Mitt. Abt. Miner. Landesmuseum Joanneum	Heft 62/63	75-78	Graz 1998
---	------------	-------	-----------

Titanarme Rhönite als Kristallite in basaltischen Gläsern des Steinberges bei Feldbach, Steiermark

von Haymo HERITSCH und Karl ETTINGER

Zusammenfassung

Kristallite in basaltischen Gläsern des Steinberges in der Steiermark erweisen sich auf Grund von Elektronenstrahlmikroanalysen als titanarme Rhönite mit einer mittleren kristallchemischen Formel, berechnet auf 20 Sauerstoffe :

 $(Ca_{1,23}Na_{0,72}K_{0,04})_{1,99}(Ti_{0,54}Al_{0,16}Fe^{3+}_{1,21}Fe^{2+}_{1,80}Mg_{2,15}Ca_{0,14})_{6,00}(Al_{1,68}Si_{4,32})_{6,00}O_{20}$

Die Stellung innerhalb der Änigmatitgruppe wird diskutiert.

Summary

Electron microprobe analyses of microlites in the basaltic glasses of the Steinberg (Styria, Austria) yield titanium-poor Rhönites with an average crystal chemical formula, calculated for 20 oxygen atoms of :

 $(Ca_{1,23}Na_{0,72}K_{0,04})_{1,99}(Ti_{0,54}Al_{0,16}Fe^{3+}_{1,21}Fe^{2+}_{1,80}Mg_{2,15}Ca_{0,14})_{6,00}(Al_{1,68}Si_{4,32})_{6,00}O_{20}$

The location within the Aenigmatite group is discussed.

Rückblick (H.HERITSCH)

Über die Genese der basaltischen Gläser in den Nephelinbasaniten bis Nepheliniten des Steinberges bei Feldbach in der Steiermark berichten HERITSCH und HÜLLER (1973 und 1975). Daß in solchen Gläsern feinste Kristallite auftreten, ist schon sehr lange bekannt, STINY (1917), SCHOKLITSCH (1935). Eine Identifizierung dieser Mikrolithe war mit den damaligen Untersuchungsmethoden unmöglich. Auch HERITSCH und HÜLLER (1975) hatten noch vermutet, daß es sich um Hämatit handeln könnte.

Erst die Anwendung der Rasterelektronenmikroskopie brachte eine endgültige Entscheidung über die räumliche Gestalt der Mikrolithe: an einer gemeinsamen Achse stehen senkrecht dazu in mehreren Ebenen feinstnadelige Kristallite, vgl. hiezu die Abbildungen 2 und 3 in HE-RITSCH (1986). Wegen der Kleinheit der Mikrolith-Nadeln (Querschnitt in den Tausendstelmillimetern) waren zunächst nur halbquantitative Elektronenstrahlmikroanalysen möglich, die aber in Verbindung mit Diffraktometeraufnahmen Rhönit erschließen ließen. Es konnten nun aber in neu ausgesuchtem Glasmaterial doch größer ausgebildete Rhönitkristallite gefunden werden, die einer neuen Elektronenstrahlmikroanalyse zugeführt wurden.

Experimentelles (K.ETTINGER)

Die Elektronenstrahlmikroanalysen wurden an einem Jeol JSM-6310 Rasterelektronenmikroskop mit Oxford ISIS energiedispersivem Röntgenspektrometer ausgeführt. Die Anregungsbedingungen betrugen 15 KV und 2 nA Probenstrom auf Co. Als Eichstandards wurden natürliche Silikate (Adular, Granat, Titanit) verwendet und die Datenreduktion nach der Phi-Rho-Z-Methode durchgeführt.

Kristallchemie der Rhönitkristallite (H.HERITSCH)

Aus einer größeren Anzahl der Elektronenstrahlmikroanalysen konnten die Analysen mit einem höheren Gehalt an K₂O ausgeschieden werden. Dies ist deshalb möglich, weil im Rhönit, wie überhaupt in allen Mineralien der Änigmatitstruktur, nur ganz geringe Mengen von K₂O vorkommen, vgl. z.B. DEER et al. (1978), JOHNSTON und STOUT (1985) oder DUGGAN (1990). Das die Kristallite umgebende Glas hat nämlich K₂O-Werte von 4,05 bis 4,77, HERITSCH und HÜLLER (1975). Höhere K₂O-Werte bedeuten daher, daß neben dem analysierten Kristallit auch noch Glasanteile, wegen der Kleinheit der Kristallite, einen Beitrag liefern. Die so ausgewählten Analysen sind in Tabelle 1 ausgewiesen.

Elektronenstrahlmikroanalysen liefern das gesamte Eisen als FeO. Wenn noch berücksichtigenswerte Mengen von Fe₂O₃ vorhanden sind, müssen diese Anteile aus anderen Überlegungen bestimmt werden. So ist die Analysensumme, wenn Fe₂O₃ als FeO ausgewiesen wird, zu niedrig und bei Aufteilung in Fe₂O₃ und FeO muß sie gegen 100% ansteigen. Im vorliegenden Fall muß dann auch bei Berechnung auf 20 Sauerstoffe die Summe der Kationen 14 betragen. Für die Analysen 1 und 2 der Tabelle 1 sind beide Bedingungen hinlänglich erfüllt. Die Analyse 3 ist in die Tabelle 1 aufgenommen, obwohl die Analysensumme trotz der teilweisen Umwandlung in Fe₂O₃ deutlich unter 100% liegt. Hingegen entspricht die Kationensumme mit 14,01 bei Berechnung auf 20 Sauerstoffe durchaus der anderen angeführten Bedingung.

Auffallend ist der niedrige Titangehalt in den Analysen der Tabelle 1. Hierzu ist zu bemerken, daß es in der Literatur genügend Beispiele dafür gibt, z.B. bei den Rhöniten von Kauai mit einem Minimalwert Ti = 0,50 in der Formel, JOHNSTON und STOUT (1985). Außerdem gibt es Vertreter der Änigmatitstruktur, die von Ti-freien Beispielen (mit Namen Wilkinsonit) mit kontinuierlichem Übergang bis zu Ti-armen Änigmatit reichen, DUGGAN (1990). Schon früher ist von ERNST (1962, Zitat bei DEER et al. 1978, S.648) titanfreier Änigmatit synthetisiert worden. Damit ist also der vorliegende titanarme Rhönit kristallchemisch durchaus möglich.

Von besonderem Interesse sind für den Änigmatitstrukturtypus die beiden großen Kationen Kalzium und Natrium. Während im Änigmatit im engeren Sinn Natrium mengenmäßig weit überwiegt und Kalzium nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt, ist es bei Rhönit umgekehrt. Kristallchemisch bedeutet das eine Änderung der Koordination um Natrium bzw. Kalzium in der Position M8 und M9, BONACCORSI et al.(1990), BURT (1994) und JENSEN (1996). Die wohl allgemein angenommene Mischungslücke zwischen Änigmatit und Rhönit wird auf diese Änderung der Struktur zurückgeführt.

Einen Überblick gibt das Histogramm über eine große Zahl von Strukturformeln von Änigmatit und Rhönit in Fig. 2 bei JOHNSTON und STOUT (1985). Für die Kristallite vom Steinberg liegen die Werte betreffend die 8-Koordination für Ca bei 1,13 bis 1,32 und für Na bei 0,62 bis 0,81, d.h. im Maximum der Rhönite von Kauai, Hawaii und sind somit verhältnismäßig Nareich, JOHNSTON und STOUT (1985).

Eine Einordnung bezüglich der Mischungslücke zwischen Rhönit und Änigmatit mit Hilfe des Diagrammes NaSi gegen CaA1 (Si und A1 in der 4-Koordination), Fig. 3 bei JOHNSTON und STOUT (1985) ergibt: Rhönitkristallite vom Steinberg liegen mit den Analysen 1 und 3 der Tabelle 1 im ausgewiesenen Bereich der Natrium-reichen Rhönite; die Analyse 2 der Tabelle 1 liegt um einen minimalen Betrag verschoben gegen die Mischungslücke. Das Mittel der drei Analysen liegt knapp am Rand des ausgewiesenen Bereiches der Mischungslücke. Die Mischungslücke wird also auch hier beobachtet.

Wie bei fast allen Rhönitanalysen wird der Ersatz des Si durch A1 in der 4-Koordination nicht durch das Eintreten von Ca statt Na in der 8-Koordination kompensiert. In der Literatur werden daher die verschiedensten Vorschläge über weitere gekoppelte Ersätze, auch in den 6-koordinierten Lagen gemacht, z.B. JOHNSTON und STOUT (1985), BONACCORSI et al. (1990), BURT (1994). Für die vorliegenden Rhönitkristallite wird nur festgestellt, daß eben durch den niedrigen Titangehalt und durch das Eintreten von dreiwertigem Eisen neben Magnesium und etwas Aluminium die Kompensation erreicht wird. Man wird so doch an die Verhältnisse beim Kettensilikat Klinopyroxen bzw. beim Bandsilikat Amphibol (Hornblende) erinnert. Dies umso mehr als auch ungewöhnliche Substitutionen im Strukturtyp des Änigmatites möglich sind wie Chrom etwa im Krinovit, BONACCORSI et al. (1989), Beryllium und Zinn im Hogtuvait, GRAUCH et al. (1994) oder Bor im Serendibit, VAN DER-VEER et al. (1993) sowie Substitutionen in einigen synthetischen Phasen, zitiert bei JENSEN (1996).

Tabelle 1 : Elektronenstrahlmikroanalysen von drei Rhönit-Kristalliten aus basaltischen Gläsern im Nephelinbasanit bis Nephelinit vom Steinberg bei Feldbach, Steiermark. Das in den Mikroanalysen nur ausgewiesene totale FeO muß sinngemäß auf FeO und Fe₂O₃ aufgeteilt werden,wodurch in den Beispielen 1 und 2 die Analysensumme entsprechend erhöht ist, während in Beispiel 3 aber trotzdem die Analysensumme zu niedrig bleibt.

	1	2	3	
SiO ₂	31,51	32,60	31,25	
A1 ₂ O ₃	12,03	10,54	11,98	
TiO ₂	4,30	7,27	4,47	
Fe ₂ O ₃	14,84	8,61	12,00	
FeO	13,35	18,08	16,19	
MgO	11,17	10,10	10,56	
CaO	9,90	9,04	9,42	
Na ₂ O	2,84	3,09	2,32	
K ₂ O	-	0,37	0,37	
Σ	99,94	99,70	98,56	
Si	4,24	4,42	4,29	
Al	1,76	1,58	1,71	
Σ	6,00	6,00	6,00	
Al	0,15	0,10	0,23	
Ti	0,43	0,74	0,46	
Fe ³⁺	1,50	0,88	1,24	
Fe ²⁺	1,50	2,05	1,86	
Mg	2,24	2,04	2,16	
Ca	0,18	0,18	0,06	
Σ	6,00	5,99	6,01	
Ca	1,25	1,13	1,32	
Na	0,74	0,81	0,62	
K	-	0,06	0,06	
Σ	1,99	2,00	2,00	

Nach dem Vorschlag von BONACCORSI et al. (1990) zur Berechnung von "normalen" Rhönitanalysen erhält man die in der Tabelle 2 ausgewiesene kristallchemische Formel für das Mittel der drei Rhönitanalysen von Tabelle 1. Das ergibt auch eine Konzentration von kleinen Kationen in der 6-koordinierten Lage M7, aber auch kleine Kationen in M1 - M4. Nach JENSEN (1996) liegen die Projektionspunkte für kleine und große Kationen in der 6-Koordination für die vorliegenden drei Rhönitanalysen natürlich genau auf der Geraden und außerdem im Bereich von Rhönit, vgl. JENSEN (1996, Fig.3).

 Tabelle 2 : Kristallchemische Formel des Mittels der drei Rhönitanalysen der Tabelle 1 nach

 BONICCORSI et al. 1990.

Punktlagen	Besetzung
M8-M9	(Ca _{1,23} Na _{0,72} K _{0,04}) _{1,99}
M5-M6	$(Fe^{2+}_{1,80}Mg_{0,06}Ca_{0,14})_{2,00}$
M1-M4	$(Mg_{2,09}Fe^{3+}_{0,91})_{3,00}$
M7	$(Ti_{0,54}Al_{0,16}Fe^{3+}_{0,30})_{1,00}$
T1-T6	(Al _{1,68} Si _{4,32}) _{6,00}
	O ₂₀

Die kristallchemischen Formeln, die unterschiedslos statistisch die Ionen auf die 6-Koordination verteilen, sind für die vorliegenden drei Rhönitanalysen aus der Tabelle 1 ersichtlich. Dieselbe kristallchemische Formel für das Mittel aus den drei Rhönitanalysen steht in der Zusammenfassung. Eine Entscheidung über die beiden Möglichkeiten könnte nur eine röntgenographische Strukturanalyse bringen. Dies ist aber bei so kleinen in Glas eingewachsenen Kristalliten nicht durchführbar.

Dank:

Unseren Dank dafür, daß uns die Mittel des Institutes für Mineralogie - Kristallographie und Petrologie der Universität Graz, Vorstand o. Univ. Prof. Dr. G. HOINKES, für die vorliegende Untersuchung zur Verfügung standen, möchten wir hiermit aussprechen.

Literatur

- BONACCORSI, E., MERLINO, S. & PASERO, M., 1989: Crystal structure of the meteoritic mineral Krinovite NaMg₂CrSi₃O₁₀,-- Zeitschrift f
 ür Kristallographie, 187, 133-138.
- BONACCORSI, E., MERLINO, S. & PASERO, M., 1990: Rhönite: structural and mikrostructural features, crystal chemistry and polysomatic relationships. - European Journal of Mineralogy, 2, 203-218.
- BURT, D.M. (1994): Vector representation of some mineral compositions in the Aenigmatite group, with special reference to Hogtuvaite. Canadian Mineralogist, 32, 449-457.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J., 1978: Rock-Forming Minerals, Single Chain Silicates . Vol 2A . 2nd Edit; Longmans.

DUGGAN, M.B., 1990: Wilkinsonite, a new member of the Aenigmatite group from the Warrumbungle Volcano, New South Wales, Australia.- American Mineralogist, 75, 694-701.

GRAUCH, R.I., LINDAHL, I., EVANS, H.T., BURT, D.M., FITZPATRICK, J.J., FOORD, E.E., GRAAF, P.R. & HYSINGJORD, J., 1994: Hogtuvaite, a new beryllian member of the Aenigmatite group from Norway, with new X-ray data on Aenigmatite.- Canadian Mineralogist, 32, 439-448.

HERITSCH, H., 1986: Rhönit-Kristallite in basaltischen Gläsern des Steinberges bei Feldbach, Oststeiermark. - Mitt. naturwiss. Verein Steiermark, 116, 43-49.

HERITSCH, H. & HÜLLER, H.J., 1973: Über die Entstehung von Basaltgläsern in basaltischen Gesteinen des Steinberges bei Feldbach (Steiermark, Österreich). - Tschermaks Min.Petr. Mitt. 20, 73-80.

HERITSCH, H. & HÜLLER, H.J., 1975: Chemische Analysen von basaltischen Gesteinen und Gläsern, sowie von Nephelin aus dem Westbruch des Steinberges bei Feldbach, Oststeiermark. Mitt. naturwiss. Verein Steiermark, 105, 43-52.

HERITSCH, H. & KLIMA, K., 1987: Röntgendaten von Nephelin und Rhönit-Kristalliten aus den basaltischen Gläsern des Steinberges bei Feldbach, Oststeiermark. - Mitt. naturwiss. Verein Steiermark, 117, 27-34.

JENSEN, B.B., 1996: Solid solution among members of the Aenigmatite group. - Mineralogical Magazin, 60, 982-986.

JOHNSTON, A.D. & STOUT, J.H., 1985: Compositional variation of naturally occurring Rhoenite.- American Mineralogist, 70, 1211-1216.

SCHOKLITSCH, K., 1935: Gläser und Nephelinakkumulationen vom Steinberg bei Feldbach. - Zentralblatt für Mineralogie etc., 1935, 367-382.

STINY, J., 1917: Basaltglas vom Steinberge bei Feldbach. - Centralblatt f
ür Mineralogie etc., 1917, 128-134.
VAN DERVEER, D.G., SWIHART, G.H., SEN GUPTA, P.K. & GREW, E.S., 1993: Cation occupancies in Serendibite, a crystal structure study.- American Mineralogist, 78, 195-203.

Anschrift der Verfasser: em. o. Univ.-Prof. Dr. Haymo HERITSCH, Ass. Prof. Dr. Karl ETTINGER Institut für Mineralogie-Kristallographie und Petrologie Karl-Franzens-Universität Graz Universitätsplatz 2 A-8010 Graz

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Mitteilungen der Abteilung für Mineralogie am Landesmuseum Joanneum

Jahr/Year: 1998

Band/Volume: 62-63

Autor(en)/Author(s): Heritsch Haymo, Ettinger Karl

Artikel/Article: Titanarme Rhönite als Kristallite in basaltischen Gläsern des Steinberges bei Feldbach, Steiermark 75-78