Über Pseudomorphosen von Magnetkies nach Pyrit im Basalt des Bühls bei Kassel.

Von **Wilhelm Eitel.**

Durch die umfangreichen Experimentaluntersuchungen der amerikanischen Forscher E. T. Allen, J. L. Crenshaw und J. Johnston[1]) sind die Bildungsbedingungen der natürlichen Sulfide des Eisens in den wichtigsten Grundzügen klargelegt worden. Wir wissen nunmehr, daß die Kristallarten des Eisendisulfids, Pyrit und Markasit, mit der amorphen Modifikation aus sauren, alkalischen und neutralen Lösungen gebildet werden können, und zwar wird die Bildung des Markasits bei niederer Temperatur und bei Gegenwart freier Säuren begünstigt. Bei höherer Temperatur verwandelt sich der Markasit in Pyrit unter Wärmeentwicklung, bei 450° verläuft indessen die monotrope Umwandlungsreaktion noch sehr langsam. Der Markasit ist nach diesen Beobachtungen jedenfalls als primärer Bestandteil eines effusiven Magmas wenigstens unter den gewöhnlich vorkommenden Verhältnissen undenkbar und in der Tat auch noch nicht beobachtet worden. Die Bildung des Pyrits in tiefen Gängen aus heißen Lösungen geht meistens in alkalischer oder wenigstens neutraler Lösung vor sich; das primäre Vorkommen sporadischen Pyrits ist aber auch in bestimmten Eruptivgesteinen sicher beobachtet worden, so namentlich in Diabas und Diorit, aber auch in syenitischen Gesteinen. Selbst in großartigstem Maßstabe entwickelt kennt man Schwefelkiesvorkommnisse höchstwahrscheinlich eruptiven Ursprungs, wie z. B. in dem Werke Beyschlag-Krusch-Vogt, Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine. Stuttgart 1910, Bd. I, S. 298ff. solche in der „Gruppe der intrusiven Kieslagerstätten" ausführlich geschildert sind.

In Basalten ist dagegen der Schwefelkies bedeutend seltener beobachtet, wie dies auch R. Brauns in einer Studie über die Sulfide der Basalte des Niederrheins[2]) ausdrücklich hervorhebt, wohl aber kennt man nach diesem Autor ausgezeichnete Pyritwürfel in Tonschiefereinschlüssen des Finkenberges, welche indessen in Magnetkies umgewandelt sind. Auch E. Wildschrey[3]) erwähnt eine Reihe von Vorkommnissen des Pyrits mit Quarz etc. in Basalten, so von der Witthau und vom Bühl im Habichtswalde, mit Kupferkies zusammen in sandsteinartigen Einschlüssen des Petersberges, dort auch in Feldspataggregaten mit schwarzem glänzenden Magnetit und Kupferkies, desgleichen vom Längsberg, vom Petersberg auch mit Sillimanit vergesellschaftet; endlich körnige undeutlich-krystalline Massen von trüber dunkelgrauer oder grünlichgelber Farbe vom Längsberg und vom Bühl, an letzterem zum Teil mit Magnetkies verknüpft. Wildschrey schloß auf präexistierende sedimentäre Einschlüsse in diesen Fällen, welche durch die thermische Wirkung des Basaltgesteines metamorph verändert wurden. Wildschrey bespricht auch ausführlich die Umwandlung des Pyrits in Magnetkies und nimmt an, daß in denjenigen Fällen, in denen Pyrit wie im Andesit vom Breiberg z. B. erhalten geblieben ist, während in der Umgebung bereits Cordierit gebildet wurde, und zahlreiche andere Anzeichen einer intensiven thermischen Metamorphose der Einschlüsse zu bemerken waren, ein hoher Druck die Dissoziation des Disulfids verhinderte.

Über die Dissoziation des Eisendisulfids in Monosulfid und Schwefeldampf ist durch die Arbeit der amerikanischen Forscher soviel sicher bekannt geworden, daß bei 565° etwa Pyrit und Magnet-

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie, 76, 1912, 201—273.

[2]) Sitzungs-Ber. d. Niederrh. Ges. f. Naturk. u. Heilk. v. 2. Juli 1913.

[3]) Dissertation Bonn 1911, insbes. S. 22f.

kies unter dem Partialdruck des Schwefels in Schwefelwasserstoff (nach Preuner und Schupp[1]) ca. 5 mm Hg-Säule) im Gleichgewicht miteinander sind. Bei ungefähr 665° geht die Dissoziation mit merklicher Geschindigkeit und deutlicher Wärmeabsorption vor sich, wobei der Dampfdruck des Schwefels 1 Atm. erreicht[2]) In den kontaktmetamorph veränderten, z. T. Magnetkies, z. T. Pyrit führenden Einschlüssen der obengenannten Fundstellen muß also diese Temperatur mindestens erreicht worden sein; es ist aber anzunehmen, daß bei dem jedenfalls sehr beträchtlichen Druck der gespannten Magmengase eine Erhöhung der Dissoziationstemperatur stattfand, derzufolge im Sinne der Voraussetzungen Wildschreys in der Tat z. B im Andesit des Breiberges der Pyrit als solcher erhalten geblieben ist.

Die sehr reichhaltige Sammlung F. Hornsteins vom Basalt des Bühls bei Kassel enthält, wie es sich bei Gelegenheit einer eingehenden Untersuchung der Einschlüsse dieses Vorkommens vom Verfasser in Gemeinschaft mit Herrn W. Irmer und Frl. L. Velde ergeben hat, eine erstaunlich große Menge von Magnetkiesknollen und stark mit Magnetkies durchsetzten thermometamorphen Silikateinschlüssen, insbesondere sandige und tonige oder mergelige, zum Teil hoch-pyrometamorphe Partien. Herr Irmer hatte seinerzeit keine Spur von Pyrit in den von ihm untersuchten Einschlüssen finden können, obwohl er eifrig nach Pyrit gesucht hat. Erst durch Vergleich des mir vorliegenden Materials mit zwei vortrefflichen, von Herrn Geheimrat R. Brauns bereits (s. o.) kurz erwähnten Handstücken einer Pyrit-haltigen Knolle vom Bühl, welche er von Herrn Kutter in Kassel erhalten hatte und die er mir freundlichst zur Verfügung stellte, wurde ich darauf aufmerksam, in welchen der zahlreichen Magnetkies führenden Einschlüsse mit Aussicht auf Erfolg nach Pyrit zu suchen wäre. Die mir übersandten wertvollen Stücke stellen unscheinbare tombakfarbene oder grünliche körnige Partien dar, die mit ziemlich deutlichem Rande gegen den Basalt abgrenzen. Besonders der eine sehr feinkörnige Einschluß macht ganz den Eindruck eines tonigen Gesteines, in dem unregelmäßige kleine Pyritnester eingesprengt sind. Eine Dünnschliffuntersuchung des körnigen Belegstückes hatte nach früheren Erfahrungen des Verfassers wenig Aussicht auf Erfolg. Es wurde infolgedessen nur ein vortrefflich gelungenes Präparat zur metallographischen Untersuchung im auffallenden Lichte hergestellt. Das auf Hochglanz polierte und dann mit kaltem Bromdampf leicht angeätzte Stück zeigte eine eigentümliche unregelmäßige Polyederstruktur (Fig. 1). Die großen Kristallkörner bestehen jedenfalls zum größten Teil[3]) aus reinem Magnetkies, kenntlich an seiner geringen Härte und leichten Angreifbarkeit durch Bromdampf und Salzsäure. Beim Ätzen erhält man auf den Magnetkiespartien leicht prächtige, lebhafte Anlauffarben, welche in der verschiedenen Färbungstönung deutlich die Unterschiede der Orientierung der einzelnen Körner erkennen lassen. Außerordentlich merkwürdig war nun das Auftreten hell messinggelber unregelmäßig gestalteter Mineralpartien, die von kaltem Bromdampf durchaus nicht angegriffen worden waren, keine Spaltflächen und eine sehr bedeutende Härte bei der Ritzprobe zeigten.

Fig. 1.
Relikte von Schwefelkies in körnigem Magnetkies aus dem Bühlbasalt. Vergr. 16.

[1]) Zeitschrift f. physik. Chemie, 68, 1909, 161.

[2]) Während der Drucklegung der vorliegenden Untersuchung wurde dem Verfasser eine weitere ausführliche Arbeit von E. T. Allen und R. H. Lombard bekannt, in der die Dissoziation des Pyrits eingehend untersucht worden ist (Am. Journ. of sc. [4] 43, 1917, 175—195).

[3]) Die Abbildungen in dieser und den folgenden Mitteilungen sind stark verkleinerte zinkographische Wiedergaben von Mikrophotogrammen des Verfassers.

Es konnte in diesem Falle nur Pyrit in Frage kommen, der reliktisch in dem durch thermische Dissoziation des Disulfides entstandenen Magnetkies eingebettet war. Nicht immer war die Struktur der Schwefelkies-haltigen Partien so unregelmäßig wie in Fig. 1; man beobachtet vielmehr auf der dem Basalte zugewendeten Seite des Einschlusses eine wundervolle Maschenstruktur im Magnetkies, an der die Pseudomorphosenbildung dieses Minerals nach Pyrit noch in allen Einzelheiten zu erkennen war (Fig. 2). Viele der hier erkennbaren Magnetkiesskelette hatten ganz das äußere Gepräge der bekannten Bleiglanz-Skelette des Bleihüttenprozesses. Der Substanzverlust beim Zerfall des Pyrits führt an vielen Stellen zur Ausbildung kastenartig verteilter Hohlräume, in denen das zuerst gebildete Monosulfid pulvrig eingelagert ist und beim Schleifen und Polieren sehr leicht herausfällt. Erst wenn die thermische Einwirkung des Basaltes ausreichte, um eine weitgehende Rekristallisation des Magnetkieses zu ermöglichen, kommt es zur Ausbildung der Skelette sowie der grobspätigen körnig-kristallinen Magnetkiesmassen, wie sie z. B. in den von W. Irmer untersuchten Präparaten vorlagen. Das erste der mir vorliegenden Präparate eines Pyrit-führenden Einschlusses im Bühlbasalt ist demgemäß bereits ein ziemlich weitgehend metamorphes Produkt, zeigt es doch in den zusammenhängenden Kristalliten des Magnetkieses die deutlichen Anzeichen der Sammelkristallisation.

Fig. 2.
Rekristallisationsstrukturen in pseudomorpher Magnetkiesknolle.
Vergr. 53.

Demgegenüber zeigte das zweite mir von Herrn Geheimrat Brauns freundlichst zur Verfügung gestellte Handstück, wie sich aus einem ebenfalls auf Hochglanz polierten und dann mit kaltem Bromdampf geätzten Schliffstück ergab, eine wesentlich geringere thermische Einwirkung des Basaltes, hatte es doch durchaus den Charakter eines Pyrit-haltigen Toneinschlusses auch makroskopisch erkennbar noch behalten. Hochinteressant ist hier vor allem die Übergangszone zwischen dem ganz unveränderten Inneren des Einschlusses und der glasig-metamorphen Außenhaut desselben gegen den Basalt. Man bemerkt hier nämlich in einer graunschwarzen mit großen verrundeten Quarzkörnern durchsetzten, tonig-glasigen Grundmasse unregelmäßig gestaltete Magnetkiespartien neben kleinen Pyritkörnchen, die nach dem Inneren des Einschlusses hin sich stark anhäufen und schließlich zu linsenförmigen Aggregaten zusammentreten. Die Hohlformen der umgewandelten Pyritkristalle, aus denen der pulvrige Magnetkies leicht herausfiel, sind besonders am Rande des Einschlusses manchmal sehr zierlich entwickelt. Von dem letzteren stark silikathaltigen Material lohnte es sich, einen Dünnschliff herzustellen; beim Abschneiden des dazu bestimmten Splitters stellte es sich allerdings bald heraus, daß der Einschluß nach der glasigen Randzone außerordentlich leicht bricht. Trotzdem gelang es, ein schönes Dünnschliffpräparat zu gewinnen, welches durchaus das Gepräge der typischen glasig-silikatischen Magnetkiesknollen zeigte, wie sie von Irmer in seiner Dissertation ausführlich beschrieben sind. Der im Inneren fast ganz aus kompaktem Pyrit bestehende Einschluß geht nach dem Basalte zu in eine dunkelgraubraune Glasmasse über, in der etwas verrundete Quarzkörner reichlich verstreut sind, die Pyritaggregate aber sich gewissermaßen aufblättern und auseinanderfallen. Fig. 3 zeigt eine solche Stelle, wo ein linsenförmiger Pyritaggregat in der silikatischen Jaspis-

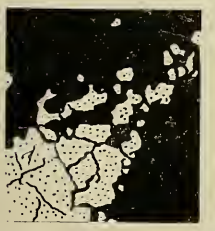

Fig. 3.
Endigung einer Pyritlinse im Basaltjaspis, noch nicht in Magnetkies umgewandelt.
Vergr. 31.

artigen Masse sich auflöst. Die letztere besteht zum Teil schon aus gelbem Glase, das offenbar eine thermische Wechselwirkung zwischen der Kieselsäure und der basischen Basaltmasse verrät. Noch weiter nach außen kommen die in Fig. 4 angedeuteten schmalen Magnetkies-haltigen Übergangs-Zonen, und dann folgt scharf gegen die nunmehr stark glasdurchsetzte Einschlussmasse abgegrenzt der völlig normale Basalt. Von einer regelrechten Durchmischung des Einschlußmaterials mit der Basaltmasse ist hier nicht das Geringste zu bemerken.

Fig. 4.

Rand einer thermometamorph veränderten Pyritkonkretion aus dem Bühlbasalt. Grundmasse jaspisartig gefrittet, große Quarzkörner, Pyrit (punktiert) z. T. zu Magnetkies (gestrichelt) umgewandelt. Vergr. 16.

Es gelang dem Verfasser, noch andere, oft durch einen besonderen Quarzreichtum ausgezeichnete Pyrithaltige Knollen aufzufinden, die zum Teil eine kaum sehr weitgehende thermische Umwandlung erfahren hatten. So ist in Fig. 5 ein Dünnschliffbild eines ausgezeichneten Einschlusses dargestellt, in dem (in der Mitte) einige vortreffliche Magnetkiesskelette der oben beschriebenen Art im durchfallenden Lichte deutlich erkennbar sind. Eine große Menge von sandigen Quarzkörnern, alle rundlich und etwas korrodiert, mit zahllosen Quersprüngen und deutlichen Spannungserscheinungen, liegt in einer graubraunen trüben Glasmasse, welche durchaus der oben erwähnten entspricht. Auch in diesem Fall ist kein Basaltmagma eingedrungen, und die thermische Wirkung desselben reichte nicht einmal aus, um nach der Umwandlung des Pyrits in Magnetkies den letzteren völlig zu rekrystallisieren. Das hier vorliegende Schliffbild erinnert durchaus an die von O. Mügge erwähnten Pyrit-Magnetkiesvorkommnisse in dem kontaktmetamorphen Kulmschiefer von Weitisberga im Bereich des Granits des Hennberges,[1]) die in den quarzreichen Teilen vielfach würflige Hohlformen von der Gestalt des Pyrits aufweisen, zum Teil sogar regelrechte Pseudomorphosen von Magnetkies nach Pyrit bilden. Mügge vermutete, daß nur deshalb nicht aller Pyrit in Magnetkies übergeführt erscheint, weil der Schwefel nicht entweichen konnte. Mügge zeigte in der Tat, daß in einem zugeschmolzenen Rohre der Pyrit beim Erhitzen nur teilweise zerfallen kann. Ähnliche Verhältnisse sind jedenfalls auch bei den vorliegenden Einschlüssen im Bühlbasalt wohl denkbar, es spricht aber gegen die Annahme, daß der Schwefel hier nicht hätte entweichen können, der anderen Ortes vom Verfasser noch ausführlich besprochene Umstand, daß gerade auch der Schwefeldampf der Pyrite bei der Bildung flüchtiger Kohlenstoff-Verbindungen im Bühlbasalte eine wichtige Rolle spielte, die bei einer Erklärung der Entstehung des dort vorkommenden gediegenen Eisens nicht unberücksichtigt bleiben dürfen.

Fig. 5.

Quarzreiche Pyritkonkretion als Einschluß im Bühlbasalt, thermisch zu Magnetkies umgewandelt, (im Dünnschliff teilweise herausgebrochen). Grundmasse glasiger Basaltjaspis. Vergr. 16.

Die strukturellen Veränderungen, welche bei der Umwandlung des Schwefelkieses in Magnetkies eintreten, sollen in einer folgenden besonderen Mitteilung über Experimental-Untersuchungen des Verfassers noch eingehender besprochen werden.

Frankfurt a. M., Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität. Im März 1920.

---

[1]) Centralbl. f. Miner. **1901**, 368—370.

Über die Magneteisenerzeinschlüsse des Bühlbasalts und ihre Herkunft.

Von **Wilhelm Eitel.**

Von Herrn W. Irmer wurden in seiner Dissertation (Frankfurt a. M. 1919, Abhdlg. I dieses Heftes; auszugsweise in Senkenbergiana 1, 1919, 71—76) zwei scharf voneinander getrennte Typen von Magneteisenerz als zusammenhängende Einschlüsse im Basalte des Bühls unterschieden: nämlich schlackige und körnige Vorkommnisse dieses Minerals. Für die Einschlüsse der ersteren Art ist die Paragenesis mit Quarz und Sillimanit und großen Aggregaten von triklinen Feldspäten sehr bezeichnend, desgleichen mit Magnetkies. Handstücke der ersteren Art sind auch meistens sehr reich an einem tiefbraunen oder schwarzen Glase und lösen sich in Knollenform verhältnismäßig leicht aus dem normalen Basalte heraus. Demgegenüber sind die Magnetit-Einschlüsse des körnigen Gepräges stets ziemlich porös, oft auch knollig, aber nur peripherisch mit Silikatmasse durchsetzt und daher weniger leicht aus dem Basalte zu lösen. Mitunter tritt der körnige Typus der Magnetiteinschlüsse auch schlierig im Basalte in die Erscheinung, mit feinerem Gefüge und breiterem Glassaume; im Inneren derartiger Schlieren fallen hie und da im Dünnschliffbilde manchmal kleine Olivinkörner ins Auge. Sehr bedeutsam ist der erhebliche Unterschied der beiden Typen dieser Magnetitvorkommen in der chemischen Zusammensetzung: der schlackige Magnetit führt wenig Mangan, aber ziemlich viel Titandioxyd, umgekehrt der körnige viel Mangan und kaum nachweisbare Spuren von Titan. Verf. neigt der Ansicht zu, daß genetische Ursachen dafür geltend gemacht werden müssen, daß zwei schon äußerlich und mikroskopisch so verschieden geartete Spielarten eines und desselben Minerals im Bühlbasalt vorkommen können.

Fig. 1.
Reliktstruktur von Magnetkies in schlackigem Magnetit (links unten auch etwas gediegenes Eisen). Vergr. 500.

Verf. stellte deshalb eine eingehende Nachuntersuchung der Resultate der analytischen Studien W. Irmer's an und konnte dieselben dabei in den wichtigsten Punkten durchaus bestätigen. Bei der mikroskopischen Prüfung stellte es sich sehr bald heraus, daß die schlackigen Vorkommnisse des Magnetits weitaus in den allermeisten Fällen nachweislich an das Auftreten von Magnetkies gebunden sind. Die Untersuchung mehrerer derartiger vorzüglicher Präparate führte bald zu der schon von E. Wildschrey[1]) und R. Brauns[2]) ausgesprochenen Vermutung, daß hier eine interessante Übergangsreaktion des Eisensulfids in das oxydische Erz vorliegen müsse. In Fig. 1 ist ein besonders typischer Fall (in auffallendem Lichte am Schliffpräparat gesehen) dargestellt, der einer gleichzeitig noch etwas gediegenes Eisen führenden Magnetit-Magnetkiesknolle entnommen ist. Der betreffende Schliff zeigt in ausgesprochener Weise bei sehr starker Vergrößerung (500-mal linear), daß der im

[1]) Inaug.-Dissert. Bonn 1911; Geol. Rundschau 2, 1912. 112.
[2]) Sitz. Ber. d. Niederrh. Ges. für Nat.- u. Heilk. Bonn v. 2. Juni 1913.

Bilde hell erscheinende fast speisgelbe Magnetkies mit einem dunkelgrauen unregelmäßig gestalteten und stark verschmolzenen oxydischen Körper paragenetisch verbunden ist, der unzweifelhaft als Magnetit zu erkennen war. Sehr bemerkenswert ist nun die Erscheinung, daß der Magnetkies an vielen Stellen wie zerfressen aussieht, und außerdem in dem Magnetit in kleinsten rundlichen Körnchen sich verstreut findet. Wir erkennen hier eine ganz ausgezeichnete typische Reliktstruktur, welche durch die jedenfalls hier stattgehabten Oxydationsprozesse unter teilweiser Erhaltung des reliktischen Magnetkieses in dem entstandenen Reaktionsprodukt, hier Magnetit, gebildet wurde. Das hier abgebildete Präparat ist so vorzüglich, daß an der Richtigkeit der Annahmen von Wildschrey und Brauns, daß in dem Basalte eine Art Abröstungsreaktion stattgefunden habe, kein Zweifel mehr bestehen kann.

Da nun nach früheren Beobachtungen der Magnetkies selbst jedenfalls ein Zerfallsprodukt des in den sedimentären Einschlüssen des Basaltes vorkommenden primären Pyrits ist, so ist indirekt eine Entstehung des Magnetits aus dem Pyrit für die schlackigen Vorkommnisse des ersteren kennzeichnend. Die so gebildeten Magnetitvorkommnisse müssen daher auch eine gewisse Analogie der Zusammensetzung mit derjenigen des Pyrits und Magnetkieses erkennen lassen. In der Tat ist eine nähere Betrachtung z. B. des Mangangehaltes der beiden Einschlussarten recht lehrreich: nach Irmer's Analysen enthält der Magnetkies des Bühlbasaltes etwa 0,60 % Mangan, der Magnetit ungefähr gerade ebensoviel. Sehr merkwürdig ist dagegen das Hinzutreten von $2^1/_2$ % Titandioxyd in dem letzteren, was naturgemäß nicht auf einen ursprünglichen Titangehalt des Pyrits und Magnetkieses in ähnlichem Größenmaß sich beziehen läßt. Man könnte hier daran denken, daß ein Einwandern des Titans aus der stark Ilmenit-haltigen Grundmasse des Basaltes stattgefunden habe, welches bei der beträchtlich hohen Temperatur der Thermometamorphose jedenfalls rasch in das Eisenoxydoxyd diffundieren konnte. Eine etwaige Verwechslung des schlackigen Magnetits mit primärem Magnetit, der als Magnetit-Uransscheidung im Basalte (nach Zirkel's Vorstellung) mitgeführt wäre, ist hier jedenfalls durch die oben besprochene innige Verknüpfung mit dem Magnetkies völlig ausgeschlossen; außerdem ist der Titangehalt dieses schlackigen Magnetis noch immer verhältnismäßig gering, während er in magmatischen Magnetitausscheidungen abyssischen Charakters meist weit bedeutender ist (bis 25 %).

Die wichtige Frage, ob der Titangehalt des schlackigen Magnetits in Widerspruch zu der Bildung dieses Minerals aus dem sedimentogenen Sulfid steht, oder ob nicht etwa nur eine zufällige Vermengung eines an sich titanfreien Magnetits mit accessorischen Titanmineralien der silikatischen Umgebung der Einschlüsse vorliege, was man lediglich bei einer analytischen Untersuchung des Ganzen keinesfalls erkennen könnte, läßt sich auf metallographischem Wege einwandfrei beantworten. Die schlackigen Magnetite zeigen im auffallenden Licht an geätzten Schliffpräparaten eine völlig gleichmäßig angegriffene Oberfläche, sodaß entweder ein Magneteisenerz vorliegen muß, welches nach Art des von Harrington[1]) analysierten und von Ch. H. Warren[2]) mikroskopisch untersuchten, 2,40 % TiO_2 enthaltenden Magnetits von Magnet Cove, Arkansas, einen homogenen Mischkristall von Magnetit und Ilmenit vorstellen müßte, oder ein reiner Magnetit, der mit andersartigen titan-

[1]) Min. Magaz. **14**, 1907.

[2]) Econ. Geol. **13**. 1918, 419—441: andere wichtige Arbeiten über die mikroskopischen Gefüge der titanhaltigen Magnetite, der Ilmenite etc. s. J. T. Singewald, Econ. Geol. **8**. 1913, 207—214; Stopford Brunton, ebendort, S. 670—680; B. Granigg, Metall und Erz **17**. 1920, 57—61; eine ältere Mitteilung s. bei E. Hussak, N. Jahrb. f. Min. **1904**, I. 94—113.

haltigen Mineralien verknüpft wäre. In der Tat zeigt eine genaue mikroskopische Nachprüfung der mit den schlackigen Magnetiten stets verbundenen silikatischen Glashäutchen das Vorkommen von zahlreichen winzigen Kriställchen von Rutil, kenntlich an dem eigenartigen gelblich-rötlichen Glanz im auffallenden Licht, sowie von etwas Ilmenit, der indessen nicht demjenigen des Basaltes entspricht, sondern viel feinkörniger ausgebildet ist. Es ist nach diesem Befunde höchst wahrscheinlich, daß tatsächlich der Titangehalt des schlackigen Magnetits, den die chemische Analyse anzeigt, nicht dem Magnetit eigen ist, sondern daß lediglich eine accessorische Verknüpfung mit den stark titanführenden Massen der glasigen Einschlusspartien vorliegt, wobei das Vorkommen von Rutil jedenfalls dem Sedimente entstammt. —

Fig. 2.
Magnetit, körnig. Deutliche Oktaeder in silikatischer Grundmasse.
Vergr. 61.

Schwieriger gestaltet sich nun die Erklärung der Eigenschaften und der Zusammensetzung der körnigen Magnetit-Einschlüsse des Bühlbasaltes. Ohne Zweifel hat nach deren Bildung eine weitgehende Rekristallisation stattfinden können. Ein Einschluß der körnigen Art zeigt im auffallenden Licht betrachtet an auf Hochglanz polierten Stücken eine trefflich kristalline Ausbildung (Fig. 2). Die einzelnen Kristallindividuen sind scharf begrenzte Oktaeder, kombiniert mit dem Rhombendodekaeder, in einer grauen silikatischen Grundmasse, die sich von der Grundmasse der schlackigen Magnetiteinschlüsse sehr erheblich unterscheidet. Im Dünnschliff bemerkt man nämlich in der ersteren ziemlich viel dunkelgrünen Pyroxen, eine braune Hornblende und etwas Plagioklas.

Im auffallenden Lichte läßt auch ein mit verdünnter Salzsäure angeätztes Schliffstück deutlich erkennen, daß neben dem Titan-freien Magneteisenerz, das sich ziemlich rasch und gleichmäßig anätzt, noch hier und da sehr kleine Körnchen sowie leistenförmige Querschnitte sich finden, welche dem Ilmenit angehören. Mitunter beobachtet man ausgezeichnete sehr zierliche zackige Skelettformen dieses hier doppelt interessanten Titanminerals, welches trotz seines in den körnigen Magnetiteinschlüssen sehr spärlichen Vorkommens immerhin auf einen gewissen, analytisch allerdings nicht mehr nachweisbaren Titangehalt auch dieser Vorkommnisse hinweist, aber ganz andersartig im paragenetischen Verband mit dem Magnetit erscheint als in den schlackigen Einschlüssen. In Fig. 3 ist eine Stelle mit sehr zierlichen Ilmenitskeletten bei starker Vergrößerung abgebildet: man beachte, daß der Ilmenit hier wie auch sonst in dem körnigen Magnetitvorkommen ein Bestandteil der silikatischen Grundmasse zu sein scheint, was auf eine genetische Sonderstellung des Titaneisens gegenüber dem Magnetit schließen läßt.

Fig. 3.
Ilmenitkristall in körnigem Magnetit-Einschluß.
Vergr. 232.

Neben dem schon sehr spärlichen Ilmenit bemerkt man aber auch in äußerst geringer Menge gelegentlich Körnchen von Rutil, die in den körnigen Magnetiteinschlüssen ebenfalls stets der silikatischen Grundmasse angehören. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß dieser Rutil aus metamorphen paläo- oder mesozoischen Sedimenten stammt, welche auch den Eisengehalt der Magnetiteinschlüsse selbst geliefert haben.

Sehr interessant ist das einmal beobachtete Vorkommen von zahlreichen ganz vorzüglichen Krystallen des Magnetits, die sich auf einem spaltenartigen Hohlraum in einem solchen körnigen Magnetit fanden. Die auf den Wänden dieser Kluft aufsitzenden Kristalle ließen bei der Betrachtung im Binokularmikroskop deutlich erkennen, daß sie durch Umkristallisation des sonst sehr fein-

körnigen Materials entstanden sind, welches in dem Stück die Hauptmasse ausmacht. Höchstwahrscheinlich fand diese Umkristallisation unter der Einwirkung von Dämpfen des aszendenten Magmas statt. Die einzelnen Kristalle erreichen 1 mm Durchmesser und zeigen vorzüglich ausgebildete, modellscharfe Formen des Oktaeders und des Rhombendodekaeders, ersteres meistens vorwiegend. Unter dem Binokularmikroskop bei 60-facher Vergrößerung erkennt man einen prächtigen fleckig verteilten, moiréartigen Schimmer auf den natürlichen Oktaederflächen, ganz wie solche Felderteilungen an verschiedensten Vorkommen des Magnetits von O. Mügge[1]) beschrieben wurden. Verfasser beobachtete auch an den ziemlich großen Kristallen des Bühlbasaltes ebenfalls die von Mügge ausführlich geschilderten firnisartigen Überzüge von Eisenglanz auf den Kristallflächen des Magneteisens. Außerdem konnte er an einigen Teilen des genannten Handstückes verrundete angeschmolzene Formen beobachten, welche darauf hindeuten, daß jedenfalls bei hoher Temperatur der Magnetit mit einer Umgebung in Berührung gestanden haben muß, welche auch die Bildung der parallel $\{111\}$ orientierten Eisenglanz-Haut auf den Magnetit-Kristallen verursachte oder wenigstens erhielt.

Am einfachsten ist zur Erklärung der Entstehung der körnigen Magnetiteinschlüsse die Annahme, daß diese nicht endogene, sondern exogene Bildungen darstellen, wegen der unverkennbaren Vergesellschaftung mit zahlreichen pyrometamorphen Umwandlungsmineralien der Pyroxen-und Amhibol-Reihe, die im normalen Bühlbasalt nach Irmer's Untersuchungen in dieser Form nicht vorhanden sind. Im Gegenteil ist es aus mehreren Gründen durchaus nicht unwahrscheinlich, daß eisenschüssige Partien der vom Bühlbasalt in der Tiefe nachweislich durchbrochenen Sedimente des Meso- und Paläozoikums, insbesondere Tonschiefer, Sandsteine und Quarzite, das Material lieferten, und daß also bei der Erhitzung der Eisenhydroxyd- oder Oxyd-haltigen Bindemittel in diesen Sedimenten älterer Formationen entstandene Hämatit-reiche Produkt thermisch bis zu Magneteisenerz metamorphosiert wurde. Durch Mügge's Versuche ist zweifelsfrei erwiesen, daß das Eisenoxyd bereits bei Temperaturen zwischen 700 und 1000° sehr merkliche Mengen von Magnetit bildet, während allerdings B. T. Walden[2]) erst bei 1350° den Sauerstoffdissoziationsdruck des Magnetits zu 760 mm Hg-Säule gefunden hat, W. Biltz[3]) sogar erst bei 1970°. Bei Mügge's Versuchen scheinen wohl die reduzierenden Einflüsse von Heizgasen mit im Spiel gewesen zu sein. Aber gerade in dieser Beziehung sind dieselben für die Entstehung der Magnetiteinschlüsse im Bühlbasalt besonders lehrreich, denn es ist sehr leicht denkbar, daß gerade die magmatischen Gase sowie die in den durchbrochenen Sedimenten auftretenden organischen Substanzen etc. eine reduzierende Atmosphäre um die Einschlüsse innerhalb des glutflüssigen Basaltes verursachten, in der bei Temperaturen, die vermutlich unterhalb 1200°, jedenfalls aber unter 1300° gelegen waren, das Eisenoxyd in Magneteisenerz übergeführt wurde. Jedenfalls ist es im Einklang mit Mügge's Versuchen undenkbar, daß im Bühlbasalt eine solche inerte Atmosphäre vorgekommen wäre, die alsdann das Eisenoxyd unverändert erhalten hätte. Immerhin ist es bemerkenswert, daß eine vollständige Umwandlung des Oxydes in das Oxydoxydul in den Spaltenräumen der oben geschilderten Art im Widerspruch mit dem mikroskopisch festgestellten firnisartigen Hämatitüberzug auf den dort vorkommenden Magnetitkristallen der Oberfläche zu stehen scheint. Es ist indessen nicht ausgeschlossen, daß in diesem speziellen Falle eine ober-

[1]) N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. **32**, 1911, 491—534.

[2]) Journ. Am. Chem. Soc. **30**, 2, 1908, 1350.

[3]) Gött. Nachr. **1908**, 293; während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit wurde der Verfasser mit der Arbeit von Sosman und Hostetter (Journ. Am. Chem. Soc. **38**, 1916, 807—833) bekannt, welche die ausführliche Darlegung der Dissoziationsgleichgewichte des Eisenoxydes bringt (s. weiter unten).

flächliche Rückoxydation des Magnetits in einer späterhin auftretenden andersgearteten Atmosphäre bei der Abkühlung der erstarrten Gesteinsmasse stattgefunden hat.

Die Entstehung der Einschlüsse von körnigem Magnetit ist eine typisch pyrometamorphe Erscheinung. Höchstwahrscheinlich entstammen die ziemlich beträchtlichen Massen des Magneteisenerzes im Bühlbasalt dem sedimentären Material größtenteils der gerade in der Umgebung dieses Vorkommens sehr mächtigen Buntsandsteinformation und älteren devonischen Gesteinen des Schiefergebirges. Die Hitzewirkung des Basaltmagmas genügte im Verein mit den reduzierenden Einflüssen der sich entwickelnden Gase, um das Eisenoxyd des Bindemittels in Magnetit überzuführen. Die bedeutende Quarzmasse der ursprünglich beim Durchbruch des Effusivgesteins gebildeten Einschlüsse von sedimentärem Material mußte jedenfalls zu einem erheblichen Teil bereits eingeschmolzen sein, als die Magnetiteinschlüsse in geringere Tiefen unter Tage gelangten, wie dies in den Knollen des körnigen Magnetits das nur spärlich vorhandene Glas anzeigt. Die zahlreichen von Frl. L. Velde in ihrer Dissertation (Abh. II dieses Heftes) beschriebenen Pyroxen-Einschlüsse des Bühlbasaltes, welche mit den körnigen Magnetitmassen zusammen auftreten, sind jedenfalls als die Produkte einer lebhaften chemischen Umsetzung zwischen dem sedimentären Material und dem Basalte, z. T. auch aus freier Kieselsäure und dem Olivingehalt des Basaltes selbst entstanden zu denken. Der hohe Mangangehalt des körnigen Magneteisenerzes im Bühlbasalt entstammt nach der Ansicht des Verf. sehr wahrscheinlich wiederum dem eisenschüssigen Bindemittel der erwähnten Sedimente.

Die oxydierende Atmosphäre, welche beim Durchbruch des Basalts durch die oligozänen vorwiegend tonigen Sedimente die Bildung des schlackigen Magnetits aus dem Magnetkies herbeigeführt haben muß, steht mit der reduzierenden in der Tiefe scheinbar im Gegensatz. Sie läßt sich indessen wohl ungezwungen durch die oxydierende Wirkung von Wasserdämpfen erklären. Es ist bemerkenswert, daß wir den Magnetkies in den Einschlüssen der jüngeren Sedimente vorwiegend erhalten geblieben sehen und dieser an Masse den schlackigen Magnetit übertrifft, dem letzteren ja auch, wie oben schon des Näheren besprochen, reliktisch eingelagert erscheint.

Aus den vorliegenden Beobachtungen und Bemerkungen geht jedenfalls hervor, wie innig einerseits die Verknüpfung des Vorkommens von schlackigem Magnetit und von Magnetkies mit dem Auftreten der silikatischen sedimentären Einschlüsse im Bühlbasalt ist, wie sehr andererseits die Charakteristik des körnigen Magnetitvorkommens auf eine Entstehung in erheblicher Tiefe, dort ebenfalls aus sedimentärem Material, hindeutet. —

Frankfurt a. M., Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität. Im März 1920.

Vergleichende Betrachtungen über die Natur des Ovifak- und des Bühl-Eisens.

Von **Wilhelm Eitel.**

Als F. Hornstein im Jahre 1905 die ersten Mitteilungen über das gediegene Eisen im Basalte des Bühls bei Kassel machte (vgl. u. a. Centr. Bl. f. Min. **1907**, 276—279), war sogleich die Frage aufgesprungen, ob das neugefundene offenbar tellurische Eisen mit dem meteoritischen Eisen, vor allem auch mit den unter ganz ähnlichen äußeren Umständen gefundenen Eisen von Ovifak (oder Uifak) auf Disko in Grönland irgendwelche Analogien besitze. Hornstein veranlaßte deshalb vor allen Dingen eine analytisch-chemische Untersuchung des Bühleisens, welche von F. Flade im Chemischen Institut der Universität Marburg 1909 vorgenommen wurde und über die bereits an anderer Stelle berichtet worden ist [1]). Das Bühleisen ist z. T. dendritisch entwickelt, in welchem Falle die Einschlüsse des Metalles eine ganz außerordentliche Zähigkeit besitzen und sich nur sehr schwer durchsägen lassen. Die häufigeren knolligen Vorkommnisse dagegen sind durch eine besonders innige Verwachsung mit Magnetit und Magnetkies gekennzeichnet und lassen sich leicht in zusammenhängender Masse aus dem einschließenden Basalt herausschlagen.

Flade hatte seinerzeit keine Spur Nickel im Bühleisen gefunden, es ist also dieses Vorkommen in dieser Beziehung bereits völlig verschieden von dem Grönländer Eisenfunde, vor allem aber auch im Gegensatz zu den meteoritischen Eisenarten. Eine spezielle Anfrage Hornstein's an Herrn Geheimrat G. Tammann im Jahre 1909, ob ein Unterschied in der Struktur zwischen dem meteoritischen Eisen und dem Bühleisen zu beobachten sei, veranlaßt eine kurze metallographische Untersuchung des letzteren im Physikalisch-Chemischen Institut der Göttinger Universität, die von K. Lewkonja ausgeführt wurde, und über deren Resultate an anderer Stelle im Vergleich zu neueren Studien W. Irmer's und des Verfassers gesprochen worden ist [2]). Jedenfalls ist durch den fehlenden Nickelgehalt ein scharfes Unterscheidungs-Merkmal zwischen den meteoritischen Eisenarten und dem Bühleisen festgestellt.

Eine andere Frage ist es, ob zwischen dem Eisen von Ovifak und dem Bühleisen noch andere wesentliche Unterschiede zu bemerken sind als nur diejenigen in Gehalt an den Metallen Nickel und Kobalt. Über das Ovifak-Vorkommen liegt bereits eine ausgezeichnete metallographische Studie von C. Benedicks vor, die vor allen Dingen eine dem hohen Gehalt des Ovifak-Eisen an Kohlenstoff (nach G. Nauckhoff 1,64 % C) entsprechende Struktur der untersuchten Proben ergab [3]) Als Strukturelemente wurden von Benedicks gefunden: Zementit (Fe_3C), Perlit, das Eutetiktum zwischen Zementit und reinem Eisen (Ferrit), und Schwefeleisen (bei Benedicks als Troilit bezeichnet). Sehr merkwürdig ist das von diesem Forscher beobachtete Vorkommen eines „oxydischen Perlits", d. h.

[1]) Senckenbergiana **2**, 1920, S. 158.

[2]) ebendort S. 130.

[3]) Cr. du 11éme Congr. Géol. Internat. **1910**, 885/90; Metallurgie **8**. 1911, 65—68.

eines Eutektikums zwischen Eisenoxyd und Zementit, das zwar bei den gewöhnlichen Druckbedingungen wohl nach dem Schema

$$Fe_2O_3 + 3\,Fe_3C \rightleftarrows 11\,Fe + 3\,CO$$

reagieren müsste, bei hohen Gasdrucken indessen vielleicht tatsächlich beständig bliebe und bei der verhältnismäßig schnellen Abkühlung des Ovifak-Eisens (dafür spricht auch eine sehr feinlamellare Struktur des Perlits) erhalten geblieben wäre.

Verfasser war in der Lage, in Hornstein's Sammlung, sowie in der Sammlung des Mineralogischen Instituts der Universität Frankfurt a. M. selbst zwei verschiedene Typen von Ovifak-Eisen in schönen Belegstücken zur Verfügung zu haben, an denen er nochmals die Resultate Benedicks' nachprüfen und vor allen Dingen einen unmittelbaren Vergleich mit dem Eisenvorkommnisse im Bühlbasalte anstellen konnte. Das eine Handstück (aus der Institutssammlung) entspricht makroskopisch durchaus vielen Bühl-Eisenarten, die als dendritische Typen bezeichnet wurden und vor allen Dingen kleine, oft mannigfach verästelte unzusammenhängende Eisenpartien in einer tiefschwarzen Silikatgrundmasse zeigten. Bei Meteoriten pflegt man nach Daubrée's Vorschlag derartige Strukturen den „sproradosideritischen" Typen zuzuschreiben, während bei den „syssideritischen" das Eisen zusammenhängende Massen bildet[1]). Unter dem Binokularmikroskop erkennt man an dem erwähnten Ovifakeisen viel Anorthit, Olivin und tiefschwarzbraunes Gesteinsglas (oft als Hisingerit bezeichnet, so z. B. bei Schwantke, Nicolau u. a.[2]). Die auf Hochglanz polierte und dann mit verdünnter Salzsäure angeätzte Oberfläche des Handstücks zeigte im Metallmikroskop das in Fig. 1 und 2 an zwei typischen Stellen aufgenommene Bild: 1. Eine sehr harte, nicht angegriffene und daher im Bilde glänzend weiße Kristallart, die meist in unregelmäßigen Partien auftritt, mitunter aber auch (Fig. 2) von recht scharf begrenzten Kristallflächen umschlossen erscheint. Allem Anschein nach kann es sich hier nur um Zementit handeln. 2. Eine überaus feinlamellare nur bei Vergrößerungen über 700 mal in zwei Strukturelemente auflösbare Zwischenmasse, die aus angeätzten Ferritteilchen und unverändert gebliebenen Kristalllamellen besteht: echter Perlit. Die von Benedicks ausgesprochene Ansicht, daß durch diese feinlamellare Ausbildung des Perlits die rasche Abkühlung des Ovifakeisens angedeutet wird, kann der Verfasser auf Grund seiner mikroskopischen Wahrnehmungen nur bestätigen.

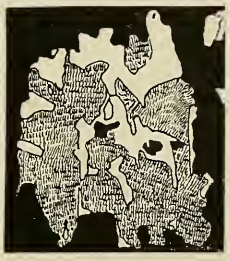

Fig. 1.

Fig. 2.

Cementitskelette in einem sporadosideritischen Vorkommen des Eisens von Ovifak (Blaafjeld). Grundmasse perlitisch. Vergr. 49.

Das den zweiten nach Daubrée „holosideritischen" Typus darstellende Handstück des Ovifakeisens, das mir zur Verfügung stand, ist demgegenüber eine vollständig kompakte Eisenmasse von großer Härte und gußeisenartiger Beschaffenheit, ohne alle anhängende Basaltmasse. Angeätzte Schliffe zeigten im auffallenden Lichte den Zementit in einer besonders schön ausgebildeten dendritischen Form. Von den in ihm vorkommenden ausgezeichneten Wachstumsformen geben Fig. 3 und 4 eine

[1]) Synthet. Stud. d. Exper.-Geol. 1880. 435—453.

[2]) Steenstrup, Ved. Medd. Kopenhagen, 1875, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. **28**. 1876. 225; Th. Nicolau, Medd. om. Grönl. 1901, 24. H., 215; Schwantke, Sitzgs.-Ber. d. Kgl. Pr. Akad. Berlin, **1906**. 853—862.

anschauliche Vorstellung. Als Zwischenklemmasse erscheint wiederum ein ganz außerordentlich feinlamellarer Perlit. Auch Magnetkies (Troilit) in Gestalt rundlicher messinggelber oder tombakfarbener oder mit lebhaften Interferenzfarben angelaufener Partien, die wie Öltropfen im Wasser scharf abgegrenzt in der Eisenmasse liegen, findet sich. Die eigenartige tropfenartige Beschaffenheit des Sulfids erklärt sich durch die Unmischbarkeit der Phasen Fe und FeS im System Fe—FeS bei Gegenwart anderer Bestandteile (cf. W. Treitschke u. G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Ch. **49**, 1906, 320; R. Loebe u. E. Becker, daselbst **77**, 1912, 301).

Beide Arten von Ovifakeisen zeigen einen Charakter, den Benedicks treffend als den eines übereutektischen natürlichen Stahles bezeichnet hat: der unzweifelhaft vor dem Perlit primär auskristallisierte Zementit zeigt an, daß jedenfalls der Kohlenstoffgehalt höher als 1 % in den untersuchten Proben liegt, etwa bei 1,5—1,6 %, was in bester Übereinstimmung mit den analytisch tatsächlich gefundenen Kohlenstoffgehalten ist.

Demgegenüber zeigt das das Bühleisen einen sehr bemerkenswerten Unterschied durch seinen sehr niedrigen Kohlenstoffgehalt (nach Fraenkel und Irmer, s. Abh. I, S. 104, nur 0,1—0,3 %). Die Struktur der angeschliffenen und auf Hochglanz polierten, alsdann mit verdünnter Salzsäure oder Pikrinsäure geätzten Proben des Bühleisens zeigt primär ausgeschieden fast nur reines Eisen (Ferrit), daneben sehr wenig Perlit in unregelmäßig verteilten Fetzen. Es ist höchst bemerkenswert, daß sehr viele dendritische Eisenarten des Bühlvorkommens sogar nur reinstes Eisen mit einer nach dem Ätzen prächtig hervortretenden Polygonalstruktur, gar keinen Perlit und etwas randlich entwickelten Magnetkies und Magneteisenerz enthalten, also fast einem reinen Schmiedeeisen entsprechend, das etwas oxydische Schlacke und Sulfid mitführt.

Fig. 3 und 4.
Zwei Proben dendritischen Zementits in Perlit (letzterer angeätzt, daher im Schliffbild dunkel) aus Eisen vom Blaafjeld, Ovifak. Vergr. 51.

Derartige Stücke sind sehr weich und empfindlich gegen die oxydierenden Einflüsse der feuchten Atmosphäre, sie rosten infolgedessen sehr leicht und sind außerordentlich zähe und dehnbar. An anderen, besonders an den knolligen Stücken des Bühleisens erkennt man dagegen stets eine Vergesellschaftung des Ferrits mit Magnetkies und dann auch meistens mit ziemlich viel Perlit-Partien, die direkt neben dem Magnetkies gelagert sein können und wie Irmer bereits ausdrücklich betont hat, durch ihre ganz ungewöhnlich grobkristalline Struktur auffallen, so daß man ohne weiteres z. B. die Zementitlamellen dieses Perlits zu skelettartigen Formen zusammentreten sieht, was auf eine sehr lange Rekristallisationsperiode schließen läßt. Schon bei 300facher Vergrößerung ist die lamellare Durchwachsung des Eisens mit den harten glänzenden dem Ätzmittel widerstehenden Partien dieses Zementites sehr deutlich zu erkennen. Ein geringes Reliefpolieren läßt die Härteunterschiede der beiden Komponenten so deutlich hervortreten, daß man schließlich auch ohne Ätzung bereits sehr vollkommen die ganzen Strukturfeinheiten entwickeln kann. In Fig. 5 ist solcherart eine schöne Partie Ferrit (hell), Perlit (gestrichelt wegen der feinlamellaren Beschaffenheit) und Magnetkies (punktiert) in der quarzig-glasigen schwarzen Grundmasse der Knolle zu erkennen.

Die Unterschiede zwischen dem tellurischen Eisen von Ovifak und vom Bühl sind demnach sehr auffallend und charakteristisch; ersteres ist vorwiegend ein übereutektischer Stahl mit durchschnittlich

1,6—2 % Kohlenstoff, letzteres ein fast reines Schmiedeeisen mit 0 oder höchstens 0,1—0,3 % Kohlenstoff. Der hohe Nickelgehalt des Ovifakeisens fehlt dem Bühleisen durchaus, ebenso dessen Gehalt an Kobalt, Kupfer und Phosphor. Die Genesis der beiden terrestrischen Eisenarten ist jedenfalls auch eine sehr wesentlich verschiedene, insbesondere was das Material anbetrifft, welches durch die natürlichen Reduktionsvorgänge das gediegene Metall geliefert hat. Die Vergesellschaftung des Bühleisens mit Magnetkies in den charakteristischen Knollen läßt auf genetische Zusammenhänge des Eisens mit dem genannten Mineral schließen. Im Ovifakeisen ist die Annahme viel wahrscheinlicher, daß ein stark eisenhaltiger Basalt selbst beziehungsweise Olivinknollen in diesem es gewesen sind, die den reduzierenden Einflüssen von Kohlenstoffvorkommnissen unterlagen. Dadurch erklärt sich auch der beträchtliche Nickelgehalt, welches Metall bekanntlich an perioditische Gesteine als Nickelbringer gebunden zu sein pflegt.

Fig. 5.
Verwachsung von reinem Ferrit mit Perlit und Magnetkies, aus dem Bühlvorkommen.
Vergr. 188.

Das Bühleisen gleicht äußerlich nur denjenigen, mir leider nicht in einer Probe zugänglich gewesenen, Vorkommnissen des Ovifakeisens, welche nachweislich einen sehr geringen Kohlenstoffgehalt besitzen und demzufolge durch ihre Geschmeidigkeit und Weichheit wesentlich dem gewöhnlichen roheisenartigen Typus gegenüberstehen. Von diesen aber ist es natürlich ebenfalls durch deren Nickelgehalt sowie durch die Unterschiede der Zusammensetzung und mineralogischen Natur der Zwischenmassen unzweifelhaft unterschieden.

Frankfurt a. M., Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität. Im März 1920.

Über die genetischen Beziehungen des gediegenen Eisens im Bühlbasalt zu den in demselben vorkommenden Einschlüssen von Magnetkies und Magnetit.

Von **Wilhelm Eitel.**

Die Ergebnisse einer älteren orientierenden Untersuchung von K. Lewkonja über die Bühlbasalte und das darin enthaltene Eisen, über welche an anderer Stelle (Senckenbergiana **2**, 1920, S. 130) berichtet wurde, haben bereits gelehrt, daß das gediegene Eisen daselbst stets mit dem Magnetkies und dem Magneteisenerz in einer gewissen Beziehung steht, welche ohne Zweifel zur Erklärung der thermischen und genetischen Verhältnisse in diesem bis jetzt einzigartigen Eisenvorkommen wichtige Fingerzeige enthalten muß. Aus den metallmikroskopischen Untersuchungen von W. Irmer (siehe Abhandlung I dieses Heftes) war ferner bereits deutlich hervorgegangen, daß gerade die knolligen Magnetkiesvorkommnisse vollständig den knollenförmigen Partien des gediegenen Eisens im Bühlbasalt entsprechen, daß aber demgegenüber die körnigen Magneteiseneinschlüsse, welche Verfasser auf paläo- oder mesozoische Sedimente zurückführte, so gut wie niemals gediegenes Eisen enthielten. Diese sehr auffällige Tatsache machte also eine ganz einfache und naheliegende Erklärung der Entstehung des gediegenen Eisens durch Reduktion von Magnetit aus etwaigen schlierig-massigen Einschlüssen abyssischer Herkunft, etwa aus Differentiationsschlieren, nicht eben wahrscheinlich, sondern man mußte annehmen, daß das Eisen jedenfalls zum größten Teil aus den jüngeren Magnetkiesknollen stammte. Unzweifelhaft spielte als Reduktionsmittel der Kohlenstoff die Hauptrolle, wie sich aus der geologischen Beschaffenheit der vom Bühlbasalt durchbrochenen jungen Sedimente (siehe unten) naheliegend ergibt. Nun ist aber hochinteressanterweise gerade von einer einfachen Wechselwirkung zwischen Schwefeleisen und Kohlenstoff so gut wie nichts Sicheres bekannt. Man könnte ja zunächst an eine Reaktion

$$2\,FeS + C \rightleftarrows CS_2 + 2\,Fe$$

denken, bei der die endotherme Verbindung Schwefelkohlenstoff entstünde und die infolgedessen bei höheren Temperaturen sogar begünstigt werden könnte. Es ist dies um so wichtiger, als damit die von W. Fraenkel (Metallurgie, 6, 682—688) beobachteten Vorgänge der Wechselwirkung zwischen Zinksulfid und Kohlenstoff in eine Parallele gesetzt werden dürften; erfahrungsgemäß wird die Zinkblende mit Kohlenstoff in der Zinkmuffel verflüchtigt, wobei allerdings nicht freies Zinkmetall gebildet wird, sondern eine merkwürdige Verbindung $ZnSiS$; Schwefelkohlenstoff wurde demgegenüber nur in Spuren bemerkt. Eine Reaktion entsprechender Art zwischen Ferrosulfid und Kohlenstoff bei Gegenwart von Silikaten ist noch nicht beobachtet worden.

Das Zusammenvorkommen von Magnetkies neben Kohlenstoffeisenlegierungen, insbesondere neben dem Zementit in den perlitischen Partien, welches in den Meteoriten sowie im Ovifakeisen, besonders auch im Bühleisen so häufig beobachtet worden ist, spricht dagegen, daß etwa die hypothetische Reaktion

$$2\,FeS + Fe_3C \rightleftarrows 5\,Fe + CS_2$$

in merklichem Umfange eingesetzt habe. Es ist freilich auch möglich, daß die erwähnten Paragenesen von Magnetkies (Troilit) und Zementit (Cohenit) nur Reste unvollständig verlaufener sehr langsamer Reaktionen darstellen. Es wird also hier der experimentellen Nachforschung noch ein reiches Arbeitsfeld offen sein, das hoffentlich in Bälde erschlossen wird.

Wie innig die Verwachsung des Magnetkieses mit dem Zementit in den perlitischen Partien des Bühleisens ausgebildet sein kann, zeigen verschiedene Photographien von W. Irmer (z. B. Taf. XI, Abb. 30 u. 32), sowie die Fig. 5 der vorhergehenden Mitteilung des Verfassers über die vergleichende Physiographie des Ovifak- und des Bühleisens. Es wurden nunmehr vom Verfasser eine größere Anzahl von Eisenschliffen des Bühlvorkommens noch einmal eingehend durchsucht, ob nicht doch etwa eine Reduktion von oxydischen Eisenverbindungen im Bühleisen nachgewiesen werden könnte; wie die folgenden Ausführungen zeigen werden, mit vollem Erfolge.

Im Bühlbasalte findet man knollige Einschlüsse, die reinen Magnetkies enthalten, und dann wieder solche, die fast nur noch aus reinem Eisen mit etwas silikatischer Zwischenklemmasse bestehen; dazwischen trifft man aber auch eine nicht unbedeutende Anzahl der verschiedenartigsten Übergangstypen an, nämlich solche Einschlüsse, in denen viel Magnetkies und nur ganz wenig Eisen, Eisen und Magnetkies zu etwa gleichen Teilen und endlich vorwiegend Eisen neben wenig „reliktischem" Magnetkies vorkommen. Daß in der Tat in denjenigen Knollen, in welchen viel Magnetkies und nur ganz wenig Eisen auftritt, alle Merkmale der reinen Magnetkiesknollen völlig erhalten geblieben sind, zeigt sehr deutlich Fig. 1, in der man größere körnige Partien des Sulfids und nur wenig randlich ausgeschiedenes Eisen wahrnimmt, beides eingebettet in eine tiefdunkle trübliche Grundmasse, welche — besonders schön im Binokularmikroskop zu erkennen — ganz durchspickt mit rundlichen Quarzkörnern erscheint, während am Rande der Knolle das typische braune glasartige Reaktionsprodukt der sedimentären kieselsäurereichen Einlagerungen der Knolle mit dem basischen Basaltmagma auftritt. Die einzelnen Quarzkörnchen liegen zentral in einer heller gefärbten Glasmasse, die zahlreiche überaus zierliche, im Dünnschliff besonders leicht zu erkennende Augitkriställchen enthält, welche eine ganz eigenartige und charakteristische radial-zentrische „Kranzstruktur" der Grundmasse verleihen. Es ist nach diesem Einschlußtypus jedenfalls sicher erwiesen, daß das gediegene Eisen an Ort und Stelle in dem ursprünglich sedimentären Einschluß gebildet worden ist. Die vorliegende Schliffstelle gibt aber insofern noch nicht genügend klare Einblicke in die genetischen Verhältnisse, als man noch nicht bestimmt sagen kann, ob der Magnetkies etwa durch den Kohlenstoff der Sedimente reduziert wurde — in diesem Falle hätte jedenfalls der Kohlenstoffgehalt nicht zur vollständigen Reduktion des gesamten Sulfides ausgereicht, was aber wieder dem oben beschriebenen und oft beobachteten Fall widerspricht, daß meistens noch perlitische Partien neben dem Magnetkies vorkommen — oder es wäre die Möglichkeit noch offen, daß ein leicht reduzierbares Zwischenprodukt zwischen dem Magnetkies und dem gediegenen Eisen im Schliffbilde noch fehlt.

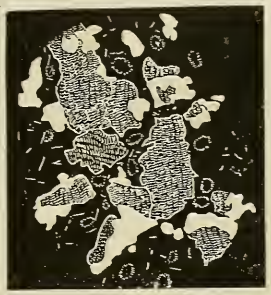

Fig. 1.
Magnetkiesknolle mit gediegenem Eisen, Quarz in korrodierten Körnern mit Augit- und Glas-Kränzchen. Vergr. 120.

Bei einigen anderen Präparaten derselben Art wie Fig. 1 wurde nun zudem bei starker Vergrößerung ein unscheinbares hellgraues Mineral angetroffen, das sich besonders gerne zwischen dem

Magnetkies und dem gediegenen Eisen einschiebt, wie dies in Fig. 2 wiedergegeben ist. Dieses merkwürdige Mineral erscheint häufig in Gestalt rundlicher wie abgeschmolzen aussehender schmaler Säume oder ganzer Partien, die niemals mit dem Perlit zusammen beobachtet werden konnten, sondern stets nur in der Gesellschaft eines reinen kohlenstofffreien Ferrits und auch von Magnetkies auftraten. Dieses Mineral ist seinem ganzen Habitus nach, besonders auch durch sein chemisches Verhalten und sein Härteeigenschaften unzweifelhaft als schlackiger Magnetit zu erweisen. Zwischen ihm und dem Kohlenstoff der sedimentogenen Magnetkieseinschlüsse spielte sich der Reduktionsprozeß ab, der das gediegene Eisen lieferte im Sinne der bekannten Gleichung

$$Fe_3O_4 + 4\,C \rightleftarrows 4\,CO + 3\,Fe.$$

Es kann nach dem in zahlreichen Fällen zweifelsfrei erbrachten Beweis des Zusammenvorkommens von Magnetit und reinem Eisen und demjenigen von kohlenstoffhaltigem Eisen mit Magnetkies, aber ohne Magnetit, als sicher feststehend gelten, daß nur der Magnetit, also eine oxydische Eisenverbindung, imstande war, unter den in den Einschlüssen vorhandenen Zustandsbedingungen mit dem Kohlenstoff aus den sedimentären Einschlüssen des Bühlbasaltes unter Bildung des gediegenen Metalls zu reagieren. In zwei vorzüglichen Präparaten, welche Fig. 3 wiedergibt, konnte auch die ausgezeichnete Polyederstruktur des reinen Eisens (Ferrits) neben der Reliktstruktur des Magnetits in den reichlich Magnetkies führenden Knollen erwiesen werden; in beiden Fällen ist stets der Magnetit als ein dünner Belag um das Eisen herum gelagert. Es erhellt des weiteren aus den vorliegenden Bildern, daß nur an denjenigen Stellen das Eisen gebildet werden konnte, wo der Magnetkies selbst durch Oxydation in Magnetit übergegangen war. Das in einer späteren Mitteilung gegebene Bild einer Reliktstruktur des Magnetkieses in dem durch Abröstungsvorgänge entstandenen Magnetit beweist dies auf das Beste.

Fig. 2.
Gediegenes Eisen, randlich von Magnetit und Magnetkies umwachsen. Vergr. 120.

Fig. 3.
Gediegenes Eisen mit randlichem Saum von Magnetit, in Magnetkiesknolle eingeschlossen. Vergr. 134.

Selbst an denjenigen Eisenvorkommnissen des Bühlbasaltes, in denen außer dendritischem Eisen zunächst keine weitere opake eisenhaltige Komponente sich findet, kann man doch deutlich nachweisen, dass immer nur die oxydischen Verbindungen, die aus dem Eisensulfid durch Oxydation entstanden waren, das Material des gediegenen Metalles geliefert haben. In Fig. 4 ist z. B. eine Schliffstelle wiedergegeben, welche der Randzone eines dendritischen Einschlusses von reinstem Eisen entstammt; beim Ätzen mit verdünnter Salzsäure entwickelt sich eine prächtige Polygonalstruktur in dem gediegenen Eisen (in Fig. 4 punktiert), dagegen keine Spur einer perlitisch-eutektischen Partie, Kohlenstoff fehlt also in derartigem Eisen so gut wie ganz. Demgegenüber ist am Rande eine sehr deutliche reliktische, „abgeschmolzene" Partie eines typischen „schlackigen"

Fig. 4.
Eisen, von Magnetit randlich umwachsen. Vergr. 134.

Magnetits erhalten geblieben, welche durch ihre rundlichen Konturen sofort auffällt (in Fig. 4 weiß). Neben dem Magnetit erkennt man im Binokularmikroskop das typische dunkelbraune Glas der thermometamorphen sedimentären Knollen, desgleichen im Inneren des Einschlusses ein tiefschwarzes Gemenge von Glas und Basalt-Magma mit zahlreichen Skeletten von Ilmenit sowie spärliche Quarzrelikte, die im braunen Glase verstreut sind. Im vorliegenden Falle war unzweifelhaft aller Magnetkies in Magnetit übergeführt worden, indessen genügte der Kohlenstoffgehalt des Einschlusses nicht, um diesen quantitativ zu Eisen zu reduzieren, bzw. ein gekohltes Eisen nach Art des Ovifakeisens zu bilden.

Eine ganz ausgezeichnete Stelle eines eisenhaltigen Schliffes, die nebeneinander gediegenes Metall, Magnetit und Magnetkies enthielt, stellt Fig. 5 dar. Das bei ziemlich starker Vergrößerung abgebildete rundliche Aggregat besteht im Kern aus reinem Eisen (in der Fig. ganz weiß), welches kohlenstoffrei entwickelt ist. Die große Zähigkeit des Metalles verursachte in dem es umgebenden Magnetit eine merkwürdige buckelartige Erhöhung, welche im Schliffbilde durch die starke Reliefwirkung sehr hervortritt und deren Grenze durch die feine Linie in dem den Magnetit darstellenden punktierten Felde angedeutet ist. Der äußere Teil des Magnetitaggregates wird von mehreren scharfen, ebenfalls in Fig. 5 eingezeichneten peripherischen Sprüngen durchzogen. In diesem äußeren Magnetit-Kristallaggregat erkennt man sehr deutlich die in der Zeichnung durch Schraffierung unterschiedenen Magnetkiesrelikte, welche innig mit dem Magneteisenerz verwachsen erscheinen und ganz unzweifelhaft Reste der ursprünglich vorhanden gewesenen Magnetkiespartie darstellen, welche zuerst durch eine oxydierende Atmosphäre in Magnetit verwandelt worden ist, um dann beim Auftreffen auf eine kohlenstoffhaltige Stelle sofort zu gediegenem Eisen in Gestalt des dendritischen zentralen Kristallaggregates reduziert zu werden. Die außen gezeichnete Silikatmasse enthält sehr viel hübsche Plagioklas-Skelette (in Fig. 6 durch weiße Striche angedeutet) sowie dunkelbraunes Glas und Quarz.

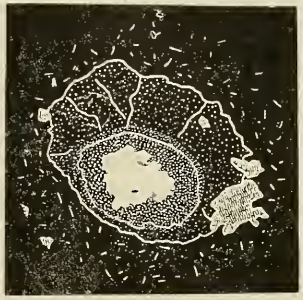

Fig. 5.
Gediegenes Eisen in Magnetit eingewachsen, in diesem Relikte von Magnetkies. Vergr. 214.

Welche Art von Sedimenten ist es nun, der die Eisenverbindungen entstammen, welche mit dem Kohlenstoff das gediegene Eisenmetall lieferten? Nach den Ausführungen des Verfassers in früheren Mitteilungen über die Bildung der Magnetkieseinschlüsse des Bühlbasaltes kann es nicht zweifelhaft sein, daß letzten Endes ursprüngliche Pyritmassen das Eisen geliefert haben müssen; denn dieser Schwefelkies verwandelte sich durch thermische Wirkung des Basaltschmelzflusses in Magnetkies, und dieser wurde wieder durch Oxydation in Magnetit überführt, welcher sich mit Kohlenstoff leicht zu Eisen reduzieren läßt. Für diese überraschend einfache genetische Reihe der gebildeten Mineralstoffe in den Einschlüssen des Bühlbasaltes spricht insbesondere auch der früher ausführlich diskutierte Umstand, daß der Magnetkies stets Mangan führt. Demzufolge bemerken wir auch in den bis jetzt ausgeführten Analysen des Bühleisens stets wenigstens Spuren von Mangan; das Fehlen des Nickels, Kobalts etc. gegenüber den Ovifakeisen und den meteoritischen Eisensorten erklärt sich damit ebenfalls ohne weiteres, weil ja auch der zu Grunde liegende Pyrit und Magnetkies nickelfrei ausgebildet ist.

Es fragt sich nur noch, woher der Kohlenstoffgehalt der Sedimente stammt; es ist nun allerdings ein Leichtes, an Hand des geologischen Aufbaues des Bühlvorkommens zu zeigen, daß erhebliche

Mengen von Braunkohle in der nächsten Nachbarschaft des Bühlbasaltbruches selbst anstehend beobachtet und zum Teil abgebaut werden. Viele der oligozänen Braunkohlenvorkommnisse des nördlichen Habichtswald-Gebietes werden bekanntlich nutzbar verwertet. Unter diesen Braunkohlenvorkommnissen bemerkt man nicht wenige, welche durch eine reichliche Einlagerung von Pyrit-Konkretionen und sandig-tonigen Massen gekennzeichnet sind. Auch unter den metamorphen Einschlüssen des Bühlbasaltes bemerkt man immer wieder das Auftreten sehr beträchtlicher sandiger Quarzmassen und von Toneinschlüssen, die freilich zum Teil schon erheblich eingeschmolzen sind, daneben sehr viele japisartige Produkte tonigsedimentären Ursprungs, die unmittelbar mit den Funden des gediegenen Eisens, des Magnetits und des Magnetkieses verknüpft sind. Die früher geschilderten Einschlüsse von Ton mit den prächtigen Umwandlungspseudomorphosen des Magnetkieses nach Schwefelkies etc. entstammen den gleichen tertiären Sedimenthorizonten wie die Braunkohlenvorkommnisse. Kohlenstoff war also zur Reduktion des durch partielle Abröstung des Magnetkieses entstehenden Magnetits vorhanden, offenbar aber nicht in genügender Menge, um allen Magnetit zu reduzieren, sonst wären die Vorkommnisse des schlackigen Magnetits sowohl in den Eisen-Einschlüssen als auch in den eigenartigen reinen Magnetitknollen dieser Art nicht so häufig anzutreffen.

Wo kam aber vor allem die jedenfalls zuerst doch sehr reichliche Kohlenstoffsubstanz hin? Es ist als sicher anzunehmen, daß bereits bei beginnender Rotglut der Pyrit zersetzt wurde, und große Mengen Schwefeldampf sich entwickelten, welche nun über den Kohlenstoff der kohlenreichen Sedimente strichen, mit diesen Schwefelkohlenstoff bildeten und in dieser Form entwichen. Es ist auch möglich, daß eine ziemlich starke Entwicklung von Kohlenoxysulfid, entstanden durch Wechselwirkung zwischen Schwefeldampf und den beim Brande der kohlehaltigen Schichten entstandenen kohlenoxydreichen Schwelgasen stattfand[1]). Vor allem aber reagierten die Wasserdämpfe aus den Sedimenten und der magmatischen Gase selbst mit dem Kohlenstoff unter Verflüchtigung desselben als Kohlenoxyd (s. eine spätere Mitteilung über die Gasreaktionen im Bühlbasalt). Immerhin konnten noch zahlreiche reliktische Kohlenstoffpartien mit dem an anderen bestimmten Stellen entstandenen Magnetit direkt unter Bildung von gediegenem Eisen reagieren, wobei auch der letzte Rest des Kohlenstoffs als Kohlenoxyd entschwand, oder bei Überschuß von Kohlenstoff in Gestalt von Zementit im Perlit des Eisens verblieb. Es kann sich im letzteren Falle allerdings immer nur um geringe Mengen Kohlenstoff handeln.

Es ist höchst bemerkenswert, wie sehr selten in dem Basalte des Bühls Graphit gefunden worden ist; dieser ist darin sogar so selten, daß sein Vorkommen fast nur auf die wenigen Einschlüsse beschränkt erscheint, in denen rein tonige Sedimente in Sillimanitaggregate übergeführt wurden, und infolgedessen der Graphit in diesen sehr feinfaserigen wenig durchlässigen Partien dem Einfluß der oxydierenden, bezw. sulfurierenden Gase im Bühlbasalt entzogen blieb. Gerade der Umstand, daß im Gegensatz zu dem graphit- und zementitreichen Vorkommen des Eisens von Ovifak der Kohlenstoff im Bühlbasalt zum größten Teil in Gestalt flüchtiger Verbindungen entwichen ist, erscheint dem Verfasser von besonderer Bedeutung bei der Beurteilung der Unterschiede zwischen den beiden genannten sehr charakteristischen Vorkommnissen tellurischen Eisens.

Frankfurt a. M., Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität. Im März 1920.

---

[1]) Vgl. den Versuch von v. Than (Lieb. Ann. Suppl. 5, 1867, 236), nach dem Kohlenoxysulfid beim Erhitzen eines Gemisches von Kohlenoxyd und Schwefeldampf in einem glühenden Rohr sich bildet.

Über die petrographische Beschaffenheit der vom Bühlbasalt durchsetzten Schichten und ihre Beziehung zu den Einschlüssen dieses Vorkommens.

Von **Wilhelm Eitel.**

Zur Beurteilung der Genesis der Einschlüsse des Bühlbasaltes, sowohl derjenigen silikatischer Natur als auch derjenigen von Schwermetall-Oxyden, -Sulfiden und gediegenem Eisen, ist es von großer Bedeutung, sich über die petrographische Beschaffenheit der Schichten Klarheit zu verschaffen, welche der Basalt bei seiner Eruption durchschlagen hat. Eine kurze Schilderung der in den oberen Horizonten an Ort und Stelle auftretenden tertiären Sedimente sowie der nächsten Umgebung des durch großartigen Steinbruchbetrieb aufgeschlossenen eigentlichen Bühls gab zuerst H. Möhl (Ber. d. Offenb. Ver. f. Naturk. 9, 1868, 61—80). Er stellte vor allen Dingen fest, daß der Basalt das mittlere Oligozän, also den dort mächtig entwickelten Septarienton überlagert. Die aus dem Septarienton (Rupelton) stammenden charakteristischen Tone von mausgrauer oder auch bläulicher Farbe sind im Basalt massenhaft teils als fast unveränderte Einschlüsse, teils als jaspiartig metamorphosierte Partien allenthalben nachgewiesen.

Bei Gelegenheit eines Besuches in dem Steinbruche in Begleitung des Herrn W. Irmer stellte der Verf. auch Einlagerungen der marinen „Casseler Sande" des oberen Oligozän im Bereiche des sogenannten harten Basaltes fest. Da diese hochgelegenen jüngeren Sedimente indessen naturgemäß mit den auch in größerer Tiefe im Basalt oft angetroffenen sandigen Einschlüssen nicht gleichaltrig sein können, so soll im Nachfolgenden an Hand der trefflichen Darstellung der geognostischen Verhältnisse der Umgegend des Bühls, wie sie F. Beyschlag in den „Erläuterungen zum Blatt Wilhelmshöhe", 1908 gegeben hat, die Natur der frühtertiären und mesozoischen Sedimente im Liegenden des Bühlbasaltes besprochen werden.

Die Ablagerungen des Oligozäns finden sich beim Bühl direkt im Hangenden des Röt (oberen Buntsandsteins), die Muschelkalkformation ist hier dagegen nicht entwickelt. Das Röt besteht in seinen obersten Partien vor allem aus Schiefertonen und Mergeln, welche nahezu horizontal gelagert sind: des weiteren aus roten, gelegentlich grauen oder grünlichen Letten beziehungsweise Quarzitbänken von geringer Mächtigkeit (nur 8—10 cm). Die Buntsandsteinformation ist im nördlichen Habichtswalde außerordentlich mächtig entwickelt, hat man doch bei der Tiefbohrung 100 m südlich des Kreuzungspunktes der Kohlenstraße mit der Rasenallee zwischen 73,5 m und 1257 m Tiefe, also auf 1183,5 m Vertikalmächtigkeit, den Buntsandstein angetroffen. Die Sedimente des Buntsandsteins sind petrographisch ungemein eintönig entwickelt, fast nur in sandigen und tonigen Ablagerungen wechsellagernd, in der Korngröße sehr stark variierend. Eisenschüssige Partien sind mannigfach vertreten; es ist also naheliegend, anzunehmen, daß ein erheblicher Teil der Magnetiteinschlüsse des Basaltes von körniger Beschaffenheit, die hier nicht eben selten entwickelt sind, dem eisenreichen Bindemittel vieler Horizonte des Buntsandsteins entstammen. Die Aufschmelzung der reichlichen

Quarzmassen durch das Basaltmagma führte zur Bildung der so häufig beobachteten Glasmassen, die Thermometamorphose der tonigen und mergeligen Einlagerungen zur Entstehung der so reichlich unter den Einschlüssen des Basaltes vertretenen Pyroxengesteine, mit Pyroxenen sowohl der rhombischen wie der monoklinen Familie, ferner der sehr typischen ganz grobkörnigen hochpyrometamorphen Plagioklas- und Anorthitaggregate, welche in der mannigfaltigsten Weise mit dem chemischen Charakter der umgebenden Schmelzlösung wechselten und deren Zonenstrukturen, Resorptionserscheinungen etc. damit sehr leicht und sicher erklärt werden können. Die Annahme, daß die pyrometamorphen pyroxenischen und anorthitischen Einschlüsse noch größeren Tiefen als die anderen vorwiegend glasig entwickelten Sedimenteinschlüsse des Bühlbasaltes entstammen, wird durch die sehr grobe körnig-krystalline Beschaffenheit der ersteren gegenüber der feinkrystallinen oder amorphen der letzteren wesentlich gestützt.

Es ist selbstverständlich nicht möglich, genau die Horizonte anzugeben, welchen dieser oder jener Einschluß jeweils entstammt. Das Vorkommen der magnetitischen und pyroxenitischen Massen sowie der Feldspat-Aggregate entspricht aber vielen früher bekannt gewordenen Analogen der näheren und weiteren Umgebung des Habichtswaldes und des rheinischen Schiefergebirges (z. B. im Basalt von Naurod, Finkenberg etc.) auf das Vorzüglichste. Die unzähligen Sillimanit und Quarz führenden Einschlüsse des Bühlbasaltes dürften zum größten Teil den tieferen Buntsandsteinschichten entstammen und durch ihre verhältnismäßig tiefe Lage in dem vom Magma erfüllten Schlote bei hohen Gasdrucken eine weitgehende pyrometamorphe Umwandlung erfahren haben, die aus ihrem Mineralbestand durch das Auftreten von Cordierit, Skapolith etc. erhellt. Es ist unter Annahme einer solchen unter den Zustandsbedingungen des Magmas verlaufenen Umbildung daher auch nicht notwendig, eine in noch größerer Tiefe gelegene Herkunftsstelle der meisten silikatischen und oxydischen Einschlüsse zu vermuten, etwa aus einem Hypersthen-reichen Gestein des Bathos beziehungsweise aus Eukrit-artigen abyssischen Bildungen. So erklären sich auch wohl die schönen Cordierit-Neubildungen in den Zonen der Wechselwirkung zwischen den eingeschmolzenen Sedimenten des Buntsandsteinmaterials und dem Basaltmagma, durch welche sich einzelne der charakteristischen Bühleinschlüsse auszeichnen. Ein paläozoisches Alter dürften dagegen noch am ehesten die interessanten Gesteinseinschlüsse besitzen, welche durch die merkwürdigen Granatpseudomorphosen interessant sind, die der Verf. neuerdings an anderer Stelle beschrieben hat (s. u.).

Zur Erklärung der massenhaften Einschlüsse von gediegenem Eisen, Magnetkies und „schlackigem" Magneteisenerz, der verschiedenen Jaspis-artigen Vorkommnise etc. sind demgegenüber die dem Buntsandstein direkt auflagernden Schichten des Oligozäns ausschließlich von Bedeutung. Der Bühlbasalt hat nach seinem Durchbruch vermöge seiner sehr bedeutenden Widerstandsfähigkeit gegen die Atmosphärilien die sich um ihn ausbreitenden, an sich sehr schnell und vollständig zerstörbaren und lockeren Oligozän-Ablagerungen vor der Abtragung durch die Erosion geschützt. Der Basalt selbst hat das Alter des oberen Miozän, er überlagert infolgedessen noch die Casseler Meeressande des oberen Oligozän sowie die Septarientone des mittleren Oligozän, welche als gefrittete jaspisartige Einschlüsse und stenglige Randbildungen häufig erscheinen.

Von ganz besonderer Bedeutung für die Ausbildung der Einschlüsse des Bühlbasaltes wurde indessen die Entwicklung des unteren Oligozän, enthält es doch die typischen Braunkohlen-Bildungen, welche auf zahlreichen Gewerkschaften des nördlichen Habichtswaldgebietes abgebaut werden. Des Weiteren sind vor allem im unteren Oligozän sehr reichlich sandige und tonige Sedimente entwickelt,

die durch zahlreiche Bohrungen in ihrer besonderen Beschaffenheit bekannt geworden sind. So durchsank eine Bohrung auf dem Braunkohlenfelde Ahnatal in diesen Schichten (bei der geologischen Karte) auf dem nördlichen Schachte:

von 0—2 m Gehängeschutt,
von 2—12 m graue bituminöse Tone mit viel Schwefelkies,
von 12—22 m blaue Tone mit Kalk-Konkretionen,
von 22—26,2 m Sande,
von 26,2—27,25 m Kohle,
von 27,25—29,25 m sandige bituminöse Letten,
von 29,25—31,05 m Kohle,
dann weiße Sande mit Knollenstemen und stellenweise größeren Quarz-Geröllen, direkt im Hangenden des Röt.

Der südliche Schacht desselben Feldes traf unter dem Diluvium 10 m blaue Tone und 0,4 m Kohle, sehr reich an Schwefelkies.

Die untersten Schichten des Oligozän sind südlich vom Bühl meist tonig entwickelt.

Es ist nach all diesem eine völlig feststehende Tatsache, daß die oligozänen Schichten, welche der Basalt des Bühls durchbrochen hat, stark kohlehaltige Sedimente enthielten, sowohl bituminöse Tone wie auch echte Braunkohlen. Der starke Gehalt an Schwefelkies, der in diesen Ablagerungen gleichzeitig hervortritt, war die Ursache der Bildung der metamorphen Magnetkies-Vorkommnisse, des Magnetits in der schlackigen Ausbildung, und im Verein mit dem Gehalt an reduzierender Kohlenstoff-reicher Substanz auch des gediegenen Eisens. Es ist bemerkenswert, daß die Förderung der Erz- und Metall-Einschlüsse nur geringe Tiefenunterschiede umfaßt haben kann, ganz entgegengesetzt etwaigen Anschauungen, die man sich von der Herkunft solcher Bildungen aus bedeutender Tiefe, vieleicht gar aus den abyssischen Herden der Magmen oder selbst noch tiefer machen könnte. Die innige Vergesellschaftung der Einschlüsse des gediegenen Eisens, Magnetkieses und Magneteisenerzes mit den Quarz-reichen metamorphen Toneinschlüssen der tertiären Sedimente ist im Bühlbasalt ein sicherer Beweis für die verhältnismäßig oberflächliche Entstehung derselben. Wenn auch viele der Einschlüsse eine recht hohe Umbildungstemperatur erkennen lassen, zumal oft die Magnetkies-Partien mancher Eisenknollen in der merkwürdigsten Weise durch das Eisen hindurchsetzen und ausgezogenen Öltropfen gleichen (vgl. Taf. XI, Abb. 31), also einmal in flüssigem Zustande gewesen sein müssen, so ist doch selbst in einem solchen Fall nur an örtlich besonders starke Erhitzung in den Horizonten der tertiären Schichten zu denken, welche speziell unter dem Einfluß der bei den stattgehabten Reduktionsvorgängen freiwerdenden Reaktionswärme zu erklären ist. Eine weitergehende Umschmelzung hat an den Knollen und Fetzen der oligozänen Sedimentstücke indessen nicht mehr stattgefunden, es kam nur zur Bildung der schwach thermometamorphen Jaspisarten, der goldbraunen Glaszonen um die sandigen Quarzaggregate sowie der trüben wolkigen oder fleckigen schmutziggraubraunen Glaspartien in den zahlreichen Einschlüssen dieser Art. Manchmal reichte sogar die Temperatur nicht einmal mehr aus, um die thermische Dissoziation der Schwefelkies-Kollen zu Magnetkies und Schwefeldampf vollständig durchzuführen, wie die schönen Reliktstrukturen des Pyrits in manchen Magnetkiesknollen beweisen.

Ein geologisch ganz besonders merkwürdiges Vorkommnis stellt noch dasjenige eines typischen Gangminerals dar, nämlich der Zinkblende, welche mit Pyritpartien und Gangquarz zusammen als

Einschluß im Bühlbasalt auftritt. Es ist schwerlich festzustellen, in welchen Horizonten die primären Gänge aufsetzen, welchen dieses eigenartige Material entstammt; allem Anschein nach handelt es sich aber hier um keine sehr junge Bildung, da in ihr der Schwefelkies nur unter ganz besonders günstigen Verhältnissen als solcher erhalten geblieben ist und der metamorphe Typus der betreffenden Einschlüsse durchaus demjenigen der Buntsandstein-Einschlüsse entspricht. Die Zinkblende ist aber jedenfalls keine sekundäre Gangbildung, etwa eine jüngere Spaltenausfüllung im Basalt, wie dies z. B. Herr Geheimrat Krusch an Hand einiger ihm zur Verfügung stehender Belegstücke chedem[1]) gemutmaßt hat.

Die Braunkohlenbildungen des unteren Oligozäns sind vom Bühlbasalte nirgends sichtbar aufgeschlossen in stenglige anthrazitische oder schungitische Substanzen übergeführt worden. Es ist dies zunächst einigermaßen merkwürdig, da gerade in der Nachbarschaft des Bühls, nähmlich im fiskalischen Reservatfelde, beim Abbau der Braunkohlen unter dem Basalt des Ziegenkopfs eine typische Glanzkohle gebrochen worden ist (vgl. das Profil bei Beyschlag, l. c. S. 32). Dort hatte auch schon Strippelmann (Stud. d. Gött. bergm. Freunde 4, 1841, 355) an einer Basaltapophyse eine stenglige Glanzkohle beobachtet, die auf 60 cm Entfernung vom Basalte noch ausgebildet war. Die am Bühlbasalt-Schlot ursprünglich jedenfalls auch vorhanden gewesenen Kohlen-Einschlüsse dürften zum weitaus größten Teile als Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff verflüchtigt worden sein, was sich genetisch recht gut der früher gegebenen Erklärung der Entstehung des gediegenen Eisens anschließt. Die wenigen Vorkommnisse eines graphitischen Kohlenstoffs sind wohl nur als Relikte zu deuten, die unter besonderen Verhältnissen gegen die Einflüsse der Gase geschützt waren, welche aus den Sedimenten entwichen. Ein Teil dieses Graphits ist jedenfalls auch auf die geologisch älteren kohlereichen Einschlüsse zurückzuführen.

Frankfurt a. M., Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Frankfurt a. M.
Im März 1920.

---

[1]) Beyschlag-Krusch-Vogt, Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine, I, 2. Aufl. 1913. Eine ausführliche Beschreibung der Zinkblende im Bühlbasalt gab der Verf. im Centr. Bl. f. Min. 1920.

Experimentelle Studien über die Bildung des Magnetkieses aus Pyrit bei höheren Temperaturen.

Von **Wilhelm Eitel.**

Daß man beim Erhitzen des Pyrits unter Luftabschluß eine tombakfarbene magnetische Masse von Eisenmonosulfid erhält, welche in ihrem äußerlichen Verhalten dem natürlichen Magnetkies in den hauptsächlichsten Charakteren gleicht, wurde zuerst von Berzelius erwiesen (cf. Hintze's Handb. d. Min. I, 21). F. Rammelsberg (Pogg. Ann. **121**, 1840, 350, 371) beschreibt dementsprechend, wie man durch mehrstündiges Erhitzen von Schwefelkies im geschlossenen Tiegel bei starker Rotglut, ebenso in Kohlenoxyd-Strome Magnetkies erhalte. Fouqué und Michel-Lévy (Synth. d. min. et d. roches, Paris 1882, 316) erwähnen bei Schilderung derartiger Synthesen des Magnetkieses aus Schwefelkies, daß das erhaltene Produkt nicht deutlich kristallisiert, sondern nur pulvrig ausgebildet sei. Endlich hat O. Mügge (Zentr.-Bl. f. Min. **1901**, 368) gezeigt, daß die würfelförmigen, zum Teil hohlen, zum Teil mit einem Gemenge von Pyrit und Magnetkies erfüllten Gebilde in den kontaktmetamorphen Tonschiefern des Gebietes des Hennberg-Granites bei Weitisberga Umwandlungspseudomorphosen darstellen. Er hat experimentell die Thermometamorphose des Pyrits in den genannten Schiefern dadurch nachgeahmt, daß er Pyritkriställchen in fein gepulverten Tonschiefer einbettete, dem er etwas Kohle- und Schwefelpulver beigemengt hatte, um die Oxydation des Sulfids zu vermeiden, und dann erhitzte. Mügge schildert die erhaltenen Pseudomorphosen als tombakfarbene oder schwarzbraune Massen, die von zahlreichen Sprüngen durchzogen waren und stark magnetische Eigenschaften zeigten. Kann der frei werdende Schwefel nicht entweichen, wird also der Pyrit etwa im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, so gelingt es nicht, allen Schwefelkies in Magnetkies überzuführen.

Durch die prächtigen Magnetkies-Pseudomorphosen nach Pyrit, welche R. Brauns im Finkenbergbasalte in einem Tonschiefer-Einschluß fand, und die bereits in einer früheren Mitteilung (S. 139) erwähnt worden sind, insbesondere aber durch die ausgezeichnet erhaltenen nur partiell umgewandelten Pyrit-Einschlüsse des Basaltes vom Bühl bei Kassel fühlte sich der Verfasser bewogen, auf mikrographischem Wege den Vorgang der bei dem Zerfall des Pyrits in Magnetkies und Schwefeldampf eintretenden Struktur-Veränderungen genauer zu verfolgen. Es war dabei auf die Angaben von Allen, Crenshaw und Johnston (Zeitschr. f. anorg. Ch. **76**, 1912, 201) Rücksicht zu nehmen, nach denen die Dissoziation des Eisendisulfids von 565° an eben merklich wird, bei 665° aber bereits ziemlich rasch verläuft[1]). Der Verfasser bediente sich bei seinen Versuchen, die natürlichen Magnetkies-Pseudomorphosen möglichst getreu nachzuahmen, und ihr Gefüge zu ergründen, im wesentlichen folgender

[1]) S. a. Am. Journ. of. sc. [4] **43**, 1917, 175—195.

einfachen Vorrichtung. In einem kleinen elektrischen Platindraht-Widerstandsofen wurde ein unglasierter Porzellantiegel aufrecht angebracht, der eine Beschickung von feingepulverter ausgeglühter Kieselsäure mit beigemengtem feinen Kohle- und Schwefelpulver enthielt; in dieser Einbettungsmasse lagen in Höhe der heißesten Zone des Ofens die zu exponierenden Pyritstückchen. Das in einem Porzellanschutzrohre eingeführte Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement wurde so angebracht, daß die Lötstelle gerade neben die Pyritkristalle zu liegen kam. Auf die Kieselsäurefüllung wurde zur Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffs zuhöchst eine Schicht gepulverten Schwefels gelegt, so daß beim späteren Versuch die Umwandlung des Schwefelkieses in einer schützenden von Schwefeldampf erfüllten Atmosphäre stattfinden konnte. Zur Verwendung gelangte als Ausgangs-Substanz Pyrit in schönen würfligen reinsten Kristallen, vom Elbaner Vorkommen.

Bei einem ersten Versuch wurde nach vorsichtigem Anheizen vier Stunden lang auf $660^0 \pm 10^0$ erhitzt, um eine recht langsame aber gleichmäßige Umwandlung des Pyrits zu erzielen. Nach Abschluß der Exposition wurde das erhaltene, äußerlich scheinbar bereits ganz in Magnetkies übergegangene tombakbraune, stark magnetische Produkt des Monosulfids zunächst von aller Einbettungsmasse durch vorsichtiges Abklopfen und Abstäuben gereinigt und unter dem Greenough'schen Binokularmikroskop untersucht. Es zeigt deutlich die zum Teil noch ganz vortrefflich erhaltene Würfelgestalt des Pyrits, nur waren die Kristallflächen merkwürdig aufgebogen, sattelförmig verkrümmt und oft etwas aufgeblättert. Die Pseudomorphosenbildung zeigt sich an dem Verlust der einheitlichen Kristallstruktur, erscheint doch das ganze Gebilde von unzähligen goldglänzenden Magnetkieskristallen erfüllt, deren kristallographische Orientierung zunächst allderings nicht zu erkennen war. In Übereinstimmung mit einer brieflichen Mitteilung des Herrn Geheimrat Mügge, für die ich sehr dankbar bin, daß er an seinen künstlichen Magnetkiesprodukten stets eine krümelige Beschaffenheit beobachtet habe, waren die meinen sehr zerbrechliche und bröcklige Gebilde, so daß eine Präparation der Massen für die metallmikroskopische Untersuchung einige Schwierigkeiten machte. Es gelang indessen ausgezeichnet, die Bröckchen abzuschleifen, wenn man sie zuerst sehr vorsichtig in Kanadabalsam einkochte, bis dieser beim Erkalten glasharte Beschaffenheit annahm, und nun das Ganze in gewöhnlichen roten Siegellack einschmolz, aus dem man bequem geeignete Stücke formen konnte. Die angeschliffenen, alsdann auf Hochglanz polierten Proben des Magnetkiesprodukte zeigten die in Fig. 1 und 2 reflektiertem Lichte (mit dem Leitz'chen Opakilluminator betrachtet) aufgenommenen Gefügebilder. Fig. 1 zeigt in einer sehr feinen Kristallmasse von Magnetkies eingebettete Pyritrelikte von unregelmäßiger Gestaltung, mit typischen Korrosionserscheinungen. Fig. 2 eine vorzügliche vollständige Pseudomorphose von feinblättrigem Magnetkies nach Pyrit, an der man nicht nur die äußerlich erhalten gebliebene Würfelform der ursprünglichen Krystalle erkennen kann, sondern auch die ziemlich unregelmäßige Orientierung des Zerfallproduktes entnehmen mag. Einige Worte über die eigentliche Präparation derartiger Schliffe mit Magnetkies sind hier vielleicht noch am Platze. Die hoch-

Fig. 1.
Relikte von Pyrit in einer Magnetkiesmasse. Typische Polyeder-Struktur. Vergr. 50.

Fig. 2.
Magnetkies-Pseudomorphose nach Pyrit, in Würfelform. Versuch 1. Vergr. 49.

glänzend-polierten Stücke lassen nämlich nicht ohne weiteres die Strukturfeinheiten in dem Magnetkiesgewebe erkennen, da sich beim Polieren die abgeriebenen kleinsten Teilchen des Monosulfids als dichter „amorpher" Oberflächenbelag auflagern, welcher daher erst durch einen gelinden Ätzprozeß (mit verdünntem, kalten Bromwasser oder unter schwacher Beräucherung mit Bromdampf in der Kälte) und darauffolgendem gutem Auswässern entfernt werden kann. Der so gereinigte und dann mit wenigen Strichen auf der Polierscheibe hergerichtete Schliff läßt nun auch bei sehr starker Vergrößerung vortrefflich erkennen, daß der Schwefelkies bei der thermischen Dissoziation zuerst von den sich entwickelnden gespannten Dämpfen auseinandergesprengt wurde, bis das Ganze in zahlreiche, ziemlich unregelmäßige Polyeder zerlegt wurde, in denen manchmal noch ein unveränderter Kern (wie in Fig. 1) einige Zeit noch reliktisch erhalten bleiben konnte, in denen aber vor allem nun die beim Zerfall entstehenden Magnetkiesblättchen genügend Raum zur Entwicklung fanden. Es entstand so eine sehr feinschuppige Struktur aus zahllosen annähernd parallel gestellten basalen Magnetkieskriställchen, deren Querschnitte im Schliffpräparate als feine Lichtlinien aufblitzen. In Fig. 3 ist an der links gelegenen würfelförmigen Pseudomorphose wenig deutlich zu erkennen, daß die Basisebenen der Magnetkiesblättchen stets etwa parallel den Würfelflächen gelegen sind, was jedoch in der Tat nur an ziemlich kleinen Pseudomorphosen beobachtet werden kann, weil die größeren allzuleicht in die unregelmäßig gelagerten Polyeder zerfallen, in denen derartige Orientierungs-Feinheiten weit schwerer zu erkennen sind. Die Randflächen der Würfel, im Querschnitt also deren Spuren in der Schliffläche, sind an den Pseudomorphosen niemals mehr gradlinig erhalten, sondern immer beobachtet man durch das Zerplatzen der Pyritkristalle verursachte Ausbeulungen und Einrisse, wie dies in Fig. 3 und 4 (dort z. B. am Rande oben und in der Mitte) noch deutlicher als in Fig. 2 ersichtlich ist.

Ein zweiter Versuch war dazu bestimmt, den Einfluß gesteigerter Temperaturen auf das Gefüge der Magnetkiesaggregate kennen zu lernen. Es wurde unter denselben Versuchsbedingungen wie bei dem vorstehend geschilderten Experiment Pyrit in Magnetkies übergeführt, alsdann aber die Temperatur bis 800° gesteigert und während zweier Stunden auf dieser Höhe belassen. Die sich so ergebenden Magnetkiesmassen enthalten keinen reliktischen Pyrit mehr, waren auch nicht mehr so sehr krümelig wie diejenigen vom ersten Versuch, sondern hielten etwas fester zusammen. Es wurden wiederum Schliffpräparate unter Einhaltung derselben Vorsichtsmaßregeln wie dort hergestellt. Diese zeigten nunmehr ein höchst interessantes Gefüge, konnte man doch auch bei ihnen die durch die Zerplatzung des Schwefelkieses entstandenen Polyederstrukturen deutlich erkennen (z. B. in Fig. 4); besonders merkwürdig waren mitunter auftretende linsenförmige Partien, welche an den Außenflächen der pseudomorphosierten Pyritwürfel abgesprungen waren (s. Fig. 3 und 5). Die Ränder der polyedrischen Stücke erschienen nun aber zum Unterschied von dem vorhergehenden Präparat (I) von größeren Magnetkieskristallen besetzt, während das Innere der Pseudomorphosen noch das typische Bild des feinlamellaren Magnetkieses zeigte. Offenbar haben wir hier einen sehr charakteristischen

Fig. 3 u. 4.
Beginnende Rekristallisation des Magnetkieses in den Pseudomorphosen. Versuch II. Vergr. 89.

Fall der beginnenden Rekristallisation, durch welche die randlich gelegenen Magnetkiesaggregate sich vergrößert hatten.

Um zu prüfen, ob tatsächlich bei weitgehender thermischer Exposition noch deutlicher körnige Gebilde entstünden, wurde in einem dritten Versuch ein Präparat wie bei Versuch II angesetzt, das nunmehr drei Stunden lang auf 950° erhitzt wurde. Das Resultat war ein ausgezeichnet körniges Kristallaggregat (s. Fig. 6) von Magnetkies, welches äußerlich vollkommen den Charakter der Pyritwürfel noch erkennen ließ, im Inneren nun aber aus einem innigen Gemenge von zahnartig ineinandergreifenden, oft auch in einfachen bienenwabenartigen Polygonalmustern angeordneten Kristallen bestand. Von der für die bei niederer Temperatur exponierten Proben so charakteristischen Lamellenstruktur war hier nichts mehr zu erkennen.

Es ist lehrreich, die künstlichen Magnetkiespseudomorphosen nun mit denjenigen zu vergleichen, welche in dem Vorkommen des Finkenberges und des Bühlbasaltes vorliegen. Offenbar gehören die körnigen kompakten Magnetkiesmassen, soweit sie überhaupt noch die primäre Pyritgestalt erkennen lassen, zu dem Typus des in Versuch III erhaltenen Produktes, sind also vollkommen rekristallisierte Pseudomorphosen. Damit stimmt auch der Befund der prächtigen Pseudomorphosen vom Finkenberg auf das Beste, welche ja aus lauter körnigen Magnetkiespartieen bestehen. Die Magnetkiesknollen des Bühlbasaltes lassen dagegen kaum einmal noch eine ursprüngliche scharfe Kristallform wahrnehmen; es läßt sich dies leicht verstehen, da ja in ihnen nicht wohlkristallisierte Pyrit-Einsprenglinge vorlagen, sondern Pyritknollen, die als verrundete Einlagerungen meist im tertiären Ton auftraten.

Fig. 5.
Zerplatzte Ecke einer größeren Pseudomorphose von Magnetkies nach Pyrit. Vergr. 50.

Fig. 6.
Körniger Magnetkies vom Versuch III, rekristallisiert. Vergr. 49.

Ein anderer Typus der natürlichen Pseudomorphosen entspricht den Produkten von Versuch II fast in allen Einzelheiten. Es sind dies diejenigen Vorkommnisse, in denen man im Bühlbasalte Tone mit Magnetkies-Pseudomorphosen nach Pyrit bemerkt, welche im Inneren aus unvollkommen rekristallisiertem Magnetkies bestehen, randlich aber bereits den Übergang in dichte Kristallaggregate erkennen lassen (vgl. Fig. 2, S. 141 der früheren Mitteilung über die Magnetkieseinschlüsse des Bühlbasaltes). Die Masse im Innersten der dort beschriebenen Pseudomorphosen zeigte zwar niemals die feinlamellare Struktur der Pseudomorphosen von Versuch II, doch ist an der typischen Skelettstruktur der randlichen Magnetkieskristallite die beginnende Rekristallisation nicht zu verkennen.

Die nur teilweise in Magnetkies übergegangenen Pyritknollen als Einschlüsse des Bühlbasaltes entsprechen durchaus dem Typus der Produkte von Versuch I. So zeigt z. B. Fig. 1 der vorerwähnten Mitteilung (S. 140) Relikte von Schwefelkies in einem typisch polygonal entwickelten scheinbar körnigen Magnetkies, der in Wirklichkeit aus zahllosen feinen Magnetkieskriställchen besteht, welche zwar meist nicht so vollkommen wie an den künstlichen Präparaten die feinlamellare Beschaffenheit der Zerfallsprodukte hervortreten lassen, aber doch durch die Neigung zum „Verschmieren“ der Oberfläche des Schliffes sowie durch ihre leichte Angreifbarkeit von Bromdampf ihre sehr geringe Korngröße verraten. Wir haben in derartigen Fällen also jedenfalls eine nur sehr kurze Zeit thermisch

beanspruchte primäre Pyritsubstanz vorliegen, welche in der Tat in kompakten unveränderten Pyrit im Falle der betreffenden Einschlüsse des Bühlbasaltes übergeht. Es ist dadurch möglich, gewissermaßen eine kontinuierliche Reihe der bei steigender Temperatur umgewandelten Pyrite des Bühlbasaltes zusammenzustellen, welche von dem normalen Pyrit zu den polyedrisch gefügten Magnetkies-Pseudomorphosen mit Relikten von Pyrit, dann zu den völlig umgewandelten Pseudomorphosen mit beginnender Rekristallisation und von da zu allen Spielarten der körnigen Magnetkies-Einschlüsse überleitet, bis schließlich auch noch in gewissen Fällen der Schmelzpunkt des Magnetkieses (1185° nach Allen c. s.) erreicht worden ist und alsdann deutlich an- und umgeschmolzene Magnetkies-Aggregate sich darstellen.

Frankfurt a. M., Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität. Im März 1920.

Über die experimentelle Nachbildung des Bühleisens.

Von **Wilhelm Eitel.**

Nach den in den vorhergehenden Einzelmitteilungen gegebenen physiographischen Merkmalen des Bühleisens kann es nicht zweifelhaft sein, daß dieses durch Reduktion von oxydischen Eisenverbindungen durch Kohlenstoff entstanden ist. Es fragt sich nur noch, ob sich Anhaltspunkte über die dabei stattgehabten thermischen Zustandsbedingungen aus dem mikroskopischen Charakter des Bühleisens und seiner Umgebung gewinnen ließen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß zunächst nur eine Art Abröstungsprozeß bei der Verwandlung des durch thermische Dissoziation des Schwefelkieses entstandenen Magnetkieses in Magneteisenerz stattfand, und daß dann erst die eigentliche Reduktion des so gebildeten oxydischen Rohmateriales einsetzen konnte. Es ist eine alte hüttenmännische Erfahrung, daß die sulfidischen Eisenerze bereits bei niedriger Temperatur unter genügender Zirkulation der warmen Luft im Röstofen so gut wie quantitativ in Eisenoxyd übergeführt werden. Im Falle der natürlichen Abröstungsvorgänge im Basalte des Bühls ist indessen kaum anzunehmen, daß der Sauerstoff der Luft, die in den lockeren oligozänen Sedimenten enthalten war, ausreichen konnte, um ausschließlich das Oxyd zu bilden, erkennen wir doch noch massenhafte völlig unverändert gebliebene Magnetkieseinschlüsse in dem Basalt. Die Atmosphäre in der Umgebung der Magnetkiesknollen wird dagegen gerade genügend Sauerstoff enthalten haben, um einen Teil des Magnetkieses in Eisenoxyduloxyd überzuführen, wie die oft ausgezeichneten Reliktstrukturen des Magnetkieses in manchen der Magnetiteinschlüsse noch deutlich erkennen lassen. In erster Linie ist auch noch die Möglichkeit zu bedenken, daß der Magnetkies eine Umwandlung in Magnetit durch die Einwirkung von Wasserdämpfen erfahren habe; es ist ebenfalls eine seit langem bekannte Tatsache, daß man beim Überleiten von Wasserdampf über rotglühendes Schwefeleisen stets Eisenoxyduloxyd erhält, wobei also zunächst im Sinn der Gleichung

$$FeS + H_2O \rightleftarrows FeO + H_2S$$

eine Bildung von Eisenoxydul angenommen werden muß, welches alsdann seinerseits mit Wasserdampf unter Bildung von Wasserstoff und Magneteisenerz reagierte:

$$3\,FeO + H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 2\,H,$$

wobei also ein Gemenge von Oxydul und Magnetit resultieren wird (vgl. S. Hilpert u. J. Beyer, Ber. d. D. Chem. Ges. **44**, 1911, 1608). Verf. versuchte nun in Anlehnung an die tatsächlich im Bühlbasalte beobachteten Verhältnisse, auf experimentellem Wege nachzuprüfen, ob eventuell bei sehr spärlicher Luftzufuhr ein künstliches Magnetkiespräparat, hergestellt durch die thermische Dissoziation des Schwefelkieses, ebenfalls einen Magnetit liefere, der etwa noch die typischen Reliktstrukturen mit Magnetkies des natürlichen Vorkommens erkennen lassen. Zu diesem Zweck erhitzte er kleine Proben der von ihm künstlich hergestellten Pseudomorphosen von Magnetkies nach Schwefelkies,

welche also durchaus den natürlichen Vorkommnissen im Bühlbasalte entsprechen, in einem elektrischen Ofen bei sehr unvollkommenem Zutritt von Luftsauerstoff auf Temperaturen von 800—1200° und erhielt in der Tat stets Reaktionsprodukte vom Habitus der schlackigen Magnetit-Einschlüsse mit all ihren typischen äußeren und mikroskopischen Charakteren. So zeigt Fig. 1 einen polierten Anschliff von Magnetkies, der bei niedriger Temperatur nur zum kleinsten Teil in Magnetit umgewandelt erscheint, aber bereits sehr deutlich die typische Zerfällstruktur des Sulfides erkennen läßt

Fig. 1 u. 2.
Magnetkies, künstlich z. T. in Magnetit übergeführt. Zerfällsstrukturen.
Vergr. 65.

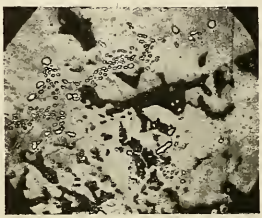

Fig. 3.
Magnetkiesrelikte in schlackigem Magnetit. (Kunstprodukt.) Vergr. 67.

(1 Stunde auf 800° erhitzt). Fig. 2 stellt einen Anschliff eines Präparates dar, welches zwei Stunden auf 1000° erhitzt worden war und wiederum sehr schön die merkwürdigen Aufblätterungserscheinungen des Magnetkieses sowie die Relikte desselben (hell) in dem neugebildeten Magneteisenerz (dunkel) enthält, wie dies an natürlichen Präparaten bereits in Fig. 1 S. 143 besonders deutlich zum Ausdruck kommt. Fig. 3 entspricht endlich einem Magnetkiespräparat, das zwei Stunden lang auf 1100° erhitzt worden war und eine sehr weitgehende Zersetzung des Magnetkieses erkennen läßt, wobei die eigentümlichen tropfenartigen Relikte des Magnetkieses besonders interessieren; in der Tat ist hier der Magnetkies nicht weit von seinem Schmelzpunkt (1180°) erhitzt gewesen. Am besten entsprechen diejenigen künstlichen Präparate dem natürlichen Vorkommnis des schlackigen Magnetits im Bühlbasalt, die man beim Abrösten des Sulfids in einer Sauerstoff-armen Atmosphäre bei etwa 1150 bis 1200° erhielt. Es ist dieses Resultat bemerkenswert, weil dadurch sich Anhaltspunkte für die die in dem Bühlbasalte selbst ehedem herrschenden Temperaturen gewinnen ließen.

Des weiteren stellte Verf. Untersuchungen über die Umwandlung des Magnetkieses in Magnetit durch Wasserdampf an. Beim Erhitzen von Magnetkiesstückchen in einem Kaliglasrohr, durch welches Wasserdampf geleitet wurde, stellte sich zuerst bei 380° in den entweichenden Gasen Schwefelwasserstoff ein. Bei 450° verlief die Oxydation des Sulfids bereits ziemlich rasch, bei 550—600° mit großer Geschwindigkeit. Die erhaltenen Magnetitproben enthalten Magnetkiesrelikte von gleichem Habitus wie bei den Abröstungsversuchen in freier Atmosphäre.

Der so erhaltene Magnetit ist gegen die reduzierenden Einflüsse von Kohlenstoff sehr empfindlich; es genügt eine kleine Menge von freiem Kohlenstoff, um sogleich die Reduktion zu gediegenem Eisen zu bewerkstelligen. Das Eisen wird bekanntlich schon bei weit niedrigerer Temperatur als 1000° in den Hochöfen aus den Oxyden reduziert; es entsteht nun die Frage, ob im Bühlbasalte bereits bei einer so niedrigen Temperatur eine Reduktion des Magneteisenerzes in merklichem Umfange eingesetzt habe, oder ob dies bei einer erheblich höheren Temperatur wahrscheinlicher ist. Es wurde

versucht, die künstlich erhaltenen Magnetitmassen der oben beschriebenen Art mit Kohlenstoff bei verschiedenen Hitzegraden in Reaktion zu bringen und den Habitus der resultierenden Eisenprodukte mit demjenigen des natürlichen Vorkommens im Bühlbasalte zu vergleichen. Hierbei stellte es sich als unbedingt notwendig heraus, einen möglichst innigen Kontakt des Kohlenstoffs mit der Erzmasse herzustellen, was nach einigen Mißerfolgen am besten durch Einbetten der genannten Magnetit-Magnetkiesgemenge in feuchte Filtermasse (erhalten durch Zerschwemmen von Filtrierpapier in Wasser) und sehr vorsichtigem Verkohlen derselben bei niedriger Temperatur gelang, sodaß eine höchst feinpulverige Kohlenmasse entstand, die sehr leicht mit dem Magnetit reagierte. Es ist anzunehmen, daß auch in den Kohlenstoff-reichen Sedimenten, die der Bühlbasalt durchbrach und z. T. einschloß, der Kohlenstoff in sehr lockerer feinpulvriger Form verteilt war und infolgedessen leicht mit den eingeschlossenen Magnetitmassen zu reagieren imstande war. Bei Temperaturen unterhalb 1000° ging bei den Experimentalversuchen die Reduktion verhältnismäßig nur sehr langsam unter Bildung feinpulvriger Eisenmassen vor sich, die keinen Zusammenhalt besaßen und infolgedessen in den Schliffpräparaten nicht die für das Bühleisen typischen Dendritenformen zeigten. Demgegenüber entwickelten sich zierliche regelmäßige Eisendendrite im Magnetit zuerst bei etwa 1050°, doch waren erst von 1100° an Präparate mit den charakteristischen Einlagerungen von verrundeten angeschmolzenen Magnetkiespartien, meist ohne jede Spur von Perlitpartien zu beobachten, also ganz vom Habitus der in früheren Mitteilungen ausführlich besprochenen Bühleisentypen mit reinem Ferrit und mit Resten von Magneteisenerz und Magnetkies. Derartige, z. B. in Fig. 4 dargestellte künstliche Eisenpräparate sind z. T. den letzteren natürlichen Bildungen geradezu zum Verwechseln ähnlich.[1]) Durch die experimentell festgestellte Tatsache, daß erst bei 1100° die Reduktion des Magnetits zu gediegenem Eisen vom strukturellen Habitus der Vorkommnisse des tellurischen Bühleisens führt, ist wiederum ein bedeutsamer Gesichtspunkt für die Beurteilung der Temperaturen in dem Basalte und seinen Einschlüssen. Selbstverständlich kann die Angabe von 1100° nur eine untere Temperaturgrenze vorstellen, doch ist anzunehmen, daß die Hitzegrade des Basaltmagmas nicht wesentlich über 1200° hinausgegangen sein werden.

Fig. 4.
Künstliches gediegenes Eisen mit Magnetkiesrelikten. Vergr. 235.

Frankfurt a. M., Mineralogisches Institut der Universität. Im April 1920.

[1]) Beiläufig sei noch erwähnt, daß der Verf. an der in Fig. 4 schwarz gezeichneten Magnetit-Grundmasse eine beim Ätzen mit verdünnter Salzsäure prächtig hervortretende Lamellarstruktur beobachtete, welche an die Widmannstätten'schen Figuren erinnert und die den von C. Benedicks (Nova Acta R. Soc. Sc. Upsal. [4] 2, Nr. 10, 1910, S. 18) beschriebenen Strukturen gleicht.

Über das Vorkommen eines Sillimanitgraphitgesteins mit Umwandlungs-Pseudomorphosen von Spinell, Rutil und Enstatit nach Granat als pyrometamorphe Einschlüsse des Bühlbasaltes.

Von **Wilhelm Eitel.**

Unter den interessanten pyrometamorphen Einschlüssen des Bühlbasaltes hat Frl. L. Velde eine große Zahl von Pyroxen- und Plagioklas-Gesteinen angetroffen, welche durch ihre körnige Beschaffenheit eine sehr weitgehende exogene Kontaktmetamorphose tiefgelagerter Sedimente erkennen lassen, die vom Basalt mitgerissen und so in höhere Lagen befördert worden sind. Unter allen diesen ist am interessantesten wohl ein Bronzit-Hypersthen-Fels, der in zahlreichen sehr grobkristallinen Knollen mit bastitischen Umwandlungspartien auftritt. Unter derartigen Handstücken der Hornstein'schen Sammlung fand nun der Verfasser eine verhältnismäßig kleine Zahl höchst merkwürdiger Gesteinsarten vom gleichen Vorkommen, die Hornstein als „Graphitgneise mit Granat" etikettiert hatte und die einen eigenartigen Typus darstellen, nach deren Analoga der Verfasser bis jetzt vergeblich gesucht hat. Die derben Stücke von etwa 3 : 5 : 10 cm Größe bestehen zum größten Teil aus einem farblosen oder schwach graugelb gefärbten, stengeligen Mineral, welches in bestimmter Weise mit Lagen von 1—3 mm Dicke von reinem grauschwarzem, ausgezeichnet blättrigem Graphit abwechseln. In diesem Graphit finden sich merkwürdige rundliche Knöllchen von $^1/_2$—1 mm Durchmesser, von schwarzer Farbe, die auf der glatten Spaltungsfläche der Graphitlagen als pockennarbenartige Höcker hervorragen und ohne weiteres den Eindruck eines porphyroblastischen Minerals in der feinlamellaren Graphitgrundmasse erwecken. Präpariert man diese Gebilde sorgfältig mit einer Nadel unter dem Binokularmikroskope heraus, so erkennt man sie als fast kugelrunde, sehr harte Kriställchen, die indessen mit dem Graphit so innig verwachsen sind, daß es erst auf chemischem Wege gelingen konnte, sie für sich rein zu isolieren. Zu diesem Zweck verwendete der Verfasser ein Gemenge von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, in das er vorsichtig feingepulvertes Kaliumchlorat eintrug und dann nach drei- bis vierstündiger Einwirkung in der Kälte 11—12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmte, um den Graphit quantitativ in Graphitsäure überzuführen. Die erhaltene grüngelbliche Masse wurde alsdann mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zwecks Zerstörung derselben in der Wärme behandelt, worauf man die genannten Kristalle unter dem Binokularmikroskop als unzweifelhafte Formen des Granats erkannte, mit den typischen Formen {110} und {112}, an den durchaus scharf ausgebildeten Krystallen, mit gut entwickelten Flächen. Die tiefschwarze Farbe der Kristalle ließ auf einen sehr eisenreichen Granat schließen, doch wurde zur einwandfreien Feststellung der Natur desselben ein Dünnschliff der winzigen Kriställchen hergestellt, der in der Tat vorzüglich gelang und nunmehr

unter dem Mikroskop ein höchst merkwürdiges Bild zeigte. Anstelle des erwarteten homogenen Granatkristalls zeigte sich ein wirres Gemenge von unzähligen blaßrot gefärbten Kristallen eines Minerals mit scharfen oktaedrischen Formen, das unzweifelhaft als Spinell erkannt wurde, mit größeren eigenartig quergegliederten oder insektenfühlerartigen Kristallskeletten eines schwach doppelbrechenden Minerals von hoher Lichtbrechung, optisch zweiachsigem Verhalten, mit gerader Auslöschung in allen Längsschnitten, das mit größter Wahrscheinlichkeit als Enstatit anzusprechen ist, und endlich mit zahllosen winzigen, wie zerschnittene Haare durcheinanderliegenden schwarzen Nadeln eines Minerals, das im Bogenlicht betrachtet mit braunvioletter Farbe durchsichtig wurde und alle Kennzeichen des Rutils zeigte (sehr starke Licht- und Doppelbrechung, positiver einachsiger Charakter, manchmal typische sagenitische Zwillingsbildungen etc.). Die ursprünglich für homogenen Granat gehaltene Substanz ist also ein Gemenge von Spinell, Enstatit und Rutil; es sind regelrechte Pseudomorphosen nach Granat im vorliegenden Falle, die offenbar auf eine bis jetzt nur wenig bekannt gewordene Zerfallserscheinung des Granats unter pyrometamorphen Einflüssen schließen lassen und so für das Verständnis der exogenen Metamorphosen in den Einschlüssen des Bühlbasaltes von besonderer Bedeutung werden.

Die ungemein merkwürdigen Gebilde sind indessen nicht allein im Graphit zu finden, sondern man begegnet ihnen auch in den Dünnschliffen des stengligen Minerales, welches die Hauptmenge der „Graphitgneis"-Einschlüsse ausmacht. Die optische Untersuchung des Minerales ergab, daß diese stenglig ausgebildete Substanz nichts anderes als reinster Sillimanit ist (positiver Charakter, $2E = 65—70^0$, starke Doppelbrechung bei hoher Lichtbrechung etc.). In diesem finden sich an einzelnen Stellen merkwürdige rundliche Anhäufungen von dunkelbrauner Substanz, die von einem regelrechten Filz von winzigen feinsten Kriställchen von Rutil gebildet werden. Daneben erkennt man wiederum die oben geschilderten ganz scharfen Spinellkristalle (mit $\{110\}$ und $\{111\}$) und breite quergegliederte Stengel von Enstatit. Das Ganze macht wiederum durchaus den Eindruck, als sei ein primär vorhanden gewesenes Mineral, Granat, in Spinell, Enstatit und Rutil zerfallen, nur sind im vorliegenden Falle die Pseudomorphosen nicht mehr erhalten geblieben, sondern zum Teil resorbiert worden. Der Sillimanit wird an einigen Stellen von schwarzen sehr glasreichen Basaltadern durchzogen, die gelegentlich kleine Teile des Sillimanitaggregates abgesprengt enthalten und dadurch deutlich erkennen lassen, daß diese Spaltenausfüllungen darstellen, die jünger sind als die Sillimanitaggregate. Es macht also ganz den Eindruck, als sei der Sillimanitfels kontaktmetamorph aus Sedimenten gebildet worden, wobei Granatkristalle, die in dem ursprünglich wohl als Tonschiefer mit Granatidioblasten ausgebildeten Gestein eingelagert waren, nachträglich pyrometamorph zerfielen und auf diese Weise der Spinell und Enstatit entstand, zudem der Rutil, der konstant beiden beigemengt erscheint. Die kohlenstoffreichen Tonschiefergesteine wurden dann in die Graphitsillimanitfelse übergeführt, die später mit basaltischem Magma intrudiert in die oberen Regionen des Eruptivgesteines mitbefördert wurden und nun in Gestalt der exomorphen Einschlüsse des Bühlbasaltes vorliegen. Nur durch die Einbettung der Granatkristalle in den blättrigen Graphit ist es möglich geworden, daß die oben geschilderten Pseudomorphosen in ihrer scharfen Form erhalten geblieben sind; an den zum Teil schon weitgehend zerfallenen Pseudomorphosen im Sillimanitgestein hätte schwerlich die Entstehung aus einem früher vorhanden gewesenen Granat abgelesen werden können. Da wir derartigen Tonschiefern mit Granat nirgends in den käno- und mesozoischen Gesteinen der Umgebung des Bühls oder auch nur in den bis jetzt dort aufgeschlossenen Gesteinen der älteren geologischen Zeiten begegnen, ist wohl der Schluß nicht gar zu kühn, daß wir es hier mit sehr

alten, wahrscheinlich archäozoischen Gesteinszeugen zu tun haben, die in pyrometamorph umgebildeter Form uns noch Kunde geben von den tief im Erdenschoß verborgenen Gesteinskörpern.

Das Sillimanitgestein in den hier beschrieben Einschlüssen unterscheidet sich von denjenigen der von Frl. Velde ausführlich beschriebenen Art sehr wesentlich durch das fast gänzliche Fehlen von Quarz, sowohl in der chemischen Analyse wie auch in dem mikroskopischen Bilde. Dieser Umstand ist von besonderer Wichtigkeit, weil wir daran die Unterschiedlichkeit dieses Sillimanits von den aus den sehr wahrscheinlich mesozoischen (Buntsandstein-) Sedimenten entstandenen Sillimaniten zwingend erkennen. Überhaupt ist der vorliegende Sillimanitfels eines der allerreinsten bis jetzt bekannt gewordenen Vorkommen dieses Minerals; denn außer etwas in ihm eingewachsenen Graphit und etwas Pyroxensubstanz und sekundären, auf den Zwischenräumen zwischen den Stengeln des ungewöhnlich grobkristallin ausgebildeten Minerales ausgeschiedenen Eisenhyroxyden enthält es keine Verunreinigungen. Die analytische Untersuchung einer Probe des mit schweren Lösungen von gröberen Graphitpartien getrennten und mikroskopisch im Pulver als ausgezeichnet rein erkannten Minerals ergab:

SiO_2	35,48 %
Al_2O_3	58,81 %
Fe_2O_3	4,27 %
CaO	0,21 %
MgO	0,15 %
Graphit	0,66 %
MnO	$<$0,05 %
TiO_2	$<$0,05 %
Summe	99,68 %

entsprechend 96,07 % Sillimanit, 2,27 % Eisenoxyd (als mechanisch untrennbar feine Beimengung) 1,35 % Pyroxensubstanz (Ca, Mg, Mn) $O.SiO_2$ und endlich ein Kieselsäureüberschuß von nur 0,33 % (abzüglich TiO_2 und Graphit). Die Bestimmung des Kohlenstoffs gelang auch an dem in dem vorliegenden Sillimanitpräparat sehr fein verteilten Graphit mit Hilfe der von Jannasch (Prakt. Leitf. d. Gew.-Anal. 2. Aufl., Leipzig 1904, S. 434 f.) angegebenen Verbrennungsmethode, bei der der Kohlenstoff in reinem Sauerstoff mit Kaliumdichromat oxydiert wird. Die Methode ist besonders zur Bestimmung des Kohlenstoffs derartig inniger Zusammenvorkommnisse von Graphit und Sillikat wie im vorliegenden Falle geeignet. Der Verfasser wählte nur anstelle des von Jannasch vorgeschlagenen doppeltgebogenen Kaliglasrohres den ebenfalls von Jannasch für die Bromstrom-Methoden angegebenen Doppelschliffapparat (l. c. S. 189).

Leipzig, Mineralogisches Institut der Universität. Im Juni 1920.

Die Gasreaktionen im Bühlbasalte und ihre Rolle bei der Entstehung des gediegenen Eisens in dessen Einschlüssen.

Von **Wilhelm Eitel.**

Durch mannigfache Beobachtungen an den Einschlüssen mit Eisen, Magnetit und Magnetkies in dem Basalte des Bühls bei Kassel ist es zur Gewißheit geworden, daß die Eisenverbindungen der sedimentären, von dem Basalte durchbrochenen Gesteinsmassen, insbesondere die oxydischen und sulfidischen Körper eine weitgehende chemische Umwandlung erfahren haben. Die charakteristischsten dahingehörigen Vorgänge sind die folgenden:

1. Die Überführung der Eisenhydroxyde der Sandsteinschichten in „körnigen" Magnetit.
2. Die thermische Dissoziation der in den tertiären Sedimenten eingelagerten Pyritkonkretionen zu Magnetkies.
3. Die Abröstung des Magnetkieses zu „schlackigem" Magnetit.
4. Die Reduktion des Magnetkieses zu gediegenem Eisen durch die kohlenstoffhaltigen Sedimente.

Der erstgenannte Vorgang ist auf die durch die thermische Wirkung des Basaltes verursachte Abgabe von Wasserdampf und die darauf folgende Umwandlung des Eisenoxydes in das Oxyduloxyd ohne weiteres zurückzuführen, wenn man erwägt, daß die Atmosphäre in der Umgebung der Einschlüsse, welche im wesentlichen durch die vulkanischen Gase des Basaltes mit viel Wasserdampf, Kohlendioxyd und etwas Kohlenoxyd bestimmt gewesen sein dürfte, nur sehr geringen Partialdrucken des Sauerstoffes in ihr entsprach. Betrachten wir im Hinblick auf diesen Zusammenhang die von Sosman und Hostetter (Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1916, 807—833) festgestellte Gleichgewichtsisotherme für das System $Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - O_2$ bei 1100°, also bei der durchschnittlichen Temperatur in dem aufdringenden Basaltmagma, so erkennen wir die Notwendigkeit des so gut wie vollständigen Übergangs von Eisenoxyd in Magnetit. Überdies ist zu beachten, daß nach Braithwaite (Chem. News **72**, 1895, 211) bereits bei dunkler Rotglut die Reaktion

$$3\,Fe_2O_3 + CO_2 \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + CO$$

so gut wie quantitativ nach der Seite des Magnetits hin verläuft.

Den Vorgang der thermischen Dissoziation des Pyrits haben wir an anderer Stelle schon ausführlich besprochen; es sei hier insbesondere noch auf den von Allen c. s. (Zeitschr. f. anorg. Ch. **76**, 1912, 234) festgestellten Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Magnetkiesphase, den Schwefel-Dampfdrucken und den Temperaturen hingewiesen. Das Gleichgewicht

$$n\,FeS_2 \rightleftharpoons n\,FeS\,(S)_x + (n-x)\,S$$

enthält eine Gasphase; die Umwandlungstemperatur des Pyrits in Magnetkies ist also abhängig vom Druck. Auch die Zusammensetzung der festen Phase „Magnetkies" ist abhängig von dem Druck der umgebenden Gasphase und deren Temperatur. Für eine Atmosphäre von Schwefelwasserstoff von 1 atm Druck, für welche die bestimmten Temperaturen entsprechenden Partialdrucke des

Schwefeldampfes durch die Untersuchungen von Preuner und Schupp (Zeitschr. f. phys. Ch. **68**, 1909, 161) festgelegt sind, haben die genannten Forscher eine P-T-X-Raumkurve gezeichnet, welche die Zusammensetzung der festen Magnetkiesphase bei verschiedenen Temperaturen und Drucken angibt. Aus ihr ist jedenfalls zu ersehen, daß bei zunehmender Temperatur und zunehmendem Druck des Schwefeldampfes der Schwefelgehalt der festen Phase abnimmt: es läßt sich dadurch der verhältnismäßig beträchtliche Schwefelüberschuß in Magnetkies des Bühlbasaltes (s. d. Analyse von W. Irmer: 4,43%) durch die bis ca. 800° liegende Temperatur seiner kontaktmetamorphen Bildung aus dem sedimentären Pyrit erklären, soweit es sich wenigstens um die analysierten, körnigen und rekristallisierten Knollen im Basalte handelt.

Unter Abröstung des Magnetkieses wollen wir allgemein die Entstehung von oxydischen Eisenverbindungen aus dem Monosulfid verstehen. Wenn daher in einer früheren Mitteilung von einer Abröstung bei dem Zusammentreffen des Magnetkieses mit einer oxydierenden Atmosphäre in höheren Horizonten des Bühlvorkommens die Rede war, so sei darunter nicht allein etwa eine Reaktion von Typus

$$3\,FeS + 5\,O_2 \rightleftarrows Fe_3O_4 + 3\,SO_2,$$

sondern jede Oxydationsreaktion verstanden. Insbesondere ist die Umwandlung des Magnetkieses in Magnetit unter dem Einfluß von Wasserdampf zu erwägen, welcher bereits bei dunkler Rotglut einwirkt. Es verlaufen dabei die chemischen Reaktionen nach folgenden Schemata:

$$FeS + H_2O \rightleftarrows H_2S + FeO; \qquad 3\,FeO + H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + H_2.$$

Als Gasphase entsteht also bei diesen Prozessen ein Gemenge von weitaus vorwiegendem Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und Wasserstoff. Der geringe Gehalt an Wasserstoff in derselben wirkt indessen nicht auf das Oxyduloxyd unter Bildung von metallischem Eisen ein (vergl. Hilpert und Beyer, Ber. d. D. Chem. Ges. **44**, 1911, 1608). Aus diesem Grunde ist auch ganz allgemein die Frage zu entscheiden, weshalb die Gegenwart von Wasserstoff in den vulkanischen Gasen so gut wie niemals die Eisenoxydulverbindungen der Magmen zu metallischem Eisen reduzieren kann. Die Wasserdämpfe des Magmas unterdrücken die reduzierende Wirkung des Wasserstoffgases auch bei hohen Temperaturen. Verstehen wir also unter der oben erwähnten oxydierenden Atmosphäre um die sulfidischen Einlagerungen des Basaltes in diesem Sinne eine stark wasserdampfhaltige, so erkennen wir die Notwendigkeit der vollständigen Überführung des Magnetkieses in Magnetit.

Besonderes theoretisches Interesse erheischt aber die Reduktion des Oxyduloxydes zu metallischem Eisen, für welche vom Verfasser eine große Reihe von direkten Beweisen bei seinen mikrographischen Studien erbracht werden konnten. Es ist als sicher zu betrachten, daß der hohe Kohlenstoffgehalt der vom Bühlbasalt in den oberen Horizonten des Vorkommens durchbrochenen Kohle-Sedimente bei diesen Reduktionen eine wichtige Rolle gespielt hat, direkt durch die Wechselwirkung mit den oxydischen Einschlußmassen, indirekt durch Umsetzung mit den reichlich in den Gasen vorhandenen Wasserdämpfen und dem Kohlendioxyd der vulkanischen Exhalationen. In erster Linie sind die Reaktionen

$$C + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO \quad \text{und} \quad C + 2\,H_2O \rightleftarrows CO_2 + 2\,H_2$$

(die Wassergasgleichgewichte) bei höherer Temperatur von besonderer Bedeutung, weil sie uns das Verschwinden der verhältnismäßig großen Mengen von Kohlenstoff aus den durchbrochenen Sedimenten durch Vergasung desselben zu erklären vermögen. Des Weiteren ist die Reaktion $C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO$, welche Boudouard in ihren Gleichgewichtsbedingungen bei Atmosphärendruck untersucht hat (Ann. chim. phys. (7) **24**, 1901, 5; s. a. T. F. Rhead u. R. V. Wheeler, Journ. Chem. Soc. Lond. **97**, 1910, 2178),

für die Veränderungen der Zusammensetzung der kohlenoxyd- und kohlendioxydhaltigen Atmosphäre in den Einschlußmassen des Bühlbasaltes von besonderer Bedeutung. Denn in einer solchen durch Reaktion des Kohlendioxyds mit Kohlenstoff an Monoxyd sich anreichernden Atmosphäre muß auch der Magnetit in das Spiel der Reaktionen mit einbezogen werden, und er wird zunächst im Sinne der Gleichungen

$$Fe_3O_4 + CO \rightleftarrows 3\,FeO + CO_2$$

mit der Gasphase reagieren. Bei der hohen magmatischen Temperatur werden also die nach 1) und 3) kontaktmetamorph gebildeten Magneteisenmassen durch die Gase des Magmas zu Oxydul reduziert werden. Die recht komplizierten Verhältnisse der Gasgleichgewichte im System Fe-C-O wollen wir theoretisch für die im Bühlbasalte mit größter Wahrscheinlichkeit geltend gewesenen Bedingungen in Folgenden diskutieren, unter der Voraussetzung, daß auch bei höheren Drucken sich die Gleichgewichtskurven für die letztgenannten Reaktionen nicht ändern, weil bei diesen die Zahl der Gasmoleküle sich nicht ändert. Stellt man in Fig. 1 auf der Abszissenachse der graphischen Darstellung die Konzentrationen der Gasphase an CO und CO_2 dar, während auf der Ordinatenachse die Temperaturen abgetragen werden, so lassen sich die von Baur und Glaessner (Zeitschr. f. phys. Ch. **43**, 1903, 354), Schenk c. s. (Ber. d. D. Chem. Ges. **36**, 1903, 1231; **38**, 1905, 2132; **40**, 1907, 1704; Zeitschr. f. Electroch. **15**, 1909, 584; Metallurgie **6**, 1909, 505; **24**, 1918, 248), M. Levin (Nernst-Festschr. 1912, 252; Metallurgie **8**, 1911, 515, 555) und H. J. van Royen (Dissert. Bonn 1911) allerdings nur für niedere Drucke bestimmten Gleichgewichtskurven für die Teilsysteme Fe—FeO—CO—CO_2 und FeO—Fe_3O_4—CO—CO_2 in den Kurvenzügen AB und CD eintragen. Die Felder I—III der Zeichnung enthalten die darstellenden Punkte aller derjenigen Gasgemische, welche beziehungsweise mit den festen Phasen Magnetit, Eisenoxydul und Eisen im unvollständigen Gleichgewicht sind. Die darstellenden Punkte auf den Kurven selbst entsprechen Gasgemischen, die bei bestimmter Temperatur (und unbestimmtem Druck) gleichzeitig mit zwei festen Phasen im Gleichgewichte sich befinden. Bei der ziemlich hohen Temperatur des Basaltes (rund 1100°) und dem immerhin nicht unbeträchtlichen Gehalt an Kohlenmonoxyd in den normalen vulkanischen Gasexhalationen desselben erkennt man zufolge des Diagrammes sofort, daß am wahrscheinlichsten diejenigen unvollständigen Gleichgewichte sein mußten, welche im Gebiete II (für Eisenoxydul als feste Phase) gelegen sind. Tritt nun Kohlenoxyd in größerer Menge zu der ursprünglichen Gasphase noch hinzu, wie es durch die Wechselwirkung des Wasserdampfes mit den beim Durchbruch des Basaltes durch die Kohlensedimente nach den oben genannten Gleichungen gebildet werden muß, so verschieben sich die Gleichgewichte von den darstellenden Punkten in der normalen Gasphas isotherm, d. h. parallel zur Abszissenachse innerhalb des Feldes II, und es wird erst beim Auftreffen der Horizontalen auf die Kurve für die Gleichgewichte FeO—Fe—Gas die Reduktion des Oxyduls zu gediegenem Eisen bei Konstanz der Zusammensetzung der Gasphase verlaufen. Nach Aufzehrung des gesamten Oxyduls wird alsdann das unvollständige Gleichgewicht zwischen der Gasphase und dem Metall zu höheren Konzentrationen an CO fortschreiten, wenn die von der Oxydation des Kohlenstoffs durch den Wasserdampf nachgelieferte Kohlenoxydmenge ständig

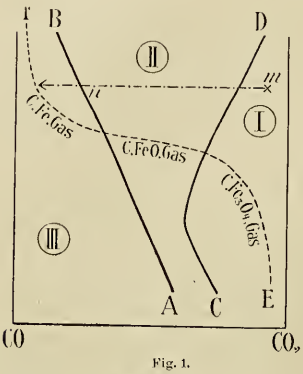

Fig. 1.

zunimmt. Es erscheint also im Sinne derartiger Betrachtungen durchaus möglich, daß im Bühlbasalte die Reduktion des Magnetits allein durch die kohlenoxydhaltige Gasphase hätte stattfinden können.

Dagegen spricht aber der mikroskopische Befund sehr vieler, wenn nicht der meisten Schliffpräparate des Bühleisens, denn in ihnen findet sich in den perlitischen Partien der Beweis, daß dereinst fester Kohlenstoff vorhanden gewesen sein muß. Wir müssen demzufolge auch noch die von Boudouard untersuchten Gleichgewichte im System $C—CO—CO_2$ mit berücksichtigen, welche schematisch für die in der Gasphase des Bühlbasaltes vermutlich geltend gewesenen Druckbedingungen durch die Kurve EF zum Ausdruck kommen sollen. Da dieser Druck jedenfalls wesentlich über eine Atmosphäre hinausging, so ist eine erhebliche Verlagerung der von Boudouard bestimmten Kurve in der Fig. nach oben zu Grunde zu legen. Die Horizontale mn wird also im Gebiete III mit demjenigen Teile der Kurve zusammenstoßen, auf der Gleichgewichte zwischen festem Kohlenstoff, metallischem Eisen und der Gasphase $CO + CO_2$ verzeichnet sind.

Die Nutzanwendung der auf dem Diagramm wiedergegebenen Verhältnisse auf das Bühlvorkommen gestaltet sich nun im Besonderen folgendermaßen: Es ist nach dem oben Dargelegten nicht zu bezweifeln, daß ursprünglich nur der kontaktmetamorph entstandene Magnetit mit einer CO-haltigen Atmosphäre in Berührung kam, welche ihn zu Oxydul reduzierte, bis dieses etwa im Punkt m mit der Gasphase $CO + CO_2$ im unvollständigen Gleichgewicht war. Das Auftreffen der Einschlußmassen bei der Eruption des Basaltes auf die Kohlensedimente hat das Hinzutreten von Kohlenoxyd zu der Gasphase, des überschüssigen Kohlenstoffs zu der festen Phase zur Folge, und es wird sich das Gleichgewicht in dem Sinne verschieben müssen, daß die Gasphase, die also in Bezug auf Kohlenstoff ungesättigt ist, an Kohlenoxyd sich noch weiter unter Aufzehrung von Kohlenstoff anreichert. Dadurch wird aber wiederum die Gasphase in bezug auf Sauerstoff untersättigt, welcher indessen nur aus dem Oxydul nachgeliefert werden kann. Es findet also eine energische Reduktion des Oxydules statt, bis alles FeO aufgebraucht ist, beziehungsweise bis auf der anderen Seite der Kohlenstoff verschwunden ist, wodurch sich im ersteren Falle des weiteren die magnetitfreien perlitischen Eisenvorkommnisse, im anderen die reliktischen Magnetit enthaltenden, aber kohlenstofffreien Schliffpäparate erklären. Produkte mit Resten der Zwischenstufe des Oxyduls sind nirgends erhalten; an sich wären dieselben nach dem Diagramm denkbar, aber das Kohlendioxyd der vulkanischen Exhalationen mußte bei fallender Temperatur das Oxydul wiederum in Magneteisenerz überführen, weil die Reaktion $Fe_3O_4 + CO \rightleftarrows 3FeO + CO_2$ endotherm verläuft. Die rasche Abkühlung des erstarrten Basaltes verhinderte indessen auch eine Wiederoxydation des Eisens.

Man könnte vielleicht daran denken, die Entstehung des Bühleisens mit den Hochofenprozessen in Parallele zu setzen. Hinsichtlich der Art der Gasgleichgewichte im System Fe—C—O ist dies auch tatsächlich in gewissem Grade verstattet. Ein wesentlicher Unterschied ist aber der immerhin geringfügige Überschuss des Kohlenstoffs in dem Bühlvorkommen, der es möglich machte, daß nur untereutektische, nicht übereutektische natürliche Schmiedeeisen und Stähle entstanden sind. Vor allem aber ist der wesentlich höhere Druck in der Gasphase zu berücksichtigen, der eine bedeutende Verschiebung der Gasgleichgewichte, besonders in dem Teilsystem $C—CO—CO_2$ verursachen mußte.

Leipzig, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität. Im Juli 1920.

Am Schluß der vorliegenden Untersuchungen sei es mir gestattet, den hochherzigen Spendern wärmsten Dank auszusprechen, welche die Drucklegung der Schrift ermöglicht haben. Insbesondere danke ich Frau Professor H. E. Boeke für die liebenswürdigen Worte der Ermunterung, durch welche sie mir die zusammenfassende Publikation der ursprünglich einzeln gedachten Arbeiten nahelegte, des weiteren für die Zuwendung reicher Mittel, mit denen ich die Gründung eines besonderen Fonds für die Bestreitung der Druckkosten einleiten durfte.

Den Herren Konsul Dr. h. c. K. Kotzenberg und Geh. Regierungsrat Dr. A. v. Weinberg spreche ich gleichfalls Worte tiefer Dankbarkeit aus für die hochherzige Unterstützung meiner Pläne durch Rat und Tat in so schweren Zeiten.

Frankfurt a. M., im August 1920. **Wilhelm Eitel.**

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Abhandlungen der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft

Jahr/Year: 1920-1921

Band/Volume: 37_1920-1921

Autor(en)/Author(s): Eitel Wilhelm

Artikel/Article: Über Pseudomorphosen von Magnetkies nach Pyrit im Basalt des Bühls bei Kassel. 137-176