

Mineralchemie der Klinopyroxen vom tephritischen Gesteine im Kaiserstuhl, BRD

카이저슈틀에서 산출되는 테프라이트질 화산암내의 단사휘석에 관한 광물화학적 고찰

Jin-Seop Kim (김진섭)* und Jörg Keller**

*Department of Geology, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(부산대학교 지질학과)

**Mineralogisches und Petrographisches Institut, Albert-Ludwig

Universität, 7800 Freiburg i. Br., BRD

요약 : 독일 Rhine 그라벤 지역의 Kaiserstuhl 에서 산출되는 테프라이트질 화산암에서 주반정광물과 석기광물로 나타나는 Ti-Augite는 60-85의 Mg-값($Mg / Mg + Fe^{2+} + Mn$)을 보여준다. FATS와 TITS 성분은 포놀라이트질 바자나이트에서 테프라이트 및 분화된 포놀라이트질 테프라이트로 갈수록 감소함을 보여준다. 각 암석그룹의 단사휘석은 포놀라이트질 바자나이트에서 테프라이트, 포놀라이트질 테프라이트로 갈수록 Si는 감소하고 Al은 증가하는 분화양상을 보여준다. 알칼리암에서 흔히 산출되는 단사휘석의 녹색 core는 연갈색 내지 무색의 가장자리 보다 Fe 성분이 풍부하고 Ti성분이 적음을 나타낸다.

Zusammenfassung: Die Titan-Augite sind die dominierenden Einsprenglings- und Grundmassephasen in allen tephritischen Gesteinen im Kaiserstuhl. Mg-Werte ($Mg/Mg+Fe^{2+}+Mn$) der Pyroxene schwanken von 60-85.

Der FATS- und TITS-Anteil nimmt von phonolithischem Basanit und -Tephrit zum fraktionierten phonolithischen Tephrit hin ab. Die Kpx der einzelnen Gesteinsgruppen zeigen auch einen Fraktionierungstrend, der durch Abnahme von Si und Zunahme von Al vom phonolithischen Basanit und -Tephrit zum fraktionierten phonolithischen Tephrit gekennzeichnet ist.

Der in Alkaligesteinen gewöhnlich auftretende grüne Kern der Px ist Fe-reicher und Ti-ärmer als der hellbräunliche-farblose Rand. Die grünen Kerne weisen gegenüber den hellbräunlichen Rändern höhere Na/Fe^{+3} -Verhältnisse auf.

Einleitung

Zur kristallchemischen Charakterisierung wurden die wichtigsten gesteinsbildenden Phasen der verschiedenen Gesteinstypen mit Hilfe von Mikrosondenmessungen (Rasterelektronenmikroskop Cambridge S4-10) analysiert.

Dazu liegen ca. 150 Analysendaten von Klinopyroxen (Titan-Augit) vor. Da in allen Gesteinstypen Titanaugit als Haupteinsprenglingsmineral vorkommt, ist seine Untersuchung von großer Bedeutung.

Die im Dünnschliffe hellbraunen, hellvioletten bis farblosen Titanaugite sind die dominierenden Einsprenglings- und Grundmassephasen in allen untersuchten Gesteinen. Sie haben überwiegend idiomorphe prismatische Kristallformen. Ihr Anteil am Modus der Gesamtgesteine variiert von 20 bis über 40 Vol. %. Mg-Werte ($Mg/Mg+Fe^{2+}+Mn$) der pyroxene schwanken von 60-85. Die chemische Charakterisierung der hier untersuchten Pyroxene wird in folgenden Darstellungen vorgenommen.

In dem klassischen Pyroxen-Dreieck nach Pol-

dervaat und Hess (1951) liegen die darstellenden Analysenpunkte überwiegend bei 45-50 Mol. % CaSiO_3 (hauptsächlich Salite) und oberhalb der Linie Diopsid – Hedenbergit. In dieser Darstellung werden die TiO_2 – und Al_2O_3 Gehalte vernachlässigt. Die CaO -Gehalte variieren von 48-55 Mol. %, d.h. die Ca-Gehalte der Formelbesetzung liegen unter 0.97 (bei Berechnung auf 6 Sauerstoffe). Der in Alkaligesteinen gewöhnlich auftretende grüne Kern der Pyroxene ist Fe-reicher als der hellbräunliche, farblose Rand.

Für eine Übersichtsdarstellung im Vergleich zum $\text{Mg} - \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn} - \text{Ca}$ Dreiecksdiagramm wurden die sich nach der Umrechnung (nach Kushiro, 1962) ergebenden 3 Komponenten Wollastonit (Wo), Enstatit (En) und Ferro-

silit(Fs) nochmals dargestellt. Die Pyroxene fallen meistens ins Diopsid- und Salit-Feld.

UNTERSUCHUNGSMETHODE

An einem Rasterelektronenmikroskop (Cambridge S4-10) mit energie dispersivem Analysensatz (Si(Li)-Detektor KEVEX 7000) wurden Mineralanalysen vorgenommen. Die Analysen wurden als Flächen- oder Punktmessungen (Elektronenstrahldurchmesser ca. 2μ) durchgeführt. Die Eichdaten wurden freundlicherweise von Frau Lutz/Freiburg zur Verfügung gestellt. Endgliedberechnung von CPX wurde durch das Rechenprogramm (Py/Kushiro) durchgeführt.

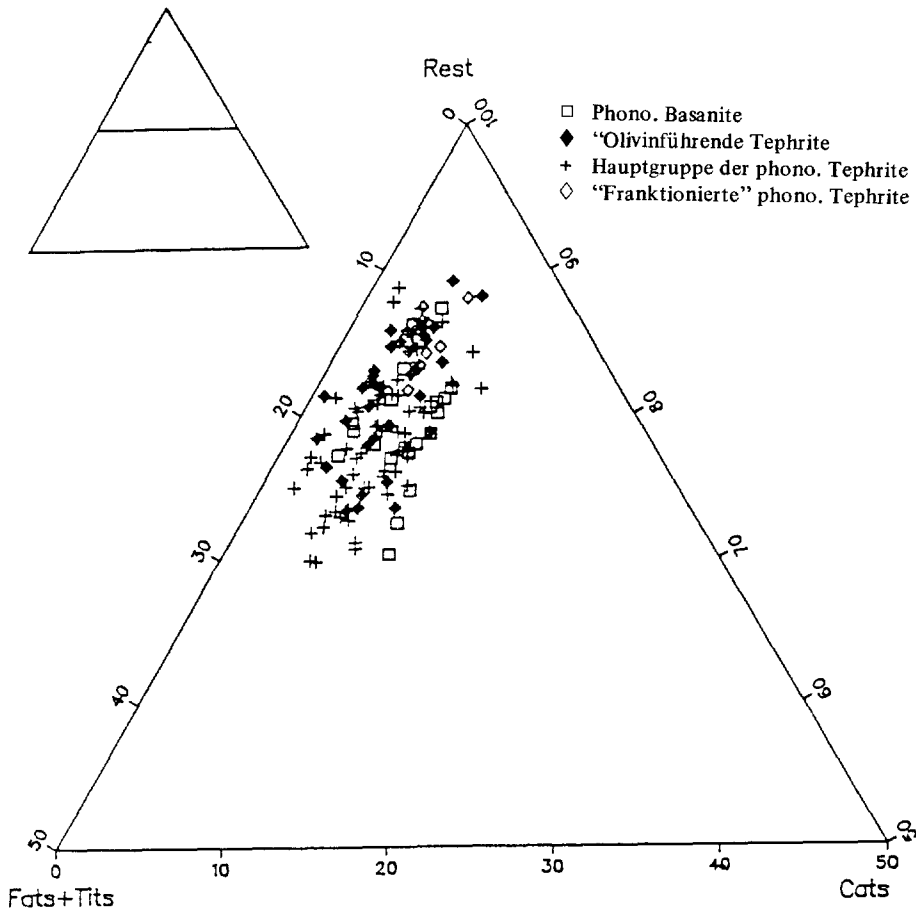


Abb. 1. Dreiecksdiagramm der Endglieder FATS+ TITS – CATS – Rest (Rest = $\text{Ur} + \text{Ac} + \text{Jd} + \text{Wo} + \text{En} + \text{Fs}$). Berechnung nach Kushiro (1962).

Meßbedingungen:

Anregungsspannung	15 kV
Probenstrom	1 x 10 ⁻⁹ A (= 1nA)
Abnahmwinkel	45°
Strahldurchmesser	1 - 5 µm

DISKUSSION

Klinopyroxene in alkalibasaltischen Magmen sind im Vergleich zu tholeiitischen Klinopyroxenen general durch höhere Gehalte an Al, Ti, Fe³⁺ und Na gekennzeichnet. Neben den Molekulanionen Wo, En und Fs können in den hier untersuchten Pyroxenen bis zu 40 Mol. % andere, i.W. Al- und Ti-haltige Komponenten erwartet werden: die durch Al(IV) charakterisierten Tschermak-Moleküle (Yoder & Tilley 1962), CATS (CaAl₂Si₂O₆), FATS (CaFe₃+AlSi₂O₆) und TITS (CaTiAl₂O₆), sowie Akmit (NaFe₃+Si₂O₆). In Fe³⁺-armen Klinopyroxenen wird das Na als Jadeit-Komponente (NaAlSi₂O₆) verrechnet. Bei den verschiedenen Umrechnungsmethoden für Cpx-Endglieder (z.B. Kushiro 1962, Cawthorn & Collerson 1974, Schweitzer et al. 1979) ist der mit der Elektronenmikrosonde nicht bestimmbare Fe³⁺-Gehalt der analysierten Pyro-

xene problematisch. Für alle vorliegenden Pyroxenanalysen wurde daraufhin der Fe³⁺-Gehalt auf einer idealen Kationenbasis von 4 und auf einer Sauerstoffbasis von 6 errechnet. Das verwendete Umrechnungsschema folgt Kushiros (1962) Methode. Die Darstellung 1 zeigt einen gleichbleibenden CATS-Anteil (0-5%) und einen FATS und TITS-Anteil von bis 15%. Der FATS- und TITS-Anteil nimmt von phonolithischem Basanit und Tephrit zum fraktionierten phonolithischen Tephrit hin ab.

Die im folgenden verwendete Nomenklatur basiert nicht auf der Lage im Pyroxen-Dreieck (Poldervaart und Hess, 1951), sondern auf dem Gehalt der charakteristischen Elemente für Klinopyroxene der Alkaligesteine Al, Ti und Si. Die Diagramme TiO₂ - Alz % (= 100 x Al(IV)/Al(IV) + Al(VI)) und SiO₂ - Al₂O₃ in der Abb. 2. zeigen, daß die hier untersuchten Klinopyroxene sich durch höhere Ti und Al-Gehalte von Nichtalkali-Gesteinen unterscheiden. Diese

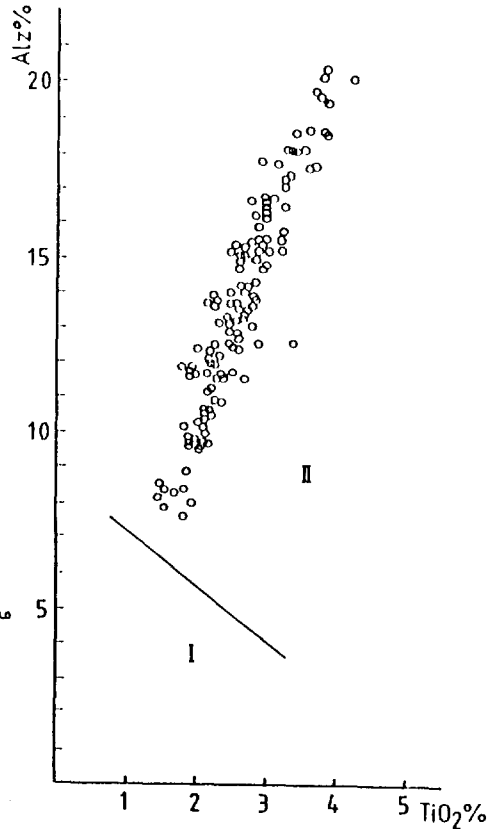
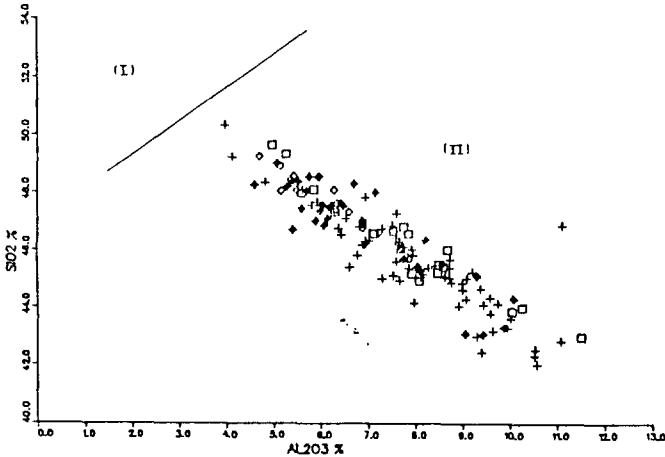


Abb. 2. Diagram Gew. % SiO₂-Gew. % Al₂O₃ und Al z% - Gew. % TiO₂ für Klinopyroxene der verschiedenen Tephrite im Kaiserstuhl. Einteilung der Felder für Klinopyroxene aus Nichtalkali-Gesteinen (I) und Alkali-Gesteinen (II) nach Le Bas (1962).

Mineralchemie der Klinopyroxen

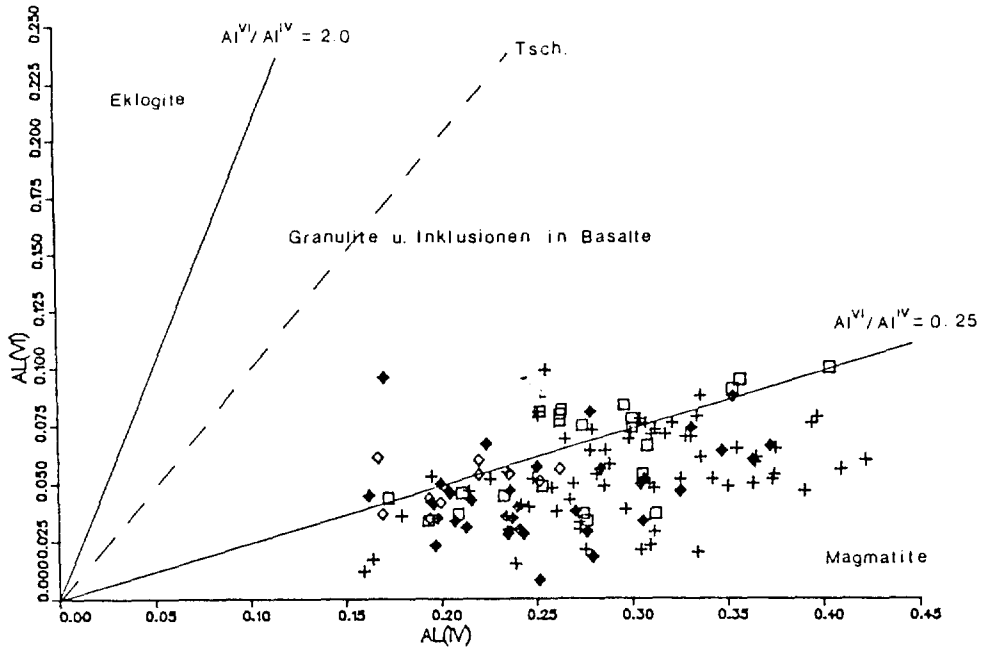


Abb. 3. Variation des Al(VI)/Al(IV)-Verhältnisses der Titanaugit nach Aoki und Kushiro (1968).

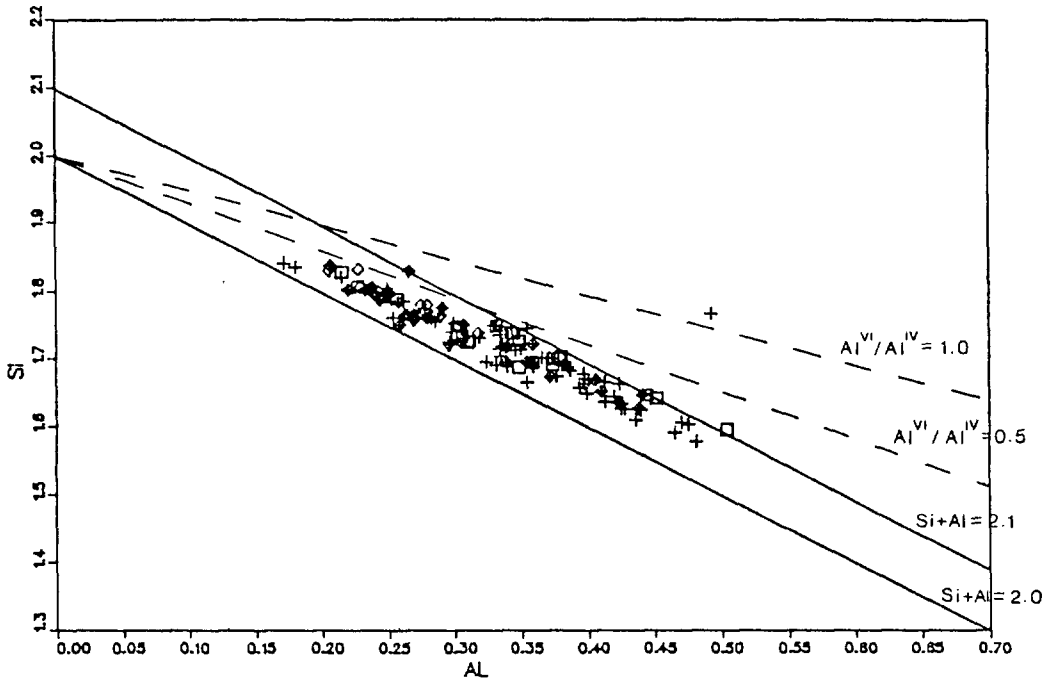


Abb. 4. Variation des Si/Al-Verhältnisses in den Titanaugiten der verschiedenen Gesteinsgruppen. Zusätzlich eingetragen sind Linien für oktaedrische Al-Gehalte von 0 und 0.1 pro F.E. und für Al(VI)/Al(IV)-Verhältnisse von 0.5 und 1.0.

beiden Diagramme zeigen positive und negative Korrelation und einen Fraktionierungstrend vom phonolithischen Tephrit zum fraktionierten phonolithischen Tephrit durch Zunahme von Si und Abnahme von Ti und Al.

Nach Deer et al. (1978) zeichnen sich "Aug-

ite" durch (meist) vollständig mit Al aufgefüllte, stark Si-defizitbare Tetraederpositionen aus, während "Diopside" maximal 0.2 Al(IV) pro Formeleinheit (F.E.) $M_2T_2O_6$ enthalten, in der Mehrzahl aber weniger als 0.06 Al(IV). Yagi & Onuma (1967) bezeichnen Augite mit 1–2 Gew. % TiO_2

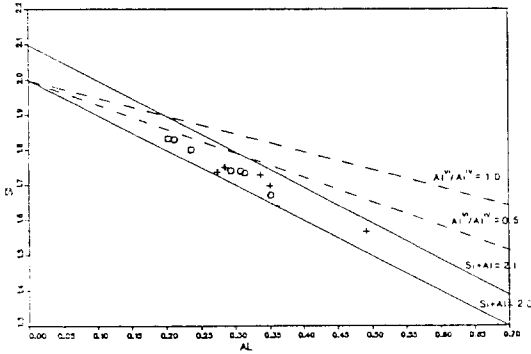


Abb. 5. Variation des Si/Al-Verhältnisses in den Titanaugiten mit grünem Kern der verschiedenen Gesteinsgruppen (O: Kern, +: Rand)

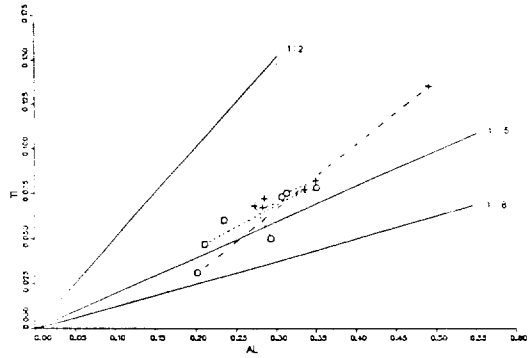


Abb. 6. Variation des Ti/Al-Verhältnisses in den Titanaugiten mit grünem Kern der verschiedenen Gesteinsgruppen.

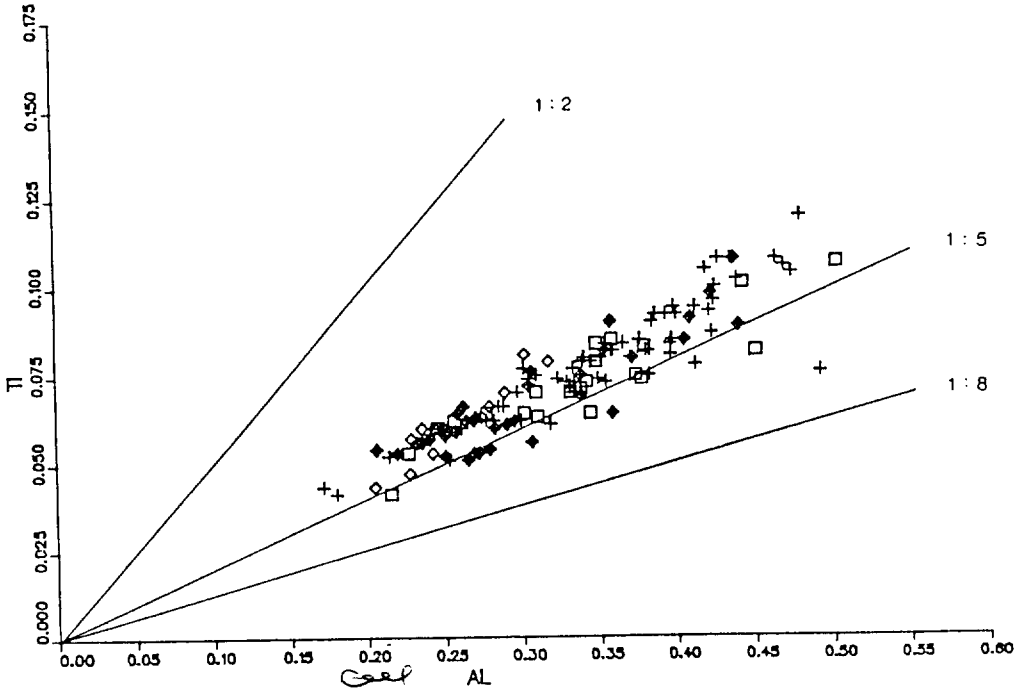


Abb. 7. Variation der Ti/Al-Verhältnisse in den Titanaugiten der verschiedenen Gesteinsgruppen. Zusätzlich eingetragen sind Linien unterschiedlicher Ti/Al-Verhältnisse.

Mineralchemie der Klinopyroxen

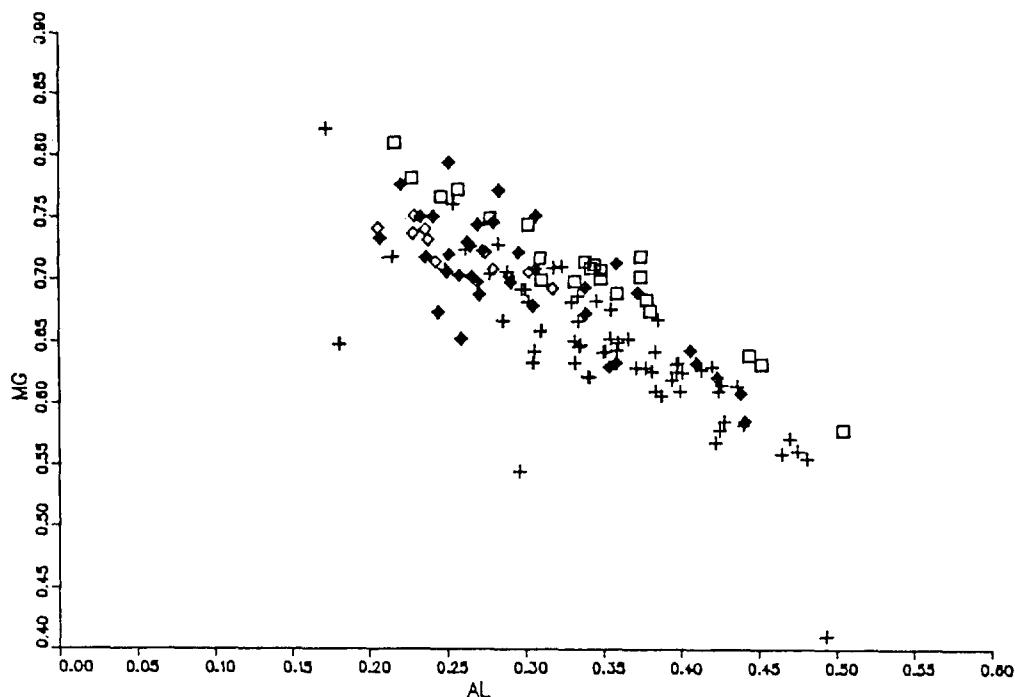


Abb. 8. Variation der Mg/Al-Verhältnisse in den Titanaugiten und grünen Klinopyroxenen der verschiedenen Gesteinsgruppen.

(=0.03-0.06 Ti pro F.E.) als "Titanhaltige Augite" und mit höheren TiO_2 -Gehalten als "Titanaugite".

Nach den Si-, Al- und Ti-Gehalten handelt es sich demnach hier bei den hellbräunlichen und farblosen Klinopyroxenen mehrheitlich um Titanaugite mit bis zu 0.6 Al und 0.20 Ti pro F.E.. Der grüne Kern weist zwar ähnliche Al/Si und Al/Ti Verhältnisse wie die Titanaugite (Abb. 5) auf, hat jedoch höhere Na- und Fe-Gehalte.

Die Titanaugite liegen im Al-Si Diagramm der Abb. 5. Zwischen $\text{Si} + \text{Al} = 2.0-2.1$, was vermuten läßt, daß Al überwiegend durch Tschermaks-Substitution im Tetraeder eingebaut wird: $\text{Si(IV)} + \text{R}^2 + \text{(VI)} = \text{Al(IV)} + \text{R}^3 + \text{(VI)}$. Das in dem Diagramm angegebene Al(VI)/Al(IV)-Verhältnis liegt deutlich unter 0.5. Nach der empirischen Felderteilung im Al(VI)/Al(IV)-Diagramm (Abb. 3) von Aoki & Kushiro (1968), in dem höhere Al(VI)/Al(IV)-Verhältnisse höherem Bildungsdruck entsprechen sollten, liegen die Titanaugite im Feld "igneous rocks" ($\text{Al(VI)/Al(IV)} < 0.25$). Die Klinopyroxene der einzelnen Gesteinsgruppen zeigen auch einen Fraktionierungstrend,

der durch Abnahme von Si und Zunahme von Al vom phonolithischen Basanit und – Tephrit zum fraktionierten phonolithischen Tephrit gekennzeichnet ist. Die grünen Kerne zeigen in diesem Diagramm identischen Charakter mit dem normalen Titanaugit.

Die Variation von Al mit Ti (Abb. 6/7.) zeigt bei allen Cpx eine positive Korrelation für beide Elemente mit starkem Al-Überschuß gegenüber Titanpyroxen ($\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$): $\text{Ti/Al}=1/2$. Das Ti/Al-Verhältnis in Titanaugiten variiert von $1/3 - 1/5$, und steigt mit zunehmendem Al-Gehalt leicht an. Die Klinopyroxene der fraktionierten phonolithischen Tephrite sind Ti-reicher und Al-reicher als die phonolithischen Basanite und phonolithischen Tephrite, d.h. während der Fraktionierung haben Ti- und Al-Gehalt zugenommen. Bei den grünen Klinopyroxenen schwankt das Ti/Al-Verhältnis von etwa $1/4$ bis $1/7$, grüne Kerne sind teilweise noch Ti-ärmer.

Das Al-Mg Diagramm läßt auch einen Fraktionierungstrend erkennen (Abb. 8.). Die Mg- und Al-Gehalte der Titanaugite in sämtlichen Gesteinen korrelieren negativ. Das heißt: mit

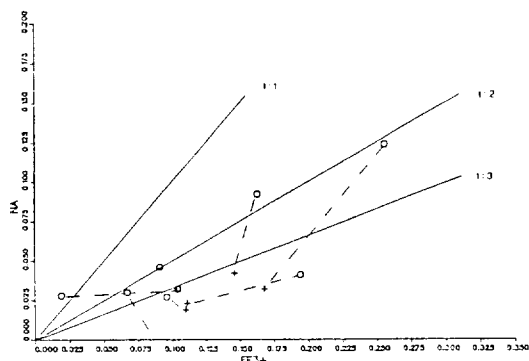


Abb. 9. Variation der Na/Fe^{3+} -Verhältnisse in den Titanaugiten mit grünem Kern. Zusätzlich eingetragen sind Linien unterschiedlicher Na/Fe^{3+} -Verhältnisse.

Fraktionierung (Mg-Abnahme) steigt Al (und also auch Ti).

Das Variationsdiagramm in Abb. 9. zeigt, daß die grünen Kerne gegenüber den hellbräunlichen Rändern höhere Na/Fe^{3+} -Verhältnisse aufweisen. In den Rändern variiert das Na/Fe^{3+} -Verhältnis deutlich unter $1/3$, in den grünen Kernen von $1/3$ bis über $1/2$.

Die bräunliche Färbung der Ti-reichen Augite ist nicht von der Konzentration des Ti^{4+} im Kristall abhängig, denn synthetischer $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ ist farblos (Yagi & Onuma, 1967). Vielmehr verursacht $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ Charge-Transfer Absorptionsbanden im blau-grünen Spektralbereich (Wass 1973, Rossman 1980), Pleochroismus und Intensität der Grünfärbung wird durch $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Charge-Transfer-Banden bestimmt (dito).

LITERATURVERZEICHNIS

- Aoki, J., and Kushiro, I. (1978) Some Clinopyroxenes from ultramafic inclusions in Dreiser
- Weiber, Eifel. Contrib. Min. Petrol. 18, 326-337.
- Cawthorn, R.G. and Collerson, K.D. (1974) The recalculation of pyroxene end-member parameters and the estimation of ferrous and ferric iron content from EMS analyses. Am Mineral. 59; 1203-1208.
- Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J. (1978) Rock-forming Minerals (2nd ed.), Vol. 2A: Single-Chain Silicate. John Wiley, & Sons, New York.
- Kim, J.S. (1986) Petrologie und Geochemie der tephritischen Gesteine im Kaiserstuhl (einschließlich Vergleichen mit deren intrusiven Äquivalenten). Doktorarbeit, Universität Freiburg i. Br., 188.
- Kushiro, I. (1962) Clinopyroxene Solid solutions. Japan J. Geol. Geograph. 33: 212-220.
- Poldervaart, A. and Hess, H. (1951) Pyroxenes in the crystallization of basaltic magmas Jour. Geol., 59, 472-289.
- Rossmann, G.R. (1980) Pyroxene Spectroscopy. In: Reviews in mineralogy. Vol. 7. Pyroxenes (PREWITT, CT. ed.), 93-115. Chelsea: Miner. Soc. Am.
- Schweitzer, E.L., Papike, J.J. and Bence, A.E. (1979) Statistical analysis of clinopyroxenes from deep-sea basalts. Am Mineral. 64, 501-513.
- Wass, S.Y. (1973) The origin and petrogenetic significance of hour-glass zoning in titaniferous clinopyroxenes. Mineral. Mag., 302: 133-144.
- Yagi, K. and Onuma, K. (1967) The join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ and its bearing on the titanaugites. J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. IV 13, 463-483.
- Yoder, H.S.Jr. and Tilley, C.E. (1962) Origin of basalt magmas: An experimental study of natural and synthetic rock systems. J. Petrol. 3, 342-532.