

Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. — Pfannenstiel Gedenkband —	67	S. 113—125	3 Abb.	4 Tab.	Freiburg, 1977
--	----	------------	--------	--------	----------------

Frühe Mineralanalysen im Kaiserstuhl im Vergleich mit modernen Mikrosondendaten

von

Jörg Keller, Freiburg i. Br.

Dem Andenken an Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. MAX PFANNENSTIEL gewidmet.

Einleitung

Genau zweihundert Jahre alt ist die Erforschungsgeschichte der Kaiserstuhlgeologie. Sie beginnt 1776 mit der ersten schriftlichen Bemerkung des elsässischen Barons von DIETRICH über die vulkanische Natur des Gebirges. Von DIETRICHs ausführlichere Abhandlung „Description d'un volcan découvert en 1774 près le vieux-Brisach“ folgte im Jahre 1783. Seither ist die Erforschungsgeschichte des Kaiserstuhls über weite Strecken identisch mit der Entwicklung der geologischen Wissenschaften überhaupt gewesen. PFANNENSTIEL hat im Kaiserstuhlbuch (1933) einen spannenden Überblick über die Geschichte der geologischen Erforschung des Kaiserstuhls geschrieben. Es werden darin hitzig ausgetragene Kontroversen um die richtige Lehrmeinung lebendig. Vulkanisten und Neptunisten bekriegen sich auch auf Kaiserstühler Boden. Leopold von BUCHs erfolgreiche Erhebungstheorie der vulkanischen Krater muß auch im Kaiserstuhl bald der Aufschüttungstheorie weichen. Die Entstehung des „körnigen Kalks“ am Badberg und bei Schelingen war das Thema einer hundertfünfzigjährigen wissenschaftlichen Auseinandersetzung, bis der magmatische Ursprung belegt werden konnte (WIMMENAUER 1963).

Neben einzelnen Irrwegen zeigt der Rückblick jedoch vor allem, wie „modern“ die Kaiserstuhlgeologie zu den verschiedensten Zeiten gewesen ist. Aus petrographischer Sicht ist hierzu als Beispiel H. ROSENBUSCHs Limburgarbeit aus dem Jahre 1872 zu nennen, ein Klassiker der beschreibenden Petrographie. Auch die chemische Analyse von Einzelmineralien und von abgetrennten gesteinsbildenden Mineralen hat im Kaiserstuhl schon bald nach seiner wissenschaftlichen Entdeckung eingesetzt und frühzeitig einen hohen Stand erreicht. In diesem Punkt, dem Thema des vorliegenden Berichts, teilt der Kaiserstuhl jedoch das Schicksal vieler klassischer Gebiete: Nach einer stürmischen Zunahme der Kennt-

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. JÖRG KELLER, Mineralogisches Institut der Universität, Hebelstr. 40, D-7800 Freiburg.

nisse in früher Zeit erfolgte ein Stillstand, und wir beginnen erst heute wieder Anschluß an die frühe Entwicklung zu bekommen.

Beginn der Mineralanalytik im Kaiserstuhl

Die frühesten Analysen mit quantitativem Anspruch dürften JOHNS „Bitterspath“ von Sasbach aus dem Jahre 1815 und zwei Analysen des „Arragons“ von Burkheim von STROHMEYER* und von BUCHOLZ & MEISSNER* aus demselben Jahre sein. Ebenso wie diese Analysen betreffen auch WALCHNERs Hyalith von 1825 und EISENLOHRs Mesotyp von Oberschaffhausen (Abb.1) sekundäre Mineralbildungen. F. WALCHNER vollzieht jedoch schon 1822 mit seiner kleinen Schrift „De Hyalosiderite disquisitio mineralogico-chemica“ den Schritt zum Abtrennen, Konzentrieren und Analysieren gesteinsbildender Gemengteile. WALCHNERs Hyalosiderit war als Glied der Olivinreihe aufgefaßt, ist jedoch wohl ein Olivinwandlungsprodukt.

Das Fossil ist also nach dieser Untersuchung wirklicher Mesotyp, und enthält:

	in 2 Grammen		in 100 Theilen
Kieselerde	= 0,8400	=	42,00
Maunerde u. Eisenoxyd	= 0,6600	=	33,00
Kalk	= 0,0730	=	3,65
Natron	= 0,2239	=	11,19
Wasser	= 0,2500	=	12,50
	<hr/>		<hr/>
Summe	= 2,0469	=	102,34

Der Gehalt an Kieselerde mag etwas zu klein und der an Maunerde etwas zu groß gefunden sein, woher auch ein Theil des Ueberschusses herrühren mag. Der Gehalt an Eisenoxyd ist sehr gering und kaum merklich.

Abb. 1: Natrolith-Analyse von O. EISENLOHR (1829, S.62), „Mesotyp“ aus Phonolith von Oberschaffhausen.

Im gleichen Jahr 1822 publiziert C. G. GMELIN die vollständige Analyse eines Minerals der Sodalithgruppe, welches er Ittnerit nannte (Abb.2). Es kommt in Einschlüssen eines phonolithischen Ganggesteins am Horberig vor. Die GME-

Nach C. G. Gmelin ist das spec. Gew. des Fossils = 2,385. Es schmilzt vor dem Löthrohre für sich leicht unter starkem Aufblähen und Entwicklung eines Geruchs nach schwefliger Säure zu einem blasigen, undurchsichtigen Glase, das durch Kobaltsolution etwas blau wird. Vom Borax wird es leicht aufgelöst und bildet ein durchsichtiges, ungefärbtes Glas. Vom Phosphorsalz wird es leicht zerlegt, aber nicht vollständig gelöst, indem ein durchscheinendes Kieselskelett zurück bleibt. Für sich in einem Kolben giebt es eine sehr große Menge Wasser. Beim Glühen entwickelt sich ein Geruch nach Schwefelwasserstoffgas; eben so beim Auflösen in Salzsäure, mit der es gelatinirt. Sein Gehalt ist:

Kieselerde	=	34,016	oder	Kieselerde	=	34,016
Alaunerde	=	28,400	—	Alaunerde	=	28,400
Kalk	=	7,266	—	Kalk	=	5,235
Natron	=	12,150	—	Natron	=	11,288
Kali	=	1,565	—	Kali	=	1,565
Eisenoxyd	=	0,616	—	Eisenoxyd	=	0,616
Schwefelsäure	=	2,860	—	Gyps	=	4,891
Salzsäure	=	0,756	—	Kochsalz	=	1,618
Wasser u. Hydr.	=	10,759		Wasser u. Hydrothionsf.	=	10,759
<hr/>						
Summa	=	98,388			=	98,388

Für Sobalit spricht nach C. G. Gmelin besonders der Gehalt an Salzsäure; dagegen aber der große Wassergehalt des Fossils und die leichte Schmelzbarkeit vor dem Löthrohre; er glaubt daher, es als eine besondere Art aufstellen zu müssen, und nennt es dem verstorbenen Herrn v. Ittner zu Ehren Ittnerit.

Abb. 2: „Ittnerit“-Analyse nach C. G. GMELIN (1822),
aus O. EISENLOHR (1829, S. 65).

Hauyn aus Bergalith vom Horberig zum Vergleich:

SiO₂ = 34.30, Al₂O₃ = 29.06, FeO = 0.22, MgO = 0.34,
CaO = 7.86, Na₂O = 13.21, K₂O = 3.70, SO₃, C1, H₂O = 11.32.

LINSche Analyse kann mit gutem Recht als Durchbruch zur systematischen chemischen Erfassung der gesteinsbildenden Minerale im Kaiserstuhl angesehen werden. Die erreichte analytische Qualität erhellt aus dem Vergleich mit fünf weiteren Ittneritanalysen, die bis zum Erscheinen der KNOPSchen Arbeit im Jahre 1892 zusammengelassen waren (KNOP 1892, S. 107).

Es liegen noch keine neueren Daten über Ittnerit vor und die Mineralien der Sodalithgruppe eignen sich auch nur eingeschränkt für einen Vergleich mit Mikrosondendaten wegen der fehlenden Anzeige von Chlor, Sulfat und H₂O. Dennoch sind die GMELINSchen Resultate einer Hauynanalyse aus Bergalith vom Horberig gegenübergestellt (Abb. 2), um die schon vor 150 Jahren erreichbare Analysenqualität zu unterstreichen.

Über SCHILL (1854), ROSENBUSCH (1872) und KNOP (1877, 1892) war zum Ende des 19. Jahrhunderts ein Kenntnisstand über den Chemismus gesteinsbildender Minerale im Kaiserstuhl erreicht, der seither im wesentlichen die Grundlage unserer Kenntnisse bildet. In WIMMENAUErs Petrographie des Kaiserstuhls (1957—1963) ist die überwiegende Mehrheit der zitierten Mineralanalysen aus der Zusammenstellung von KNOP (1892) entnommen. Erweitert wurde die Kenntnis seither im wesentlichen nur im Bereich der ausgefalleneren Minerale wie Koppit und Dysanalyt (HUGEL 1912, BRANDENBERGER 1931, KIRCHHEIMER 1957, VAN WAMBEKE 1964) und Götzenit (CZYGAN 1973).

Eine kritische Betrachtung der Gründe, welche zur Vernachlässigung der Mineralanalytik in diesem Jahrhundert geführt haben, wird sicher nicht nur eine frühe Sättigung oder gar eine Verlagerung des wissenschaftlichen Interesses anführen. Die generelle Unfrische der Kaiserstuhlgesteine und die chemische Zonierung der meisten gesteinsbildenden Minerale hat sicherlich viele der am Kaiserstuhl interessierten Petrographen davon abgehalten, das Risiko einzugehen, nach langwierigem Trennvorgang zur Gewinnung ausreichender Substanzmenge irrelevante Analysenergebnisse wegen teilweiser Umwandlung der Minerale oder aber nur Durchschnittsanalysen zonierter Minerale zu erhalten. So wurde weitestgehend auf eine genauere Kenntnis der petrogenetisch so wichtigen Mineralzusammensetzungen verzichtet.

Zur Mikrosondentechnik

Die Entwicklung der Elektronenstrahlmikrosonde bedeutet für die Mineralanalytik nicht nur den Schritt von der klassischen chemischen Analyse zur physikalisch-instrumentellen Messung, sie bedeutet in der petrographischen Anwendung auch die Vermeidung von mechanischen Mineraltrennungen mit ihrer inhärenten Gefahr von Mischanalysen. Im Dünnschliff oder Anschliff eines Gesteins kann jeder zu analysierende Punkt mikroskopisch eingestellt und mit einem Elektronenstrahl von wenigen μ Durchmesser zur Analyse angeregt werden.

Alle angeführten Mikrosondenanalysen wurden auf der TPD-Sonde der Research School of Earth Sciences in Canberra durchgeführt. Diese Anlage ist mit einem energiedispersiven System ausgerüstet unter Verwendung des Si(Li)-Detektors der Firma ORTEC. REED & WARE (1975) haben alle Details der Analysenbedingungen und der mathematischen Korrektur von Impulsdaten und Standardwerten publiziert.

Der besondere Vorteil der benutzten Anordnung ist die direkte und gleichzeitige Analyse der 10 Elemente Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn und Fe. Das Vorhandensein weiterer Elemente ist optisch sofort auf dem Leuchtspektrum erkennbar und kann zumindest halbquantitativ abgeschätzt werden. Die Nachweisgrenze der Analysenanordnung liegt je nach Element bei 0.1—0.2 %. Die Schnelligkeit erscheint unübertroffen, da die Meßzeit für alle 10 Elemente nur 60sec beträgt. Nach wenigen Sekunden Rechenzeit werden die Meßdaten direkt als Gewichtsprozent der Analyse ausgedruckt. Analysenwerte von Vergleichsstandards sind im Programm eingespeichert, so daß keine Standards routinemäßig mitgemessen werden müssen.

	Gew.-%	Formel für 3 O	Gew.-%	Formel für 3 O
SiO ₂	51.58	1.000 ⁰	51.60	1.0002
FeO	.90	0.0146	.77	0.0125
MnO	.69	0.0113	.68	0.0112
MgO	.32	0.0092	.16	0.0047
CaO	46.39	0.9632	46.78	0.9712
K ₂ O	.11	0.0028		
Summe		2.0011		1.9998

Tab.1: Chemische Zusammensetzung und Strukturformel des Wollastonits im Phonolith von Bötzingen-Oberschaffhausen

Theoretische Zusammensetzung:
SiO₂ 51.71 %
CaO 48.29 %

Wie bei allen Mikrosondenanordnungen kann ein Gehalt an H₂O und anderen leichtflüchtigen Elementen nur aus der Differenz zur Analysensumme 100 abge-

leitet werden. Ebenso kann nicht zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} unterschieden werden. Gewöhnlich wird das ermittelte Gesamteisen als FeO angegeben. Für Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der energiedispersiven Mikrosondenanalyse haben REED & WARE (1975) Beispiele geliefert. Dies konnte auch mit Proben bekannter Zusammensetzung getestet werden. Ein weiterer Weg, die Zuverlässigkeit einer Analysenanordnung zur Mineralanalyse zu testen, ist die Analyse von einfach zusammengesetzten Mineralen ohne Mischkristallbildung und mit ganz begrenzter Substitution. Unter den Silikaten der Kaiserstuhlgesteine bietet sich unter diesen Voraussetzungen zum Beispiel der Wollastonit aus dem Phonolith von Bötzingen-Oberschaffhausen an. In Tabelle 1 sind zwei verschiedene Wollastonitkristalle analysiert. Die Übereinstimmung ist selbst unter der Voraussetzung der absoluten konstanten Zusammensetzung gut. Die Strukturformelsumme ist ein zusätzlicher Test. Geringe Substitution von Fe, Mn und Mg für Ca in der Wollastonitstruktur ist bekannt.

Analysenvergleich der Lherzolith-Knollen vom Lützelberg und Limberg bei Sasbach

In den olivinnephelinitischen Laven des Lützelberges und ebenso in den roten Nephelinitagglomeraten des Limberges kommen bis kopfgroße Einschlüsse von rostbraun bis ziegelrot verwitternden Knollen vor, in denen als ehemalige Bestandteile Olivin, Orthopyroxen, Klinopyroxen und Spinell nachgewiesen werden können. Seltener können auch frische Lherzolitheinschlüsse aufgefunden werden.

Derartige Lherzolithknollen („Olivinbomben“) werden weltweit in großer Regelmäßigkeit in alkalibasaltischen Vulkaniten aufgefunden. Mit wachsender Einstimmigkeit werden sie heute als Fragmente des Oberen Erdmantels aufgefaßt (RINGWOOD 1975). Ihr Stabilitätsbereich liegt ungefähr bei 10–20 kb, das heißt, sie entstammen einer Tiefe von ca. 30–60 km. Die Olivinnephelinite haben diesen Bereich beim Aufstieg durchschlagen und die Fragmente mit sich geführt.

Schon 1877 hat KNOP die Mineralkomponenten der Olivinknollen mechanisch abgetrennt und analysiert. Die Lherzolithe eignen sich aus zwei Gründen besonders für einen Vergleich analytischer Ergebnisse. Zum einen sind die Minerale aufgrund ihrer Genese meist homogen und unzoniert. Ein mechanisches Mineral-

Tab.2: Mineralanalysen an Komponenten von Spinell-Lherzolith-Xenolithen vom Lützelberg und Limberg.

- a) Analysen nach KNOP 1877 aus Einschluß in Olivinnephelinit des Lützelberges.
- b) Mikrosondendaten, Durchschnitt von jeweils 3–4 Einzelanalysen. Gleicher Fundort.
- c) und d) Durchschnitt und Variationsbreite aller Mikrosondenmessungen an 3 Knollen vom Lützelberg und Limberg.
+ Mg-Wert = molekulares 100 Mg/Mg + Fe^{2+}

a)	Olivin	Enstatit	Chrom- diopsid	Chrom- Spinell
SiO ₂	41.19	52.50	51.89	
"X"		2.00	2.30	
Al ₂ O ₃		2.29	4.76	20.06
Cr ₂ O ₃			1.09	46.87
FeO	8.62	6.07	4.40	12.98
MnO			.54	
MgO	50.0	32.23	15.47	20.55
CaO		4.35	19.73	

Mg-Wert ⁺	91.2	90.4	86.2	73.8
----------------------	------	------	------	------

b)	Olivin	Ortho- Pyroxen	Chrom- diopsid	Chrom- Spinell
SiO ₂	40.69	54.35	51.78	
TiO ₂			.42	.46
Al ₂ O ₃		4.91	6.47	54.80
Cr ₂ O ₃		.41	1.03	14.17
FeO	9.53	6.41	3.25	9.48
MgO	49.75	32.95	16.15	20.72
CaO		.83	19.56	
Na ₂ O			1.33	

Mg-Wert ⁺	90.3	90.2	89.9	79.6
----------------------	------	------	------	------

c) Mg-Wert ⁺	90.44	90.7	90.35	76.7
-------------------------	-------	------	-------	------

d) Mg-Wert ⁺	90.1-90.7	90.1-91.17	89.9-91.5	74.4-79.9
-------------------------	-----------	------------	-----------	-----------

konzentrat ist deshalb kein zufälliger Mittelwert, sondern weitgehend repräsentativ für jedes Einzelkorn. Zum zweiten sind entsprechende Lherzolithknollen der häufigste Xenolithyp in alkalibasaltischen Vulkaniten, und es hat sich weltweit gezeigt, daß recht enge Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung vorliegen. Dies betrifft Charakteristika wie Al_2O_3 -Gehalte der Pyroxene, CaO im Orthopyroxen und das molekulare Verhältnis von $100 \text{ Mg/Mg} + \text{Fe}^{2+}$. Dieses Mg-Wert genannte Verhältnis liegt für Olivin, Orthopyroxen und Klinopyroxen in der weitaus überwiegenden Zahl der Vorkommen im Bereich 88—92.

Die KNOPschen Resultate für Olivin, Enstatit, Chromdiopsid und Chromspinnell sind in Tabelle 2 aufgeführt. Zum Vergleich stehen im Augenblick Mikrosondenmessungen an drei verschiedenen Knollen zur Verfügung. Es handelt sich um einen der rostbraun verwitternden Einschlüsse in den Nephelinitlaven des Lützelberges. Dies ist auch der Fundpunkt von KNOPs Proben, so daß diese Analysen in Tabelle 2 zum Vergleich verwendet werden. Ein Auswürfling im Agglomerat des Steinbruchs VII am Limberg und ein kleiner, frischer Lherzolitheinschluß in den dortigen Olivinnephelinitbomben werden zur Abschätzung der Schwankungsbreite in der chemischen Zusammensetzung verwendet. Insgesamt wurden 8 Olivinkörner, 11 Orthopyroxene, 13 Chromdiopside und 7 Spinelle analysiert. Die Analysen bestätigen die geringe Schwankung in der Zusammensetzung der Komponenten (Tabelle 2c und d).

Der Vergleich der Analysenergebnisse bringt gute Übereinstimmung für Olivin. KNOPs Forsteritgehalt liegt nur gering höher als das Maximum der Mikrosondenanalysen.

Die Enstatitanalyse von KNOP zeigt 4.35 % CaO gegenüber einem recht konstanten Wert von ca. 0.8 % in den Sondendaten. Es dürfte daraus geschlossen werden können, daß KNOPs Material nicht genügend von Beimengungen gereinigt war. SiO_2 und Mg-Wert sind in guter Übereinstimmung. Eine „X“-Komponente, welche in KNOPs Analysengang auch beim Cr-Diopsid auftritt, wird sinnvoll zum Al_2O_3 geschlagen.

Der monokline Pyroxen der Lherzolithknollen wird seit den Analysen von KNOP als Chromdiopsid bezeichnet. Der Chromgehalt von etwa 1 % erscheint außerordentlich gut getroffen. Nur eine der drei untersuchten Knollen hatte Cr_2O_3 Gehalte der Diopside bis um 1.5 %. Durch die intensivere Grünfärbung der Pyroxene war ein erhöhter Chromgehalt dieser Probe schon makroskopisch zu vermuten. Wiederum unter der Voraussetzung, daß KNOPs X-Komponente vorwiegend dem Al_2O_3 zugeschlagen werden kann (daneben beim Klinopyroxen untergeordnet auch als TiO_2), hält die Chromdiopsidanalyse einem Vergleich weitgehend stand. Der Mg-Wert ist aber vergleichsweise niedrig, und es fehlt vor allem die Angabe von Na_2O , welches bei allen untersuchten Proben um 1.5 Gew.-% liegt, wie es der Hochdruckabkunft dieser Pyroxenzusammensetzung entspricht.

Von allen Komponenten in Lherzolithknollen unterliegen allgemein die Chromspinelle den größten chemischen Schwankungen. Dies erhellt aus dem

Vergleich der drei analysierten Knollen, wo z.B. Cr_2O_3 von 14 bis 26 Gew.-% variiert. KNOPs Al_2O_3 - und Cr_2O_3 -Werte erscheinen jedoch ungewöhnlich, geradezu vertauscht. Die MgO- und FeO-Gehalte zeigen hingegen gut Übereinstimmung.

T. MORI (1977) hat aus den Analysen der Tabelle 2b Temperaturen der Gleichgewichtseinstellung des Spinell-Lherzolitheinschlusses errechnet. Da die Methode

	1	2	3
SiO_2	49,75	50.66	49.68
TiO_2	1.45	.12	.74
Al_2O_3	0.53	2.00	.53
Fe_2O_3	13.23	-	30.38 ⁺
FeO	9.66	13.38 ⁺	-
MnO	1.09	.94	1.38
MgO	4.55	9.13	.34
CaO	16.72	22.27	8.13
Na_2O	2.26	1.29	8.63
K_2O	0.00	-	.07
Cr_2O_3	-	.21	.12
Summe	99.24	100	100

Tab. 3: Chemische Zusammensetzung des sog. Ägirinaugits im Wollastonitphonolith von Oberschaffhausen.

- 1) Analyse nach KNOP 1892, S.71.
- 2) hellgrüne Varietät, Ägirin-armer salitischer Augit.
- 3) bräunlich-grüne Varietät, Ägirin; meist Außenzonen um 2).

+ Gesamteisen

von MORI die Gleichgewichtstemperaturen in drei Mineralpaaren unabhängig voneinander errechnet, ist die Übereinstimmung der Temperaturen auch eine analytische Kontrolle. Für den analysierten Lherzolit einschluß vom Lützelberg liegen die Temperaturen im Bereich 1220—1260° C.

Pyroxenanalysen Kaiserstühler Vulkanite

Die Pyroxene gehören zu den mengenmäßig wichtigsten und petrogenetisch aussagekräftigsten Mineralen der Kaiserstühler Vulkanite. In WIMMENAUERS Zweiteilung der Kaiserstuhlgesteine in eine phonolithische und eine essexitisch-tephritische Familie spielt die Natur des monoklinen Pyroxens eine wichtige Rolle: Die Phonolithe haben einen grünen Pyroxen, der als Ägirinaugit bezeichnet wird, während der Pyroxen der Tephrite und Verwandte ein Titanaugit ist. Die chemische Charakterisierung stammt aus dem vorigen Jahrhundert. Für den Pyroxen der Phonolithe gibt KNOP die Analyse eines Konzentrats aus dem Wol-

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	45.83	44.65	43.85	48.05	44.33	41.97	40.25
TiO ₂	3.57	2.93	3.14	2.34	3.60	5.05	6.54
Al ₂ O ₃	7.47	6.62	6.19	6.17	8.81	10.45	10.77
Fe ₂ O ₃	4.9	5.02	6.99				
FeO	4.11	3.87	3.70	6.85	7.53	7.72	9.26
MgO	10.92	14.76	11.89	13.21	12.01	10.87	9.94
CaO	22.83	20.32	22.44	22.69	22.97	23.10	22.30
Na ₂ O		1.29	1.50	.45	.55	.63	.75
K ₂ O		0.49	0.50				
Cr ₂ O ₃				0.24	.20	.20	.20
100 Mg/Fe ₂₊ (mol)	69,5	75.8	68	77.5	74.0	71.5	65.5

Tab. 4: Titanaugite in Limburgiten

- 1) KNOP (1892, S. 74)
- 2) ROSENBUSCH (1898, S.3)
- 3) ROSENBUSCH (1910, S.470)
- 4) Abb. 1, Kern
- 5) Abb. 1, Mittelzone
- 6) Abb. 1, Rand
- 7) Extremste aufgefundenene Zusammensetzung von Grundmasse-Pyroxen in Limburgit.

lastonitphonolith von Oberschaffhausen. Für die Zusammensetzung des Titanaugits stehen besonderes die Analysen der Augite in den Limburgiten (ROSENBUSCH 1872, KNOP 1892, ROSENBUSCH 1898).

Mit drei weiteren Analysen von Titanaugiten aus Tephriten zeigt KNOP (1892, S. 74), daß keine prinzipiellen Unterschiede zu den Augiten der Limburgite bestehen.

Die in Tabelle 3 und 4 zitierten älteren Analysen erscheinen bei den meisten Elementkonzentrationen brauchbar. Aus dem Vergleich mit den Mikrosondendaten ergibt sich hier jedoch besonders deutlich der Unterschied zur punktuellen Analyse. Für die Augite des Phonoliths ergab die Mikrosonde zwei extrem verschiedene Zusammensetzungen. Gewöhnlich sind die Augite im Kern ägirinarm und haben ägirinreiche Ränder. Die zwei extremen Zusammensetzungen, welche in Tabelle 3 unter Nr. 2 und 3 angegeben sind, sind nicht durch kontinuierliche Übergänge verbunden. Im untersuchten Material treten unter 24 Pyroxenanalysen Zusammensetzungen mit 15—20 % CaO, 1,5—5 % Na₂O und 2—5 % MgO ganz zurück.

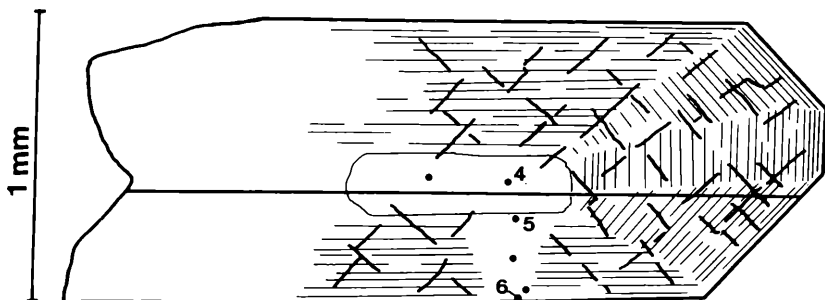


Abb. 3: Titanaugit aus Limburgit mit eingezeichneten Analysenpunkten.

Die Zahlen entsprechen den Analysenummern in Tabelle 4.

Schnittlage ungefähr senkrecht c mit sichtbarer

Zwillingsnaht nach (100) und Spaltsystem (110).

Einheitlicher klarer Kern wird von stark zonierter Außenzone ummantelt.

Die Pyroxene der Limburgitlaven sind durch die Analysen von KNOP und ROSENBUSCH als Titanaugite definiert. Ihre weitere Charakteristik, hohes Al₂O₃ verknüpft mit niedrigem SiO₂, ist erkennbar. Die Alkalienbestimmung erscheint kritisch. Die starke optische Zonierung dieser Titanaugite prädestiniert sie für die punktförmige Mikrosondenanalyse. Ergebnisse einer analytischen Profreihe sind aus Tabelle 4 in Zusammenhang mit Abb. 3 zu entnehmen. Mit fortschreitender Kristallisation, ausgedrückt durch fallenden Mg-Wert, sinkt SiO₂, während Al₂O₃ und TiO₂ stark ansteigen. Vom Kern der Einsprenglinge nach

den Außenzonen und zu den Grundmassepyroxenen hin steigt somit das Al^{IV} der Titanaugite gleichsinnig an.

Die Berechnung der Strukturformeln, welche hier nicht angegeben sind, zeigt einen sich aus der Verrechnung des Gesamteisens als FeO ergebenden Strukturformelüberschuß, welcher sich von ca. 4.02 der Kerne (auf der Basis von 6 Sauerstoff) auf 4.05—4.06 in den äußersten Zonen erhöht. Dies weist auf einen regelmäßigen Anstieg des Fe_2O_3 hin.

Aus der chemischen Erfassung kleinster Bereiche und schmalster Zonen, wie in Abb. 3 aufgezeigt ist, erhellt besonders die Bedeutung der Mikrosondenanalytik.

Zusammenfassung

Als erster Schritt einer umfassenderen Studie über die Mineralchemie der gesteinsbildenden Minerale in Kaiserstühler Vulkaniten werden ältere, zum Teil über hundertjährige Analysen, welche oftmals als einzige Daten zur Verfügung standen, modernen instrumentellen Analysen mit der Elektronenstrahlmikrosonde gegenübergestellt. Neue Daten werden mitgeteilt für Olivin, Enstatit, Chromdiopsid und Picotit aus Lherzolithknollen vom Lützelberg bei Sasbach. Weiterhin für Wollastonit und Pyroxene aus dem Phonolith von Bötzingen-Oberschaffhausen und für Titanaugite aus Limburgitlaven. Ein Hauyn aus Bergalith wird mit GMELINs historischer „Ittnerit“-Analyse verglichen.

Danksagung

Alle Analysen wurden auf der Mikrosonde der Research School of Earth Sciences in Canberra gemessen. Die Gastfreundschaft an der Research School während eines einjährigen, von der Stiftung Volkswagenwerk finanzierten Visiting Fellowship sei hier dankbar gepriesen. Zu Dank verpflichtet bin ich insbesondere Herrn N. WARE für die Einweisung in die Meßtechnik. Herr Dr. G. BREY führte einige der verwendeten Messungen durch und war auch an weiteren Analysen, welche hier nicht angeführt wurden, aber inhaltlich Verwendung fanden, beteiligt. Herr Dr. J. OTTO half wesentlich durch die Beschaffung weiterer Proben während meiner Zeit in Canberra.

Schriftenverzeichnis

- BARANYI, I. (1977): Petrographie und Geochemie der subvulkanischen Breccien des Kaiserstuhls. — N. Jb. Miner. Abh. 128, 254—284. Stuttgart.
- BRANDENBERGER, E. (1931): Die Kristallstruktur von Koppit. — Z. Krist. 76, 322—334, Leipzig.
- CZYGAN, W. (1973): Götzenit ein komplexes Ti-Zr-Silikat aus dem Kaiserstuhl. — Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br., 63, 5—12.
- DIETRICH v., Ph. Fr. (1783): Description d'un volcan, découvert en 1774, près le vieux Brisach. — J. Phys. 13, 616 ff, Paris.

- EISENLOHR, O. (1829): Geognostische Beschreibung des Kaiserstuhls bei Freiburg im Breisgau. — Inaug.Diss. Freiburg i.Br., 124 S. Karlsruhe.
- GMELIN, C. G. (1822): Vergleichende Untersuchung eines Fossils vom Kaiserstuhl bei Freiburg und des grünen Eläoliths von Larvig in Norwegen. — Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik 36, S. 74.
- HUGEL, E. (1912): Über den Dysanalyt von Vogtsburg im Kaiserstuhl. — Inaug.Diss., 54 S., Freiburg i.Br.
- ITTNER v., Fr. (1819): Beiträge zur Naturgeschichte des Kaiserstuhls in botanischer und mineralogischer Hinsicht. — Eleutheria 3, 1—48, Freiburg i.Br.
- JOHN, A. (1815): Chemische Untersuchung des Arragonits oder excentrischen Kalkspats aus dem Breisgau. — Schweiggers Journal f. Chem. u. Phys. 13, S. 249.
- KIRCHHEIMER, F. (1957): Bericht über das Vorkommen von Uran in Baden-Württemberg. — Abh.geol.Landesamt Baden-Württemberg 2, 1—127, Freiburg i.Br.
- KNOP, A. (1877): Über die Zusammensetzung der Olivinfelsknollen im Basalte des Lützelberges bei Sasbach im Kaiserstuhl. — N.Jb.Miner. 1877, S. 697. Stuttgart.
- (1892): Der Kaiserstuhl im Breisgau. Eine naturwissenschaftliche Studie. — 534 S., Leipzig.
- MORI, T. (1977): Geothermometry of Spinel-Lherzolites. — Contr.Mineral.Petrol. 59, 261—279. Berlin-Heidelberg.
- PFANNENSTIEL, M. (1933): Die Geologie des Kaiserstuhls. — In: Der Kaiserstuhl, hrsg. v. bad.Landesver.Naturkunde und Naturschutz, 18—127, Freiburg i.Br.
- REED, S., & WARE, N. (1975): Quantitative electron microprobe analysis of silicate rocks using energy-dispersive X-ray spectrometry. — J.Petrol. 16, 499—519. Oxford.
- RINGWOOD, A. E. (1975): Composition and petrology of the earth's mantle. — 618 S. McGraw-Hill. N. Y.
- ROSENBUSCH, H. (1872): Petrographische Studien an Gesteinen des Kaiserstuhls. Die Limburg und ihre Gesteine. — N.Jb.Mineral. etc. 35—65 u. 135—170, Stuttgart.
- (1898, 1910): Elemente der Gesteinslehre, 1. u. 2. Aufl.
- SCHILL, J. (1853/54): Das Kaiserstuhlgebirge. In: G. LEONHARD, Beiträge zur mineralogischen und geognostischen Kenntnis des Großherzogtums Baden 2, 21—42 und 3, 1—73, Stuttgart.
- WALCHNER, F. (1822): De Hyalosiderite disquisitio mineralogico-chemica, Friburgi 1822.
- (1825): Chemische Untersuchung des Bitterkalkes und Hyaliths vom Kaiserstuhl im Breisgau. — v. Leonhard's Zeitschrift 1, S. 475.
- WAMBEKE, van L. (1964): Géochimie minérale des carbonatites du Kaiserstuhl. — In: WAMBEKE et al.: Les roches alcalines et les carbonatites du Kaiserstuhl, 65—91, EURATOM Bruxelles.
- WIMMENAUER, W.: (1957—63): Beiträge zur Petrographie des Kaiserstuhls Teile I—VII. N. Jb. Miner. Abh. 91, 93, 98, 99, Stuttgart.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau](#)

Jahr/Year: 1977

Band/Volume: [67](#)

Autor(en)/Author(s): Keller Jörg

Artikel/Article: [Frühe Mineralanalysen im Kaiser Stuhl im Vergleich mit modernen Mikrosondendaten 113-125](#)