



Abb. 7a

Abb. 7b

Mikrophotos verschiedener Spinellvorkommen im Mezö-Madaras

Abb. 7a. Feinfaserige Chondre MMBM 6. Zwei Spinelle mit deutlich unterschiedlichem Reflexionsvermögen (hellgrau, grau) sind in der Bildmitte zu erkennen. Außerhalb der Chondre sind einige Chromite normaler Zusammensetzung (hellgrau) in der typischen Vergesellschaftung zu sehen. (Auflicht.)

Abb. 7b. Chromit-Plagioklas-Mobilisat (hellgrau-dunkelgrau) an einer Schock-Ader (unten) mit einem zerbrochenen normalen Chromit (hellgrau) und Nickeleisen (weiß); MMBM 10. (Auflicht.)

2.3. Die Nebenelemente in den Spinellen

In den Spinellen des Mezö-Madaras-Chondrits treten die Elemente Ti, Mn, V und Zn nur in untergeordneten Mengen auf (Abb. 2). Wie schon oben angedeutet wurde, zeigt die Verteilung dieser Elemente einige Besonderheiten und Trends, die im folgenden etwas ausführlicher dargelegt

werden sollen.

Titan: Im allgemeinen nimmt der TiO_2 -Gehalt der Spinelle mit dem Cr_2O_3 -Gehalt zu, erreicht in den normalen Chromiten den Höchstwert von durchschnittlich 2,5 Gew.-% und fällt mit weiter steigendem Cr/Cr+Al-Verhältnis abrupt wieder bis auf 0,1 Gew.-% ab. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, ist vor allem bei den Spinellen aus dem "unequilibrierten" Mezö-Madaras keine Korrelation zwischen TiO_2 -Gehalt und Cr/Cr+Al-Verhältnis gegeben. Die Werte der intermediären Al-Cr-Spinelle sind mehr oder weniger willkürlich verteilt. Kristallisationstrends (verbundene Dreiecke) führen meist zu einer starken TiO_2 -Anreicherung in den spätkristallisierten Matrix-Spinellen.

Mangan: Zwischen dem MnO-Gehalt und dem Chromit-Anteil (und auch dem FeO-Gehalt) besteht in beiden Mezö-Madaras-Teilen eine recht strenge positive Korrelation.

Zink: Die ZnO-Gehalte der Spinelle streuen über einen sehr großen Bereich, sind jedoch, wenn auch in komplizierter Weise, mit dem Chromit-Gehalt korrelierbar. Die reinen Al-Spinelle sind durchwegs sehr reich an ZnO (1,4-2,3 Gew.-%). Die intermediären Al-Cr-Spinelle bilden deutlich zwei Gruppen: Eine ZnO-arme (0-0,3 Gew.-%) und eine ZnO-reiche (0,5-0,9 Gew.-%) Gruppe. Spinelle einer Kristallisationsreihe gehören meist nur einer dieser Gruppen an. Die beiden in der Chondre MMBM 6 koexistierenden Spinelle unterscheiden sich im ZnO-Gehalt deutlich voneinander. Der Streubereich am Cr-reichen Ende der intermediären Al-Cr-Spinelle wird kleiner (0,2-0,6 Gew.-%) und nähert sich dem relativ einheitlichen Gehalt der normalen und Cr-reichen Chromite von etwa 0,35 Gew.-%.

Vanadium: Auch zwischen V_2O_3 -Gehalt und Chromitanteil im Spinell ist eine grobe Korrelation vorhanden. Die Streuung der Werte ist allerdings sehr groß. So enthalten die Al-Spinelle zwischen 0,1 und 0,6 Gew.-% V_2O_3 , mit einer Häu-

fung der Werte zwischen 0,5 und 0,6 Gew.-%. Der V_2O_3 -Gehalt der intermediären Al-Cr-Spinelle nimmt generell mit dem Chromit-Gehalt zu, schwankt jedoch im mittleren Bereich sehr stark (0,15-0,75 Gew.-%). Diese Schwankungen sind nur in den Spinellen des "unequilibrirten" Mezö-Madaras vorhanden. Die Kristallisationstrends intermediärer Al-Cr-Spinelle sind recht unterschiedlich: Meist ist eine Anreicherung von V_2O_3 in den Matrix-Spinellen gegeben. Ein Trend (MM 30) führt über ein Maximum im V_2O_3 -Gehalt und fällt bei den Letztkristallisaten wiederum stark ab. Die normalen Chromite haben sehr einheitliche V_2O_3 -Gehalte (Durchschnitt: 0,8 Gew.-%), nur einige wenige aus dem "unequilibrirten" Mezö-Madaras liegen deutlich außerhalb dieses Bereiches. Die Cr-reichen Chromite haben unterschiedliche V_2O_3 -Gehalte, mit einer deutlichen Tendenz zu niedrigeren Werten.

3. Diskussion und Schlußfolgerung

Die Zusammensetzung der Spinelle im Mezö-Madaras-Chondrit variiert innerhalb weiter Grenzen. Die Ursachen dafür sind im unterschiedlichen Pauschalchemismus und in der Kristallisationsgeschichte der jeweiligen Fragmente und Chondren zu suchen.

3.1. Hinweise für unterschiedliche Pauschalchemismen spinellführender Fragmente und Chondren

Die Spinellzusammensetzungen sind weitgehend vom Pauschalchemismus der spinellführenden Fragmente und Chondren bestimmt. Dafür sprechen folgende Beobachtungen:

- A) Der Chromitgehalt bzw. das Fe/Fe+Mg-Verhältnis der Spinelle ist mit dem Fa-Gehalt der koexistierenden Olivine korrelierbar (Abb. 6). Das unterschiedliche pauschale Fe/Fe+Mg dieser Fragmente und Chondren ist wahrscheinlich auf eine unterschiedlich starke Redu-

zierung oder Oxydierung dieser Schmelzen vor ihrer Agglomeration zurückzuführen.

- B) Die Schwankungen in den Gehalten an Nebenelementen in den Spinellen können nur vom Angebot bestimmt sein. Dieses war in den verschiedenen Fragmenten und Chondren recht unterschiedlich. Die Extremfälle sind dabei:
- a) Die Cr-freien, Zn-reichen Al-Spinelle, welche an einen bestimmten Pauschalchemismus gebunden sind, der durch ein hohes Mg/Fe+Mg-Verhältnis und durch hohe Alkali- und Al-Gehalte gekennzeichnet ist. Insgesamt ist dies eine Zusammensetzung, welche gegenüber dem chondritischen Chemismus stark an flüchtigen Elementen (Alkalien, Zn) angereichert ist.
 - b) Die intermediären Spinelle bilden Gruppen mit verschieden hohen oder niedrigen Nebenelementgehalten, was nur auf unterschiedliche Pauschalgehalte dieser Elemente in den jeweiligen Fragmenten und Chondren zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist auch hier, daß eine Gruppe reich an dem flüchtigen Zn ist.
 - c) Die Al- und Ti-armen Chromite sind - wenn im Gesteinsverband beobachtet - immer an stark differenzierte Restschmelzen der Fragment- oder Chondrenmatrizes gebunden. Die Ti-Armut der Spinelle reflektiert die Ti-Armut der Matrix, welche ihre Ursache im niedrigen pauschalen Ti-Gehalt dieser Objekte hat.
 - d) Die Al-haltigen Chromite des "fast equilibrierten" Mezö-Madaras sind - mit Ausnahme des sekundären Chromit-Plagioklas-Mobilisats - an feinfaserige, pyroxenreiche Objekte gebunden, deren Chemismus offensichtlich von dem der normalen olivin- und pyroxenführenden Fragmente und Chondren abweicht.

3.2. Die Kristallisationsabfolge und der Chemismus der Spinelle

Abhängig vom Pauschalchemismus und vom Zeitpunkt der Spinellkeimbildung erfolgt die Kristallisation der Spinelle vor, während oder nach der Kristallisation der Hauptphasen Olivin und Pyroxen. Mit dem durch die Kristallisation der Hauptphasen sich stark verändernden Chemismus der Schmelze ändert sich auch die Zusammensetzung der daraus kristallisierenden Spinelle. Dies zeigt sich besonders deutlich in einigen Fragmenten mit intermediären Spinellen, wo die früh kristallisierten, im Olivin eingeschlossenen Spinelle wesentlich Cr- und Ti-ärmer sind als die später kristallisierten Matrix-Spinelle. Dieses Verhalten ist typisch für Fragmente mit früher Spinell- und Silikatkeimbildung und folgender rascher Kristallisation und Abkühlung.

Ähnliches gilt auch für die Al-reichen Chromite im "fast equilibrierten" Mezö-Madaras, die durchwegs vor den Silikaten kristallisierten.

Im Gegensatz dazu stehen die besonders Cr-reichen Chromite, welche ausschließlich in Fragmentmatrizes vorkommen, also nach der Kristallisation der Hauptphasen aus einer an Cr stark angereicherten Restschmelze kristallisierten.

Für die Masse der Chromite mit normaler chondritischer Chromitzusammensetzung sind zwei Bildungsmechanismen denkbar:

- a) Subsolidus-Kristallisation gleichzeitig mit den Hauptphasen aus einer tief unterkühlten Schmelze mit normaler chondritischer Zusammensetzung (vgl. Kurat^{14,15}).
- b) Subsolidus-Rekristallisation.

Beide Mechanismen werden wohl in unterschiedlichem Maße für die einheitliche Zusammensetzung sowohl der Normal-Chromite als auch der Silikate verantwortlich sein.

Dieses Problem wird jedoch unten noch ausführlicher behandelt.

3.3. Die Fe-Mg-Verteilung zwischen Chromiten und Olivinen

Für die koexistierenden Chromit-Olivin-Paare werden die Fe-Mg-Verteilungskoeffizienten ermittelt. Diese ergeben nach der Methode von Jackson¹⁶ für den "fast equilibrierten" Mezö-Madaras Gleichgewichtstemperaturen zwischen 500 und 750° C. Diese Werte sind vergleichbar mit der Orthopyroxen-Klinopyroxen-Gleichgewichtstemperatur gewöhnlicher Chondrite von 850° C (van Schmus und Koffmann¹⁷). Das Chromit-Thermometer friert offensichtlich erst bei tieferen Temperaturen ein. Bemerkenswert ist jedoch der große Streubereich, der darauf hindeutet, daß die einzelnen Fragmente und Chondren eine eigenständige Abkühlungsgeschichte haben. Im "unequilibrierten" Mezö-Madaras stößt diese Methode der "Gleichgewichts"-Temperaturbestimmung auf Schwierigkeiten, weil viele der Phasen offensichtlich nicht im Gleichgewicht sind und weil die Zusammensetzung der Spinelle etwas weit von der Chromitzusammensetzung abweicht. Eine brauchbare Auswahl von Chromit-Olivin-Paaren ergibt Gleichgewichtstemperaturen zwischen 800 und 1050° C. Die Extreme werden dabei von den Cr-reichen Matrix-Chromiten in porphyrischen Fragmenten und den "normalen" Chromiten in "fast equilibrierten" Fragmenten einerseits (z.B. MM 1, MM 8, 800° C) und der Balkenolivinchondre MM 27 (1050° C) andererseits gebildet. Diese Differenz hat ihre Ursache in der unterschiedlichen Kristallisationsgeschichte dieser Objekte: Im ersten Fall (800° C) sind die Chromite Letztkristallite, im anderen Fall ist der Chromit gleichzeitig mit den Hauptphasen kristallisiert. Die Chondre MM 27 besteht aus konstant zusammengesetzten Phasen ("equilibriert")

und ist ein typisches Beispiel für eine Pseudo-Equilibration durch Kristallisation im Subsolidusbereich (vgl. Kurat^{14,15}).

3.4. Fremdminerale und die Genese der Chondren und Fragmente

Im Zuge dieser Studie wurden sowohl im "unequilibrieren" als auch im "fast equilibrierten" Mezö-Madaras Fremdminerale als Einschlüsse in einem Fragment (MM 1) und einer Chondre (MMBM 6) gefunden. Die Forsterit-Relikte in MM 1 (Abb. 4a und 5) können nur als kristalline Reste einer Aufschmelzung gedeutet werden. Die dabei herrschende Temperatur reichte nicht aus, das prä-existente, stark reduzierte Gestein vollständig zu schmelzen. Die Abkühlung mußte - in einem Milieu mit deutlich höherem pO_2 - rasch erfolgt sein, da nur Zeit für die Ausbildung einer schmalen Diffusionszone zwischen dem Forsterit-Kern und der normalen (und konstant zusammengesetzten) Hülle blieb. Die konstant zusammengesetzten Normalolivine kristallisierten bemerkenswerterweise trotz Vorhandensein von Fremdkeimen simultan nach starker Unterkühlung der Schmelze bis in den Subsolidus-Bereich. Die Gleichgewichtstemperatur Chromit-Olivin beträgt hier nur $800^\circ C$.

Das zweite Beispiel eines Mineralrestes ist der Al-Spinell-Einschluß in der Chondre MMBM 6 (Abb. 7a). Bemerkenswerterweise koexistiert dieser Spinell mit einem Al-haltigen Chromit, der wahrscheinlich die Erstausscheidung dieser Schmelze darstellt. Auch hier liegt offensichtlich ein ungeschmolzenes Restmineral vor, welches überraschenderweise weder für den Chromit noch für die Silikate als Fremdkeim brauchbar war.

Ähnliche Al-Spinelle sind inzwischen auch aus L'Aigle (Bourot und Christophe Michel-Lévy¹⁸), Rio Negro und Dubrovnik (Kurat und Hoinkes, unveröffentlicht) bekannt-

geworden und dürften recht verbreitet sein. Alle Restminerale unterstreichen den sekundären Charakter sowohl der Chondren als auch der Fragmente in den Chondriten.

3.5. Zur Frage der Entstehung "equilibrierter" und "unequilibrierter" Chondrite

Der Chemismus der Spinelle bewährt sich als empfindlicher Indikator sowohl für die Abschätzung der Kristallisationstemperatur als auch - in besonderem Maße - für eine Abschätzung der Differenzen im Pauschalchemismus der spinellführenden Gesteine. Einige Spurenelemente (wie V und Zn) werden in den Spinellen so stark angereichert, daß sie mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde gemessen werden können. Diese Anreicherungen, und auch die Verteilung der Hauptelemente, ermöglichen eine relative Abschätzung der Elementhäufigkeiten in den spinellführenden Objekten.

Die vorliegende Untersuchung erbrachte wiederum einige Hinweise bezüglich der Pauschalzusammensetzung von Fragmenten und Chondren im Mezö-Madaras Chondrit. Das wichtigste Ergebnis dabei ist, daß sich diese Pauschalchemismen im "unequilibrierten" und im "fast equilibrierten" Mezö-Madaras deutlich unterscheiden. In Bestätigung früherer Ergebnisse^{8,19,20} zeigt auch diese Untersuchung klar, daß die Fragmente und Chondren in "unequilibrieren" Chondriten sowohl im Gehalt an Hauptelementen als auch im Spurenelementgehalt in weiten Bereichen streuen. In dieser Uneinheitlichkeit der Zusammensetzung der einzelnen Teile liegt auch die Hauptursache für die "unequilibrierte" Natur dieser Chondrite. Dazu kommen Verdampfungs- und Kondensationserscheinungen, Fremdkeime und auch eine von Bereich zu Bereich unterschiedliche Abkühlungsrate der Schmelzen. Letztere ist im hohen Temperaturbereich wahrscheinlich kleiner und wird mit fallender Temperatur größer. Die Agglomerationstemperatur liegt

dann bei den "unequilibrirten" Chondriten so niedrig, daß keine nennenswerten Reaktionen nach der Agglomeration stattfinden.

Weiters ergab diese Untersuchung, daß die Mikro-Fragmente im Mezö-Madaras in jeder Beziehung den Chondren gleichzusetzen sind. Sie sind keinesfalls Fragmente präexistenter Gesteine, sondern Produkte der gleichen Prozesse, die auch die Chondren erzeugten. Dafür sprechen die beobachteten Schmelz- (Relikte !) und Kristallisationsverhalten (Ungleichgewichts- und Pseudo-Gleichgewichtskristallisationen). Ihre Entstehung muß daher auf Schmelzen zurückgehen, welche volumsmäßig jene der Chondren (offensichtlich ein kritisches Volumen) deutlich übertrafen. Dieses Volumen erlaubte es nicht, daß die so gebildeten Schmelzklumpen nach der Kristallisation erhalten blieben. Die rasche Abkühlung führte zu Schrumpfungen und inneren Spannungen, die einen Zerfall zu unregelmäßigen Mikrofragmenten mit erstaunlich einheitlichen Korngrößen verursachten. Nur der große chondritische Einschluß MMBM repräsentiert offensichtlich ein unverarbeitetes prä-Mezö-Madaras-Gestein, welches wohl Einflüsse von Schockwellen zeigt (Schockadern und -knoten), jedoch ansonsten unverändert in den Mezö-Madaras-Chondrit eingelagert wurde. Offensichtlich sind die Fremdeinschlüsse recht selten, jedenfalls viel seltener als in einigen genetisch ähnlichen Mondbrekzien (vgl. z.B. Kurat et al.^{21,22}). Dies ist ein Hinweis darauf, daß der Anteil an Schmelze in der durch den Impakt erzeugten "ignimbritischen" Wolke im Falle des Mezö-Madaras-Chondrits wesentlich größer war als bei den vergleichbaren jüngeren Ereignissen auf dem Mond.

Anerkennungen

Dr. M. Hey (British Museum) stellte in dankenswerter

Weise Material für einen Schliff von BM no. 33909 zur Verfügung.

Die zur Korrektur der Elektronenstrahl-Mikrosonden-Daten notwendigen Rechnungen wurden am Interfakultären Rechenzentrum der Universität Wien durchgeführt. Die Programme dazu adaptierten bzw. erstellten die Herren Dr. R. Fischer und Dr. W. Cadaj.

Diese Arbeit wurde durch den Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und durch den Jubiläumsfonds der Österreichischen Nationalbank unterstützt.

Literatur

- 1 Urey, H.C., and H. Craig: *Geochim. Cosmochim. Acta* 4, 36-82 (1953).
- 2 Jarosewich, E.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1103-1106 (1967).
- 3 Wahl, W.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 2, 91-117 (1952).
- 4 Van Schmus, W.R.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 2037-2042 (1967).
- 5 Keil, K., and K. Fredriksson: *Journ. Geophys. Res.* 69, 3487-3515 (1964).
- 6 Dodd, R.T., and W.R. Van Schmus: *Journ. Geophys. Res.* 70, 3801-3811 (1965).
- 7 Dodd, R.T., W.R. Van Schmus, and D.M. Koffman: *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 921-951 (1967).
- 8 Kurat, G.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1843-1857 (1967).
- 9 Bunch, T.E., K. Keil, and K.G. Snetsinger: *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1569-1583 (1967).
- 10 Snetsinger, K.G., K. Keil, and T.E. Bunch: *Am. Mineral.* 52, 1322-1331 (1967).
- 11 Kurat, G., K. Fredriksson, and J. Nelen: *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 765-773 (1969).

- 12 Bence, A.E., and A.L. Albee: *Journ. Geol.* 76, 382-403 (1968).
- 13 Ramdohr, P.: *The Opaque Minerals in Stony Meteorites*. Elsevier, Amsterdam (1973).
- 14 Kurat, G.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 491-502 (1967).
- 15 Kurat G.: in: *Meteorite Research* (Ed.: Millman, P.M.) 185-190, Reidel, Dordrecht (1969).
- 16 Jackson, E.D.: *Econ. Geol., Monogr.* 4, 41-71 (1969).
- 17 Van Schmus, W.R., and D.M. Koffman: *Science* 155, 1009-1011 (1967).
- 18 Bourrot, M., and M. Christophe Michel-Lévy: Vortrag, 36th Annual Meeting, Meteoritical Society, Davos (1973).
- 19 Walter, L.S.: in: *Meteorite Research* (Ed.: Millman, P.M.), 191-205, Reidel, Dordrecht (1969).
- 20 Osborn, T.W., R.H. Smith, and R.A. Schmitt: *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1909-1942 (1973).
- 21 Kurat, G., K. Keil, M. Prinz, and T.E. Bunch: Abstract. Third Lunar Science Conference, MSC Houston (1972).
- 22 Kurat, G., K. Keil, M. Prinz, and C.E. Nehru: Proc. Third Lunar Sci. Conf., *Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl.* 3(1), 707-721 (1972).

Anschrift der Verfasser: G. Hoinkes und G. Kurat, Naturhistorisches Museum Wien, Mineralogisch-Petrographische Abteilung, Burgring 7, A-1010 Wien, Österreich.

DIE ANWENDUNG DER ELEKTRONENMIKROSONDE ZUR BESTIMMUNG DER WERTIGKEIT UND KOORDINATION IN MINERALIEN

M.K. PAVIĆEVIĆ, Bor, Jugoslawien

Zusammenfassung

Die Untersuchung der weichen und ultraweichen Röntgenemissionsspektren einiger Elemente der dritten Periode und 3d-Metalle mit der Elektronenmikrosonde zeigt, daß die Koordination bzw. die Wertigkeit dieser Elemente einen deutlichen Einfluß auf die Wellenlänge und Intensität der Linien in den Spektren haben.

In Verbindungen einer Mischkristallreihe, in der die Koordination unverändert bleibt und sich nur die Wertigkeit eines 3d-Metalls von einem Endglied zum anderen kontinuierlich ändert, können die Spektren zur quantitativen Bestimmung der Wertigkeit des 3d-Kations verwendet werden. So wurde z.B. für das pseudobinäre System $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ bei einer bestimmten Anregungsspannung eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Gehalt an FeO- bzw. Fe_2O_3 -Radikal und dem $\text{Fe-L}_\beta/\text{L}_\alpha$ -Verhältnis gefunden.

Die Untersuchung der Ti-L-Spektren ergab, daß man mit der Mikrosonde zumindest qualitativ Ti^{3+} im Ilmenit nachweisen kann.

Die Koordination von Schwefel im Goethit (FeOOH) konnte durch Vergleichsmessungen an Troilit (FeS) und Baryt (BaSO_4) ermittelt werden. Die Peakmaxima der Schwefel-

2006 2 15



Friedrich Hecht

Analyse extraterrestrischen Materials

Herrn Professor Dr. Friedrich Hecht
zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

Herausgegeben von
W. Kiesel und H. Malissa jun.

Springer-Verlag
Wien New York



1979

316

2006

2 15