippine ore.

Résumé

Si on a pu démontrer, dans la première partie de ce travail (36), que dans des minerais de chrome de composition chimique voisine provenant de différents gisements du globe, les caractéristiques principales telles que le pouvoir réfléchissant, la microdureté Vickers et les paramètres de la maille ne présentent pas de différences notables, on a pu prouver, dans la seconde partie de cette étude, que ces minerais réagissent tout de même différemment au cours d'un traitement thermique effectué dans des conditions oxydantes ou réductrices. Parmi les 21 minerais étudiés dans la première partie on a choisi quatre échantillons présentant des signes évidents de différence de structure. Trois de ces minerais (provenant de Turquie, de l'Iran et de la Rhodésie) avaient une composition chimique assez semblable, alors que le quatrième (provenant des Philippines) se distinguait par une haute teneur en Al_2O_3 et une faible teneur en Cr_2O_3 .

Tous les minerais présentent, sous l'effet d'un traitement thermique en atmosphère oxydante, à partir

de 600 – 800 °C, des phénomènes d'oxydation caractérisés par des phases de R_2O_3 dont la quantité et la grosseur augmentent avec l'élévation de température et qui se séparent souvent en formant des agrégats de démixtion ayant l'aspect de bâtonnets et de baguettes ou adoptant des formes "isométriques". La plus forte proportion de ces phases apparaît entre 1100 et 1300 °C pour diminuer ensuite aux températures plus élevées, ou tout au moins ne plus augmenter, ou bien encore disparaître complètement comme dans les cas du minerai provenant des Philippines. En milieu réducteur, de faibles phénomènes de démixtion apparaissent aux environs de 400 °C, que l'on peut suivre jusqu'à environ 1300 °C et qui sont ensuite remplacés par des précipitations de fer métallique. A des températures encore plus élevées, la quantité de fer métallique augmente fortement et le corps de chromite restant, présente un pouvoir réfléchissant diminuant de plus en plus. Ces caractéristiques se ressemblent beaucoup dans les quatre minerais étudiés, mais ils diffèrent cependant par les phases

de démixtion formées, les phénomènes de recristallisation et les réactions en présence d'éclats, de failles et de silicates, de sorte que l'on a pu déterminer, pour chaque minerai, un comportement typique dans ces domaines. On en a conclu qu'il serait utile d'effectuer, en plus des essais physiques courants et de l'analyse chimique, un contrôle régulier des minerais pour déterminer leur comportement dans des conditions de cuisson variables. Il est possible que l'on pourra, grâce à la connaissance des processus de réaction, tirer certaines conclusions sur le comportement des minerais au cours de la fabrication des produits réfractaires, ou bien prévoir à l'avance ou reconstituer après coup les modifications que peut subir une brique pendant son service, en raison des différences de comportement des minerais.

La détermination des paramètres du réseau sur des échantillons qui ont été utilisés pour l'étude pétrographique présente une bonne corrélation avec les paramètres calculés, au moyen d'expressions fortement simplifiées, à partir des résultats d'analyse chimique des chromites; la comparaison avec les valeurs obtenues avec les échantillons de minerais utilisés et décrits dans la première partie de ce travail, montre que pour ces séries d'essais les matériaux des échantillons étaient identiques. On peut donc considérer les deux parties du travail dans son ensemble, sans limitations. Une modification des paramètres du réseau par les conditions de cuisson a été tout au plus esquissée dans le cas de cuisson oxydante, alors que

dans celui de cuisson réductrice avec une proportion croissante de fer métallique, c'est-à-dire aux températures plus élevées, il se produit une diminution du paramètre du réseau. Les résultats d'analyse aux rayons X sont en partie en corrélation avec les données de la littérature.

Cette étude, comme on l'a déjà mentionné dans la première partie, devait servir d'une part, comme contribution aux propositions de la IMA (International Mineralogical Association, Commission on ore microscopy), d'après lesquelles le pouvoir réfléchissant et la microdureté doivent être considérés comme principales caractéristiques de diagnostic pour l'identification des minerais opaques. D'autre part, on a essayé de compléter par de nouveaux résultats d'essais, les données bibliographiques assez réduites concernant les modifications survenant dans les minerais de chrome sous l'effet d'un traitement thermique en atmosphère oxydante ou réductrice, et qui peuvent être mises en évidence par un examen pétrographique. Un certain nombre de micrographies sélectionnées illustre les résultats présentés. De plus, on a déterminé les paramètres du réseau qui semblaient être les plus importants. Les résultats d'une étude à la microsonde destinée à apporter une solution à certains problèmes non encore résolus, comme par exemple la composition des phases de séparation existant à différentes températures dans le minerai provenant des Philippines, feront l'objet d'un rapport ultérieur, car les travaux ne sont pas encore terminés.

Literaturverzeichnis

- Anbo, E., Röntgenuntersuchung über das Verhalten von sich in einem Chromitkorn ablagernden Sesquioxiden, *J. Ceram. Assoc. Japan* 71, (1963), S. 109—19.
- Belikow, A. M., Ss. Ss. Lissnjak u. A. N. Morosow, Chromspinelle und kristallchemische Umwandlungen bei ihrer Glühung, *Metallphysik und Metallkunde UdSSR* 13, (1962), S. 774—76. Tscheljabins, Metallurg. Forsch.-Inst.
- Berry, T. F., W. O. Allen u. R. B. Snow, Chemical changes in basic brick during service, *J. Am. Ceram. Soc.* 33, (1950), S. 121—132.
- Chesters, J. H., Chrome ore and chrome magnesite, *Iron Age* 1952, (1943), H. 20, S. 68—71, H. 21, S. 52—55 und S. 166—168.
- Cockbain, A. G. u. W. Sohnson, Examination of uses chrome-magnesite refractories by petrological and X-ray techniques, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 57, (1958), S. 511—26.
- Freund, H., Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Band IV, Teil 3, Sintertechnik, Keramik, Pulvermetallurgie, Umschau-Verlag Frankfurt/Main, 1965.
- Gontscharow, W. W., Je. A. Prokofjewa u. Ss. P. Schmitt-Fogelewitsch, Über die R_3O_3 -Phase in geglühten Chromspinelliden, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 140, (1961), S. 648—51.
- Harders/Kienow, Feuerfestkunde, Herstellung, Eigenschaften und Verwendung feuerfester Baustoffe, Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960.
- Hicks, J. C., Basic refractories in the glass industry, *Glass Ind.* 36, (1955), S. 313—315 und S. 336—337.
- Insley, H. u. D. Van Frechette, Microscopy of Ceramics and Cements, Academic press inc., publishers New York 1955.
- Kairbaeva, K., Wärmeaktivität Kempirsajsker Chromspinelle, *Vestik Akad. Nauk. Kaz. SSR* 10, (1967), S. 64—72.
- Karjakin, L. I., u. P. D. Pjatikop, Thermisches Ätzen, *Sapiski Wsesojusn. min. Obsch.* 84, (1955), S. 459—461.
- Konopicky, K. u. F. Caesar, Zur Kenntnis des Chromerzes III, Die Oxydationsstufe des Eisens im Chromerz, *Ber. der Deutschen Keramischen Ges. Bd. 20*, (1939), S. 367—373.
- Kuznetsov, N. P., V. A. Ryabin u. V. V. Tel'pish, Über die Kinetik der Oxydation von Chromit in Erzgemischen verschiedenen Gehalts an FeO, *Zh. Prikl. Khim. Leningr.* 31, (1963), S. 2754.
- Lissnjak, Ss. Ss. A. M. Belikow, Die Veränderung der Zusammensetzung und der Struktur chromhaltiger Erze während ihrer Erhitzung und Reduktion, *Stal, UdSSR* 23, (1963), S. 137—139.
- Lynam, T. R., T. W. Howie u. J. H. Chesters, Das Verhalten von Chromerzen und Chrommagnetsteinen in reduzierender Atmosphäre, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 44, (1945), S. 63—67.
- Rait, J. R., Basic Refractories published by Iron and Steel. Illiffe & Sons Ltd, London 1950.
- Ramdohr, P., Die Erzminerale und ihre Verwachsungen, Akademie Verlag Berlin, 1955.
- Reinhardt, G., Das Verhalten von Forsterit, Magnesit- und Chrommagnetsteinen unter reduzierenden Bedingungen und gegenüber eisenhaltigen Schlacken, *TIZ* 83, (1959), S. 430—441.
- Rigby, G. R., in A. T. Green u. G. H. Stewart, Spinels and their relation to chrome ores *Ceramics — A Symposium published by the British Ceram. Soc., Stoke-on-Trent* 1953, S. 488 und 497.
- Rigby, G. R., G. H. B. Lovell u. A. T. Green, Eigenschaften von Spinellen, die im Chromerz vorhanden sind, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 45, (1946), S. 137—48.

22. Rigby, G. R., G. H. B. Lovell u. A. T. Green, Investigation of Chrome Ores, Part I, The action of reducing gases on number of chrome ores, Iron Steel Inst. Spec. Rep. Bd. 32, (1946), S. 49 — 67.
23. Strunz, H., Mineralogische Tabellen, Akad. Verlagsges. Geest & Portig K. G. Leipzig, 1966.
24. Tavasci, B., Amerikanische feuerfeste Magnesit- und Chrommagnetitsteine, II. Teil, Radex-Rundschau (1949), H. 7, S. 245 — 256.
25. Treffner, W. S., Die Oxydation der Innenbleche chemisch gebundener basischer Gewölbesteine, Radex-Rundschau (1958), H. 5, S. 203 — 211.
26. Treffner, W. S., Behavior of chromite spinel as related to Microstructure, Journ. of Americ. Ceram. Soc. Vol. 44, (1961), Nr. 12, S. 583 — 591.
27. Treffner, W. S., Changes in microstructure of chromite spinel during service, J. Am. Ceram. Soc. 45, (1962), S. 455 — 463.
28. Trojer, F., Über die Degeneration feuerfester basischer Steine während ihrer Verwendung, Radex-Rundschau (1954), H. 6, S. 214 — 224.
29. Trojer, F., Einige mikroskopische Beobachtungen über das Verhalten in feuerfesten Chrommagnetitsteinen, Radex-Rundschau (1958), H. 3/4, S. 123 — 130.
30. Trojer, F., Futterzerstörungen durch Alkalisulfid und Sulfatphasen im Zementrotierofen, Radex-Rundschau (1961), H. 2, S. 546 — 552.
31. Trojer, F., Die oxidischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele und Obermiller), Stuttgart 1963.
32. Trojer, F., Die Kristallkomponenten der gebrannten Magnesit- und Chrommagnetitsteine in H. Freund (6), Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Bd. IV, Teil 3, Umschau-Verlag Frankfurt/Main 1965, S. 173 — 197.
33. Van Dreser, M. L. u. R. H. Cook, Deterioration of basic refractories in a glass regenerator, Am. Ceram. Soc. Bull. 40, (1961), S. 68 — 73.
34. Verworner, O. u. W. Harjes, Oxydationsverhalten des albanischen Chromerzes, Silikattechnik 15, (1964), Nr. 9, S. 293 — 295.
35. Wohlleben, K., H. M. Mikami u. K. Konopicky, Mineralneubildung von Chromerzen beim Brennen in schwach reduzierender und in oxydierender Atmosphäre, Ber. der Deutschen Keramischen Ges. 44, (1967), S. 328 — 332.
36. Zednicek, W., Mikroskopische Untersuchungen von Chromerzen verschiedener Lagerstätten der Erde, 1. Teil, Bestimmung des Reflexionsvermögens, der Mikrohärtigkeit und der Gitterkonstanten, Radex-Rundschau (1969), H. 4, S. 650 — 680.

Literaturnachtrag zum 1. Teil der Arbeit (36)

Während der Drucklegung des 2. Teiles sind noch drei Arbeiten aufgefunden worden, bzw. erschienen, die für Abschnitte im 1. Teil der Arbeit von Bedeutung sind und als Nachtrag zum Literaturverzeichnis angeführt werden.

Abschnitt C) Herkunft der Proben, S. 652.

a) Türkei, Abbaue im Raum Siirt — Bitlis.

W. E. Petraschek, Zur Geologie der chromführenden Ophiolithe der Osttürkei, Bull. of the Min. Res. and Explor. Inst. of Turkey, Ankara 1958, S. 1 — 14.

f) Rhodesien, S. 654.

B. G. Worst, The Great Dyke of Southern Rhodesia, S. Rhod. Geol. Survey Bull. Nr. 47, Salisbury 1960.

Abschnitt E) Bestimmung der Mikrohärtigkeit, S. 667.

J. G a h m, Einige Probleme der Mikrohärtigkeitsmessung, Zeiss-Mitteilungen 5 (1969), H. 1 — 2, S. 40 — 80.