

Eine Experimentelle Studie der Verteilung von Scandium und
Vanadium zwischen Phasen des Oberen Erdmantels

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Geowissenschaften/Geographie
der Johann Wolfgang Goethe – Universität

von
Daniel Röhnert
aus Langenhagen

Frankfurt 2001
DF1

vom Fachbereich Geowissenschaften / Geographie der
Johann Wolfgang Goethe – Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. W. Oschmann

Gutachter: Prof. G. Brey, Ph. D. und Prof. A. Woodland, Ph. D.

Datum der Disputation: 14.12.2001

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1. PHASEN DES OBEREN ERDMANTELS: EINLEITUNG

1.1.1	Aufbau und Zusammensetzung	1
1.1.2	Peridotit	2
1.1.3	Mafische Gesteine	3
1.2	Das Phasenfeld des Granatperidotits	4
1.3	Die Granatstruktur	5
1.4	Die Clino- und Orthopyroxenstruktur	6

2. THERMODYNAMISCHE GRUNDLAGEN

2.1	Die Gleichgewichtskonstante K als Funktion intensiver Zustandsvariablen	8
2.1.1	Temperatur	9
2.1.2	Druck	10
2.1.3	Zusammensetzung	11
2.2	Aktivitäten und Mischungsmodelle	11
2.2.1	Pyroxene	12
2.2.2	Granate	14
2.3	Phasenbeziehungen im System CMAS	16

3. SPURENELEMENTE UND IHRE VERTEILUNG ZWISCHEN MINERALPHASEN

3.1	Einführung	19
3.2	Einbaumechanismen	20
3.2.1	Homovalente Substitution	20
3.2.2	Heterovalente Substitution	21
3.3.	Theoretische Berechnung von Verteilungskoeffizienten	23
3.3.1	Ionenradien	23
3.3.2	Onuma-Diagramme	24
3.3.3	Das Lattice Strain Modell	25
3.3.3.1	Einführung	25
3.3.3.2	Ansätze zur Modellierung der Scandiumverteilung mit dem <i>Lattice Strain</i> Modell	28

4 SCANDIUM UND VANADIUM IM OBEREN ERDMANTEL

4.1	Einleitung	31
4.2	Publizierte Analysen scandium- und vanadiumhaltiger Xenolithe	31
4.3	Vanadium-Konzentrationen und der Redox-Zustand des Oberen Erdmantels	34
4.3.1	Kristallfeldeffekte	34
4.3.2	Redoxzustand	35

5 GEOTHERMOBAROMETRIE VON LHERZOLITHEN

5.1	Einführung	39
5.2	Hauptelementgeothermometer	39
5.3	Spurenelementgeothermometer	41

6 EXPERIMENTELLE STRATEGIE

6.1	Die Annäherung an den Gleichgewichtszustand	46
6.2	Verteilungsexperimente: Die Wahl des synthetischen Systems	47
6.3	Das Stabilitätsfeld von V(III) bei erhöhten p,T: Berechnung und Exp. Implikationen	50

7 EXPERIMENTELLE VERFAHREN

7.1	Vorbehandlung Oxide	54
7.2	Hochtemperatursynthesen bei 1 bar	55
7.3	Hochdrucksynthesen Stempelzylinder-Apparatur	59
7.4	Hochdrucksynthesen und Verteilungsexperimente: Beltapparatur	60

8 ANALYTISCHE METHODEN

8.1	EPMA	62
8.2	SIMS	65
8.3	XRD	67

9 STABILITÄTEN VON SCANDIUM- UND VANADIUMHALTIGEN PYROXENEN UND GRANATEN: ERGEBNISSE UND DISKUSSION

9.1	Löslichkeit von Scandium in Pyroxenen in den Systemen CMS, MAS, CMAS und NCMS	68
9.1.1	CMS+Sc	68
9.1.2	NCMS+Sc	71
9.1.3	MAS+Sc	73
9.1.4	CMAS+Sc	76
9.2	Stabilität Scandiumhaltiger Granate	79
9.3	Phasenbeziehungen im System CMS+V	80
9.4	Vanadium(III)-haltige Granate: Synthesen	83
9.5	Diskussion	85
9.5.1	Scandium	85
9.5.2	Vanadium	87

10	VERTEILUNGSEXPERIMENTE IM SYSTEM NCMAS+Sc,V: ERGEBNISSE	
10.1	Experimente im System NCMAS+Sc	90
10.2	Die Verteilung von Vanadium (III) zwischen Grt, Opx und Cpx: Experimentelle Ergebnisse	94
11	DIE ANWENDUNG VON SCANDIUM UND VANADIUMVERTEILUNGSEXPERIMENTEN AUF NATÜRLICHE GESTEINE: DISKUSSION	
11.1	Scandiumverteilung zwischen Orthopyroxen und Klinopyroxen	97
11.2	Scandiumverteilung zwischen Klinopyroxen und Granat	103
11.3	Vanadiumverteilung zwischen Orthopyroxen und Klinopyroxen	108
11.4	Vanadiumverteilung zwischen Klinopyroxen und Granat	109
12	AUSBLICK	115
13	LITERATUR	116
14	DANKSAGUNGEN	120

ANHANG

A	Übersicht über die durchgeführten Experimente
A1	Synthesen bei 1 Bar (0.01kPa)
A2	Synthesen bei erhöhten Drucken
A3	Löslichkeitsexperimente
A4	Verteilungsexperimente
B:	Chemikaliendaten
C:	Diffraktogramme
D:	SIMS-Datensatz

Datenträger (CD-ROM für PC): Vollst. Datensätze EPMA

ABKÜRZUNGEN

Alle Größenangaben sind, sofern möglich, in SI-Einheiten angegeben. Einzige Ausnahme hiervon sind Temperaturangaben (°C). Für die Berechnung von Geothermometern wurden Grad Kelvin verwandt).

Die Zusammensetzung kristalliner Phasen ist entweder in atomaren Formeleinheiten (afu – atomic formula units) oder Molprozent Kationen gegeben. Auf die Verwendung von Gewichtsprozent wurde weitestgehend verzichtet; bei Literaturzitateen wurden diese mit ‘wt%’ abgekürzt.

Im Anschluß folgt eine Übersicht der verwandten Abkürzungen, sofern diese nicht an der jew. Stelle erläutert sind:

Grt	Granat	%	Molare Prozent der Kationensumme
Ol	Olivin	wt%	Gewichtsprozent
Cpx	Klinopyroxen	afu	Atomare Formeleinheiten
Opx	Orthopyroxen	micron / μm	Mikrometer
Gr	Grossular	$X_{1,2,3}$	Molenbruch
Pyr	Pyrop	□	kristallograph. Leerstelle
Th	Thortveitit	$f\text{O}_2$	Sauerstoff-Fugazität
Di	Diopsid	NNO	Ni-NiO-Puffer
En	Enstatit	CCO	C-CO-Puffer
Mer	Merwinit	IW	Fe-FeO-Puffer
Melt	Schmelze	FMQ	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Puffer
Fo	Forsterit	n/a	nicht verfügbar (not available)

EPMA	Electron-Probe-Micro-Analyzer (Mikrosonde)
WDS	Wellenlängen-Dispersive-Spektroskopie
SIMS	Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie
XRD	X-Ray-Diffraction (Pulverdiffraktometrie)
XANES	X-Ray-Absorption-Near-Edge-Spectroscopy

OHSPE	Octahedral-Site-Preference-Energy
KFSE	Kristall-Feld-Stabilisierungs-Energie

T_{BKN}	Temperatur nach Brey et al (1990)
T_{SAL}	Temperatur nach Seitz et al. (1999)
T_{Sc}	Temperatur nach Röhnert et al. (in prep.)

1 PHASEN DES OBEREN ERDMANTELS: EINLEITUNG

Unser Wissen um die Zusammensetzung des Erdmantels stützt sich grundsätzlich auf drei Pfeiler: Die Petrographie und Petrologie ultramafischer Gesteine, seismologische Beobachtungen des Erdinneren und Untersuchungen an Meteoriten, die in ihrer Zusammensetzung dem Ausgangsmaterial für die Erdbildung entsprechen (C1-Chondrite). Dieses Wissen wurde in den letzten Jahrzehnten durch eine große Anzahl petrologischer und geochemischer Arbeiten wie auch durch zahlreiche experimentelle Studien erweitert, die die physikalischen und chemischen Bedingungen des Mantels simulieren.

Generell gesprochen handelt es sich beim Oberen Erdmantel um einen metamorphen Komplex peridotitischer Zusammensetzung (McDonough & Rudnick, 1998), der hauptsächlich aus Olivin und deutlich geringeren Mengen Orthopyroxen, Klinopyroxen und einer aluminiumhaltigen Phase besteht: Je nach Tiefe (d.h. zunehmendem Druck) handelt es sich hierbei um Plagioklas, Spinell oder Granat. Das obere Ende des Erdmantels (s. Kap. 1.2) ist durch die Mohorovicic-Diskontinuität definiert, die eine seismische Diskontinuität zwischen Mantel und Kruste darstellt. Diese liegt in einigen ozeanischen Regionen in einer Tiefe von nur 3km, kann aber unter kontinentaler Kruste bis auf 80km Tiefe absinken (Wilson, 1989). Der Übergang des Oberen Mantels durch die Übergangszone in den Unteren Erdmantel ist durch seismische Diskontinuitäten bei 410 und 660 km Tiefe definiert (s. Kap. 1.2).

Eine experimentelle Simulation des Verhaltens der Elemente Scandium und Vanadium im Oberen Mantel im besonderen Hinblick auf eine geothermobarometrische Anwendung stellt die Motivation der vorliegenden Arbeit dar. Beide Elemente liegen als Spurenelemente in einer durchschnittlichen Konzentration von 16 wt ppm (Sc) und 82 wt ppm (V) im silikatischen Teil der Erde vor (McDonough & Sun, 1995); da sie in der modal häufigsten Phase des Oberen Erdmantels, Olivin, nur in geringstem Maße eingebaut werden können, ist ihre Verteilung zwischen den weiteren Phasen, Klino- und Orthopyroxen sowie Granat von besonderem Interesse.

1.1.1. AUFBAU UND ZUSAMMENSETZUNG

Neben dem hauptsächlichsten Anteil peridotitischer Zusammensetzung existieren im Oberen Erdmantel noch weitere, mafische Gesteine in geringerer Menge – Eklogite und Pyroxenite –, die sich aus subduzierter ozeanischer Kruste oder auch Abscheidung von Pyroxenen, Spinell oder Granat während des Aufstiegs von Magmen in die Kruste ableiten lassen.

Durch 4 unterschiedliche Prozesse kann man einen direkten Einblick in die Lithologie des Oberen Mantels erhalten:

1. Durch Xenolithe in Magmen, d.h. Mantelproben, die durch kimberlitische oder basaltische Magmen nach oben gefördert wurden. Diese stammen aus Tiefen bis zu ca. 200 km.
2. Durch tektonisch an die Erdoberfläche bewegte Mantelsektionen wie Ophiolite (ehemalige Ozeankruste) und Orogene Peridotite.
3. Durch Fragmente serpentinisierten Peridotits, den man an Transform Faults mittelozeanischer Rücken beproben kann.
4. Durch Mineraleinschlüsse in Diamanten, die eine Herkunft aus zahlreichen, unterschiedlichen Regimen beweisen und Aufschlüsse über den Erdmantel ab einer Tiefe von ca. 150 km – dem

Stabilitätsfeld des Diamanten entsprechend – zu deutlich größeren Tiefen, selten sogar bis hin zum Unteren Erdmantel (Harte & Harris, 1994) erlauben.

1.1.2 PERIDOTITE

Mit Hilfe geophysikalischer Modelle des Mantels (Dziewonski & Anderson, 1981) kann man die chemischen und mineralogischen Eigenschaften des Oberen Mantels genauer bestimmen. Die durchschnittliche Dichte des Mantels direkt unterhalb der Mohorovicic-Diskontinuität – der unteren Basis der Kruste – liegt bei $\sim 3.3 \text{ g/cm}^3$, was sich mit einer Mineralogie aus Olivin, Pyroxen und aluminiumhaltiger Phase erklären läßt, jedoch könnten auch andere modale Zusammensetzungen dies erklären. Allerdings weist der Mantel in seismischen Studien eine deutliche Anisotropie auf, die mit der unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit von Schallwellen im Olivin entlang der kristallographischen C-Achse im Gegensatz zu den anderen Achsen in Einklang steht; das stützt die obige Annahme.

Das Hochdruckäquivalent von Basalt, der Eklogit - ein hauptsächlich bimineralisches Ensemble aus Granat und natriumreichem Klinopyroxen - zeigt selbst nach großer Deformation nicht eine solche Anisotropie (Fountain et al., (1994); die in dieser Arbeit an Eklogiten in Scherzonen gemessenen Anisotropien für P-Wellen liegen bei ca. 3%, einem sehr geringen Wert, auch wenn die Ausbreitungsgeschwindigkeit entlang der c-Achse von Omphaziten, den in Eklogiten vorkommenden Pyroxenmischkristallen, deutlich erhöht gegenüber den anderen Achsen ist.

Daher kann ein Eklogit allein die große Anisotropie als eine zentrale Eigenschaft des Oberen Mantels nicht verursachen. Auch wäre die Produktion einer Schmelze basaltischer Zusammensetzung aus Eklogit nur unter völligem Aufschmelzen des Mantelteils möglich, was so nicht beobachtbar ist.

Durch die Beprobung des Oberen Mantels läßt sich das Modell eines *Primitiven Erdmantels* entwickeln, d.h. die Gesamtzusammensetzung des silikatischen Teils der Erde aus Kruste und Mantel. Dies basiert auf Arbeiten von Ringwood (1962), der aus chemischen Daten harzburgitischer Xenolithe (Olivin + Orthopyroxen) und auch tholeiitischer Basalte (i.d.F. Oceanic Island Basalts aus Hawaii) eine 'Pyrolite'-Zusammensetzung postulierte, die einer Mischung aus 20% Basalt und 80% Harzburgit entspricht und den in chondritischen Proben gefundenen Verhältnissen an MgO, Al₂O₃ und CaO entspricht.

Dieses Modell erfuhr im Laufe der Zeit einige Veränderungen bzw. Erweiterungen auf zahlreiche Neben- und Spurenelemente (z.B. Jagoutz et al. 1979). So gingen in diese Untersuchungen z.B. fertile Xenolithe anstelle der Kombination von Harzburgiten und Basalten ein. Die ursprünglichen Befunde wurden so gestärkt und konstituieren unser Verständnis der Erdmantels. Nach aktuellerem Stand ergibt sich so für den Primitiven Mantel folgende Zusammensetzung (in Gew.-%) für die 12 wichtigsten oxidischen Bestandteile (McDonough & Sun, 1995) :

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	NiO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
45	0.2	4.45	0.38	8.05	0.135	37.8	0.25	3.55	0.36	0.029	0.021

Tabelle 1.1: Zusammensetzung des Primitiven Erdmantels

Durch Aufschmelzprozesse verändert sich die Zusammensetzung der Peridotite durch die Extraktion von Basalten; dies spiegelt sich in einer Abnahme von CaO, Al₂O₃, Na₂O, SiO₂ und TiO₂ und einer Zunahme im MgO und NiO wieder.

Modal führt ein Aufschmelzen des Primitiven Mantels von Lherzoliten über Harzburgite (Verarmung an Klinopyroxen) zu Duniten (Verarmung an Orthopyroxen). Eine typische Dunit-Analyse (Rudnick et al., 1993) liefert

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	NiO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
41.3	0	0.1	0.28	6.26	0.08	51.88	0.36	0.16	0.032	0.02	0.05

Tabelle 1.2: Zusammensetzung eines typischen Dunits

Aus diesen beiden Zusammensetzungen lässt sich für die experimentelle Simulation geochemischer Prozesse im Erdmantel schlußfolgern:

1.) Durch die natürlichen Konzentrationen bedingt ist es zulässig, innerhalb eines deutlich weniger variablen Systems zu arbeiten; die geringen Anteile an TiO₂, Cr₂O₃, MnO, NiO, Na₂O, K₂O und P₂O₅ können in erster Näherung vernachlässigt und ein chemisch vereinfachtes Modellsystem verwandt werden.

2.) Wegen des ähnlichen Ionenradius (s. Kapitel 3.2.1) kann FeO durch MgO in diesen Modellsystemen substituiert werden. resultierende System CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) unterliegt dann nicht den zusätzlichen Problemen eines möglichen Eisenverlusts an Edelmetallkapseln und der Existenz multivalenter Ionen (Fe²⁺ / Fe³⁺).

Experimente im naturnahen System CMAS erlauben es, den Einfluß einzelner Parameter auf das Gesamtsystem gezielt zu untersuchen und zu verstehen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente in einfachen, rein synthetischen Systemen wurden unter besonderem Hinblick auf die Austauschvektoren zwischen Granat, Klino- und Orthopyroxen vorgenommen.

Aus diesem Grund sind die hier verwandten chemischen Gesamtzusammensetzungen SiO₂-reicher (größerer modaler Anteil an Pyroxen), Al₂O₃-reicher (größerer modaler Anteil an Granat) und MgO-ärmer (niedrigerer modaler Anteil an Olivin) als in einem natürlichen Granatperidotit.

Solche Gesamtzusammensetzungen entsprechen denen älterer Arbeiten (Yamada & Takahashi, 1984, und Nickel, Brey & Kogarko, 1985) und haben folgenden Vorteil: Bei einer verringerten Anwesenheit von Olivin (für 4-Phasen-Zusammensetzungen) müssen die Gleichgewichtsparameter nicht verändert werden, sofern die Zusammensetzung des extrahierten Olivins der Gleichgewichtszusammensetzung entspricht (Green & Falloon, 1998), aber das Kristall-Wachstum und der Anteil der restlichen Phasen wird gesteigert und damit deren Analytik erleichtert. Im System CMAS ist der Olivin außer einer sehr geringen Ca₂SiO₄-Komponente reiner Forsterit Mg₂SiO₄. Die für die hier vorgestellten Verteilungsexperimente verwandten Gesamtzusammensetzungen zeigt ff. Tabelle auf:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	NiO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
51.3- 53.6	0	7.4- 11.0	0	0	0	25.0- 28.0	0	9.7- 10.7	0.05	0	0

Tabelle 1.3: Gesamtzusammensetzung der experimentell verwandten Modellsysteme (in wt; der Übersicht halber OHNE Sc₂O₃ oder V₂O₃)

Die charakteristischen Merkmale der einzelnen Minerale – gerade im Hinblick auf ihrer kristallchemischen Eigenschaften und die dadurch bedingte Zusammensetzung – werden in den Kapiteln 1.4 und 1.5 genannt.

1.1.3 MAFISCHE GESTEINE

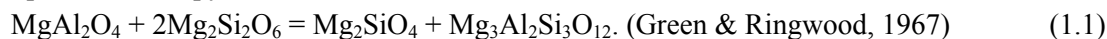
Parallel zu den zahlreichen peridotitischen Proben existieren diverse mafische Lithologien (d.h. Gesteine aus hauptsächlich mafischen (‘dunklen’, SiO₂-armen) Mineralien (mit einem modalen Anteil von <40wt% Olivin)), die beweisen, daß der obere Mantel nicht ausschließlich peridotitischer Natur

sein kann. Problematisch hierbei ist vor allem eine Abschätzung der modalen Proportionen zwischen den beiden Regimen, da es bei Xenolithen unklar ist, inwieweit beim Aufstieg eine mafische Probe der unteren Kruste oder des oberen Mantels mitgerissen wurde, oder ob der Transport und die anschließende Verwitterung etwaige Verhältnisse konsequent überliefern können. Im Falle von Ophioliten und massiven Peridotiten kann man hingegen ca. 5 % des freigelegten Gesamtvolumens den mafischen Gesteinen zuordnen.

1.2 DAS PHASENFELD DES GRANATPERIDOTITS

Zwischen den unterschiedlichen aluminiumhaltigen Phasen des Oberen Erdmantels können einfache Reaktionen formuliert werden, z.B. für den Übergang von der Spinell- zur Granat-Peridotit-Fazies:

Spinell + Orthopyroxen = Olivin + Granat



Dabei verläuft diese Reaktion in einem natürlichen System innerhalb eines divarianten Bereichs (im Gegensatz zur hier zugrundeliegenden, univarianten Reaktion im System MAS) und wird durch andere Komponenten wie Chrom und Eisen und Konkurrenzreaktionen (Spinell + Enstatit = Olivin + Al-haltiger Enstatit) variiert und kompliziert (Green & Falloon, 1998).

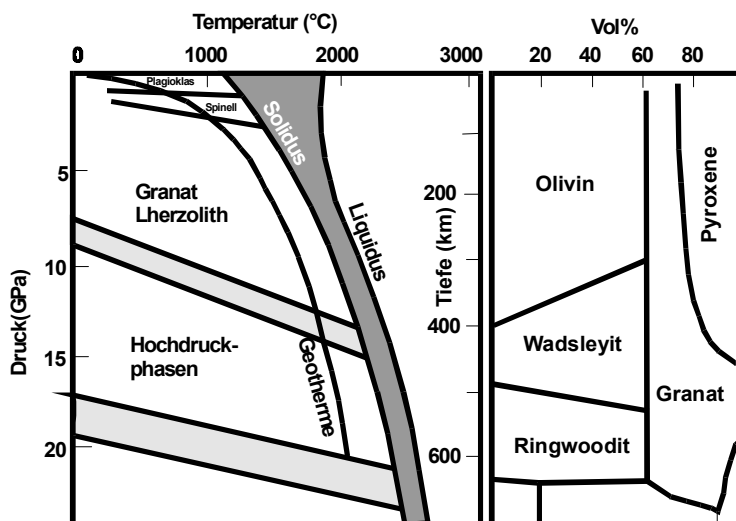


Abb. 1.1(links): Sub-solidus Phasenübergänge in wasserfreiem Mantel-Lherzolith. Partielle Schmelzprozesse finden im dunkelgrau unterlegten Feld statt. (rechts): modale Verhältnisse eines hypothetischen Pyrolits in Abhängigkeit von Druck/Tiefe.

Zum Beispiel wird durch steigenden Cr-Gehalt das Stabilitätsfeld des Spinells (O'Neill, 1981) erhöht. Durch die Anwesenheit von Klinopyroxen wird die Chromlöslichkeit in Granat und Spinell gepuffert, so daß sich ein sehr enges Intervall von ungefähr 0.2 GPa ergibt, in dem der Übergang von Spinell- zur Granatlherzolith stattfindet und die Phasen Spinell und Granat koexistieren (Webb & Wood, 1986). Neuere Experimente (Klemme & O'Neill, 2000) bestimmen den Übergang bei 1.8-2.0 GPa (1200°C) bis 2.6-2.7 GPa (1500°C) im System CMAS hin und etwas höheren Drucken gegenüber älteren Arbeiten (1.8 GPa (1200°C), 2.1 GPa (1500°C)) (Gasparik 1984). In Verbindung mit einem durchschnittlichen kontinentalen geothermischen Gradienten ergibt sich daraus, daß Granat die einzige aluminiumhaltige Phase oberhalb 2.5 GPa und 1200°C ist.

Granat löst ab ca. 8 GPa zunehmend MgSiO_3 in Form einer Majorit-Komponente und schließlich auch Klinopyroxen, was dazu führt, daß bei ca. 16 GPa der gesamte Pyroxen in Granat gelöst ist. Im Majorit findet sich das Silizium aufgrund der hohen Drucks nicht nur als tetraedrisch koordiniertes Kation, sondern auch auf oktaedrisch koordinierten Gitterplätzen. Die erstmalige Synthese eines Majorits mit der Zusammensetzung $(\text{Mg}_{1.9}\text{Fe}_1\text{Na}_{0.1})^{\text{VIII}}(\text{Al}_{0.2}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}^{3+}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{0.8})^{\text{VI}}(\text{Si}_3)^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ gelang bei 25-30 GPa und 1000°C (Ringwood, 1967).

Der Obere Erdmantel endet an der 410-km-Diskontinuität, die der Phasenumwandlung des Olivins in eine modifizierte Spinell-Struktur, dem Wadsleyit (auch β -Phase) entspricht (Agee 1998). In Experimenten an reinem Forsterit als einfachster Näherung an die Mantelzusammensetzung ergaben sich unter den aus dem PRE-Modell resultierenden 13.7 GPa für diesen Übergang.

1.3 DIE GRANATSTRUKTUR (DEER, HOWIE & ZUSSMANN, 1992)

Die Einheitszelle der Granatstruktur besteht aus 8 Einheiten der Stöchiometrie $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$. Strukturell ergibt sie sich aus alternierenden ZO_4 -Tetraedern und YO_6 -Oktaedern, die eckenverknüpft miteinander ein drei-dimensionales Netzwerk bilden. Innerhalb dieses Ensembles existieren Hohlräume, die genähert als verzerrte Sauerstoffwürfel beschrieben werden können, in denen die X-Ionen achttfach koordiniert sind.

Durch Variation der X- und Y-Ionen unter Beibehaltung von $Z=\text{Si}$ ist theoretisch eine Vielzahl von Granaten möglich, allerdings beschränken sich die natürlich auftretenden Zusammensetzungen auf folgende Hauptelemente:

Ca, Mg, Fe(II), Mn(II) für die Dodekaeder und Al, Fe(III), Cr, V für die Oktaederposition.

Die Dimensionen der Elementarzelle sind eine nützliche und leicht zugängliche Größe, da sie in Näherung eine additive Funktion der molekularen Verhältnisse der Endglieder darstellen, d.h. durch die Gitterkonstanten lassen sich Menge und Art der vorliegenden Kationen abschätzen. Die strukturelle Stabilität der Granate steht in direktem Bezug zur Größe der X- und Y-Kationen, so daß ein Stabilitätsfeld als Funktion der Ionenradii definiert werden kann. Dies beruht auf einigen strukturellen Annahmen, nämlich daß die Si-O-Bindungslänge 166 pm nicht überschreitet und daß O-O Abstände bei nicht gemeinsam verknüpften Oktaederkanten mehr als 268 pm auseinander liegen dürfen. (Novak & Gibbs, 1971).

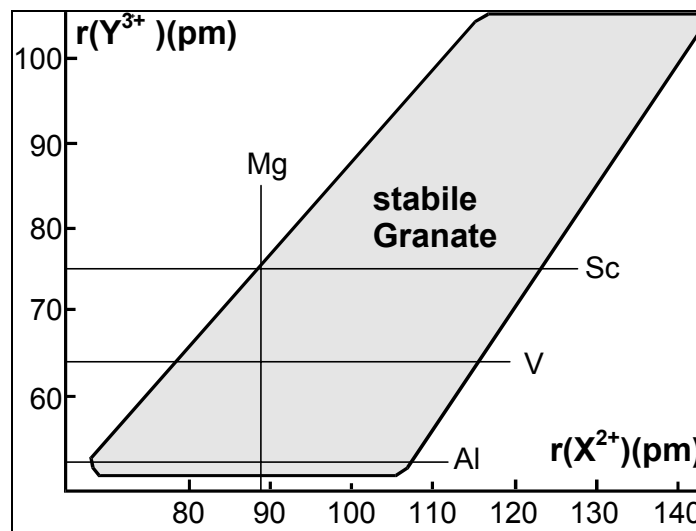
Die Stabilität der Granate ist druckabhängig; so kann z.B. das Endglied Knorringit $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, eine wichtige Komponente von Xenokristallen in Kimberliten, erst bei >9 GPa stabilisiert werden. Erste Versuche zur Stabilität von Knorringit durch Ringwood (1977) erzielten bei 8 GPa eine maximale $\text{Kn}_{90}\text{Pyr}_{10}$ -Endglied; weitere Stabilitätsstudien deuten auf einen minimal notwendigen Druck von 8.5 GPa und eine minimale Temperatur von 1150°C (A. Doroshev et al., 1997).

Im Gegensatz hierzu kann der Ca-Al-Granat Grossular bereits bei einem Bar synthetisiert werden, der Almandin $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ schon bei Atmosphärendruck. Unterhalb der nötigen Drucke bildet sich aus pyropreichen Granatzusammensetzungen meist der dann stabilere Pyroxen und $\text{Y(III)}_2\text{O}_3$. Eine Übersicht über die nötigen Drucke zur Stabilisierung unterschiedlicher magnesiumhaltiger Granate zeigt ff. Tabelle, bei der eine Zunahme des notwendigen Drucks grob mit Vergrößerung des oktaedrisch koordinierenden Kations einhergeht. In Klammern sind die Radien der Me^{3+} -Ionen in pm angegeben (nach Shannon, 1976).

$\text{Mg}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (74.5)	$\text{Mg}_3\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (64)	$\text{Mg}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (64)	$\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (61)	$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (53.5)
instabil?	>> 5 GPa	> 7 GPa	8.5 GPa (1200°C)	1.8 GPa (1050°C)

Tabelle 1.4: Übersicht unterschiedlicher Magnesium-Granate (Ionengröße des Y^{3+} -Ions ist in Klammern (pm) angegeben) und die zu ihrer Synthese nötigen Drucke und Temperaturen

Die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig synthetisierten scandium- und vanadiumhaltigen Granate sowie deren Phasenbeziehungen und Eigenschaften werden in Kapitel 9 näher vorgestellt, wobei die Synthese der $\text{Ca}_3(\text{V}$ bzw $\text{Sc})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ Endglieder bei mäßigen Drucken (<2 GPa) quantitativ verliefen, die Magnesium-haltigen Pyrop-Analoga jedoch erst bei in diesem Rahmen apparativ nicht zugänglichen Hochdrucken stabil werden dürften. Im Falle des Mg-Sc-Granats ist – unter Berücksichtigung der Arbeit von (Novak & Gibbs, 1971) - eine prinzipielle Stabilität selbst bei höchsten Drucken fraglich. Diese definierten ein Stabilitätsfeld für silikatische Granate innerhalb eines Plots der Ionenradien der X- gegen die Y-Positionen (s.XXXXX), bei dem ein Mg-Sc-Granat außerhalb liegt.



Für Experimente im System CMAS sind die Mischglieder Pyrop ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) und Grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) zu betrachten. Ihre Phasengleichgewichte sind in Kapitel 2.3 näher beschrieben, Mischungsmodelle in Kapitel 2.2.

1.4. DIE STRUKTUR DER KLINO- UND ORTHOPYROXENE (CAMERON & PAPIKE, 1981)

Pyroxene stellen neben der Olivinmischkristallreihe Forsterit-Fayalit die wichtigste Gruppe gesteinsbildender Eisen-Magnesium-Silikate dar und sind in fast jedem Typ magmatischer Gesteine als stabile Phase auffindbar.

Obwohl Pyroxene in unterschiedlichen Raumgruppen kristallisieren, lassen sich die Strukturen auf die gleiche Art entwickeln: Grundlage sind alternierende tetraedrische und oktaedrische Schichten parallel der (100)-Ebene. Innerhalb einer Tetraederschicht sind die einzelnen Tetraeder über je zwei Ecken miteinander verknüpft, was zu endlosen Ketten parallel der kristallographischen c-Achse führt. Die asymmetrische Einheit innerhalb dieser Ketten besteht aus Tetraedereinheiten der Form $(\text{TO}_3)_2^{4-}$, und

definiert mit ungefähr 520pm die Länge der Elementarzelle entlang der c-Achse. Diese Ketten sind lateral durch Schichten miteinander verknüpft, die 6- bis 8-fach koordinierte Kationen bilden. Diese Koordinationspolyeder sind kantenverknüpft und bilden zusammenhängende Schichten oder weite Bänder, die sich parallel zur C-Achse innerhalb der (100)-Ebene erstrecken.

Die vier Raumgruppen, in die die meisten Pyroxene entfallen, C2/c, P2₁/c, Pbc_a und Pbc_n unterscheiden sich grundsätzlich in der Art, wie die Oktaeder- und Tetraederschichten miteinander verknüpft sind.

Die Koordinationspolyeder aller Pyroxene beinhalten die vierfach koordinierten Tetraederplätze T und die sechs oder achtfach koordinierten Polyeder M1 und M2. Das M1 belegende Kation wird von 6 Sauerstoffen umgeben, die ein genähert reguläres Oktaeder ergeben, während das M2 belegende Kation je nach Größe von 6 bis 8 Sauerstoffen koordiniert wird. Letzteres ist bei großen Kationen wie Na⁺ oder Ca²⁺ der Fall und führt zur Kristallisation in der monoklinen Raumgruppe C2/c (=Klinopyroxene). Eine Koordinationszahl von 6 von kleineren Kationen wie Mg²⁺, Fe²⁺ oder Li⁺ ergibt orthorhombische Pbc_a-Pyroxene (=Orthopyroxene) oder lithiumreiche Klinopyroxene in C2/c oder C2. Chemisch können Pyroxene in erster Näherung als Mischglieder des 4-Komponentensystems CaMgSi₂O₆- CaFeSi₂O₆- Mg₂Si₂O₆- Fe₂Si₂O₆ aufgefasst werden.

Die Orthopyroxene bestehen aus einer einfachen Serie von (Mg,Fe)SiO₃ Mischkristallen. Die allgemeine Formel lautet M2 M1 T₂O₆, wobei M2 mit Calcium, Magnesium, Eisen (II), Natrium oder Lithium und M1 mit Magnesium, Eisen (II), Eisen (III), Aluminium oder Chrom belegt sein kann.

Die Ladungssumme der Kationen muß 4+ ergeben, wenn nicht eine Tschermak-Komponente eingeführt wird, bei der ein Si⁴⁺ durch Al³⁺ substituiert wird, was dann eine Ladungssumme auf M2+M1 von 5+ kompensiert. Der Einbau von dreiwertigen Ionen allgemein kann sich also entweder durch eine Jadeit-ähnliche Komponente

Na⁺Me³⁺Si₂O₆ oder eine Me³⁺-Tschermak-Komponente (M2²⁺Me³⁺) oder (Me³⁺M1²⁺)AlSiO₆ vollziehen; auch eine Mischung beider Substitutionsmöglichkeiten kann auftreten und wird durch Verbindungen wie NaTiAlSiO₆ dokumentiert.

Welcher Mechanismus vorliegt oder überwiegt ist primär eine Funktion der Kationengröße und wird – gerade im Hinblick auf Scandium - im Kapitel 3.2. genauer diskutiert.

Die natürlichen Konzentrationen von Scandium im Ortho- und Klinopyroxen liegen unter 100 wt ppm.

Es ist jedoch möglich, in synthetischen, scandiumreichen Systemen zahlreiche scandiumhaltige Pyroxenendglieder, so z.B. NaScSi₂O₆ oder LiScSi₂O₆, bei 6 GPa und 1500°C in einer Beltapparatur (Ohashi et al., 1990) oder bei 0.2 GPa und 750° hydrothermal (Ito & Frondel, 1967; Strukturanalyse hiervon durch Hawthorne & Grundy, (1974) und Hawthorne & Grundy, 1973) herzustellen.

Ähnliche Synthesen konnten auch mit Vanadium (III) (Ohashi et al., 1994) durchgeführt werden, so daß zumindest in diesen Systemen ein Einbau von Übergangsmetallen auf der M1-Position klar bewiesen worden ist; die Einkristalldaten entsprechen denen des Jadeit und zeigen systematische Strukturveränderungen in Abhängigkeit der Kationengröße: Je größer der Radius des Me³⁺-Ions ist, desto größer werden sowohl die verbrückenden wie auch die terminalen Si-O Bindungen (Sc>Ti>V>Cr>Al).

2 THERMODYNAMISCHE GRUNDLAGEN

2.1 DIE GLEICHGEWICHTSKONSTANTE K ALS FUNKTION INTENSIVER ZUSTANDSVARIABLEN

Die Beschreibung von Gleichgewichtsprozessen geochemischer Systeme bedarf einiger vorzustellender Überlegungen. Es handelt sich um heterogene Gleichgewichte mehrerer Komponenten, deren Abhängigkeiten von Druck, Temperatur, und Zusammensetzung (in Form von Aktivitäten) uns die Möglichkeit geben, Bildungsbedingungen magmatischer und metamorpher Gesteine nachzuzeichnen und so ein differenzierteres Bild der Erde zu erhalten.

Aus heterogenen Reaktionen werden unter Zuhilfenahme von Aktivitätsmodellen chemische Potentiale ermittelt, aus denen die Gleichgewichtskonstante K als essentielle Information für fast jede geochemische Berechnung hervorgeht.

Die Berechnung von Mineralgleichgewichten in Systemen, bei der alle Phasen über konstante Zusammensetzung verfügen, kann durch die freie Enthalpie G und deren Abhängigkeit von p und T beschrieben werden. Sollte allerdings eine der teilnehmenden Phasen eine Lösung darstellen, erfolgt eine bessere Beschreibung durch das chemische Potential μ , da hier auch die Variation der freien Enthalpie mit der Zusammensetzung eingeht.

Im Gleichgewichtszustand ergibt sich für eine verallgemeinerte Reaktion



unter isobaren und isothermischen Bedingungen unter Berücksichtigung des Gleichgewichtszustandes

$$\Delta G_r = (n_c \mu_c + n_d \mu_d) - (n_a \mu_a + n_b \mu_b) = 0 \quad (2.2)$$

Wenn man die Molenbrüche durch die stöchiometrischen Koeffizienten substituiert, ergibt sich unter Berücksichtigung, daß die Koeffizienten der Edukte per Definition negativ sind

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (2.3)$$

Substituiert man durch die Definitionsgleichung des chemischen Potentials

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.4)$$

ergibt sich

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = 0 \quad (2.5)$$

Der erste Teil dieses Terms entspricht als Summe der chemischen Standardpotentiale, multipliziert mit den jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten, der freien Enthalpie ΔG_0 der entsprechenden Reaktion. Bei gegebener Temperatur ergibt sich für einen gewählten Standardzustand nur ein Wert für

ΔG_0 , d.h. auch die Summe über die Produkte der Aktivitäten und stöchiometrischer Koeffizienten ergibt einen konstanten Wert, die Gleichgewichtskonstante K

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K \quad (2.6)$$

2.1.1. DIE TEMPERATURABHÄNGIGKEIT VON K

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von intensiven Zustandsgrößen ergibt sich durch einfache Umformungen der Definitionsgleichung der freien Enthalpie.

Aus

$$\Delta G_r^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.7)$$

folgt unter Einsetzen von (2.6):

$$\ln K = -\frac{\Delta H_r^0}{RT} + \frac{\Delta S_r^0}{R} \quad (2.8)$$

Diese Gleichung dient als Grundlage für jegliche geothermometrische Betrachtung und kann vereinfacht dargestellt werden als

$$\ln K = \frac{A}{T} + B \quad (2.9)$$

Hieraus läßt sich folgern, daß sich bei einem Plot von $\ln K$ gegen die reziproke Temperatur eine Gerade mit der Steigung A und dem Achsenabschnitt B ergibt. Auf den ersten Blick erscheint es, als ob A und B, basierend auf den Enthalpie- und Entropiestandardzuständen, unabhängig von der Temperatur sind. Dies ist allerdings nur dann zulässig, wenn für eine gegebene Reaktion die Differenz der Wärmekapazitäten C_p gleich Null ist; dies ist bei Festphasenreaktionen in Näherung durchaus zulässig (Nordstrom & Munoz, 1994) und begründet so eine relativ einfache Vorgehensweise bei der Überprüfung petrologisch relevanter Reaktionen in Hinblick auf ihr geothermometrisches Potential. Da für Reaktionen scandium- und vanadiumhaltiger Pyroxene und Granate bislang keinerlei Daten bez. der Wärmekapazität vorliegen, d.h. keine kalorimetrischen Untersuchungen an den entsprechenden Endgliedern durchgeführt worden sind, ist einzig die Annahme $\Delta C_p=0$ möglich, auch wenn man bei der Anwendung über einen weiten Temperaturbereich Vorsicht walten lassen muß. Da es sich aber bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen um Austauschreaktionen von Spurenelementen handelt, ist sowieso eine signifikante Änderung der Wärmekapazitäten des Gesamtsystems als kaum realistisch einzustufen.

Bei einer Änderung der Temperatur ergibt die partielle Ableitung von K nach T die van't-Hoff-Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad (2.10)$$

Unter Berücksichtigung von $d(1/T) = -dT/T^2$ folgt so in der 2.9 ähnlichen Form für die Steigung in einem Plot von K gegen $1/T$:

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = \frac{\Delta H_r^0}{R} \quad (2.11)$$

Hieraus folgt, daß man, sofern K bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt worden ist, die Reaktionsenthalpie leicht ermitteln kann.

2.1.2 DRUCKABHÄNGIGKEIT

Bei analogem Vorgehen ergibt sich die Druckabhängigkeit von K durch Substitution von 2.6 in die partielle Ableitung von ΔG nach dem Druck bei konstanter Temperatur:

$$\left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V_r^0}{RT} \quad (2.12)$$

Bei Gleichung 2.12 ist allerdings Vorsicht geboten, da Standardzustände u.U. auf einem bestimmten, festgelegten Druck basieren, wobei Gleichung 2.12 Null ergeben würde. Nur wenn man eine Definition eines Standardzustands annimmt, bei dem Druckvariation möglich ist, kann die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten berechnet werden.

$$\ln K_{p_2} - \ln K_{p_1} = -\frac{\Delta V_r^0}{RT} (p_2 - p_1) \quad (2.13)$$

wobei Ausdruck 2.13 nur gilt, wenn ΔV_r als druckunabhängig angesehen wird. Diese Annahme ist vor allem für Festphasenreaktionen ohne Beteiligung volatiler Phasen gerechtfertigt, da die Druckabhängigkeit des Molvolumens fester Phasen nur gering ist.

Zusammenfassend ergibt sich für die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_r^0}{RT} + \frac{\Delta S_r^0}{R} - \int_{p_1}^{p_2} \frac{\Delta V_r^0}{RT} \quad (2.14)$$

wobei alle in die Gleichgewichtskonstante eingehenden Aktivitäten mit den Standardbedingungen von ΔH_0 , ΔS_0 und ΔV_0 übereinstimmen müssen. Die Enthalpie- und Entropiewerte in 2.14 können durch konstante Werte ersetzt werden, wenn $\Delta C_p = 0$ ist und $\ln K$ sich dann als lineare Funktion der reziproken Temperatur bei konstantem Druck ergibt. Diese Annahme ist nur bei kleinen Temperaturintervallen und Abwesenheit fluider Phasen zulässig.

Das Integral der Druckabhängigkeit in 2.14 vereinfacht sich unter den Annahme der Druckunabhängigkeit von ΔV_r^0 zu

$$\ln K = -\frac{\Delta H_r}{RT} + \frac{\Delta S_r^0}{R} - \left(\frac{\Delta V_r^0}{RTp} \right) (p_2 - p_1) \quad (2.15)$$

Diese Vereinfachung gilt nur für Festphasenreaktionen. Beim Auftreten einer Gasphase ist jedoch Vorsicht geboten: Die Veränderung des Molvolumens des Gases als Funktion des Drucks muß dann berücksichtigt werden. Hierbei kann die Fugazität des reinen Gases verwandt werden, die auf einem Standardzustand von T bei 1bar beruht.

2.1.3 DIE ABHÄNGIGKEIT DER GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN VON DER ZUSAMMENSETZUNG

Die Auswirkungen der chemischen Gesamtzusammensetzung eines Systems auf die Gleichgewichtskonstante sind komplex und schlecht verstanden. Dies gründet u.a. darauf, daß eine direkte Messung der Aktivitäten in Festphasen im Gegensatz zu fluiden Phasen nicht möglich ist, sondern nur durch Bestimmung der Aktivitäten in einer koexistierenden, im Gleichgewicht befindlichen zusätzlichen Gas- oder Fluidphase. Weiter sind die Mischungseigenschaften zahlreicher *solid solutions* unbekannt, die thermodynamischen Eigenschaften nur bei Endgliedern bestimmt etc. Wenn allerdings die Unsicherheiten bei der Umwandlung von Daten über die Zusammensetzung in Aktivitäten bewältigt werden, lassen sich Gleichgewichtstemperaturen und -drücke berechnen.

2.2 AKTIVITÄTEN UND MISCHUNGSMODELLE

Die Aktivität einer Komponente x in einer Phase y reflektiert den Unterschied zwischen dem chemischen Potential von x in y unter Standardbedingungen und dem chemischen Potential von x in y unter den vorhandenen Druck- und Temperaturbedingungen, stellt demzufolge die Anpassung an das real vorliegende System dar. Alle geochemischen Berechnungen verlangen nach zumindest näherungsweise Beschreibung der Aktivitäten; dies geschieht für *solid solutions* unter Zuhilfenahme von Aktivitätsmodellen.

Kristalline Lösungen unterscheiden sich von Gasmischungen oder flüssigen Lösungen durch Mischungen auf speziellen kristallographischen Gitterplätzen. Dies verlangt nach zusätzlichen thermodynamischen Informationen bezüglich der Gitterplatzbelegung in Kristallen, um eine vernünftige Beschreibung zu erhalten. Die meisten Minerallösungen stellen kompliziertere Mischungen dar. Diesem Problem kann man sich nähern, indem man die Gesamtzusammensetzung als eine Mischung stöchiometrisch wohldefinierter Endglieder auftrennt, wobei diese zum Teil nicht stabil sind und nur als idealisierte Komponente existieren. Die Wahl dieser Komponenten geschieht im Rahmen von thermodynamischen Mischungsmodellen. Ein einfaches Beispiel hierfür stellen Olivine der Mischkristallreihe Forsterit-Fayalit dar, bei denen der Molenbruch des Kationenverhältnisses der beiden Endglieder zur Beschreibung herangezogen wird: $X^{\text{Mg}^{2+}}$ für $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$.

Im CMAS-System ergeben sich für die drei hier interessierenden Phasen Granat, Clino- und Orthopyroxen folgende Ansätze (Wood & Holloway, 1984)

2.2.1 PYROXENE

Der Join zwischen $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ und $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ beinhaltet den in C2/c kristallisierenden diopsidischen Clinopyroxen, den pigeonitischen Clinopyroxen in P2₁/c und den Orthopyroxen der Raumgruppe Pbc_a. Durch das begrenzte Stabilitätsfeld ist der Pigeonit aber von keiner Bedeutung in Spinell-Granat-Reaktionen im System und wird daher in der Betrachtung ausgeklammert (in komplexeren asymmetrischen Mischungsmodellen, wie sie z.B. Lindsley (1981) vorschlägt, wird das Stabilitätsfeld des Pigeonits zutreffend beschrieben). Dadurch vereinfacht sich das System: Die Mischungslücke zwischen Diopsid und Enstatit wird dann als Koexistenz zweier regulärer, symmetrischer *solid solutions* interpretiert:

Diese Betrachtungsweise beruht auf einem Auftrennen jeglicher thermodynamischer Exzeßfunktion durch eine Reihenentwicklung in einzelne Terme, die jeden Molenbruch einer Komponente mit einem sog. Margules-Parameter W_x multiplizieren; dieser beschreibt die Relevanz des zu betrachtenden Molenbruchs im Rahmen der Exzeßgröße.

Aus $G_{\text{exz}} = A + BX_2 + CX_2^2 + DX_2^3$ (...) folgt für ein binäres, symmetrisches System X_1/X_2 ($X_1 = X_2 = 0.5$)- unter Beachtung von $A = D = 0$ und $B = -C = W_G$ (symmetrisches System)-, welches die einfachste Form eines nichtidealen Verhaltens darstellt:

$$G_{\text{exz}} = W_G X_2 (1 - X_2) = W_G X_1 X_2 \quad (2.16)$$

W_G ist zusammensetzungsunabhängig, aber weiterhin eine Funktion von Temperatur und Druck. (Nordstrom & Munoz, 1994). Im Falle der Mischungseigenschaften von Enstatit und Diopsid ergibt sich nach Holland et al. (1979) für die freie Mischungsenthalpie folgender Ausdruck.

$$G_{\text{mix}} = RT(X_{\text{En}} \ln X_{\text{En}} + X_{\text{Di}} \ln X_{\text{Di}}) + \Delta G_{\text{Exzeß/mix}}^{M2} \quad (2.17)$$

wobei sich der letzte Term als Exzeßgröße der Ca/Mg-Mischung auf dem größeren M2-Platz darstellt:

$$\Delta G_{\text{Exzeß/Mix}}^{M2} = W_G X_{\text{Di}} X_{\text{En}} \quad (2.18)$$

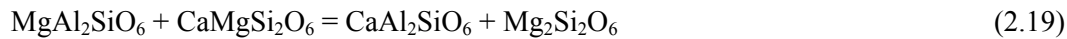
Der hieraus ermittelte Wert für W_G kann die experimentell ermittelte Mischungslücke zwischen beiden Phasen ausreichend darstellen, da so T als f(X) dargestellt werden kann, auch wenn bei erhöhten Drucken in diesem Modell der Druckeinfluß zu stark berücksichtigt wird (Brey & Huth, 1986), was allerdings am prinzipiellen Modell nichts ändert.

Erweitert man das System um Al_2O_3 , so kann die Gesamtzusammensetzung des Clinopyroxens durch drei Komponenten beschrieben werden, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ und die Ca-Tschermak-Komponente CaAlAlSiO_6 . Eine weitere Komponente MgAlAlSiO_6 analog der Ca-Tschermak-Komponente ist auch existent, je nachdem, ob die Konzentration an Ca (OPX, M2) kleiner oder größer als die des Al^{VI} (OPX, M1) ist. In ersterem Fall kann diese Mg-Tschermak-Komponente CaAlAlSiO_6 ersetzen.

Diese Mischung wird wie folgt behandelt:

Die Mischungsparameter für jeden einzelnen Gitterplatz werden mit einem 'cross-site' (oder 'reziproken') Term kombiniert, der in Betracht zieht, daß selbst wenn Mischung auf einem einzelnen Gitterplatz ideal sein kann, die Kombination mehrerer Mischungen auf unterschiedlichen Gitterplätzen zu einem zusätzlichen Beitrag zu ΔG führt. (Wood & Nicholls, 1978). Es existieren drei binäre Mischungen: Al und Mg auf M1, Ca und Mg auf M2, und Al, Si auf T.

Die Freie Exzeßenthalpie setzt sich nun aus einem Term für diese angesprochenen Gitterplätze und einem reziproken Term zusammen, der das interne Gleichgewicht



beschreibt. Dieser Term deutet zumindest auf eine gewisse Nahordnung zwischen den Gitterplätzen hin, was auch aus der einfachen Überlegung, daß der große Unterschied im Ionenradius zwischen Ca^{2+} und Al^{3+} eine Nahordnung erwirken dürfte, qualitativ prognostizierbar ist.

Allerdings steht dieser Ansatz in nur schlechter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen (Nickel, Brey & Kogarko, 1985). Diese deuten auf unterschiedliche Prozesse bei der Inkorporation von Aluminium hin; bei niedrigen Konzentrationen verhält sich Aluminium als Spurenelement und folgt dem Henry'schen Gesetz (s. Kapitel 3). Bei höheren Konzentrationen (über 0.06 afu) deuten die Daten auf entweder ideale Mischung wie oben beschrieben hin, oder auf ein Nivellieren aller Nichtidealitäten. Bei niedrigeren Konzentrationen findet man hingegen deutlich von $\Delta G^{\text{Exz}} = 0$ verschiedene Werte (s. Abb. 2.1)

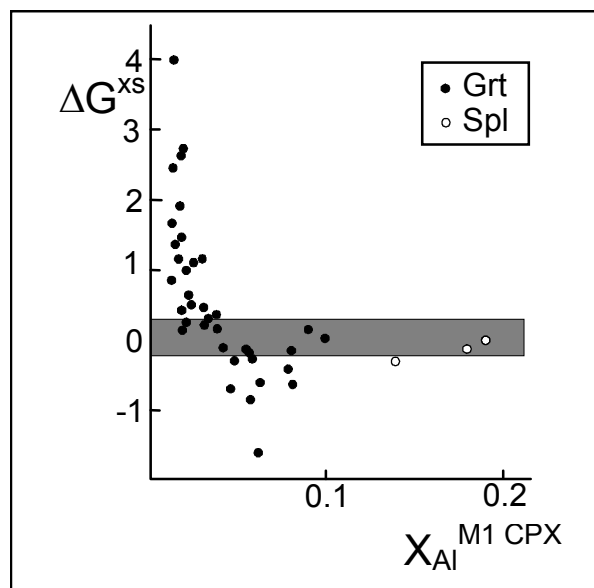


Abb. 2.1: Die freie Exzeßenthalpie (in kJ) für die experimentellen Daten von Nickel, Brey & Kogarko (1985) als Funktion des Aluminiumgehalts auf der M1 Position des Klinopyroxens

Da allerdings für $X_{\text{Al}}^{\text{CPX}}=0$ auch $\Delta G^{\text{Exz}} = 0$ sein muß, wenn dieser Exzeßterm den Magnesiumaustausch zwischen En-komponente im CPX und im OPX beschreibt, kann nur eine komplizierte theoretische Erörterung diesen Sachverhalt erklären, der unterschiedliche Einbaumechanismen in Betracht zieht. Aus diesem Beispiel kann gefolgert werden, daß eine quantitative Behandlung des Pyroxen-Verhaltens im einfachen System CMAS sehr kompliziert wird und ein empirischer Ansatz hier vernünftiger erscheint, der die gefundenen Abhängigkeiten besser beschreibt.

Im weiteren sind die Probleme bei der thermodynamischen Behandlung der Pyroxene kein Hinderungsgrund für thermometrische Anwendungen, da empirische Thermometerkalibrierungen auf dem Grundsatz beruhen, daß sich die meisten Nichtidealitäten bei Austauschreaktionen zwischen Mineralen gegenseitig aufheben. Daraus folgt: Es muß nur die beste Beschreibung der Abhängigkeiten von p, T und X für einen gegebenen Kalibrierungs-Bereich gefunden werden.

2.2.2 GRANATE

Die thermodynamische Behandlung der Mischkristallreihe Pyrop-Grossular liefert ein uneinheitliches Bild, eine gesamte Betrachtung des Joins im Rahmen eines einfachen Mischungsmodells was bislang nicht möglich (Wood & Holloway, 1984). Alle Nichtidealitäten von Granaten im System CMAS beruhen auf den Konsequenzen der Mischung von Ca und Mg auf dem dodekahedralen Gitterplatz im Granat.

Es ist daher nützlich, die gesamte Mischungsreihe in einzelne Bereiche aufzutrennen, die dann gesondert betrachtet werden müssen. Hier kann es dann gelingen, durch ein reguläres Lösungsmodell dieses binäre System ausreichend zu beschreiben.

Durchschnittliche Granattherzolithe besitzen bis zu 5% Calcium (McDonough & Rudnick, 1999), dies bedeutet, daß die natürlich vorkommenden Mantelgranate einen Pyropanteil von mehr als 85% besitzen (um die Analogie zu den Experimentellen Bedingungen dieser Studie (NCMAS+V,Sc) hier zu wahren, ergibt sich der Mg-Gehalt als die Summe der Fe^{2+} - und Mg^{2+} -Gehalte in der Natur). Dies bedeutet, daß gerade die Beschreibung pyropreicher Granate für unser Verständnis des Oberen Erdmantels von besonderer Bedeutung ist.

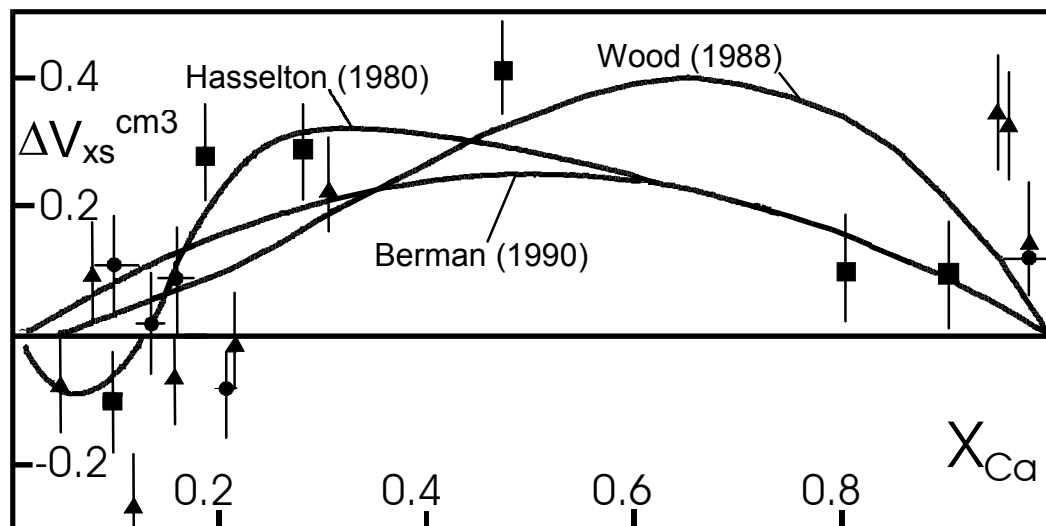


Abb. 2.2 Exzeßvolumina der Mischungsreihe Pyrop-Grossular in Abhängigkeit vom Molenbruch. Bei pyropreichen Zusammensetzungen existieren stark streuende Daten, die (s. Text) unterschiedlich interpretiert werden (Ganguly et al., 1993)

Gerade für diese existieren zahlreiche, unterschiedliche Ansätze, von denen einige in 2.2 abgebildet sind; auffällig ist eine starke Diskrepanz der Modelle für den Bereich um Py_{85} .

Qualitativ wäre zu erwarten, daß die Exzeßentropie ein Spiegelbild des Exzeßvolumens darstellt und daher für die interessierenden Zusammensetzungen Null oder leicht negativ ist (Wood & Holloway, 1984). Diese Annahmen können nur durch experimentelle Studien verifiziert werden, aus denen S^{Exz} abgeschätzt werden kann. Die Daten aus Phasengleichgewichten deuten darauf hin, daß Granate dort keine oder nur eine sehr geringe, negative Exzeßentropie aufweisen. Dies ist so nicht mit symmetrischen Exzeßfunktionen vereinbar, so daß Wood und Holloway (1984) *stark asymmetrische* Exzeßfunktionen definieren, die bei Zusammensetzungen von ca. Py_{85} zu keinem Beitrag einer Exzeßentropie führen und so mit den $\Delta V_{Exzeß}$ -Daten in Abb. 2.2 korrelieren. Andere Autoren verweisen auf eine Diskontinuität der Eigenschaften bei ungefähr Py_{80} (Gasparik, 1984). Weitere Arbeiten konnten positive, asymmetrische Exzeßvolumina dokumentieren, wobei aber auch hier

negative Abweichungen bei Pyrop-reichen Zusammensetzungen festgestellt worden sind (s. 2.2)(Geiger, 1999 oder Ganguly et al., 1993).

Auf der anderen Seite konnten Datenanpassungen aus experimentellen Studien an stark magnesiumhaltigen Granaten aufzeigen (Brey, Nickel & Kogarko, (1986), daß keinerlei Exzeßentropieterm nötig ist und daß das einfache, regulär symmetrische Mischungsmodell

$$RT \ln \gamma_{Py} = 3(X_{Ca}^{grt})^2 W_{Ca-Mg}^{grt} \quad (2.20)$$

die meisten Datenpunkte in Einklang miteinander bringt. Der Margules-Parameter W für die Ca-Mg-Wechselwirkungen kann sowohl druck- wie auch temperaturabhängig sein und zieht somit Exzeßvolumina und -entropien in Betracht. Hierzu wird er zweckmäßig in W_V und W_H aufgespalten, für die Brey et al. aus einer multiplen, linearen Regression Werte ermitteln konnten. Dieser Ansatz ist aber nur auf diesen speziellen Zusammensetzungsbereich hin ausgearbeitet und besitzt keine Gültigkeit für die gesamte Pyrop-Grossular-Mischkristallreihe.

Eine Erweiterung um ein zusätzlich verfügbares M^{3+} -Ion zur Substitution auf Y wie V^{3+} oder Sc^{3+} bedarf einer Erweiterung unter Berücksichtigung (s. Clinopyroxen) reziproker Lösungen, d.h. eventuell vorhandener Nahordnungen.

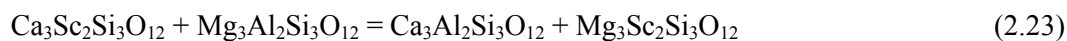
Ein Mischungsmodell basiert auf einer Mischung auf 2 Gitterplätzen mit unabhängiger Mischung der zwei- und dreivalenten Kationen. Zwei unabhängige Zusammensetzungsparameter können die Granatzusammensetzung scandiumhaltiger Granate folgendermaßen beschreiben:

$$X_{Ca} = Ca / (Ca + Mg) \quad (2.21)$$

und

$$X_{Sc} = Sc / (Sc + Al) \quad (2.22)$$

Hierzu kommt die reziproke Reaktion



Das Gesamtvolumen ergibt sich dann als

$$V^{Grt} = (X_{Mg} - X_{Sc})V_{Pyrop} + X_{Ca}V_{Grossular} + X_{Sc}V_{Sc-Pyrop} + X_{Ca}X_{Sc}\Delta V_{rez.reakt.} + V_{CaMg}^{Exzeß} + V_{ScAl}^{Exzeß} \quad (2.24)$$

mit ΔV als der Volumendifferenz der reziproken Reaktion 2.21 und den Exzeßmischvolumina V^{Ex} in Bezug auf die jeweilige Substitution im Granat. Selbst bei Verfügbarkeit der genauen Molvolumina der hier angesprochenen Endglieder zeigen Untersuchungen am ähnlichen System FCMA5+Cr eine zu große Streuung der für die Lösung von Gleichung 2.24 nötigen Daten (Brey et al., 1999), so daß ohne zusätzliche Parameterisierung keine genauen Daten zugänglich sind. Weiter sind für die scandiumhaltigen Granate keinerlei thermodynamische Daten in der Literatur verfügbar, so daß eine mathematische Lösung für obige Gleichung bis dato nicht möglich ist. Im Falle von Vanadium (III) sind Arbeiten hierzu im Gange (J. Angelkort, 2001), die eine genauere Bestimmung der Mischungseigenschaften erlaubt. Ähnliche Untersuchungen am Join Pyrop-Knorringit für die Mischung von Chrom und Aluminium deuten auf eine ideale Mischbarkeit hin, auch wenn die Streuung der Daten und die daraus resultierenden Unsicherheiten groß sind (Doroshev et al., 1997)

2.3 PHASENBEZIEHUNGEN IM SYSTEM CMAS

Wie bereits im Kapitel 1.1.2 dargelegt bietet das synthetische System CMAS eine vernünftiges Modell für den Oberen Erdmantel. Aus diesem Grund sind zahlreiche experimentelle Arbeiten durchgeführt worden, die die Phasenbeziehungen näher festgelegt haben und die unterschiedliche Mischungseigenschaften der Phasen genauer untersucht haben. Grundsätzlich bietet es sich bei einem 4-Komponentensystem wie CMAS an, Darstellungen in einem Tetraeder mit den entsprechenden oxidischen Endgliedern an den Ecken aufzutragen. Durch einige Vereinfachungen, die die komplexe Chemie natürlicher Basaltproben auf das CMAS-System reduzieren (so z.B. geht FeO in MgO oder Cr_2O_3 in Al_2O_3 ein) gelang O'Hara 1968 eine Projektion, die in dieser Form bis heute ihre grundsätzliche Gültigkeit bewahrt hat, auch wenn für die graphische Betrachtung der verschiedenen Mischungen detailliertere Darstellungen nötig sind. 3 Projektionen innerhalb der CMAS-Tetraeders bieten sich an, bestimmte Beziehungen näher zu beleuchten (Cox et al., 1993):

a) vom Olivin aus auf die Ebene CS-MS-A, ein ternäres System mit den Endgliedern Wollastonit, Enstatit und Korund sowie dem dazwischenliegenden Grossular-Pyrop Join. Diese Darstellung ermöglicht die Darstellung der Granat-Pyroxen-Gleichgewichte in Bezug auf das Mischungsverhalten der Pyroxene und wird im Rahmen dieser Arbeit – z.T. leicht modifiziert als $A = \text{Al} + \text{Sc}$ oder V-hauptsächlich verwandt.

b) vom Enstatit aus in die Ebene $\text{M}_2\text{S}-\text{A}_2\text{S}_3-\text{C}_2\text{S}_3$. Hier liegt als einzige natürliche Phase Olivin an der Ecke der ternären Darstellung, die vor allem Kristallisationspfade vom Enstatit aus gut darstellen kann, auch wenn (bei allen anderen aufgeführten Projektionen) Verzerrungen auftreten, die die Interpretation erschweren.

c) vom Diopsid aus in die Ebene $\text{C}_3\text{A}-\text{M}-\text{S}$. Diese Projektion erlaubt die Unterscheidung von Si-übersättigten tholeiitischen Basalten (Quarz-normativ) und Si-untersättigten Alkalibasalten (Olivin-normativ), die in Darstellung a) z.B. übereinander lägen und daher nicht unterscheidbar sein würden.

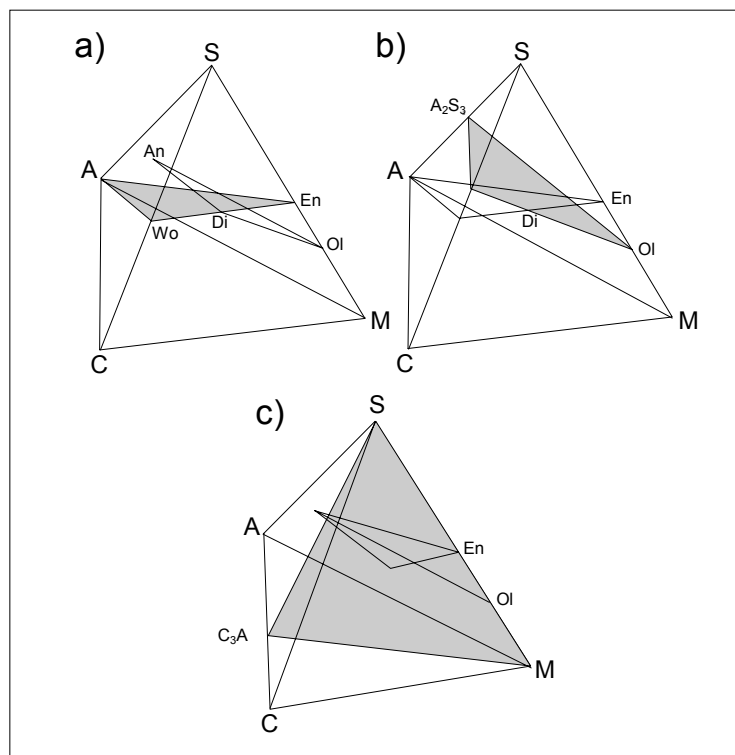
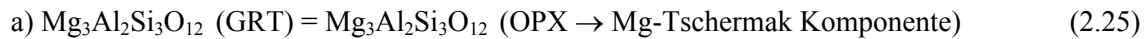


Abb. 2.3: Das CMAS-System nach O'Hara (a-c s. Text). Die Verhältnisse im Tetraeder werden auf die jeweils grau unterlegten Flächen projiziert.

Granat / Pyroxen Equilibria

In einem 4-Komponentensystem wie CMAS ergeben sich bei Anwesenheit der 3 Phasen Klinopyroxen, Orthopyroxen und Granat der Phasenregel entsprechend 3 unabhängig voneinander wählbare Freiheitsgrade: Druck, Temperatur und Gesamtzusammensetzung.

Die Zusammensetzung der einzelnen Phase ist aber bei Vorgabe von Druck und Temperatur invariant; auf ihre Charakteristika soll hier näher eingegangen werden. Die Zusammensetzungen der 3 Phasen sind durch folgende Reaktionen (Perkins & Newton, 1980) festgelegt:



Granat:

Erste Untersuchungen von (Chinner et al., 1960) bei 1250°C und ca. 3.2 GPa zeigten eine komplette Mischbarkeit auf dem Join Grossular –Pyrop auf. Spätere Arbeiten von Boyd (1970) widerlegten dies und definierten bei 3GPa und 1200° eine Mischungslücke zwischen 22 und 38% Pyropanteil (s. Abb. 2.4). In diesen Bereich fällt die beachtliche Löslichkeit von Aluminium im Diopsid, der entweder mit überwiegend Magnesium- oder überwiegend Calciumgranat sowie Al_2O_3 im Gleichgewicht steht. Eine weiter gefaßte Mischungslücke finden Maaloe und Wyllie (1979) in ähnlichen Experimenten bei 3 GPa und 1300°. Durch Druckerhöhung verschwindet diese Mischungslücke; eine vollständige Mischbarkeit konnte bei 4.1 GPa und 1200° im Gleichgewicht mit Quarz (Hensen, 1976) experimentell und theoretisch bestätigt werden.

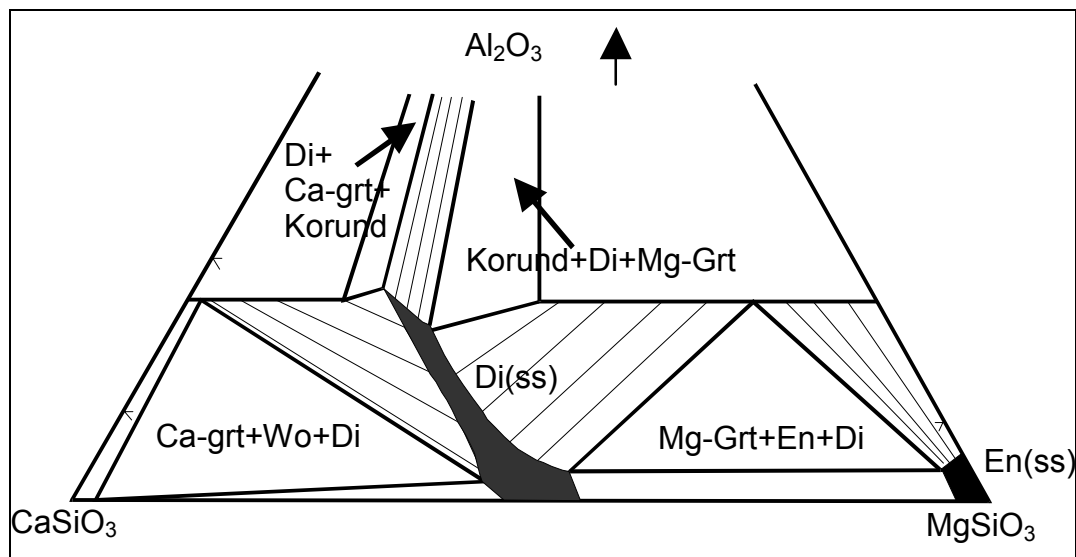


Abb 2.4: Phasenbeziehungen im System CMAS bei 1200°C und 3 GPa (Boyd, 1970)

Der große Unterschied der Ionenradien zwischen Ca^{2+} und Mg^{2+} für die KZ=8 deutet auf eine Druckabhängigkeit der Grossular Komponente im Pyrop und so konnte (s. Kap.5) (Brey, Nickel & Kogarko, 1986) für Granat-Orthopyroxen-Gleichgewichte ein Geobarometer entwickelt werden, welches auf Gleichung 2.25 beruht.

Pyroxene:

Die Mischungslücke zwischen den beiden Pyroxenen ist temperaturabhängig und die Basis für das am häufigsten benutzte OPX-CPX-Geothermometer (s. Kap. 5). Mit steigender Temperatur wird vor allem die Enstatitkomponente im Diopsid und weniger stark die Diopsidkomponente im Enstatit gelöst. Steigender Druck erniedrigt die Löslichkeit.

Durch die Einführung einer Aluminiumkomponente erfahren diese Verhältnisse eine deutliche Komplexierung. Wie schon gezeigt, ist eine thermodynamische Modellierung dann nicht einfach, so daß an dieser Stelle nur festgehalten werden soll, daß der Aluminiumeinbau mit steigendem Druck im Granatfeld immer geringer wird. Der Einbau in Diopsid geschieht vor allem als Ca-Tschermak-Komponente, während er sich im Orthopyroxen als Mg-Tschermak-komponente vollzieht (Brey, Nickel & Kogarko, 1986).

3. SPURENELEMENTE UND IHRE VERTEILUNG ZWISCHEN MINERALPHASEN

3.1 EINFÜHRUNG

Der Ausdruck ‘Spurenelement’ besitzt keine feste Definition. Üblicherweise werden Elemente als Spurenelement angesehen, wenn ihre Konzentration in der zu betrachtenden Phase weniger als einige Tausend ppm beträgt. Die besondere Bedeutung von Spurenelementen gründet auf der großen Vielfalt ihres Verhaltens bei sub-solidus- solid-liquid- usw. Gleichgewichten.

Um die Verteilung von Spurenelementen zu quantifizieren benutzt man Verteilungskoeffizienten, die als Quotient der Konzentration des interessierenden Elements definiert sind. Hierbei wird unterschieden zwischen

$$D^{PhaseA/PhaseB} = \frac{[SpurenelementXinA]}{[SpurenelementXinB]} (wt\%) \quad (3.1.a)$$

und

$$D^{*PhaseA/PhaseB} = \frac{[SpurenelementXinA]}{[SpurenelementXinB]} (mol\%) \quad (3.1.b)$$

Der für Fest-Flüssig-Gleichgewichte verwandte Verteilungskoeffizient D hat bei Fest-Fest-Verteilungen nur bedingte Brauchbarkeit, da bei stark unterschiedlichen Molekulargewichten der beiden interessierenden Elemente leicht falsch interpretierbare Quotienten entstehen; außerdem ist eine Vergleichbarkeit von D -Werten zwischen verschiedenen Verteilungen unterschiedlicher kristalliner Phasen de facto unmöglich. Dennoch wird diese Form oft bei der Bestimmung von Mineral/Schmelz-Verteilungen gewählt, obwohl kein modernes Analyseverfahren die prozentuale Geichtsverteilung direkt ermittelt, sondern Atome oder Moleküle zählt, es aber dort am einfachsten anzuwenden ist: Eine Normierung einer silikatischen Schmelze auf eine feste Stöchiometrie ist so nämlich nicht durchführbar.

Um Verwechslungen zu vermeiden sind daher ALLE im Rahmen dieser Arbeit ermittelten, prozentual angegebenen Werte auf molare Größen bezogen, da hauptsächlich sub-solidus-Gleichgewichte untersucht worden sind. Literaturdaten, die z.T. ohne weitere Daten nicht umrechenbar sind, wurden ggf. als ‘wt%’ etc. gekennzeichnet.

Die Verwendung von Verteilungskoeffizienten zur Erklärung petrogenetischer Prozesse setzt voraus, daß unterschiedliche Spurenelementkonzentrationen (in unterschiedlichen Proben) keinen Einfluß auf die resultierenden D -Werte haben und daß eine Änderung der Hauptelementkonzentration deren Verteilung nur gering beeinflusst.

Die thermodynamische Behandlung dieser Annahme führt zum Henry’schen Gesetz über ideal verdünnte Lösungen. In *idealen* Lösungen gehorcht eine gelöste Substanz dem Raoult’schen Gesetz, welches besagt, daß der Dampfdruck einer Substanz gleich dem Produkt aus Molenbruch und Dampfdruck der reinen Substanz ist. Bei *ideal verdünnten* Lösungen ist nicht mehr der Dampfdruck die Proportionalitätskonstante, sondern eine Konstante K_H :

$$p_H = x_H K_H \quad (3.1)$$

Auf Spurenelemente in Festphasen angewandt bedeutet dies, daß die Anzahl der (Spuren-)Atome, die in eine Wirtsstruktur fester Zusammensetzung eingebaut werden, so gering ist, daß das einzelne Atom in einer komplett vom Wirt bestimmten Umgebung sitzt. Dies bedeutet, daß der Aktivitätskoeffizient des Spurenelements unabhängig von der Konzentration (in einem gewissen Bereich) der gleiche sein muß, da bei diesen niedrigen Konzentrationen die Gesamteigenschaften der Wirtsstruktur nicht oder nur sehr geringfügig verändert werden.

Der Geltungsbereich des Henry'schen Gesetzes muß für jedes System separat betrachtet werden. Hinzu kommt, daß es in einem extrem niedrigen Konzentrationsbereich Abweichungen vom ideal verdünnten Zustand gibt, da die in geringem Maß in jeder Struktur auffindbaren und entropisch notwendigen Punktdefekte ein anomales Verhalten in der Elementverteilung begründen (Henderson, 1986). Allerdings ist die Existenz dieses Bereichs umstritten und eventuell nur ein Artefakt der verwandten analytischen Methode (Watson, 1985). Diese war zumeist β -Track Autoradiographie während SIMS-Studien an den *selben* Proben die Ergebnisse widerlegen (Beattie, 1993) konnten. Der Grenzbereich des Henry'schen Gesetzes zu höheren Konzentrationen ist dagegen experimentell durch eine Versuchsreihe mit steigender Spurenelementkonzentration bei konstanten Druck- und Temperaturbedingungen leicht zu ermitteln. In einem Diagramm D^* als Funktion der Konzentration des interessierenden Elements ist D^* bei niedrigen Konzentrationen konstant und steigt beim Verlassen des Geltungsbereiches des Gesetzes mit der Konzentration an. Typische Konzentrationsbereiche für den Grenzbereich des Henry'schen Gesetzes liegen bei einigen Tausend ppm bis zu 2-3%.

3.2. EINBAUMECHANISMEN

3.2.1 HOMOVALENTE SUBSTITUTION

Eine Austauschreaktion zwischen zwei Phasen kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Im einfachsten Fall besitzt das substituierende Kation die gleiche Ladung wie das substituierte Kation, in diesem Fall spricht man von *homovalenter* Substitution. (Von einer *heterovalenten* Substitution spricht man hingegen, wenn z.B. zwei zweiwertige Kationen durch ein ein- und ein dreiwertiges Kation ersetzt werden.)

Für einen einfachen Gleichgewichtsprozeß wie z.B. den Austausch eines Metallkations zwischen Schmelze und Olivin ergibt sich:

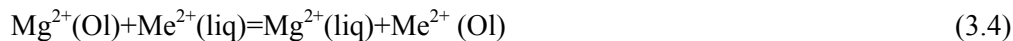


das Massenwirkungsgesetz ergibt dann

$$K = \frac{k_h^{Ol} X_{\text{MeSi}_2\text{O}_4}^{Ol}}{a_{\text{SiO}_2}^{liq} (k_h^{liq} X_{\text{MeO}}^{liq})^2} \quad (3.3)$$

mit k_H als Proportionalitätskonstante des Henry'schen Gesetzes.

Allerdings ist Gleichung 3.2 zur Beschreibung einer Spurenelementverteilung von nur geringer Anwendbarkeit, da keinerlei Austauschmechanismus zugrunde gelegt wird, d.h. kein Austauschpartner definiert wird. Wenn z.B. Mg^{2+} durch Me^{2+} substituiert wird, muß eine Austauschreaktion



definiert werden, die zu einem Verteilungskoeffizienten K_D führt

$$K_D = \frac{a_{Me^{2+}}^{Ol} a_{Mg^{2+}}^{liq}}{a_{Me^{2+}}^{liq} a_{Mg^{2+}}^{Ol}} \quad (3.5)$$

Sofern der tatsächliche Austauschprozeß vorliegt, kann dieser Verteilungskoeffizient als deutlich aussagekräftiger als D oder D^* angesehen werden, da seine Abhängigkeit von der Gesamtzusammensetzung deutlich niedriger ist, da er auf einer Austauschreaktion und nicht auf einem bloßen Konzentrationsunterschied beruht. Da ein Spurenelement Me^{2+} im Olivin und in der Schmelze das Henry'sche Gesetz befolgt (konstanter Aktivitätskoeffizient) und da ein Olivin im CMAS System reiner Forsterit ist ($a_{Mg}^{Ol}=1$), ergibt sich aus 3.5

$$K_D^* = a_{Mg^{2+}}^{liq} \left[\frac{Me^{Ol}}{Me^{liq}} \right] \quad (3.6)$$

Hier treten Konzentrationen anstelle von Aktivitäten auf, d.h. leicht zugängliche Daten anstelle der schwierig zu ermittelnden Aktivitäten. Wenn die Aktivität des Magnesiums in der Schmelze proportional seinem Molenbruch ist, dann vereinfacht sich die Gleichung 3.6 weiter zu

$$D_{Me}^* = \frac{const}{X_{Mg^{2+}}^{liq}} \quad (3.7)$$

Hieraus folgt, daß die Verteilung D^* des Metalls reziprok proportional zum Magnesiumgehalt der Schmelze ist. Diese Schlußfolgerung konnte durch experimentelle Arbeiten über den Austausch von Nickel (Hart & Davis, 1978) bestätigt werden.

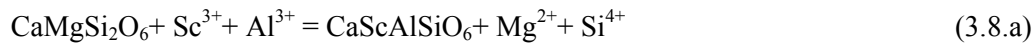
Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Verteilungskoeffizienten für Austauschreaktionen im Gültigkeitsbereich des Henry'schen Gesetzes konzentrationsunabhängig sind. Bei Untersuchungen der Abhängigkeiten von intensiven Zustandsgrößen muß die Variation der Hauptelemente jedoch genau beachtet werden, um einzelne Effekte voneinander trennen zu können.

3.2.2 HETEROVALENTE SUBSTITUTION

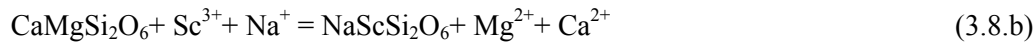
Der Austausch von zweiwertigen durch dreiwertige Ionen besitzt nicht nur im Rahmen dieser Arbeit besondere Bedeutung; zum Beispiel sind Seltenerdelemente (mit Ausnahme des Europiums ($Eu^{2+/3+}$) und des Cers ($Ce^{3+/4+}$)) alle dreiwertig und ihr Verhalten birgt zahlreiche petrogenetische Informationen.

Ein Ladungsausgleich kann durch zwei Mechanismen erfolgen:

a) Durch gekoppelten Austausch mit einem anderen Kation, um so heterovalente Ionen zu ersetzen, z.B.

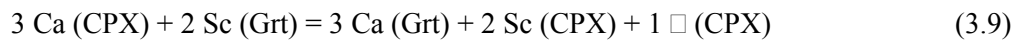


oder



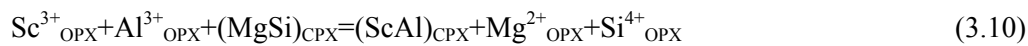
Austauschvektoren wie diese sind häufig und bilden die Grundlage für die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen.

b) durch Kationenleerstellen



Auch wenn diese Reaktion exotisch anmuten mag werden solche oder ähnliche, aber kompliziertere Austauschvektoren tatsächlich beobachtet (s. Kap. 9) (Prowatke, 2000). Der Konzentrationsbereich, in dem diese dort beschrieben worden sind, reicht bis zu einem Prozent Scandium im Diopsid ohne weiteren Substitutionspartner (System CMS+Sc).

Eine mögliche gekoppelte Austauschreaktion lautet:



Unter festgelegtem p,T und X_{Ges} gilt:

$$K_D = \frac{(a_{\text{ScAl}}^{\text{CPX}})(a_{\text{Mg}}^{\text{OPX}})(a_{\text{Si}}^{\text{OPX}})}{(a_{\text{Sc}}^{\text{OPX}})(a_{\text{Al}}^{\text{OPX}})(a_{\text{MgSi}}^{\text{CPX}})} \quad (3.11)$$

Der sich dann ergebende Verteilungskoeffizient K_D^* , bei dem die festgelegten (s.o.) Aktivitäten in K eingehen, da sie ja per Definition (Henry'sches Gesetz!) nicht variieren können,

$$K_D^* = \frac{(a_{\text{ScAl}}^{\text{CPX}})}{(a_{\text{Sc}}^{\text{OPX}})} = \text{const.} \approx D_{\text{Sc}}^{*\text{CPX/OPX}} \quad (3.12)$$

wird – unter der Annahme der Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes – unabhängig von der Sc-Konzentration sein. Allerdings muß für diesen Fall eine Beeinflussung der Verteilung durch den konkurrierenden Prozeß, die Substitution durch Fehlstellenbildung, berücksichtigt werden. Diese Reaktion lautet in der Form von 3.10



Aus den gleichen Überlegungen, die von 3.11 zu 3.12 führen, kann so formuliert werden

$$K_D^* = \frac{(a_{\text{Sc}}^{\text{CPX}})^2 (a_{\text{Leerst.}}^{\text{CPX}})}{(a_{\text{Sc}}^{\text{OPX}})^2} \quad (3.14)$$

Bei den vorliegenden niedrigen Konzentrationen kann das Henry'sche Gesetz angenommen werden; daher definiert sich ein neuer, vereinfachter Verteilungskoeffizient, der die Proportionalitätskonstanten der Aktivitäten miteinbezieht, K^{**} , als Quotient der Konzentrationen:

$$K_D^{**} = \frac{[Sc_{CPX}]^p [Leerst]}{[Sc_{OPX}]^p} \quad (3.15)$$

Daraus folgt, daß der Verteilungskoeffizient D^* für die Sc-Verteilung zwischen Klino- und Orthopyroxen von der Fehlstellenkonzentration abhängt. Diese wiederum setzt sich aus thermodynamisch notwendigen, intrinsischen Fehlstellen \square_{intr} und durch die Austauschreaktion entstandenen Fehlstellen \square_{Ex} zusammen:

$$D_{Sc}^{*PX/melt} = \sqrt{K^{**} / (\square_{intr} + \square_{Ex})} \quad (3.16)$$

Da die Konzentration an \square_{Ex} die Hälfte der Konzentration an Sc^{PX} beträgt, kann, sofern die Anzahl der \square_{Ex} die Anzahl an \square_{intr} weit übersteigt, der Verteilungskoeffizient D^* umformuliert werden als

$$D_{Sc}^{*CPX/OPX} = \frac{const}{\sqrt{[Sc_{CPX}]}} \quad (3.17)$$

Dies bedeutet allerdings, daß in diesem Fall D^* eindeutig von der Scandiumkonzentration abhängt, das Henry'sche Gesetz also nicht gilt. Sollte aber die Zahl an intrinsischen Fehlstellen die der Austauschfehlstellen übersteigen, wäre der resultierende Verteilungskoeffizient wieder konzentrationsabhängig.

Zusammenfassend bedeutet dies, daß eine gekoppelte Substitution zu einem konzentrationsunabhängigen D^* führt, während der Einfluß von Fehlstellensubstitution zweierlei beinhaltet: Auf der einen Seite werden bei niedrigsten Konzentrationen die intrinsischen Defekte überwiegen und daher wird das Henry'sche Gesetz gelten, bei Erhöhung der Spurenelementkonzentration wird aber ein konzentrationsabhängiger Beitrag zum Verteilungskoeffizienten kommen. Allerdings kann eine Struktur nicht jede Konzentration an Fehlstellen aufnehmen, was wiederum bedeutet, daß bei erhöhten Spurenelementkonzentrationen die Beeinflussung von D^* nach 3.17 unrealistisch ist und eine allgemeine Konzentrationsunabhängigkeit von Spurenelementverteilungen nahe legt (Holloway & Wood, 1991); dies stellt eine wichtige theoretische Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente dar.

3.3. THEORETISCHE BERECHNUNG VON VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN

3.3.1 IONENRADIEN

Neben dem bisher aufgezeigten Weg, sich der Verteilung eines Spurenelements von thermodynamischen Überlegungen her zu nähern, besteht auch eine weitere Möglichkeit der Beschreibung durch grundlegende kristallchemische Parameter. In den silikatischen Strukturen der Erde ist Sauerstoff das elektronegativste Ion; die EN-Differenz zu den Kationen beträgt im Schnitt 2

Einheiten, für Si-O z.B. 2.4 EN-Einheiten. Dies bedeutet, daß fast alle Bindungen stark ionischen Charakter tragen. Wenn die Kationen nun über keine ausgeprägt gerichteten d-Elektronen verfügen, kann man sie annähernd als harte kugelsymmetrische Sphären mit Ladungskonzentration am Mittelpunkt ansehen: Ihr Verhalten ist von der Ladung und der Größe des Ions geprägt (White, 1997). Die folgenden Überlegungen sind also hauptsächlich auf Kationen der 1. und 2. Hauptgruppe sowie die Seltenen Erden anwendbar; ansatzweise auch auf Scandium³⁺ mit seiner 3d⁰-Konfiguration. Vanadium-Kationen erfahren aufgrund ihrer 3d-Elektronen eine Kristallfeldstabilisierungsenergie, wie sie die Ligandenfeldtheorie fordert (s. Kapitel 4.3); weiterhin wird Vanadium als multivalentes Element in seinem Verhalten stark durch die Sauerstoffffugazität beeinflusst (s. Kapitel 6), die eine Beschreibung in der nachfolgenden Art nochmals kompliziert.

Die klassischen Arbeiten zur Ermittlung von Ionenradien (Shannon & Prewitt (1969) und Shannon, 1976) beruhen auf folgenden Grundsätzen:

- Eine simple Addition von Kationen- und Anionenradien zur Ermittlung interatomarer Abstände ist dann zulässig, wenn Koordinationszahl, Spin, Kovalenz, abstoßende Kräfte und Polyeder-Verzerrung berücksichtigt sind. Die hieraus resultierenden Radien sind strukturunabhängig.
- Die Radien variieren mit der Koordinationszahl.
- Bei konstantem Anion sind die Zellparameter isostruktureller Reihen proportional zu den Kationengrößen.

Die so von Shannon ermittelten Radien der für die vorliegende Arbeit wichtigsten Ionen sind:

Na ⁺ (KZ 8)	118 pm	Al ³⁺ (KZ 4)	39 pm
Na ⁺ (KZ 12)	139 pm	Al ³⁺ (KZ 6)	53.5 pm
Ca ²⁺ (KZ 8)	112 pm	Fe ²⁺ (KZ 6)	78 pm (High Spin)
Ca ²⁺ (KZ 10)	123 pm	Fe ³⁺ (KZ 6)	64.5 pm (High Spin)
Ca ²⁺ (KZ 12)	134 pm		
Mg ²⁺ (KZ 6)	72 pm	V ³⁺	64 pm
Mg ²⁺ (KZ 8)	89 pm	Sc ³⁺ (KZ 6)	74.5 pm
Si ⁴⁺ (KZ 4)	26 pm	Sc ³⁺ (KZ 8)	87 pm

Tabelle 3.1: Ionenradien nach Shannon (1976) für im Rahmen dieser Arbeit relevante Ionen; beim Auftreten unterschiedlicher Koordinationszahlen sind die jeweiligen Radien aufgeführt.

Hierbei ist für alle folgenden Betrachtungen festzustellen, daß sechsfach koordiniertes Scandium (74.5pm) zwischen den Radien für Fe²⁺ (78pm, KZ6, high-spin) und Mg²⁺ liegt (72 pm, KZ6), demnach –unter Beachtung des dann nötigen Ladungsausgleichs- ein Einbau auf den gleichen Gitterplätzen erwartet werden kann. Parallel dazu dürfte das Verhalten von V³⁺ dem von Fe³⁺ ähneln, auch wenn, wie oben angesprochen, hier elektronische Effekte die Interpretation erschweren.

3.3.2 ONUMA-DIAGRAMME

Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten Kristall/Schmelze vom Ionenradius wurde erstmals von Onuma et al. (1968) detailliert beschrieben. Trägt man die Ionenradien gegen die ermittelten Verteilungskoeffizienten $D^*_{\text{Mineral/Melt}}$ auf und verbindet isovalente Kationen, so ergeben sich negativ-parabole Funktionen, die ergo am Scheitelpunkt eine maximale Fraktionierung in den Kristall beschreiben. Es existiert also ein Ionenradius, der auf eine gegebene Kristallgitterposition ideal paßt und daher am stärksten fraktioniert. Da ein augitischer Klinopyroxen zwei mögliche Positionen M2 und M1 zur Verfügung stellen kann, entsteht für jede Position ein Maximum, so daß die Funktionen

isovalenter Kationen *zwei* Maxima besitzen. Im vorliegenden Graph aus der Originalarbeit muß beachtet werden, daß ein alter, ungenauer Wert für Sc^{3+} zugrundeliegt; mit dem oben erwähnten Wert von 74.5 pm würde der Datenpunkt 'Sc' genau auf der anderen Seite des Maximums, aber genauso auf der Funktion liegend, erscheinen (s. Abb. 3.1).

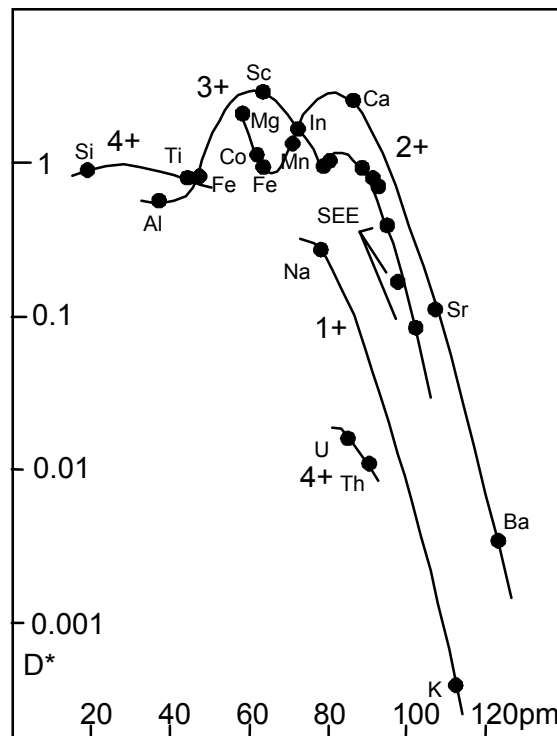


Abb. 3.1: Verteilungskoeffizienten als Funktion des Ionenradius; aus Onuma (1968). Einige der verwandten Radien entsprechen nicht mehr den heute üblichen Berechnungen nach Shannon (1976).

Für unterschiedliche Systeme erhält man unterschiedlich weit geöffnete Parabeln, auch die Lage des Maximums variiert in x und y mit dem System. Die Frage, welche Parameter auf welche Weise Lage und Form der Parabeln bestimmen, konnten durch die Arbeiten von Blundy und Wood geklärt werden (Kapitel 3.3.3)

3.3.3 DAS LATTICE STRAIN MODELL

(BLUNDY ET AL., 1996; BLUNDY & WOOD, 1994; WOOD & BLUNDY, 1997; V. WESTRENNEN ET AL., 1999)

3.3.3.1 EINFÜHRUNG

Obwohl die Verteilung von Elementen zwischen Kristall und Schmelze für verschiedenste geochemische Prozesse von grundlegender Bedeutung ist, konnten bislang nur bedingt quantitative Voraussagen getroffen werden. Die Verteilungskoeffizienten können sich für das gleiche Element auf dem gleichen Gitterplatz um mehrere Ordnungen unterscheiden, wenn unterschiedliche Kristallisationsbedingungen vorliegen.

Da der Verteilungskoeffizient D^*_i (Def. $[\text{i}]_{\text{mineral}} / [\text{i}]_{\text{Schmelze}}$) mit der Gleichgewichtskonstanten für eine entsprechende Bildungs- oder Austauschreaktion verknüpft ist, wird die große Varianz der Werte auf die zusammengefaßten Druck-, Temperatur- und Zusammensetzungseinflüsse zurückgeführt. Die

Relevanz dieser Variablen ist bekannt, trotzdem sind die quantitativen Zusammenhänge wenig verstanden.

In Näherung kann eine Verteilungsreaktion zwischen 2 Phasen energetisch in zwei Teile aufgespalten werden, $\Delta G_{\text{Bildung}}^Y$ und $\Delta G_{\text{Austausch}}^{Y-i}$ so daß sich ff. Zusammenhang ergibt:

$$\Delta G_{\text{Reaktion}} = \Delta G_{\text{Austausch}}^{Y-i} - \Delta G_Y^{\text{Bildung}} = -RT \ln K \approx -RT \ln D^* \quad (3.18)$$

Die freie Bildungsenthalpie beschreibt die unter Standardbedingungen gebildete Mineralphase. In Mehrkomponentensystemen bestimmt dieser Term die Mineral/Schmelz-Verteilung des Kations Y auf der entsprechenden Gitterposition als Funktion von p und T.

Die freie Austauschenthalpie beschreibt die Energie, die nötig ist, ein Kation i mit anderer Größe und/oder Ladung, aus der Schmelze heraus auf einen Gitterplatz zu bringen und gleichzeitig ein Kation y in der Schmelze zu lösen. Da Schmelzen im Normalfall deutlich komprimierbarer sind als Mineralphasen, wird dieser Term hauptsächlich von der mechanischen Spannung bestimmt, die ein 'falsches' Kation oder ein Defekt in der Struktur bewirkt.

Diese mechanische Spannung wird durch das Modell von Brice beschrieben, welches eine homovalente Kationendefektstruktur mit dem Young'schen Modul E in Bezug setzt:

$$\Delta G_{\text{strain}} = 4\pi \cdot EN_A \left[\frac{r_0}{2} (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right] \cong \Delta G_{\text{Austausch}} \quad (3.19)$$

mit

r_0 = Optimaler Radius für die Gitterposition

r_i = Radius des substituierenden Kations

Ersetzt man $\Delta G_{\text{Bildung}}^Y$ durch einen spannungskompensierenden Verteilungskoeffizienten $D^*_0(p, T, X)$, der eine spannungsfreie Substitution beschreibt ($r_i = r_0$) bei p, T, X, so erhält man:

$$D_i(p, T, X) = D_0(p, T, X) e^{\frac{-4\pi \cdot EN_A \left[\frac{r_0}{2} (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right]}{RT}} \quad (3.20)$$

Die Werte, die man für D_0 bei verschiedenen Valenzen erhält, hängen von der konfigurationellen Entropie des dotierten Kristalls ab, die wiederum bei heterovalenter Substitution vom ladungskompensierenden Mechanismus abhängt. Bei homovalenter Substitution sollte D_0 in etwa D_y entsprechen, d.h. $r_y \approx r_0$. Für die M2-Position des Clinopyroxen bedeutet dies, daß der 'ideale' Radius D_0^{2+} dem D_{Ca} entspricht.

Wenn man durch die experimentellen Daten (D_i) eine gewichtete Ausgleichskurve legt, erhält man best-fit-values für $D_0(p, T, X)$, E und r_0 für jede isovalente Reihe. Die sich ergebenden Einflüsse auf die Parabeln nach Onuma (1968) zeigt Abb. 3.2:

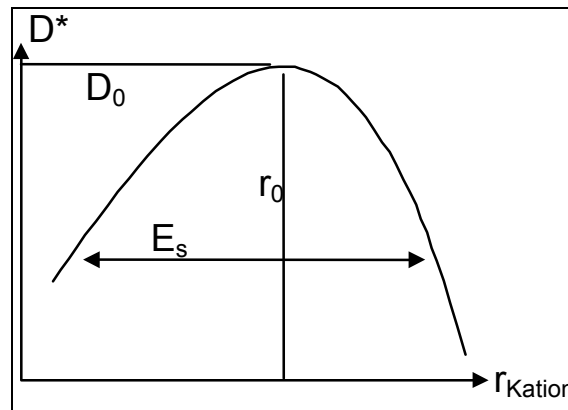


Abb 3.2: Schematische Darstellung der Beeinflussung von D^* -Werten durch die einzelnen Faktoren der Brice-Gleichung, wie sie im Lattice-Strain-Modell verwandt wird (nach Wood & Blundy, 1997)

a.) E-Werte

Die E-Werte sind stark ladungsabhängig, es ergibt sich ein ungefähr linearer Zusammenhang zwischen Ladung und E. Erwähnenswert in diesem Zusammenhang ist, daß bei homovalenter Substitution $E(\text{fit, eine Gitterposition}) = E(\text{bulk, experimentell bestimmt})$ bleibt. Das kann Zufall sein oder aber darauf hinweisen, daß die elastischen Eigenschaften eines Kristalls durch den größeren Kationenplatz bestimmt werden, und nicht durch das Si-O-Netzwerk. Eine allgemeine Aussage kann hier aber nicht getroffen werden, so z.B. konnten Hazen et al. (1994) aufzeigen, daß bei majoritischen Granaten die natriumreichsten Proben den höchsten Kompressionsmodul aufweisen, obwohl das Natriumkation sehr kompressibel ist. Für dreiwertige Kationen, die die M2 Position im Klinopyroxen besetzen, ergab sich nach Wood & Blundy eine einfache, lineare Abhängigkeit von Druck und Temperatur

$$E_{M2}^{3+} = 318.6 + 6.9p - 0.036T \quad (p \text{ in GPa, } T \text{ in K}) \quad (3.21)$$

b) r_0 -Werte

Als erste Vereinfachung von Blundy und Wood wurde angenommen, daß $r_0^{3+} = r_0^{2+}$ ist d.h. die r_0 -Werte für den CPX sind für alle Valenzen gleich sind. Für andere experimentelle Daten (Hart&Dunn) erhält man allerdings einen leicht verschiedenen r_0 -Wert, der sich darauf zurückführen lässt, daß deren CPX En-reicher ist, was eine Verkürzung der mittleren M2-O Bindungslänge mit sich führt. Dies könnte der Grund für die im CPX beobachtete Druckabhängigkeit von r_0 darstellen. Unter Verwendung von 3.20.b berechneten Wood & Blundy r_0 -Werte, basierend auf zahlreichen Experimenten, in denen drei oder mehr Klinopyroxen-Schmelz-Verteilungskoeffizienten gemessen wurden. Die Größe von r_0 variiert hierbei zwischen 97.9 und 105.5 pm und läßt sich als Funktion des Calciumgehalts auf der M2-Position und des Aluminiumgehalts auf der M1-Position berechnen:

$$r_0 = 0.974 + 0.067X_{Ca}^{M2} - 0.051_{Al}^{M1} \quad (3.22)$$

Die quantitative Beziehung zwischen den elastischen Eigenschaften eines Kristalls und seiner Elementverteilung kann also nun zur Vorhersage von D^* verwandt werden, was im folgenden für 2 Fälle ausgeführt wird.

1.) Der Verteilungskoeffizient D^*_A eines Kations A muß für ein System bei bekannten Druck-, Temperatur- und Zusammensetzungsbedingungen ermittelt werden. Für ein isovalentes Kation I kann

D^*_I berechnet werden. Unter Zuhilfenahme der Pyroxenzusammensetzung kann nach 3.22 r_0 berechnet werden; unter Einsetzen der p,-T-Bedingungen in 3.21 E. Mit dem bekannten D^*_A und dem dazugehörigen Radius r_A kann D_0 nach Gleichung 3.20 berechnet werden. Die so ermittelten Werte für $r_{0,E}$ und D_0 können dann zur Berechnung des D^*_A für Kation A dienen:

$$D^*_A = D_0 e^{\frac{-4\pi \cdot EN_A \left[\frac{r_0}{2}(r_A^2 - r_0^2) + \frac{1}{3}(r_A^3 - r_0^3) \right]}{RT}} \quad (3.23)$$

Aus den Daten für Calcium, ($D_A = D_{Ca} = 1$, $T = 1150^\circ\text{C}$, $E = 1,819$ kbar, $r_0 = 105$ pm) kann so z.B. die Verteilung von Radium zwischen Diopsid und Schmelze errechnet werden ($D^* = 8 \times 10^{-7}$).

2.) Wenn überhaupt keine Verteilungsdaten für ein isovalentes Kation a^{n+} bekannt sind, kann man die Koeffizienten eines heterovalenten Kations b^{m+} zur Vorhersage nutzen, sofern eine Beziehung zwischen beiden bekannt ist. Für jeden von Blundy und Wood angeführten CPX liegt D_0^{3+}/D_0^{2+} bei 0.14 ± 0.06 . Mit diesem Wert und den elastischen Daten sowie $r_0 = 1.02$ (für subcalcische CPX) / $D_{Ca} = 2.0$, $r_0 = 1.02$ Å, $D_0^{3+}/D_0^{2+} = 0.14$, $E^{3+} = 3,580$ kbar, $E^{2+} = 1,820$ kbar kann man eine mit experimentellen Daten gut korrelierende Parabel konstruieren.

Generell kann festgehalten werden, daß die seit den Arbeiten von Onuma bekannten Parabeln isovalenter Kationenradii als Funktion von Verteilungskoeffizienten in ihrer Form durch folgende Parameter bestimmt werden:

Die Lage des Maximums der Parabel entspricht dem idealen Kationenradius r_0 für die gegebene Struktur und dem dazugehörigen idealen Verteilungskoeffizienten D_0 . Die Verteilungskoeffizienten nehmen mit zunehmendem Abstand vom Maximum ab, dies entspricht Kationen mit einem immer größer werdenden Unterschied zum idealen Kation. Die Ableitung von D nach r_i , die 'Breite' der Parabel, nimmt mit zunehmendem E ab. D_0 zeigt starke Abhängigkeiten von Temperatur und Druck, während E solche nur in weitaus geringerem Maße zeigt, und sich r_0 hauptsächlich als Funktion der Kristallzusammensetzung ergibt.

Die so gewonnenen Verfahren sollen im folgenden auf die Sc-Verteilungen zwischen Clinopyroxen und Schmelze wie auch Granat und Schmelze angewandt werden. Unter Zuhilfenahme dieses 'Umwegs' ist es prinzipiell möglich, sub-solidus-Verteilungen zu berechnen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit experimentell untersucht worden sind. Die Anwendbarkeit dieser Methode auf die Verteilung von Scandium wird in Kapitel 9.1 und Kapitel 10 diskutiert. Aus in vorigen Kapiteln genannten Gründen ist von einer Anwendung dieser Verfahren auf Vanadiumverteilungen prinzipiell abzusehen.

3.3.3.2 ANSÄTZE ZUR MODELLIERUNG DER SCANDIUMVERTEILUNG MIT DEM LATTICE STRAIN MODELL

a) Klinopyroxen:

Eine Berechnung von Verteilungskoeffizienten für die Scandium-Verteilung zwischen Klinopyroxen und Schmelze gründet sich nach Gleichung 3.21

$$D_{Sc} = D_0 e^{\frac{-4\pi \cdot EN_A \left[\frac{r_0}{2}(r_{Sc}^2 - r_0^2) + \frac{1}{3}(r_{Sc}^3 - r_0^3) \right]}{RT}} \quad (3.24)$$

Im Gegensatz zu den Seltenerdmetallen erfolgt ein Einbau auf die M1-Position des Clinopyroxens. Bei gegebenem $r_{Sc}=74.5$ pm haben Klein et al. (2000) Werte für E, r_0 und D_0 durch eine nichtlineare Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt. Eine Reproduktion der experimentell von Hauri et al. (1994) ermittelten Scandiumverteilung zwischen Clinopyroxen und Schmelze ($D^*_{Exp}=0.808$ (1430°C, 2.5 GPa) bzw $D^*_{Exp}=1.66$ (1405°C, 1.7 GPa)) ergibt einen Young'schen Modul von 770 GPa bei 64 pm r_0 und $D_0=2.9$ bzw. 1500 GPa für E und $D_0=11$ bei gleichem r_0 . Allerdings zeigen diese Daten eine große Streuung der Youngschen Module: Für E_{M1}^{X3+} ergibt sich ein Wert von 1135 +/- 365. GPa, d.h. alle weiteren Verwendungen dieser Daten sind durch große Fehlerbereiche gekennzeichnet.

b) Granat:

Die Beeinflussung der Verteilungskoeffizienten zwischen Granat und Schmelze können ähnlich wie die des Clinopyroxens betrachtet werden. Experimente im System CMAS bei 3 GPa und 1530-65°C von van Westrenen et al (1999) konnten unter Verwendung des Lattice Strain Modells aufzeigen, daß Substitutionen der kristallographischen X-Position in Pyrop/Grossularmischgranaten durch Seltenerdmetalle und einige andere Me^{3+} -Ionen, u.a. Scandium, eine starke Abhängigkeit der D^* -Werte von der Hauptelementzusammensetzung zeigen. Daher ermittelten van Westrenen et al. Verteilungskoeffizienten für diverse dreiwertige, die X-Position substituierenden Kationen und führten numerische Approximationen für D_0 , r_0 und E durch. Die Variation von r_0 mit dem Grossular / Pyrop-Verhältnis und den daraus resultierenden Größenunterschieden der idealen X- und Y-Position konnte dann in eine lineare Abhängigkeit von r_0 gebracht werden:

$$r_0=0.993-0.0628X_{Pyrop} \text{ (in } 10^2 \text{ pm)} \quad (3.25)$$

Allerdings ergeben sich auch bei der Bestimmung von D_0 - und E-Werten erhebliche Probleme, die eine verallgemeinerte Anwendung, wie sie bei Clinopyroxen / Schmelzzusammensetzungen möglich ist, beschränken. Die Granatstruktur ist nur schwer komprimierbar und das Kompressionsmodul, das in das Youngsche Modul E eingeht, eine komplizierte Abhängigkeit von Kationenladung, Molvolumen und Bindungslängen aufweist, die mit älteren Modellen von Hazen et al. (1979) nicht befriedigend erklärbar ist. Klein et al. (2000) weisen darauf hin, daß die Flexibilität der X-Position des Granats - im Gegensatz zur M2-Position im Clinopyroxen - für die große Varianz der beobachteten Granat/Schmelz-Verteilungskoeffizienten verantwortlich ist. Die in dieser Studie aus experimentellen Daten errechneten E-Werte variieren stark und sprechen keine eindeutige Sprache. Auffällig an beiden Arbeiten ist eine Abweichung der Scandiumverteilungen von den Onuma-Parabeln.

Dies ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß van Westrenen et al.

a) argumentieren, daß Scandium auch die Y-Position besetzt, eventuell geringe Mengen auf der X-Position zu finden seien, sie aber ihre Me^{3+} -Kationen ausschließlich auf X zulassen, sich also widersprechen

und b) die unwahrscheinlichere Koordination (VIII) in der Diskussion mit einer falschen Ionenradius (89 statt 87pm) diskutiert wird, obwohl in der graphischen Darstellung (s. Abb. 3.3) die richtige gewählt wurde.

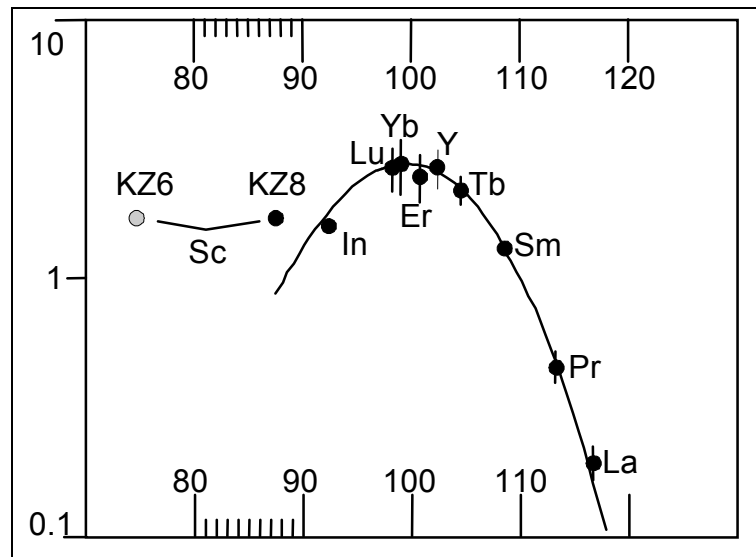


Abb. 3.3: Onuma-Diagramm von D^* (Grt/Melt) für dreiwertige Kationen. Exp. Daten: Run 13 nach v. Westrenen et al. 1999, Parabel berechnet mit $D_0=2.75$; $r_0=0.99$; $E=347\text{GPa}$. Zum Vergleich (s. Text) wurde der Ionenradius für Scandium in der Koordinationszahl (=KZ) 6 in grau eingezeichnet.

Dennoch wurde der gleiche Ansatz von Klein (2000) gewählt, um experimentell ermittelte Klinopyroxen/Granat-Verteilungskoeffizienten mit dem Lattice Strain Modell in Bezug zu setzen. Allerdings ließ sich eine Übereinstimmung von Parabeln mit gefundenen Scandiumverteilungen nicht finden; ein Parabel-Fit mit mehr als drei Elementen (idF Cr, Ga, Sc, Al), ließ sich nicht durchführen (M. Klein, pers. Kommunikation), was beweist, daß der Scandiumaustausch komplizierter erfolgt als von Blundy und Wood angenommen. Sollte Scandium unterschiedliche Positionen besetzen, wäre es aber unter Zuhilfenahme zweier Parabeln für beide Positionen theoretisch möglich, die prozentuale Belegung zu errechnen.

Durch die Wahl falscher Substitutionsreaktionen (s.o.) kann diesen Ergebnissen aber nur bedingte Gültigkeit zugerechnet werden.

Eine sub-solidus-Verteilung zwischen Granat und Pyroxen ist trotzdem (zumindest theoretisch) auf diesem Weg möglich, da

$$D^{*CPX/GRT} = (D^{*CPX/melt})(D^{*GRT/melt})^{-1} \quad (3.26)$$

Verteilungskoeffizienten sind zwar dimensionslose Größen, aber Quotienten von Konzentrationen, die wiederum als intensive Zustandsgrößen wegunabhängig sind. Daraus resultiert, daß Gleichung 3.26 auch wegunabhängig sein muß.

4. SCANDIUM UND VANADIUM IM OBEREN ERDMANTEL

4.1 EINLEITUNG

Für eine systematische Betrachtung des Verhaltens von Scandium und Vanadium im Oberen Erdmantel benötigt man folgende Eckdaten:

1. Die Konzentrationen von Scandium und Vanadium in chondritischen Meteoriten und entsprechend im Erdmantel, d.h. die Verteilung zwischen Kruste, Mantel und Kern.
2. Wie verteilen sich Scandium und Vanadium zwischen den Phasen des Oberen Erdmantels, welche Abhängigkeiten von p , T , X und fO_2 bestehen hierbei?
3. Wie ist die Verteilung der beiden Elemente zwischen kristallinen Phasen und Schmelzen?

Die Gesamtzusammensetzung der Erde kann auf verschiedenen, sich ergänzenden Wegen ermittelt werden, wobei besonders die Ergebnisse a) der Messung seismischer Wellengeschwindigkeiten, b) der Zusammensetzung kohlgiger Chondrite und c) petrologischer Modelle, die die Peridotit-Basalt-Beziehungen beschreiben (wie z.B. das Pyrolitmodell) herangezogen werden können (McDonough & Sun, 1995).

Nach Untersuchungen an massiven Peridotiten ist Scandium als leicht inkompatibles Element zu betrachten, was durch experimentell bestimmte Verteilungskoeffizienten zwischen Olivin und Schmelze belegt wird (Lindstrom, 1976). Der Primitive Erdmantel weist in Bezug auf refraktäre, lithophile Elemente die gleichen *relativen* Verhältnisse wie die in kohlgigen Chondriten auf. Für drei dieser Elemente – Calcium, Aluminium und Titan- ergibt sich der ungefähr 2,75-fachen Wert der C1-Chondriten.

Deshalb sind die Werte für das geo- und kosmochemisch ähnliche Element Scandium so abschätzbar und liegt bei 16,2 wt ppm Scandium für die *Bulk Silicate Earth* (McDonough & Sun, 1995). Die Konzentration an Vanadium in der Bulk Silicate Earth von 82 wt ppm wurde aus Peridotit-Daten (Jagoutz et al. 1979; McDonough & Frey, 1989) und archaischen Komatiiten (Sun, 1982) abgeschätzt; Korrelationen zwischen Ca, Sc, und Yb bez. des Vanadiums ergeben einen gleichen Wert von ungefähr 82 wt ppm bei 56 wt ppm im C1-Chondriten (McDonough & Sun, 1995). Parallelen zwischen dem Vanadiumgehalt der Erde und des Mondes werden als Indiz für die Mondbildung aus Erdmaterial gewertet (M. Drake et al., 1989).

Im Vergleich zum Scandium ist das Verhalten von Vanadium nur zum Teil als lithophil zu beschreiben. Unter höchsten Drucken und Temperaturen wie auch reduzierenden Bedingungen entwickelt Vanadium siderophile Eigenschaften, fraktioniert in den Erdkern. Erstmals wurde diese Verarmung an Vanadium im Erdmantel relativ zu C1-Chondriten von Ringwood erkannt (Ringwood, 1966). Dieses Verhalten konnte durch experimentelle Studien verifiziert werden (Ringwood et al., (1990); Geßmann & Rubie, 1998) und erklärt schlüssig die Verarmung an Vanadium relativ zu Magnesium im Unteren Erdmantel, wie sie bei Vergleichen von C1-chondritischen Daten mit solchen aus nur leicht verarmten Mantelproben gefunden wurde.

4.2 PUBLIZIERTE ANALYSEN SCANDIUM- UND VANADIUMHALTIGER XENOLITHE

Scandium- und Vanadium-Konzentrationen in Xenolithen wurden bisher nur von wenigen Gruppen gemessen. Publierte Analysen liefern dennoch einen guten Überblick über die Scandium- und Vanadiumgehalte von Spinell- und Granatperidotiten aus unterschiedlichen geotektonischen

Positionen. Hierbei gilt es zu beachten, daß die gemessenen Vanadiumkonzentrationen u.U. auch Gemische unterschiedlicher Oxidationsstufen darstellen können und daher vorsichtig interpretiert werden müssen.

Die in Tabelle 4.1 (s. separate Seiten im Anhang an diese Seite) aufgeführten Analysen entstammen folgenden Arbeiten:

N. Shimizu, C. Allegre, *Contrib Mineral Petrol*, 67, (1978), 41-50

Eine der ersten massenspektrometrischen Studie an Lherzolithen aus unterschiedlichen Kimberlitpipes. 12 davon sind Granatlherzolithe, 2 Lherzolithe + Phlogopit+K-Richterit. Die Unterscheidung erfolgt in drei Gruppen, I mit niedrigen Strontium- und Zirkongehalten und gescherter Textur, II mit mittleren Sr, Zr-Konzentrationen und granularer Textur, III mit hohen Strontium und Zirkongehalten und granularer Textur.

H.G.Stosch, *Contrib Mineral Petrol*, 78, (1981), 166-74

H.G.Stosch, *Fortschr. Mineral.*, 65, (1987), 49-86

Die Analyse erfolgte mit Neutronen – Aktivierungs (INAA). Bei den aus der Eifel stammenden Proben handelt es sich um Klinopyroxen-arme Lherzolithe und Harzburgite (+ Amphibol, Phlogopit), die an inkompatiblen Spurenelementen angereichert sind. Weitere untersuchte Proben entstammen der Tariat-Senke (Mongolei): hierbei handelt es sich um fertile, trockene Lherzolithe, die an inkompatiblen Spurenelementen relativ zum Primitiven Mantel abgereichert sind.

D.Ionov, I. Ashchepkov, H. Stosch, G. Witt-Eickschen, H. Seck, *J. Petrol*, 34, (1993), 1141-75

Die hier vorgestellten Proben von Spinell- und Granatlherzolithen entstammen einer einzigen Lokalität (Vitim Volcanic Field, Baikal-Region, Sibirien) mit Alkalibasalt-Vulkanismus.

S. Eggins, R. Rudnick, W. McDonough, *Earth Plan Sci Lett*, 154, (1998), 53-71

Unter Zuhilfenahme von Laser-Ablation-ICP-MS-Techniken wurden in dieser Arbeit zwei Xenolithe aus Südost-Australien untersucht, ein fertiler Sp-Lherzolith mit geringem Schmelzverlust (3.1 wt% Al_2O_3 / 2.8 wt% CaO) und ein refraktärer Harzburgit (1.3 wt% Al_2O_3 / 0.9 wt% CaO).

H.M. Seitz, R. Altherr, T.Ludwig, *Geochim Cosmochim Acta*, 63, (1999), 3967-82

In dieser Arbeit wurden 16 Xenolithe unterschiedlicher Herkunft verglichen. Die meisten davon entstammen dem Kenya Rift System (Ke) und dem Zentralmassiv (MC). Weiter wurde noch ein San-Carlos-Spinell-Lherzolith untersucht, der bereits von Stosch et al (s.o.) auf Scandium hin analysiert wurde und erstmalig von Jagoutz et al. (1979) beschrieben. Die modalen Verhältnisse der einzelnen Phasen haben Seitz und Woodland ermittelt (Seitz & Woodland, 2000).

Die in Tabelle 4.1 zusammengestellten Xenolithanalysen lieferten im Überblick ff. Scandium- und Vanadiumkonzentrationen.

a) Scandium

Scandium verteilt sich folgendermaßen auf die koexistierenden Phasen:

Granathaltige Proben:

Sc(Grt)(in wt ppm):	70-170 (Shimizu)	83-124 (Ionov)	60-146 (Seitz).
Sc(Cpx)(in wt ppm):	12-55 “	29-35 “	17-50 “
Sc(Opx)(in wt ppm):	n.d. “	7.7-8.4 “	2-13 ”

Spinellhaltige Proben:

Sc(Cpx)(in wt ppm):	44-106 (Stosch)	32-63 (Ionov)	46-78 (Seitz)
Sc(Opx)(in wt ppm):	13-25 “	8.3-18 “	12-21 “
Sc(Spl)(in wt ppm):	≤2.4 “	≤2 (Eggins)	n/a

Mit einem Wert des Primitiven Erdmantels von 16 wt ppm Scandium kann Olivin nur sehr geringe Scandium-Konzentrationen aufweisen. Die Messungen von Ionov, Stosch und Eggins ergaben entsprechend Werte von 1 bis 4 wt ppm Sc. Aus der Modalzusammensetzung des San Carlos Spinellherzololiths wurde so eine Gesamtkonzentration von 18 wt ppm Scandium errechnet, sehr ähnlich dem Wert des Primitiven Mantels.

Die Gesamtgehalte an Scandium in den untersuchten Mantelxenolithen sind auffallend ähnlich und deutlich unabhängig vom Verarmungsgrad der Peridotite, d.h. der Gesamtverteilungskoeffizient liegt um ≈ 1 . Da Scandium in Olivin (s.o.) leicht inkompatibel ist, muß es in den anderen Phasen entsprechend kompatibel sein.

Daraus folgt, daß die Verwendung von Scandium im geothermobarometrischen Sinne breit und einschränkungsfrei möglich ist, zumal Einflüsse durch den Redoxzustand des Mantels im Gegensatz zum Vanadium ausgeschlossen werden können.

b) Vanadium:

Das Verteilungsverhalten von Vanadium erscheint nach den veröffentlichten Daten dem des Scandiums ähnlich. Abweichend eribt sich, daß die Fraktionierung zwischen Granat und Klinopyroxen nur gering ist.

In 4 Phasen Granatherzololithen finden sich demnach die höchsten Konzentrationen in Klinopyroxen und Granat. Wie für M^{3+} üblich ist ein Einbau in die Olivinstruktur nur gering (<3 wt ppm, Eggins et al.) möglich.

Die wenigen Daten deuten aber auf einen starken Einbau in Spinell hin.

Einige der oben genannten Untersuchungen (Shimizu et al, Eggins et al, Seitz et al.) ergaben folgende Konzentrationsbereiche:

Granathaltige Proben:

V (Grt)(in wt ppm):	220-450 (Shimizu)	30-200 (Seitz).
V (Cpx)(in wt ppm):	110-350	130-500
V (Opx)(in wt ppm):	n/a	30-170

Spinellhaltige Proben:

V (Cpx)(in wt ppm):	219-250 (Eggins)	190-260 (Seitz)
---------------------	------------------	-----------------

V (Opx)(in wt ppm):	69-77	70-105
V (Spl)(in wt ppm)	350-650	n/a

Die Daten streuen etwas stärker als die Scandiumwerte und deuten auf Vanadium im Oxidationszustand +III hin, auch wenn bislang keine systematischen Untersuchungen durchgeführt worden sind, die dies spektroskopisch verifizieren könnten. Gerade die hohen Konzentrationen im Spinell würden einen Einbau von evtl. vorhandenem V^{4+} stützen, während Scandium in die Spinellstruktur nur schlecht eingebaut werden kann.

4.3 VANADIUMKONZENTRATIONEN UND DER REDOXZUSTAND DES OBEREN ERDMANTELS

Die Verteilung von Vanadium im Erdmantel läßt sich nicht allein auf Konzentrationsmessungen an Xenolithen (4.3.3) bekannter Equilibrierungstemperaturen und -drucke stützen, da der Redoxzustand (4.3.2) des Erdinneren die Oxidationsstufe des Vanadiums bestimmt, d.h. unterschiedlich große V-Kationen mit unterschiedlichen Kristallfeldstabilisierungsenergien (KFSE) resultieren (4.3.1). Bei gleichzeitig verfügbaren Tetraederplätzen ergibt sich die *Octahedral Site Preference Energy* OHSPE als Differenz der KFSE beider Gitterplätze.

4.3.1 KRISTALLFELDEFFEKTE

Zusätzlich zu den Ionenradien (in Bezug auf idealisierte Kristallgitterpositionen und deren Radien (s. Kapitel 3.3.3.)), erfahren die Vanadiumkationen unterschiedliche KFSE (Burns, 1993), die einen Einbau auf unterschiedlichen Plätzen in Mineralen zumindest zum Teil bewirken kann und deren Einfluß auf Verteilungen diskutiert werden muß.

Ox-stufe	e ⁻ Konfig.	im Oktaederfeld	stabilstes Oktaeder	KFSE (Okt.)	KFSE (Tet.)	OHSPE	Bemerkung
V (2+)	[Ar]3d ³	(t _{2g}) ³	O ^h	6/5 Δ ₀	6/5 Δ _T	entfällt	bei erhöhten T instabil
V (3+)	[Ar]3d ²	(t _{2g}) ²	gestaucht	38.3	25.5	12.8	
V (4+)	[Ar]3d ¹	(t _{2g}) ¹	gestreckt	20.9 kcal/mol	14.0 kcal/mol	6.9 kcal/mol	
V (5+)	[Ar]	[Ar]	O ^h	0	0	0	

Tabelle 4.2: Elektronische Konfiguration und daraus resultierende Ligandenfeldeffekte für unterschiedliche Vanadiumkationen.

Mit zunehmender positiver Ladung wird Vanadium demnach an stärker unsymmetrischen Positionen eingebaut; bei Anwesenheit einer nicht-verzerrten Oktaederposition, z.B. M1 im Pyroxen, wird die größtmögliche OHSPE von V^{2+} und V^{3+} erbracht. Diese Aussage ist unabhängig von der Größe des Kations zu treffen, aber zufälligerweise entsprechen die Größen der V^{2+} und V^{3+} -Kationen recht genau (79 und 64 pm) dem *idealen* Radius r_0 von 64 pm für diese Position, wie ihn Blundy und Wood definieren (s. Kapitel 3.3.3).

Vanadiumkationen einer Valenz (i.d.F. 3+) wiederum verteilen sich zwischen unterschiedlichen Mineralphasen aufgrund wenig unterschiedlicher KFSE, aber resultierend aus leicht verschiedenen Koordinationssphären, wie folgt:

Spinell > Korund > Disthen > Pyrop > Grossular > Beryll > Turmalin > Pyroxen > Amphibol

d.h. von ungefähr 180 kJ/mol bis zu 157 kJ/mol. Dies bedeutet allerdings, daß eine Verteilung zwischen diesen Phasen nur zu geringem Teil von Kristallfeldeffekten gesteuert wird. Hieraus könnte man folgern, daß Mineral-Schmelz-Verteilungen um so stärker durch solche Effekte beeinflusst werden können. Allerdings konnte Keppler (1992) zeigen, daß Metallkationen in silikatischen Schmelzen durchaus in verzerrt-oktaedrischer Koordination auftreten; für ein Glas diopsidisch-albitischer Mischzusammensetzung ermittelte er eine KFSE von 159 kJ/mol. Das heißt, daß Mineral-Schmelz-Verteilungen in Bezug auf Vanadium (III) nur bei wenigen Mineralen (Sp, Ko, Ky (s.o.)) signifikant durch KFSE-Effekte beeinflusst werden.

4.3.2 REDOXZUSTAND

Der Oxidationszustand unterschiedlicher Bereiche des Erdinnern ist Gegenstand zahlreicher Diskussionen und soll hier nur kurz zusammengefaßt werden. Für die Stabilitäten unterschiedlicher Oxidationsstufen des Vanadiums ergeben sich trotzdem klare Beschränkungen, die die Durchführung experimenteller Arbeiten mit zusätzlichen Randbedingungen versehen.

Seit der klassischen Arbeit von Eugster und Wones über die Stabilität von Annit (1962) wird der Oxidationszustand des Erdinnern anhand seiner Sauerstoff fugazität und hiermit im Gleichgewicht befindlicher Mineralreaktionen beschrieben. Die Ermittlung des Oxidationszustands von Magmen erfolgt auf zwei Wegen, zum einen durch Messungen des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses in magmatischen Gläsern (Kilinc et al., 1983) und zum anderen durch gut kalibrierte Redoxgleichgewichte in oxidischen Phenocrysten (Carmichael & Ghiorso, 1990). Aus diesen Untersuchungen konnte ein Bereich für das Auftreten terrestrischer Magmen (s. Abb. 4.1) definiert werden, der in einer Auftragung von $1/T$ als $f(-\log f_{\text{O}_2})$ genähert symmetrisch um die Reaktionskurve des NNO-Puffersystems liegt, welches der Reaktion



entspricht.

Die meisten basischen oder silicischen Laven liegen in einem Bereich von $\pm 2 \text{ Log } f_{\text{O}_2}$ -Einheiten um NNO (s. Abb. 4.1). Das reduktive Ende wird durch den Eisen-Wüstit-Puffer beschrieben:



Die oxidativsten Bedingungen für Magmen werden von der Reaktion Magnetit-Hämatit beschrieben:



Bei natürlichen Proben muß beachtet werden, daß sich eine im Laufe der Zeit veränderte Fugazität in veränderter oder reequilibrierter Oxid-Mineralogie niederschlägt.

Carmichael und Ghiorso (1990) argumentieren aufgrund der T - f_{O_2} -Plots für Festkörperreaktionen, die f_{O_2} -abhängig sind, daß unter terrestrischen Fugazitäten V^{3+} der stabile Oxidationszustand in silikatischen Schmelzen ist.

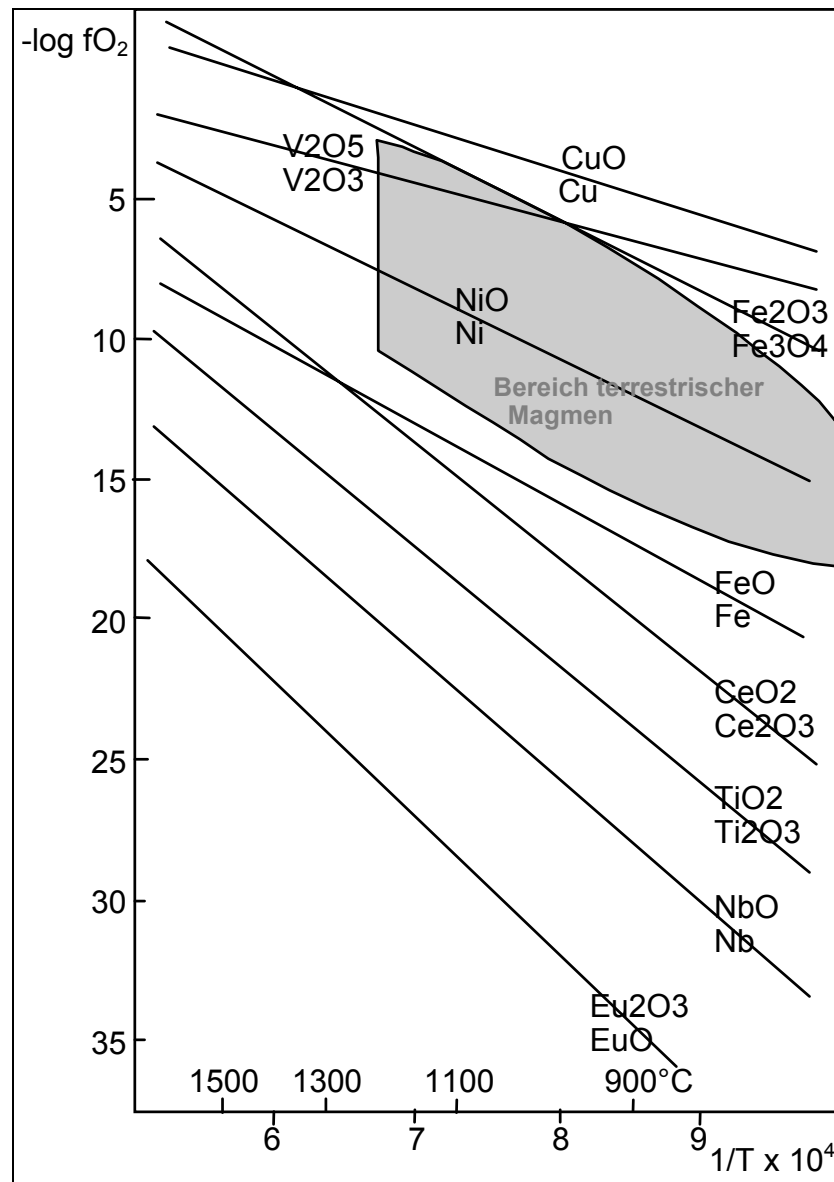


Abb.4.1: Darstellung unterschiedlicher Pufferreaktionen bei Luftdruck für pure Feststoffe nach Carmichael & Ghiorso (1990). Die grau unterlegte Fläche zeigt den Bereich terrestrischer Magmen an. Die von den Autoren definierte Oxidation von V_2O_3 zu V_2O_5 ist (s. Text) ist so nicht möglich.

Andere Arbeiten von Gaetani und Grove (1997) prognostizieren ein Gemisch von V^{3+} und V^{4+} unter Mantelbedingungen resultierend aus experimentellen Studien an Spinell-Schmelz-Gleichgewichten im CMS-V-System. Allerdings sind ihre Experimente bei 1 bar durchgeführt worden und ihre Berechnungen der Oxidationsstufe ergeben eine formale Ladung von 2.8, was offensichtlich in Widerspruch zu ihren Aussagen in der gleichen Arbeit steht. Untersuchungen bei Atmosphärendruck von Canil (1999) über Vanadiumverteilungen zwischen Spinell und Schmelze zeigen bei zunehmend reduktiveren Bedingungen eine verstärkte Vanadiumfraktionierung in die Mineralphase. Bei einem $f_{O_2}^{Exp,p,T} - f_{O_2}^{NNO,p,T} \approx -3$, abgekürzt $\Delta NNO = -3$, ergibt sich ein Steigungswechsel, der auf einen Wechsel der Oxidationsstufe unter den Bedingungen des Experiments hindeutet (Abb.4.2). Eine ähnliche Aussage erhalten auch Katsura et al. (1968) in der einzigen systematischen Arbeit über den Oxidationszustand von Vanadium unter erhöhten Temperaturen. Neben einer Unbeständigkeit der Oxidationsstufe +II und einer daraus resultierenden direkten Oxidation des elementaren Vanadiums zu V^{3+} konnten sie auch die Oxidation von +III nach +IV genauer definieren. Es handelt sich - konträr zu

den aus diesem Grund fragwürdigen Daten von Carmichael und Ghiorso – um keine einfache Oxidationsreaktion



da es stabile Oxide gemischter Valenz und dazu noch eine gewisse Löslichkeit von V^{4+} in V_2O_3 gibt, d.h. eine solid solution auftritt, die mit einer Grenzreaktion



(dem Auftreten des solid solution)

sowie



dem ersten stöchiometrischem, oxidierteren V-oxid als V_2O_3 entspricht (die solid solution aus 4.5 ist hier nicht berücksichtigt). Durch die Bestimmung der Zellparameter von V_3O_5 und anderer gemischtvalenter Oxide wie auch der freien Standardbildungsenthalpien der Reaktionen zwischen den Oxiden ist es möglich, den Stabilitätsbereich von Vanadiumoxiden unter erhöhten Drucken und Temperaturen zu errechnen, um hieraus wieder Hinweise auf das Verhalten in silikatischen Systemen zu ziehen. Die hierzu im Rahmen dieser Arbeit erstmalig durchgeführten Berechnungen finden sich im Kapitel 6.

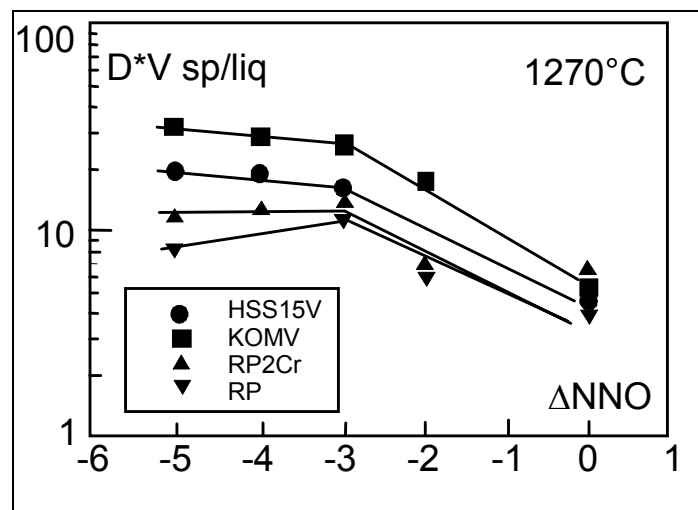


Abb. 4.2: Darstellung der $f\text{O}_2$ -Abhängigkeit der Vanadiumverteilung zwischen Spinell und Schmelze bei $p, T = \text{const}$ nach Canil (1999). Der Steigungswechsel läßt sich (s. Kapitel 6) als Auftreten der ersten Oxidation von V^{3+} zu V^{4+} interpretieren.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß Aussagen über den Oxidationszustand von Vanadium unter erhöhten Drucken und Temperaturen uneinheitlich sind und gerade in Bezug auf die Druckabhängigkeit erste experimentelle Studien nötig sind. Die Bestimmung des Oxidationszustands konnte schon erfolgreich durch XANES-Methoden an Silikatgläsern durchgeführt werden (Barboni et al., 2000), so daß erste Erfahrungen in der Analytik zunutze gemacht werden. UV/VIS-Spektroskopie von vanadiumhaltigen Gläsern, die unter reduzierenden Bedingungen (NNO-4) hergestellt worden sind, zeigen zwar hauptsächlich V^{3+} in oktaedrischer Koordination (Keppler, 1992), jedoch können

kleine Konzentrationen parallel vorliegender, aber unterschiedlicher Valenz so nur bedingt gemessen werden.

Der Oxidationszustand des Mantels ist durch Heterogenität gekennzeichnet, so daß allgemeingültige Aussagen schwer zu treffen sind. Für fertilen Mantel wird eine leicht reduzierende Umgebung angenommen (d.h. FMQ-2) (Ballhaus et al., 1991), während abgereicherte Basalte mittelozeanischer Rücken wie auch abyssale Peridotite einen Oxidationszustand von ungefähr FMQ-1 besitzen, ein mögliches Charakteristikum der f_{O_2} -Bedingungen der oberen, ozeanischen Lithosphäre. Stärker oxidierte Bedingungen (FMQ+2) finden sich in Spinellen aus Inselbogenbasalten. Diese Angaben beziehen sich auf den Quarz-Fayalit-Magnetit-Puffer, dem die Reaktion



zugrunde liegt. Von der oben bereits angesprochenen NNO-Reaktion (4.1) unterscheidet sich die resultierende Gleichgewichtsfugazität nur gering; da aber der NNO-Puffer leicht reduzierender ist und dies eher dem Oxidationszustand des Oberen Erdmantels entspricht, sind alle weiteren Angaben absolut oder als Differenz zum NNO-Puffer angegeben.

Zusammenfassend kann festgehalten werden: So lange keine weiteren experimentellen Arbeiten unter erhöhten Drucken durchgeführt werden, ist die Frage nach der Vanadium-Valenz im oberen Mantel nicht eindeutig zu beantworten ist, auch wenn, wie Berechnungen (s. Kapitel 6) belegen, *hauptsächlich* V^{3+} stabil sein dürfte.

Tabelle 4.1: Übersicht publizierter Xenolithanalysen, bei denen Sc- und/oder V-Gehalte ermittelt wurden (S.1/2).

Autoren	Probe	Fundort		Group	Modal%:ol opx cpx grt/sp	T(°C)	p(GPa)
Shimizu	PHN 1611	Thaba Putsoa	GranatLherzolith	I	k.A.	ca. 1400	k.A.
Allegre	PHN 1925	Mothae	GranatLherzolith	I	k.A.	ca. 1400	k.A.
1978	W397	Premier	GranatLherzolith	I	k.A.	ca. 13-1400	k.A.
	FRA4	Frank Smith	GranatLherzolith	I	k.A.	ca. 1300	k.A.
	AJE 25	Bultfontein	GranatLherzolith	II	k.A.	k.A.	k.A.
	PHN 2302	Liqhobong	GranatLherzolith	II	k.A.	ca. 1100	k.A.
	MAT 7	Matsoku	GranatLherzolith	II	k.A.	k.A.	k.A.
	FRB 348	Bultfontein	GranatLherzolith	II	k.A.	k.A.	k.A.
	JJG 348	Bultfontein	GranatLherzolith	II	k.A.	k.A.	k.A.
	PHN 1569	Thaba Putsoa	Grt.-Lh.+Phlogopit	III	k.A.	k.A.	k.A.
	JJG 358	Bultfontein	Grt.-Lh.+Phlogopit	III	k.A.	k.A.	k.A.
	IK 44 A	Bultfontein	Grt.-Lh.+Phlogopit	III	k.A.	k.A.	k.A.
	IK 49	Bultfontein	Lherzolith+Phlogopit	III	k.A.	k.A.	k.A.
	JJG 360	Bultfontein	Lherz+Phlog+K-Richt	III	k.A.	k.A.	k.A.
Ionov et al.	313-105	Vitim (Baikal)	fertiler Grt Lherzolith	n/a	60:20:12:9	1171	2.65
1993	313-8	Vitim (Baikal)	fertiler Grt Lherzolith	n/a	57:13:16:14	1143	2.33
	313-54	Vitim (Baikal)	fertiler Grt Lherzolith	n/a	61:13:15:11	1149	2.4
	313-110	Vitim (Baikal)	GrT/Spl Lherzolith	n/a	59:18:12:12/trace	1049	2
	313-74	Vitim (Baikal)	GrT/Spl Lherzolith	n/a	67:21:11:trace/2	1115	2.11
	314-56	Vitim (Baikal)	Spinell Lherzolith	n/a	58:20:19:3	945	k.A.
	314-58	Vitim (Baikal)	Spinell Lherzolith	n/a	62:19:16:3	890	k.A.
	314-59	Vitim (Baikal)	Spinell Lherzolith	n/a	62:17:19:2	1162	k.A.
Stosch	105	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	1a	70:23:3:2	936	2.05
1981	171	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	1a	80:13:4:1	965	2.4
	211	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	1a	70:19:6:1:3	917	1.75
	236	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	1a	59:29:9:2	889	1.65
	249	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	1a	86:11:1:1	920	1.8
	415	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	1a	66:23:7:1	868	1.8
	416	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	1a	62:32:2:1	999	2
	2	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	1b	97:1:2:1	1236	2.5
	3	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	1b	69:25:4:1	1193	2.05
	5	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	1b	74:16:9:1	1215	1.95
	6	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	1b	74:16:10:-	1231	1.9

Tabelle 4.1: Übersicht publizierter Xenolithanalysen, bei denen Sc- und/oder V-Gehalte ermittelt wurden (S.2/2).

Stosch	8	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	1b	49:29:21:1	1231	1.8
1981	24	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	1b	82:15:2:1	1167	2.1
(Forts.)	K1	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	1b	69:20:10:1	1142	2.1
	D45	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	1b	69:20:9:1	1147	2
	D50	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	intermediat	82:13:4:1	1181	2.5
	D55	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	intermediat	84:12:3:1	1177	2
	D58	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	intermediat	69:21:9:1	1196	2
	Df79	Dreiser Weiher	Spinellperidotit	intermediat	71:24:1:1	1032	2.11
	Df107	Meerfelder Maar	Spinellperidotit	intermediat	69:25:5:1	1172	2.3
	Df121	Meerfelder Maar	Spinellperidotit	intermediat	69:20:9:1	1036	1.95
	Mo22	Mongolei	Spinellperidotit	intermediat	65:22:11:2	1137	1.7
	SC-K1	San Carlos	Spinellperidotit	intermediate	46:37:16:1	1048	k.A.
	SC-K2	San Carlos	Spinellperidotit	intermediate	57:23:18:2	1058	k.A.
	SC-K10	San Carlos	Spinellperidotit	intermediate	84:10:5:1	996	k.A.
	SC-K11	San Carlos	Spinellperidotit	intermediate	70:24:5:1	1027	k.A.
	KH-H8	Kilbourne Hole	Spinellperidotit	intermediate	60:23:15:2	1035	k.A.
Eggins et al.	# 2905	Mt Noorat, Australien	fert. Spl Lherzolith	k.A.	k.A.	1030-1100	k.A.
1998	# 84-402	Mt Porndon, Australien	refr. Harzburgit	k.A.	k.A.	1010-1050	k.A.
Seitz, Altherr	Ke 517	Chyulu Hills	Grt Websterit	k.A.	k.A.	759 +- 49	1.24 +- 0.30
& Ludwig	Ke 1906/1	Chyulu Hills	Grt Websterit	k.A.	-:9:57:34	778 +- 32	1.94 +- 0.33
1999	MC 21/2	Cantal	Spl Lherzolith	k.A.	k.A.	852 +- 42	<= 1.6
	Ke 771/3	Marsabit	Grt Websterit	k.A.	k.A.	878 +- 40	1.91 +- 0.30
	Ke 1928 / 3	Chyulu Hills	Grt Websterit	k.A.	27:17:10:46	912 +-42	1.8 +- 0.27
	MC 34/1	Devés	Am-Spl-Lherzolith	k.A.	62:26:11:1	940 +- 50	0.79 +-0.1
	Ke 503	Chyulu Hills	Grt Websterit	k.A.	k.A.	974 +- 40	2.33 +- 0.30
	Ke 1921/5	Chyulu Hills	Grt Websterit	k.A.	k.A.	977 +- 12	1.79 +- 0.10
	Ke 1916/3	Chyulu Hills	Grt Websterit	k.A.	k.A.	1014 +- 13	2.14 +- 0.13
	SC1	San Carlos	Spl Lherzolith	k.A.	k.A.	1052 +- 40	1.27 +- 0.03
	MC 45/3	Vivarais	Spl Lherzolith	k.A.	k.A.	1066 +- 8	< 1.76
	Ke 514/1	Chyulu Hills	Grt Lherzolith	k.A.	k.A.	1346 +- 40	3.32 +- 0.30
	Ke 1927/8	Chyulu Hills	Grt Lherzolith	k.A.	k.A.	1363 +- 8	3.39 +- 0.07
	Ke 1927/2	Chyulu Hills	Grt Lherzolith	k.A.	k.A.	1364 +- 3	3.44 +- 0.07
	Ke 604 / 6	Marsabit	Grt Lherzolith	k.A.	k.A.	1367 +- 40	3.56 +- 0.30
	MC 49/1	Causses	Spl Lherzolith	k.A.	k.A.	1180 +- 16	1.80 +- 0.07

5 GEOTHERMOBAROMETRIE AN LHERZOLITHEN

5.1 EINLEITUNG

Die Erforschung des Oberen Erdmantels wurde durch Druck- und Temperaturabschätzungen an Xenolithen entscheidend geprägt. Neben experimentellen Studien an natürlichen oder naturnahen Peridotitzusammensetzungen sind vor allem Berechnungen der p,T-Bedingungen aufgrund thermodynamischer Datensammlungen Grundlage der allgemein anerkannten Geothermometer und –barometer.

Die Vorgehensweise zur Druck- und Temperaturermittlung bei Mantelxenolithen unterscheidet sich von der bei krustalen Gesteinen. Die sehr komplexen Mineralvergesellschaftungen metamorpher Gesteine sind unter Zuhilfenahme intern konsistenter Datensätze nach den p,T-Bedingungen ihrer Bildung auflösbar; diese entsprechen jeweils komplizierten Reaktionen zahlreicher Minerale miteinander. Das dadurch entstehende, engmaschige *petrogenetische Netz* existiert bei Mantelperidotiten nicht, da diese aus nur wenigen Phasen bestehen, die einen großen p,T-Bereich (700-1500°C, 1-7GPa) abdecken und zudem noch große Löslichkeiten anderer koexistenter Phasen aufzeigen. Diese kann man jedoch zur genauen Druck- und Temperaturbestimmung heranziehen, da diese Löslichkeiten druck- und temperaturabhängig sind. Drei unterschiedliche Phänomene eignen sich hierfür besonders: Die Löslichkeit von Aluminium in den Pyroxenen; der Eisen-Magnesiumaustausch zwischen verschiedenen Mineralphasen und die Solvusthermometer, die die Mischungslücke zwischen den Pyroxenen beschreiben.

Wie schon in Kapitel 1 und 4 beschrieben bestehen peridotitischer Xenolithe hauptsächlich aus 4 Mineralen: Olivin, Orthopyroxen, Clinopyroxen, sowie Granat oder Spinell. Neben den aus experimentellen und thermodynamischen Daten stammenden Fehlern treten bei der p,T-Bestimmung zwei weitere Unsicherheiten hinzu, die eine genaue Zuordnung der Bildungsbedingungen erschweren können (Smith, 1999):

a) Die Unsicherheiten bei der Ermittlung der $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Bestimmung in Pyroxenen, Spinell und Granat können große Fehler bei der Temperaturbestimmung hervorrufen, wenn zur Berechnung Fe-Mg-Austauschreaktionen verwandt werden. Die Mg#-Werte liegen im Normalfall zwischen 88 und 94, so daß die aus Mikrosondendaten auf der Basis von Mineralstöchiometrien errechneten Eisenverhältnisse Fe-ärmerer Pyroxene eher vom Fehler auf der Si-Bestimmung als von tatsächlicher $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verteilung bestimmt werden. Aus Mößbauerdaten ist eine quantitative Bestimmung möglich, die zwischen 4 und 36% des Gesamteisens in den Mineralen der Xenolithe als Fe^{3+} aufzeigt (Canil & O'Neill, 1996).

b) die Bestimmung des Aluminiumgehalts in den Pyroxenen, d.h. eigentlich die Zuordnung auf Tetraeder- und Oktaederplätze führt aufgrund von Fehlern insbes. bei der Siliciumbestimmung zu Unsicherheiten bei der Bestimmung von Drucken und Temperaturen.

5.2 HAUPTLEMENTTHERMOBAROMETER

a) Kombinierte 2-Pyroxen-Thermometrie und Orthopyroxen-Barometrie für Granat-lherzolithe

Die Verwendung des CPX-OPX-Solvus als Thermometer ist seit den frühen Arbeiten von Boyd und Schairer (1964) extensiv experimentell untersucht worden. Mit wachsendem Datensatz wurde eine Reihe von Gleichungen für das Thermometer aufgestellt. Zur Zeit wird die Formulierung nach Brey, Köhler und Nickel (1990) am häufigsten verwandt. Die Temperatur ergibt sich nach:

$$T_{BKN} = \frac{23664 + (24.9 + 126.3 X_{Fe}^{cpx})p}{13.38 + (\ln K_D^*)^2 + 11.59 X_{Fe}^{opx}} \quad (5.1)$$

mit

$$K_D^* = \frac{1 - Ca_{cpx}^*}{1 - Ca_{opx}^*} \quad (5.2)$$

und

$$Ca^* = \frac{Ca^{M2}}{1 - Na^{M2}} \quad (5.3)$$

sowie

$$X_{Fe}^{px} = \frac{Fe}{Fe + Mg} \quad (5.4),$$

wobei 5.2 und 5.3 in diese Form die Konzentrationsangaben in AFU eingehen.

T_{BKN} wurde im Rahmen dieser Arbeit zur erweiterten Kontrolle der Gleichgewichtsannäherung bei Experimenten (Kapitel 6 und 9) verwandt. Modernste Erweiterungen dieses Thermometers sind auf bestimmte Proben zugeschnitten, so können besonders fertile Lherzolithe und Websterite durch eine Formulierung von Taylor (1998) behandelt werden.

Die druckabhängige Löslichkeit von Aluminium in Orthopyroxen wurde erstmals von MacGregor 1974 zur Verwendung als Geobarometer vorgeschlagen. Eine Überprüfung von 13 verschiedenen Barometerformulierungen, die auf diesem Prozeß beruhen, wurde durch Carswell & Gibb (1987) vorgenommen und ergab nur für die Kalibrierung nach Nickel & Green (1985) zufriedenstellende Ergebnisse. Die modernste Formulierung ist die von Brey und Köhler (Brey & Köhler, 1990), die eine ähnliche Übereinstimmung wie die durch Nickel und Green aufweist, aber über einen weiteren Druckbereich hin anwendbar ist. Die Druckberechnung erfolgt aber aufgrund einer komplizierteren Berechnung als T_{BKN} , auf eine Darstellung hier wird verzichtet.

Im System CMAS konnte eine weniger genaue, aber sehr einfache Beziehung durch Brey et al. (1986) gefunden werden, die zur schnellen Überprüfung von Gleichgewichtszusammensetzungen etc. geeignet ist und bei koexistentem Granat und Orthopyroxen Anwendung findet, die auf der Granatzusammensetzung beruht und sich nach Gleichung 5.5 berechnet:

$$\frac{100Ca}{Ca + Mg} = 17 - 0.1p(kbar) \quad (5.5)$$

Hiermit wurden die im Rahmen diese Arbeit durchgeführten Experimente überprüft.

b) Granat-Olivin-Thermometrie

Der Eisen-Magnesium-Austausch zwischen Granat und Olivin wurde seit der Arbeit von O'Neill und Wood (O'Neill & Wood, 1979) oft als Thermometer verwandt. Dies beruht auf der Einfachheit der

thermodynamischen Behandlung der solid solution im Olivin, allerdings ist eine präzise Bestimmung der Eisenvalenz im Granat unerlässlich, da sonst T_{OW} große (bis 200°C) Abweichungen aufweist, wenn das Gesamtisen als Fe^{2+} angenommen wird (Canil & O'Neill, 1996). Die ermittelten Temperaturen liegen – für $\sum Fe \approx Fe^{2+}$ in guter Übereinstimmung mit den durch T_{BKN} errechneten.

c) Granat-Klinopyroxen-Thermometrie

Temperaturabhängige Austauschreaktionen zwischen diesen beiden Phasen sind von besonderem Interesse, da sie nicht nur auf Granat-Peridotite anwendbar sind, sondern auch auf die bimineralischen Eklogite. Da es ein großes Spektrum von Gesamtzusammensetzungen und Equilibrierungstemperaturen gibt, bestehen gewisse Unsicherheiten bei der T-Ermittlung. Dies beruht auf unklaren Mischungsmodellen, wie auch dem starken Einfluß von Chrom und Eisen (III) auf Verteilungen, da z.B. Chrom stark mit Calcium korreliert ist und in vielen Xenolithen in beachtlichen Konzentrationen auftritt (Smith, 1999). Die z. Zt. am häufigsten angewandte Formulierung ist die von Krogh (Krogh, 1988),

$$T_K (K) = \frac{-6173(X_{Ca}^{Grt})^2 + 6731X_{Ca}^{Grt} + 1879 + 10p(kbar)}{\ln K_d + 1.393} \quad (5.6)$$

mit $X_{Ca}(Grt) = Ca / (Ca + Mg + Fe^{2+} + Mn)$ und

$$K_d = \frac{(Fe^{2+}/Mg)^{grt}}{(Fe^{2+}/Mg)^{cpx}} \quad (5.7)$$

d) Orthopyroxen-Granat-Thermometrie

Die gebräuchlichste Formulierung dieses Fe-Mg-Geothermometers ist die von Harley (1984). Eine vergleichende Untersuchung von Brey und Köhler (1990) zeigte eine systematische Abweichung von experimentellen Rahmenbedingungen, d.h. bei niedrigen (<800°C) Temperaturen ergaben sich zu hohe T_H , bei hohen (>1000°C) Temperaturen hingegen zu niedrige T_H -Werte.

e) 2-Pyroxen-Thermometrie

Bei genauer Calciumbestimmung im Orthopyroxen können Temperaturen für Peridotite präzise und akkurat bestimmt werden. Da in die Orthopyroxenstruktur deutlich weniger Aluminium, Chrom, Natrium oder Titan eingebaut wird, ist die auf OPX-basierende Thermometrie nicht so stark von der Gesamtzusammensetzung abhängig. Eine einfache Formulierung wurde von Brey und Köhler ($T_{BK_{OPX}}$) 1990 aufgestellt. Der Anwendungsbereich ist jedoch auf relativ fertile Peridotite begrenzt.

5.3 SPURENELEMENTGEOTHERMOMETER

Trotz der Mannigfaltigkeit des Verhaltens von Spurenelementen sind bislang wenige Studien über die potentielle Verwendbarkeit im geothermobarometrischen Sinne angestellt worden. Dies gründet hauptsächlich auf der deutlich komplizierteren Analytik wie auch der schwierigeren Zuordnung der Austauschvektoren und der daraus resultierenden thermodynamischen Interpretation der Daten.

a) Calcium in Olivin

Köhler und Brey (1990) stellten eine experimentelle Kalibrierung eines Thermobarometers vor, das auf dem Calciumgehalt im Olivin in Lherzolithen – im Gleichgewicht mit Clinopyroxen beruht. Der Austausch kann als Geobarometer für Lherzolithe verwandt werden. Die Steigung im p,T-Diagramm

ist derart, daß Ca in Olivin sowohl als Thermometer wie auch als Barometer verwendbar ist. Dies bedeutet, daß eine der beiden Größen unabhängig bestimmt werden muß (meist T); die Ableitung der anderen Größe (meist p) folgt dann nach der entspr. Formulierung und hängt in der Aussagekraft stark davon ab, wie genau die unabhängige Größenbestimmung erfolgte. Hinzu kommt, daß zwei Formulierungen für unterschiedliche Temperaturbereiche nötig sind, die entweder einer iterativen Methode zur gleichzeitigen Berechnung von p und T bedürfen, oder eine Zuordnung des wahrscheinlichen Druckbereichs nach der unabhängigen Temperaturbestimmung.

b) Nickel in Granat

Griffin et al.(1989) et al. konnten durch Protonensonden-Untersuchungen an Granatperidotiten aus Kimberliten zeigen, daß die Verteilung von Nickel zwischen Granat (Chromhaltige Pyrope) und Olivin stark temperaturabhängig ist. Da die Konzentration im Olivin sehr viel höher ist und nur eine kleine Varianz aufweist, kann eine Temperaturabschätzung auch ohne Olivindaten erfolgen, da der Olivin so als 'unendliches Ni-Reservoir' dienen kann. Bei einem durchschnittlichen Gehalt von 3000 ppm Nickel im Olivin gilt nach Griffin et al (1989):

$$\frac{1000}{T} (K) = -0.435 \log(Ni_{Grt} / 30) + 0.83 \quad (5.9)$$

Auffällig ist hierbei, daß Druck- oder Zusammensetzungsparametere nicht weiter berücksichtigt wurden. Eine experimentelle Kalibrierung wurde erstmals von Canil 1994 mit verschiedenen Startmaterialien bei 6-8 GPa und 1100-1500°C durchgeführt. Hierbei wurden 3 Startmaterialien, von synthetischem Olivin und Glas (einer Modellzusammensetzung, die einem verarmten Peridotit entspricht) bis hin zu natürlichem fertilem Peridotit, bei 6-8 GPa und 1100-1500°C jeweils 7 Stunden equilibriert. Hieraus resultiert ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln D^{Ni}$ und reziproker Temperatur. Die Unterschiede zwischen den Kalibrierungen von Griffin und Canil sind nicht vollständig erklärbar. Gründe der Abweichungen stellen die (Griffin & Ryan, 1996) nur nicht berücksichtigte Druckabhängigkeit wie auch die schlechte Diffusion bei niedrigen Temperaturen dar.

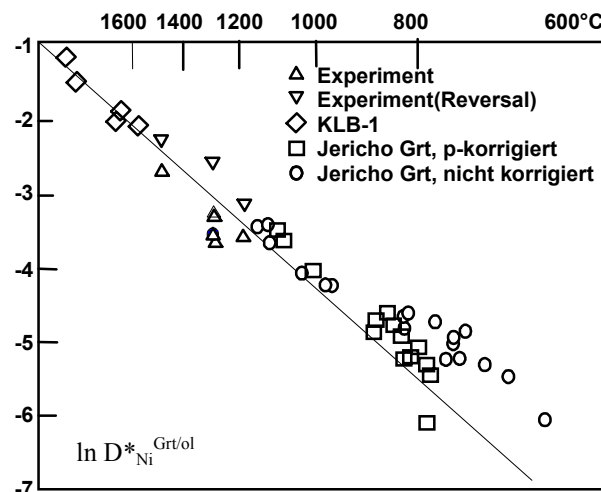


Abb. 5.1: Das Nickel-in-Granat Geothermometer nach Canil (1999). Die mit unabhängigen Thermometern bestimmten Temperaturen für die natürlichen Proben (ausgefüllte Punkte) wurden auf einen fiktiven Druck von 5 GPa normiert, wodurch natürliche und experimentelle Daten im Einklang stehen.

Eine relativ gute Übereinstimmung wird erzielt, wenn die Temperaturen der natürlichen Proben für einen fiktiven Druck (4 GPa) ermittelt werden (Canil, 1999), wie man in Abbildung 5.1 erkennen kann. Die Temperatur kann dann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$T = \frac{8772}{2.53 - \ln D_{Ni}^{Grt/Ol}} \quad (5.10)$$

Die Diskrepanzen zwischen den Formulierungen von Griffin und Canil deuten aber auf eine nur beschränkte Anwendbarkeit dieses Geothermometers hin.

c) die Verteilung von Übergangsmetallen zwischen Ortho- und Clinopyroxen

Die Ermittlung von Spurenelementkonzentrationen durch INAA führte Stosch (1981, 1987) zu ersten Formulierungen von Geothermometern, die auf der Verteilung von Scandium, Chrom, Kobalt und Nickel zwischen koexistierenden Pyroxenen beruhen. Hierbei wiesen die dreiwertigen Kationen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber der Equilibrierungstemperatur auf.

Eine weitere systematische Studie von Seitz et al. (1999) zur Verteilung von Übergangsmetallen zwischen Ortho- und Clinopyroxen in Granatperidotiten, Spinellperidotiten und Granatwebsteriten (Pyroxeniten) zeigte unterschiedliche ausgeprägte Temperaturabhängigkeiten für die Elemente Scandium, Vanadium, Chrom, Mangan und Kobalt. Diese Studie besaß gegenüber den Arbeiten von Stosch den Vorteil der *in situ* – Messung mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS). Damit wurde ein einfacher, linearer Zusammenhang von $\ln D^*$ und der reziproken Temperatur ($1/T$) aufgezeigt. Die Kalibrierung erfolgte durch eine Reihenentwicklung ähnlich Köhler und Brey (1990) nach:

$$-\ln D_{Me}^* = a_1 \frac{p}{T} + a_2 \frac{1}{T} + a_3 \quad (5.11)$$

Als unabhängige Temperaturbestimmung für die Xenolithe wurde T_{BKN} verwandt, für die Druckbestimmung von Granatlherzolithen p_{BK} (Al in opx), für spinellführende Proben Ca in Olivin (Köhler & Brey, 1990) oder eine Druckabschätzung nach Webb und Wood (1986), die auf dem Chromgehalt in Spinell basiert.

Für die Interpretation der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ist die von Seitz et al (1999) geführte Diskussion des Gültigkeitsbereichs des Henry'schen Gesetzes sowie kristallchemischer Effekte von besonderer Bedeutung. Betont wird der Einfluß des tetraedrisch koordinierenden Aluminiums in den Pyroxenen: Mit zunehmender Tschermak-Komponente verkleinern sich die M1 und M2 Positionen (Cameron & Papike, 1980). Die Menge an Al^{IV} hängt von Druck, Temperatur und Paragenese ab. Für granatführende Paragenesen besitzen die Al^{IV} -Isoplethen eine positive Steigung im p-T Diagramm, während spinellführende eine Steigung aufweisen, die ungefähr 0 ist, also nur temperaturabhängig ist, wie Abbildung 5.2 aufzeigt (Gasparik, 1984 b). Da aber bei konstantem Druck ein Al^{IV} -Einbau in beiden Pyroxenen positiv mit der Temperatur korreliert ist, und dies sich ungefähr gleichmäßig bei beiden Pyroxenen vollzieht, folgern Seitz et al., daß die D^* -Werte der Übergangsmetalle von Al^{IV} unabhängig sind. Dieser Punkt wird in Kapitel 9 und 10 ausführlich diskutiert.

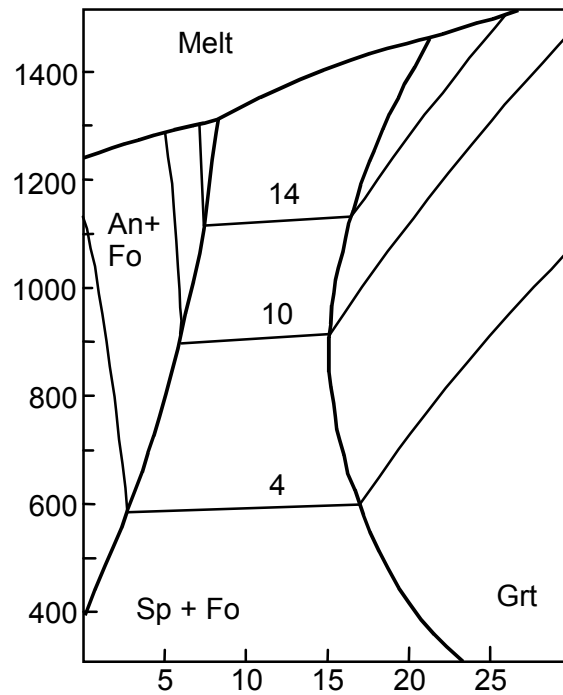


Abb. 5.2: P-T-Diagramm für den Aluminiumgehalt des Orthopyroxens im System CMAS. 3 exemplarische Al-Isoplethen (für 4, 10 und 14% X_{MgTs}) zeigen die Druckunabhängigkeit des Aluminiumgehalts im Spinellstabilitätsfeld (nach Gasparik, 1084 b)), die im Granatstabilitätsfeld hingegen deutlich ausgeprägt ist.

Für Scandium und Vanadium ergeben sich nach 5.11 folgende Thermometerformulierungen:

$$T_{Sc} = \frac{17.64p + 5663}{3.25 - \ln D^*_{Sc}} \quad (5.12)$$

und

$$T_V = \frac{18.06p + 3975}{2.27 - \ln D^*_V} \quad (5.13)$$

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen basieren auf den Untersuchungen von Seitz et al. und hatten u.a. die experimentelle Überprüfung von 5.12 und 5.13 zum Inhalt.

c) Chrom

Chrom liegt in einigen Mantelphasen zwar als Hauptelement vor, soll aber aufgrund ähnlicher Eigenschaften hier diskutiert werden. Durch die hohen Konzentrationen in Spinellen und Granaten hat Chrom einen deutlichen Effekt auf die Phasenbeziehungen des Oberen Erdmantels. Ab etwa 4 GPa wird das meiste Chrom im Granat eingebaut; Endglieder der Mischkristallreihen sind Uvarovit $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ und Knorringit $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ (theroretisch auch noch $Fe_3Cr_2Si_3O_{12}$).

Die Reaktion zwischen Spinell und Granat in Peridotiten ist p,T und X-abhängig. Eine thermodynamische Beschreibung der Gleichgewichte im experimentellen System FNMAS+Cr wurde von Brey et al. 1999 durchgeführt, die erhaltenen Ergebnisse legen aber keine einfach verwendbare thermobarometrische Anwendung nahe.

Chromreiche Spinelle können bei hohen Drucken mit Granaten koexistieren, und die Chromverteilung zwischen Granat und Spinell kann zur p,T-Berechnung herangezogen werden (Webb & Wood, 1986). Die Druckabhängigkeit der Chromverteilung zwischen Orthopyroxen und Granat kann analog der Aluminiumverteilung als Geobarometer genutzt werden; allerdings wird dieses Verfahren selten

benutzt, da das besser definierte Aluminiumbarometer auf die gleichen Proben anwendbar ist (Nickel, 1989). Das Chrom/Calcium-Verhältnis in lherzolitischem Granat konnte als zusätzlicher Weg zur Druck und Temperaturabschätzung erfolgreich verwandt werden. Aus vorangegangenen Studien gelang es Brenker und Brey (1997), den Calciumgehalt im Granat für jede p,T-Bedingung in vierphasigen Lherzolithen zu errechnen. Unter isothermen, isobaren Bedingungen kann jede Granatzusammensetzung ermittelt werden nach:

$$X_{Ca}^{Grt} = 0.449 X_{Cr}^{Grt} - 107T(10^{-6}) - 146p(10^{-4}) + 0.567 \quad (5.14)$$

X^{Grt} ergibt sich hierbei als Gehalt des entsprechenden Kations im Granat in afu.

Der Chromgehalt im Granat wird hierbei nur durch das Cr/Al Verhältnis des Gesamtgesteins bestimmt, während der Calciumgehalt von p, T und Chromgehalt abhängt.

6 EXPERIMENTELLE STRATEGIE

“WHERE, AS HAS COMMONLY HAPPENED, EXPERIMENTAL RESULTS CONFLICT WITH INFERENCES BASED ON GEOLOGICAL OBSERVATIONS, THE EXPERIMENTALIST HAS A SPECIAL RESPONSIBILITY TO SCRUTINIZE AND STATE CLEARLY THE LIMITATIONS OF HIS LABORATORY PROCEDURE” (W.S. FYFE, 1960)

6.1 DIE ANNÄHERUNG AN DEN GLEICHGEWICHTSZUSTAND

(s. Holloway & Wood, 1991, und Edgar, 1973)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Löslichkeiten und die Verteilung von Scandium und Vanadium in und zwischen Granaten und Pyroxenen in unterschiedlichen chemischen Systemen untersucht. Hierbei wurden unterschiedliche Methoden gewählt, um sich den Gleichgewichtszustand aus verschiedenen Richtungen anzunähern.

Neben der prinzipiellen Frage nach dem Erreichen eines thermodynamisch stabilen Produktgemischs und dem Vermeiden kinetischer Produktkontrolle (z.B. bei der Synthese von Vanadium(III)-Granaten, s. dort) ist eine Gleichgewichtsparagenese nur dann bewiesen, wenn alle Parameter separat reversibel überprüft worden sind, d.h. zum Beispiel, daß eine Reaktion bei p,T einmal bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird, diese dann bis T_{Exp} abgesenkt wird, und das Ergebnis mit einem weiteren Experiment verglichen wird, das von Raumtemperatur auf T_{Exp} gebracht wurde. Damit ist T_{Exp} einmal von oben und einmal von unten erreicht worden. Daraus resultieren sog. *bracketed data*, d.h. es definiert sich ein Bereich, in dem die thermodynamisch stabile Gleichgewichtszusammensetzung wahrscheinlich liegt. Diese *Brackets* sind nicht mit statistisch errechneten Fehlerbalken identisch, die eine Abweichung bei der mathematischen Behandlung von Versuchsdaten darstellen und meist um einen Mittelwert symmetrisch angeordnet sind.

Bei Festphasenreaktionen existiert ein stark ausgeprägter kinetischer Faktor, der die Gleichgewichtseinstellung behindert. Je näher man an eine Reaktionsgrenze kommt, desto langsamer werden die Reaktionsraten (reaction rates – die Verwendung von ‘Rate’ ist äußerst unglücklich, hat sich aber anstelle von Geschwindigkeit im Sprachgebrauch durchgesetzt). Ein Weg, die in synthetischen Systemen wie CMAS langsamen Diffusions- und Kristallisationsraten zu beschleunigen, ist die Zugabe eines Flußmittels wie Wasser oder Boratglas. Dabei muß berücksichtigt werden, daß geringe Mengen eines solchen Flußmittels nicht nur als Transportmedium dienen können, sondern auch Reaktanden sein können. Aus diesem Grund wurde bei den meisten p,T-Bedingungen auf Flußmittel verzichtet.

Die Bestimmung von sub-solidus-Gleichgewichten kann bei hohen Temperaturen am besten gelingen, die erhaltene Daten können dann mit entsprechenden Modellen auf natürliche p,T-Bedingungen extrapoliert werden.

Eine Annäherung an den Gleichgewichtswert kann durch zwei unterschiedliche Zusammensetzungen versucht werden. Die Scandium- und Vanadiumverteilungsexperimente in den Systemen NCMAS+Sc oder +V wurden so gestaltet, daß in einem Startmaterial z.B. ein reiner Pyrop vorlag, während in einem zweiten Experiment ein $Pyr_{66}Gross_{33}$ -Granatmischkristall verwandt wurde.

Nach Ende des Experiments sollte in beiden Runs eine intermediäre Granatzusammensetzung vorliegen: Die Gleichgewichtszusammensetzung wurde so reversibel bestimmt.

Ein ähnlicher Weg besteht darin, in einem Experiment – wie oben beschrieben- kristalline Startphasen zu verwenden, während im anderen Experiment ein Glas der gleichen Gesamtzusammensetzung benutzt wird. Aus dem Glas nukleieren während des Experiments zunächst metastabil zusammengesetzte Phasen, die in Richtung der Gleichgewichtszusammensetzung reagieren. Eine Ausnahme hiervon kann bei einer kinetischen Produktkontrolle vorliegen, wie sie in Kapitel 9.4 aufgezeigt wird.

Allerdings sind die entstehenden Phasen oft sehr klein und mit der Mikrosonde (Kap. 8) schwer oder überhaupt nicht zu analysieren. Daher wurde in einigen Experimenten eine kristalline Phase A mit einer weiteren, als Glas vorliegenden Phase B gemischt. Während des Kristallisationsprozesses verarmt die nukleierte Phase B an Komponenten und reichert andere an, so daß auch hier eine Gleichgewichtsannäherung aus zwei Richtungen erreicht werden kann, wenn im anderen Experiment Phase B kristallin und Phase A als Glas vorliegt. Dieses Verfahren wurde bei Scandiumlöslichkeitsexperimenten benutzt (Kapitel 9).

6.2 VERTEILUNGSEXPERIMENTE: DIE WAHL DES SYNTHETISCHEN SYSTEMS

Wie in Kapitel 1 dargelegt muß eine Vereinfachung komplexer natürlicher Systeme sinnvoll und zielgerichtet erfolgen. Dies bedarf folgender drei Überlegungen:

- Welche Komponenten sind notwendig?
- Mit welchen Gesamtzusammensetzungen können welche Modalanteile der Phasen erzielt werden?
- Wie kann Annäherung an den Gleichgewichtszustand bewiesen werden?

Wie bereits in Kapitel 2.3 angedeutet, bietet sich das CMAS-System als einfaches Modellsystem an, um Prozesse des Oberen Mantels zu simulieren. Da bei Löslichkeitsexperimenten auch die Beeinflussung der Scandiumkonzentration durch einwertige Kationen wie Natrium untersucht werden sollte, wurde das System um Natrium zu NCMAS(+Sc,V) erweitert.

Die Gesamtzusammensetzung ähnelt der Zusammensetzung 'A' in der Arbeit von Nickel, Brey und Kogarko (1985), die dort erfolgreich zur Untersuchung der Gleichgewichte zwischen Pyroxenen und Granaten eingesetzt wurde.

	CaO	Na ₂ O	Sc ₂ O ₃ / V ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
A	6.09 %	-/-	-/-	4.09 %	39.46 %	50.35 %

Tabelle 6.1: Gesamtzusammensetzung des Startmaterials 'A' nach Nickel, Brey & Kogarko (1985)

Die Zugabe von Scandium und Vanadium erfolgte in unterschiedlichen Konzentrationen: In den Gesamtzusammensetzungen H3 und H4 sind die Scandiumgehalte relativ hoch (zu denen in natürlichen Proben auftretenden Konzentrationen), um eine Analyse per Mikrosonde zu ermöglichen.

	CaO	Na ₂ O	Sc ₂ O ₃ / V ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
H1	9.37 %	0 %	0.063 % (Sc)	12.44 %	34.4 %	43.75 %
H2	9.49 %	0.09%	0.179 % (Sc)	10.98 %	34.61 %	44.64 %
H3	9.96 %	0 %	0.04 % (Sc)	7.52 %	36.24 %	46.24 %
H4	9.34 %	0.09 %	2.19 % (Sc)	11.66 %	33.59 %	43.13 %

S1	9.37 %	0 %	0.063 % (V)	12.44 %	34.4 %	43.75 %
S2	9.49 %	0.09%	0.179 % (V)	10.98 %	34.61 %	44.64 %

Tabelle 6.2: Gesamtzusammensetzungen der im Rahmen dieser Arbeit verwandten Startmaterialien

Den zunächst natriumfreien Zusammensetzungen H1, H3 und S1 wurden 2 wt% Na_2CO_3 zugesetzt, die während des Experiments zu einem Natriumeinbau im Klinopyroxen führen. Damit im reversiblen Experiment eine Carbonatschmelze vorliegt, in die Natrium aus dem Klinopyroxen diffundieren kann, wurden H2, H4 und S2 2 wt% $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ beigegeben. Hierdurch wurde auch eine einfache Produktunterscheidung möglich, da die Anwesenheit von Ag eine Zuordnung der Kapseln möglich macht. Das Silber diffundiert nur in geringsten Spuren in die vorhandenen kristallinen Phasen.

Allen Mischungen wurde 5 wt% Forsterit beigegeben, der Mischung H2 nach einem Vorversuch weitere 5wt%; diese Mischung wurde mit H2M bezeichnet. So wurden Si-untersättigte Bedingungen sichergestellt.

Die in den Startzusammensetzungen S1/S2, H1/H2M und H3/4 gewählten Ausgangsmaterialien sind so gewählt, daß ff. Austauschvektoren reversibel bestimmt wurden:

Granat	Ca Mg ₋₁	Al Sc ₋₁ bzw Al V ₋₁	
Orthopyroxen	NaAl Mg ₋₁ Mg ₋₁	MgSi Sc ₋₁ Al ₋₁	MgSi Al ₋₁ Al ₋₁
Clinopyroxen	NaAl Mg ₋₁ Mg ₋₁	MgSi Sc ₋₁ Al ₋₁	MgSi Al ₋₁ Al ₋₁
+ Na-Donor	Na Ag ₋₁		

Tabelle 6.3: Austauschvektoren bei der Gestaltung der unterschiedlichen Startphasen. Die Annäherung an die Gleichgewichtszusammensetzung wird so für zahlreiche Komponenten von zwei Seiten durchgeführt.

Dies bedeutet im Einzelnen:

Granat: Ausgangsmaterial ist in einem Fall ein Sc,V-dotierter Pyrop, im anderen ein Pyrop-Grossular-Mischkristall ohne Scandium oder Vanadium. Bei Gleichgewichtseinstellung sollten beide Granatprodukte das gleiche Ca/Mg-Verhältnis haben und auch in ihrer Sc- oder V-Konzentration übereinstimmen.

Pyroxene: Der Aluminiumgehalt wurde durch Verwendung eines Al-reichen bzw. Al-freien Pyroxens reversibel bestimmt; nicht berücksichtigt wurde die reversible Bestimmung des En/Di-Solvus. Dies hätte zu zusätzlichen Experimenten geführt, da weitere Startmaterialien nötig geworden wären; die Information liegt jedoch schon aus früheren Arbeiten (z.B. Brey, Nickel & Kograko, 1986) vor. Nicht weiter berücksichtigt wurde die Siliciumaktivität; alle Versuche wurden bei Si-untersättigten Bedingungen durchgeführt.

Aus Vergleich von Abb. 6.1, die die beiden unterschiedlichen Startmaterialien zeigt, und Abb. 6.2., die die EPMA-Punktanalysen eines Dopplexperiments zeigt, kann leicht ersehen werden, daß die Hauptelementzusammensetzungen in Bezug auf Aluminium im Pyroxen und Ca, Mg im Granat nach beiden Runs konvergieren, der Gleichgewichtszustand demnach zumindest genähert erreicht wurde.

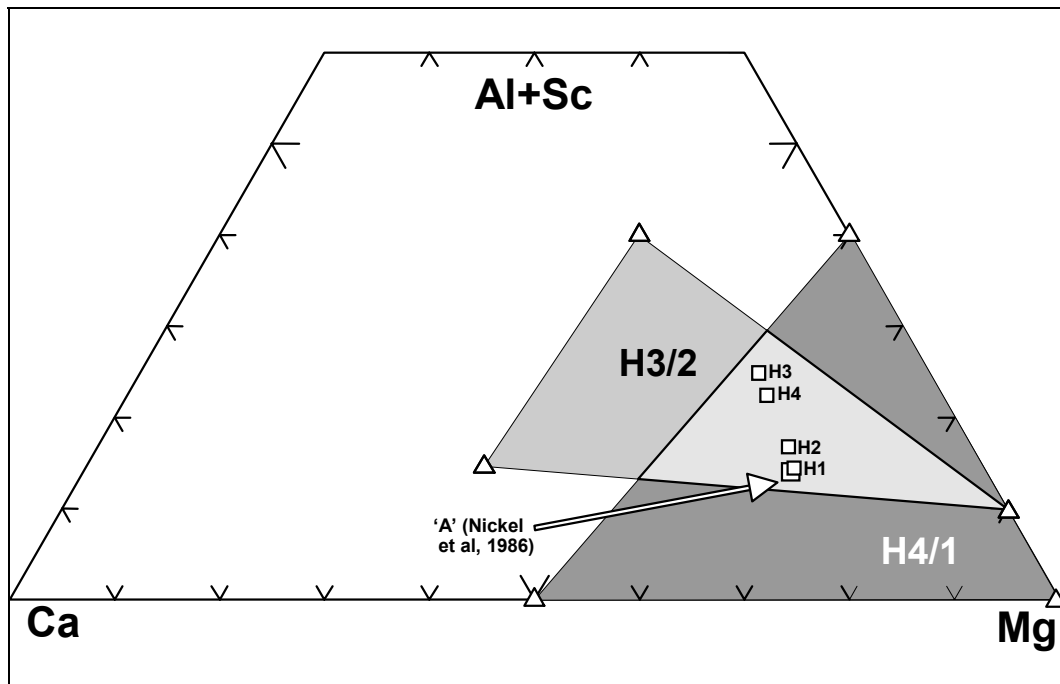


Abbildung 6.1: Die Gesamtzusammensetzungen der im Rahmen dieser Arbeit für das System NCMAS+Sc verwandten Startmaterialien. Projektion von Si aus, Na bleibt unberücksichtigt. Zum Vergleich (s. Text) ist auch die Gesamtzusammensetzung 'A' nach Nickel et al. (1986) angegeben. Die Gesamtzusammensetzungen H4 und H1 werden aus den 3 Endgliedern dargestellt, die das dunkelgraue Dreieck aufspannen; die von H3 und H2 aus denen des mittelgrauen Dreiecks. Die vanadiumhaltigen Startmaterialien S1 und S2 entsprechen den scandiumhaltigen Mischungen H1 und H2.

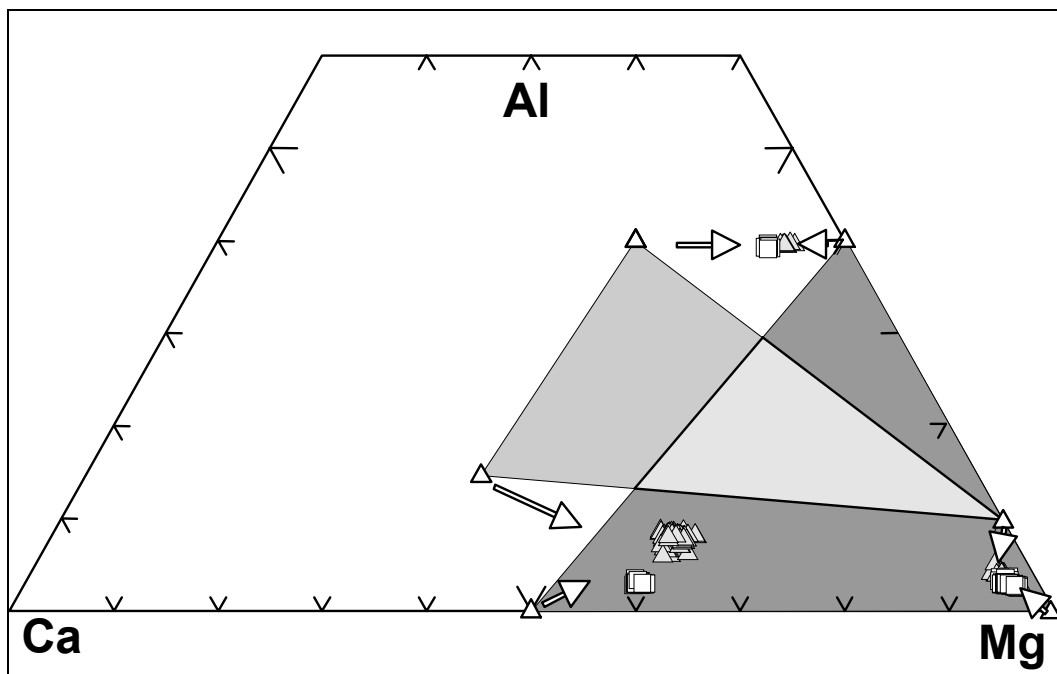


Abbildung 6.2: EPMA-Punktanalysen eines Doppel-experiments bei 5 GPa und 1400°C. Die Startzusammensetzungen H1 und H2M konvergieren (s. Pfeile).

6.3 DAS STABILITÄTSFELD VON VANADIUM (III) BEI ERHÖHTEN P,T: BERECHNUNG UND EXP. IMPLIKATIONEN

Wie in 4.3 ausgeführt muß bei Experimenten mit Vanadium der Redoxzustand des Systems beachtet werden. Die Oxidationsstufe, die hierbei stabilisiert werden soll, ist +III, da dies die stabile Oxidationsstufe im Oberen Mantel darstellen dürfte.

Das Stabilitätsfeld von Vanadium(III)oxid bei erhöhten Drucken und Temperaturen kann wie folgt berechnet werden:

Die reduktive Grenze wird durch die Reaktion



beschrieben. Für diese Reaktion gilt

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{a(V_2O_3)}{a(V)^2 (fO_2)^{1.5}} \quad (6.2)$$

Für reine Oxide gilt in Näherung

$$\Delta G_0 \approx -RT \ln \frac{1}{(fO_2)^{1.5}} \quad (6.3)$$

Katsura und Hasegawa (1967) konnten für 6.1 ff. die Berechnung der freien Standardbildungsenthalpie angeben:

$$\Delta G_0^T = -291350 + 56.49T \quad (\text{in cal, K}) \quad (600-2000K) \quad (6.4)$$

Für höhere Drucke muß hierfür noch ein Korrekturfaktor hinzugefügt werden, der hauptsächlich den Volumenunterschied zwischen den beiden Festphasen beinhaltet. Nach Eugster und Wones (1962) ergibt sich

$$\log \frac{f_2}{f_1} = \frac{\Delta V}{2.303R} \frac{\Delta p}{T} \quad (6.5)$$

Für das monokline V_2O_3 (0.495 nm (a,b), 1.4008nm (c), 120° (β), $Z=6$) ergibt sich ein Molvolumen von $29.88 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (aus Dichtedaten ergeben sich $30.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$), für elementares Vanadium $8.547 \text{ cm}^3/\text{mol}$, so daß

$$\Delta V = V_{V_2O_3} - 2V_V = 1.2786 \text{ J}/\text{bar} \quad (6.6)$$

folgt.

Bei der Oxidation von V^{3+} zu V^{4+} liegen die Verhältnisse deutlich komplizierter. Es muß an dieser Stelle klargestellt werden, daß die Berechnungen in dieser Form nur für Vanadiumoxide gültig sind und sich aufgrund der komplizierten *solid solutions* wie auch gemischtvalenter Oxide nur bedingt für silikatische Mehrkomponentensysteme eignen.

Die erste Oxidation zu einem gemischtvalenten Oxid erfolgt nach



Katsura und Hasegawa ermittelten hierfür ein ΔG_0^T von -4030cal (pro V-atom, d.h. für 4.6 gilt der zwölfwache Wert), wobei der Effekt einer nichtstöchiometrischen *solid solution* zu einem leicht verminderten ΔG_0^T von -3890cal führt, was aber die Lage der Grenzlinie nur unwesentlich verschiebt.

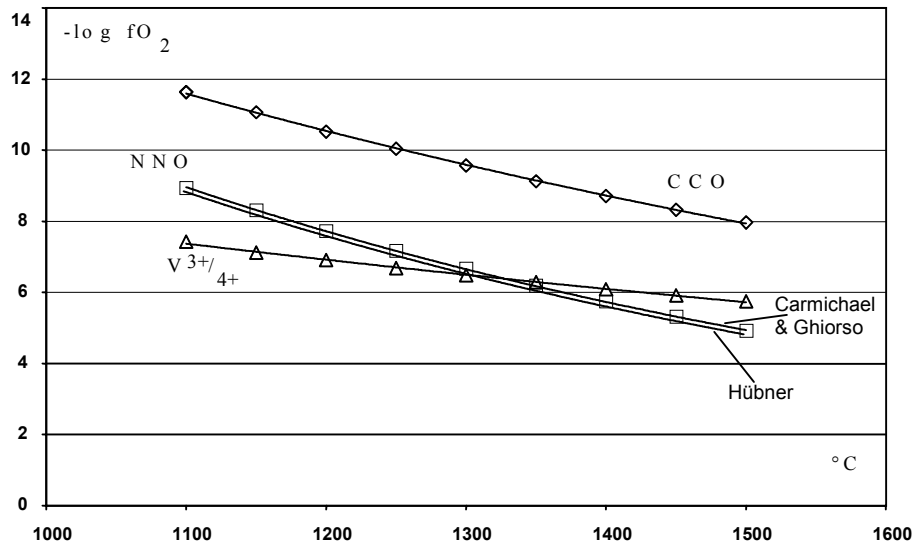


Abb. 6.3: Die Lage unterschiedlicher Pufferreaktionen in Abhängigkeit von fO_2 und Temperatur. Die Berechnung erfolgte nach: CCO (P. Ulmer et al., 1986); NNO (Carmichael & Ghiorso, 1990 und Hübner (s. G. Ulmer, 1971)); $V^{3+/4+}$ diese Arbeit.

Einen Vergleich zu den beiden Puffer-Reaktionen NNO und CCO bei einem Bar zeigt Graphik 6.3. Die Werte von Katsura und Hasegawa sind aber nur bei 1600K ermittelt, d.h. die Temperaturabhängigkeit von ΔG_0 wird hier vernachlässigt.

Für die Reaktion unter p,T ergibt sich dann

$$\log fO_2 = \frac{(-4030\text{cal})(4.184(\text{cal} \rightarrow \text{J}))(12)}{2.303RT(K)} + \frac{(1.77\text{J / bar})p(\text{bar})}{2.303RT(K)} \quad (6.7)$$

mit $\Delta V = 4V_{V_3O_5} - 6V_{V_2O_3} = 1.77\text{ J/bar}$ (Powder Data File, 30-1424 für V_3O_5 und 34-187 V_2O_3). Hieraus ergibt sich für das experimentelle Spektrum (Versuche zwischen 3.0 und 5.0 GPa und 1300-1500°C) folgender Stabilitätsbereich:

	3GPa, 1300°C	3GPa, 1500°C	5GPa, 1300°C	5 GPa, 1500°C
$\log fO_2$ [Δ NNO] Ox	-4.72 [-0.89]	-4.18 [+0.267]	-3.54 [-1.48]	-3.14 [-0.257]
$\log fO_2$ Reduktion	-17.9	-14.9	-17.3	-14.4

Tabelle 6.4: Oxidation von V^{3+} zu V^{4+} unter verschiedenen Drucken und Temperaturen, die den experimentellen Rahmen widerspiegeln. Die Werte wurden auf der Basis der Daten von Katsura und Hasegawa (1967) errechnet. In Klammern angegeben die Differenz zum NNO-Puffer in seiner Kalibrierung von Hübner (s. G. Ulmer, 1971), da diese einen – im Gegensatz zu den Formulierungen von Holmes, O'Neill & Arculus (1986) oder Carmichael & Ghiorso (1990)– druckabhängigen Term beinhaltet. Die Vorzeichen wurden hier so gewählt

(wie auch schon in Kapitel 4.3.2), daß 'NNO + 1' eine um eine logarithmische Einheit oxidativere Umgebung als die des NNO-Puffer darstellt.

Hieraus folgt, daß Experimente unter Mantel-Redoxbedingungen (\approx NNO, s.o.) im Stabilitätsbereich des V_2O_3 liegen, wobei niedrige Drücke und hohe Temperaturen (3 GPa, 1500°C) bereits eine partielle Oxidation zu V^{4+} implizieren könnten, wie sie aus Graphik 6.4 ersehen werden kann. Allerdings ist – wie bereits erwähnt – die genauere Lage der $V^{3+/4+}$ -Oxidation bei erhöhten Drücken nicht genau quantifiziert.

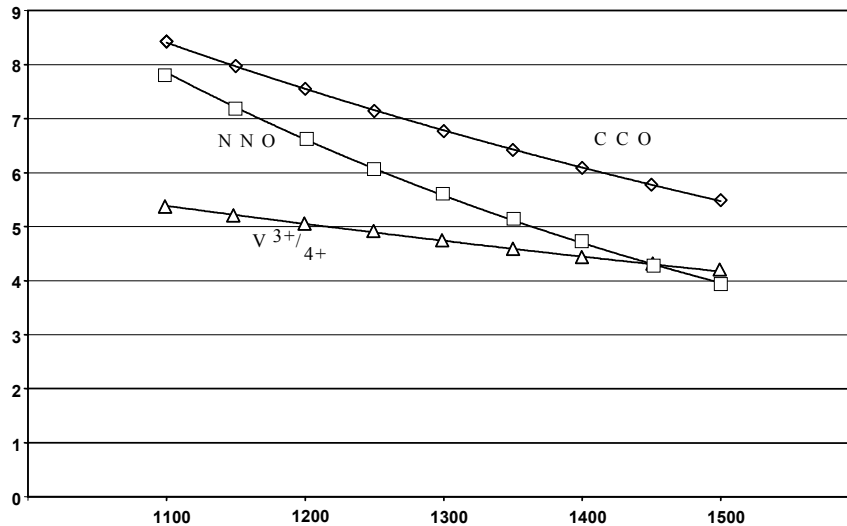


Abb. 6.4: Die Lage der Pufferreaktionen NNO (Hübner, 1970), CCO (P. Ulmer, 1986) und $V^{3+/4+}$ (diese Arbeit) bei 3 GPa. Die Stabilität von V^{4+} unter Mantelbedingungen (\approx NNO) ist nur bei hohen Temperaturen und vergleichsweise niedrigen Drücken gegeben.

Um die Stabilität von V^{3+} im Versuch zu verwirklichen, wurden bei Hochdruck-Versuchen die Startmaterialien in Graphitkapseln eingebettet; durch die Anwesenheit von Graphit wird die Sauerstoff-Fugazität festgelegt, die der CCO-Pufferreaktion unterliegt:



Gleichung 6.8. führt zu Fugazitäten, die unter oben genannten Bedingungen etwa 3.5-4.5 log f_{O_2} -Einheiten (Daten nach G. Ulmer, 1971, & P. Ulmer & Luth, 1991) reduzierender als NNO sind, d.h. auf jeden Fall im Stabilitätsfeld von V_2O_3 liegen. Da aber auch die Lage der CCO-Pufferreaktion 6.8 eine Funktion von Druck und Temperatur ist, erfolgen Experimente in Graphitkapseln bei unterschiedlichen p,T-Bedingungen auch bei unterschiedlichen f_{O_2} -Werten.

Nach Katsura und Hasegawa tritt eine erste Oxidation von V^{3+} bei $\log f_{O_2} = -8.7$ (1600K, 1bar) auf. Obwohl die Stöchiometrie dieser Reaktion unklar ist, kann analog zu 6.7 ein ΔG_0^T von -22211 J berechnet werden. Die so zu errechnenden f_{O_2} -Werte liegen zumindest ähnlich zu denen, die Canil (1999) bei 1bar Vanadium-Verteilungsexperimenten zwischen Orthopyroxen, Spinell und Schmelze einem Wechsel der Oxidationsstufe – allerdings ohne irgendeine weitere Interpretation - zuordnete. Die würde zu einer gegenüber Abb. 6.2 nach oben verschobenen Lage der $V^{3+/4+}$ - Reaktion führen, was vollständiger Oxidation zu V^{4+} unter NNO-Bedingungen führen würde. Dies widerspricht allerdings den in der Natur beobachteten Verteilungen.

Neben der direkten Pufferung durch eine Graphitkapsel stehen auch noch andere Möglichkeiten zur Stabilisierung von V(III) zur Verfügung; so konnten Truckenbrodt et al (1997) aufzeigen, daß bei einer Ummantelung der Kapsel mit dem Druckmedium Bornitrid der Oxidationszustand des Kapselinhaltes weitestgehend erhalten bleibt, da sich das Bornitrid als impermeabel für Wasserstoff und Sauerstoff erwiesen hat. Gerade die Durchlässigkeit von Wasserstoff stellt ein Problem dar, da dieser über die Knallgasreaktion auch die Sauerstoff fugazität puffert und ebenfalls noch komplizierend durch alle Edelmetalle leicht diffundieren kann.

Aus diesem Grund wurden Syntheseexperimente in der Piston-Cylinder-Apparatur (Kap. 7.3) mit Bornitrid als Druckmedium durchgeführt.

Eine weitere Vorgehensweise besteht darin, bei kürzeren Reaktionsdauern gar keine Pufferung zu verwenden, da jede Hochdruckapparatur aufgrund der verwandten Stähle und Hartmetalle in gewissem Maße f_{O_2} puffern kann. Bei V(III)-haltigen Granatsynthesen (J. Angelkort, Diplomarbeit) konnte so höchstwahrscheinlich auch quantitativ V^{3+} stabilisiert werden, auch wenn dieses Verfahren mit großer Vorsicht zu betrachten ist.

7 EXPERIMENTELLE VERFAHREN

7.1 VORBEHANDLUNG OXIDE

Alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Phasen wurden aus hochreinen Oxiden und Carbonaten der entsprechenden Metalle dargestellt. Diese wurden meist zu einem Glas der entsprechenden Stöchiometrie geschmolzen und danach kristallisiert. Generell werden hierbei Techniken angewandt, wie sie durch Schairer in den Fünfziger Jahren am Geophysical Laboratory in Washington entwickelt wurden (s. Querverweise in Edgar, 1973) und die zu homogenen, stöchiometrischen Gläsern führen. Da alle Oxide unterschiedliches hygroskopisches Verhalten zeigen, kann kein für alle gleich geltendes Protokoll zur Trocknung angegeben werden; die Komponenten müssen gesondert betrachtet werden. Die Protokolle stützen sich auf die von Edgar (1973) sowie Holloway und Wood (1991) zitierten Arbeiten.

SiO₂:

Die hochreinen Oxide (99.99+) stellen alle Tiefquarz dar; dieser kann substantielle Mengen Wasser (im Bereich von %) adsorbieren; weiterhin ist er reaktionsträge. Die Hochtemperaturmodifikation Cristobalit ist hier deutlich reaktiver und bietet zudem den Vorteil, bei Lagerung im Exsikkator über P₂O₅ langfristig kein H₂O zu binden. Daher wurde das SiO₂ ca 8h bei 1500°C zu Cristobalit gebrannt.

Al₂O₃:

Aluminiumoxid wird bei 1400°C (ca. 300° über der Phasengrenze bei 1 bar) zu α-Al₂O₃, d.h. Korund, gebrannt. Dieser ist nicht sonderlich hygroskopisch und kann lange im Exsikkator aufbewahrt werden, ist aber auch reaktionsträge.

CaCO₃:

Calciumcarbonat liegt unter normalen Laborbedingungen als Hydrat vor, so daß ein Trocknungsprozeß zuerst bei 110°C (Trockenschrank) adsorbiertes Wasser verdampft; im Anschluß wird es bei 550°C zum trockenen Carbonat unter Dehydratisierung erhitzt. Die Lagerung erfolgt auch im Exsikkator, allerdings wurde hier bei Gelegenheit immer wieder nachgetrocknet, da CaCO₃ hygroskopisch ist und auch schneller Handhabung beim Wägeprozess bedarf.

Na₂CO₃:

Natriumcarbonat kann aufgrund starker hygroskopischer Eigenschaften nur bei 110°C im Trockenschrank gelagert werden; zum Einwiegen wird das Gefäß kurz entnommen, allerdings sind geringe Wägefehler aufgrund der raschen Hydratation unvermeidbar.

MgO:

Da selbst reinstes MgO durch Luftkontakt immer Feuchtigkeit wie auch Carbonat enthält, wird es erst bei 1000° 2h getrocknet, um dann bei 1600° mehrere Stunden zu einem dehydrierten Produkt ('Magnesiasteine' od 'Sintermagnesia') umgesetzt zu werden; dieses ist bei Lagerung im Exsikkator lange (Monate) haltbar und zeigt beim Wägeprozeß keine Gewichtszunahme durch Wasseranlagerung, wie es bei bei 1000°C getrocknetem Oxid ('kaustisches Magnesia') beobachtet worden ist (C. Shaw, pers. Komm., 1999).

Sc_2O_3 : Entsprechend der Arbeiten von Ito und Frondel (1968) wurde das Scandiumoxid bei 1000°C mehrere (2-5h) Stunden getrocknet.

V_2O_3 :

Das luft- und feuchtigkeitsempfindliche Vanadium(III)oxid wurde in einer Glovebox (Fa. Mexaplex, Trocknung über Molsieb ($3\text{-}4\text{\AA}$) und P_2O_5 , Stickstoff 4.0 (99.99%)) unter leichtem Stickstoffüberdruck gelagert und unter leichtem Unterdruck eingewogen. Aufgrund der guten farblichen Unterscheidung zwischen schwarzem V_2O_3 und kräftig gelb-orangenem V_2O_5 wurde die Oberfläche optisch begutachtet; selbst innerhalb der Glovebox offen stehendes Oxid blieb tagelang schwarz, so daß von einer inerten Lagerung ausgegangen werden kann. Eine spezielle Trocknung wurde nicht durchgeführt.

Desweiteren wurden für Testzwecke Bariumoxid/boratgläser hergestellt. Hierfür wurde Bariumcarbonathydrat erst bei 110° vorgetrocknet, dann langsam auf 800°C erhitzt (Phasenübergänge nach Hollemann, N. Wiberg, 1985). Eine anschließende Gewichtskontrolle ergab eine befriedigende Dehydratisierung, so daß dieses Oxid dann mit $\text{B}(\text{OH})_3$ bei 550° zu einem Boratglas geschmolzen wurde.

Zum Dopen von Proben, die nur in Spuren Scandium enthalten sollen, wurde eine Maßlösung angesetzt: 806 mg Scandiumnitrat*Tetrahydrat in 100 ml H_2O dest.; die entstehende Konzentration beträgt 0.0266 mmol/ml und erbrachte beim Dopen sehr genaue Ergebnisse.

Die Startmaterialien wurden mit einer Präzision von 0.1 mg, im Ausnahmefall auch 0.01mg, eingewogen. Die Wägedauer ist hierbei so kurz wie möglich gehalten worden, um Wasseradsorption gering zu halten bzw. zu vermeiden. Nach dem Einwiegen wurden die Mischungen in einem Borcarbidsmörser unter reinstem Aceton (99.99+) etwa 15 Minuten homogenisiert.

7.2 HOCHTEMPERATURSYNTHESEN BEI 1 BAR

Die Synthesen von Gläsern und kristallinen Startmaterialien wurden mit 2 Apparaturen durchgeführt: einem Gero Vertikalrohrföfen mit der Möglichkeit der Gasmischung (CO/CO_2 , Flowcontroller von Tylan General) zur Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks, und einem Iridium-Strip-Heater, einem Widerstandsofen, der es ermöglicht, auf einem 0,5 bis 1 cm breiten Iridiumstreifen auch hochschmelzende Oxidmischungen zu einem Glas aufzuschmelzen. Dieser wurde bei der Herstellung des Mischoxids $\text{Al}_{1,5}\text{Sc}_{0,5}\text{O}_3$ verwandt; die erreichbaren Temperaturen liegen bei ungefähr 2100°C . Ein schneller Abkühlungsvorgang wird durch einen zuschaltbaren Pressluftstrom bewirkt.

Der Vertikalrohrföfen (s. Abb. 7.1) besitzt zwei Thermolemente zur Temperaturmessung. Beide entsprechen dem Typ 'B' (nach ANSI) d.h. $\text{Pt}_{70}\text{Rh}_{30}$ gegen $\text{Pt}_{94}\text{Rh}_6$; sie sind im Dauerbetrieb bis 1500°C verwendbar, bei kurzzeitigem Betrieb bis über 1800°C (L.v.Körtvélyessy, 1987). Bei 1400°C beträgt das Thermolementabdriften in Luft oder Al_2O_3 -0.02K/h Betrieb, kann also für durchschnittliche Experimente von 1-12h Dauer vernachlässigt werden.

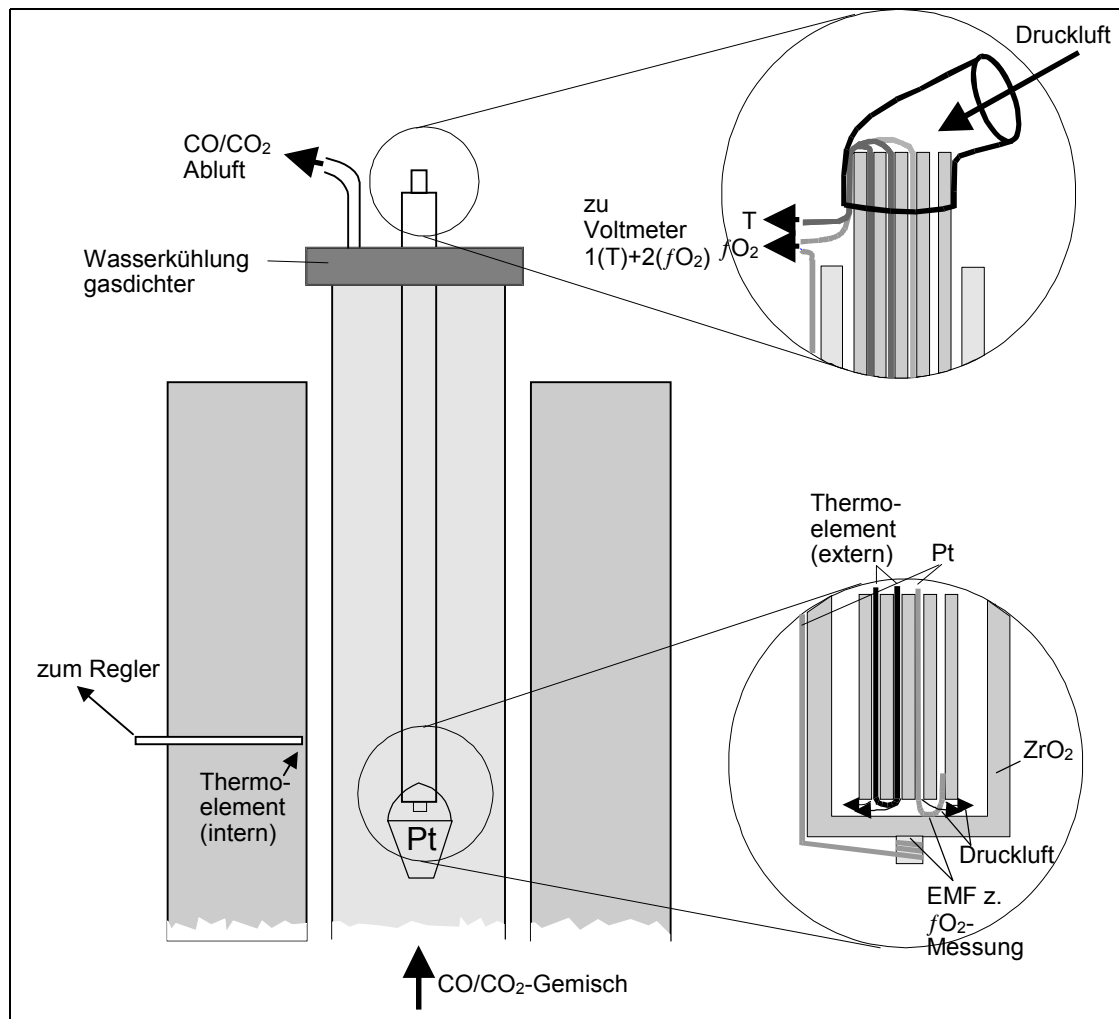


Abb.7.1: Schematische Darstellung des Vertikalrohrofens für den Betrieb unter kontrollierter fO_2 . Die Messung der Fugazität erfolgt durch die EMF, die die Potentialdifferenz zwischen Pt-Draht außerhalb und Pt-Draht innerhalb (s. rechts unten) der ZrO_2 -Festkörper-Elektrolyts erzeugt. Um am Meßpunkt eine Referenz- fO_2 zu besitzen (s. Text), wird Pressluft durch die innere Kapillare geleitet. Parallel dazu kann die Temperatur durch ein $Pt_{94}Rh_6 / Pt_{70}Rh_{30}$ -Thermoelement gemessen werden.

Das eine Thermoelement ist der Sensor für die interne, programmierbare Temperaturregelung. Die Thermospannung des anderen wird an einem externen Voltmeter gemessen. Da dieses direkt an der Halterung für den Tiegel hängt, kann so die reale Temperatur ca. 3 cm über der Probe gemessen werden, während ersteres außerhalb des Ofenrohres angebracht ist und so eine deutlich niedrigere Temperatur anzeigt. Aus diesem Grund wurde das Temperaturprofil des Ofens durchgemessen, um die isotherme Zone maximaler Temperatur für unterschiedliche Betriebstemperaturen festzustellen; desweiteren wurde so eine Kalibrierung des Ofens durchgeführt:

Bei 3 unterschiedlichen, vorgegebenen T_{Regler} (900, 1200, 1400°C) wurde die maximale Temperatur im Ofen T_{Extern} gemessen. Außerdem wurde durch Aufschmelzen eines Golddrahts zu einer Schmelzperle ein fester Bezugspunkt ermittelt. Alle 4 Punkte korrelieren exzellent (Bestimmtheitsmaß $R^2=0.999989$), so daß eine linearer Zusammenhang zwischen T_{Regler} und T_{Extern} definiert werden konnte, der eine Temperatureinstellung von $\pm 2^\circ\text{C}$ erlauben dürfte (s. Abb. 7.2a).

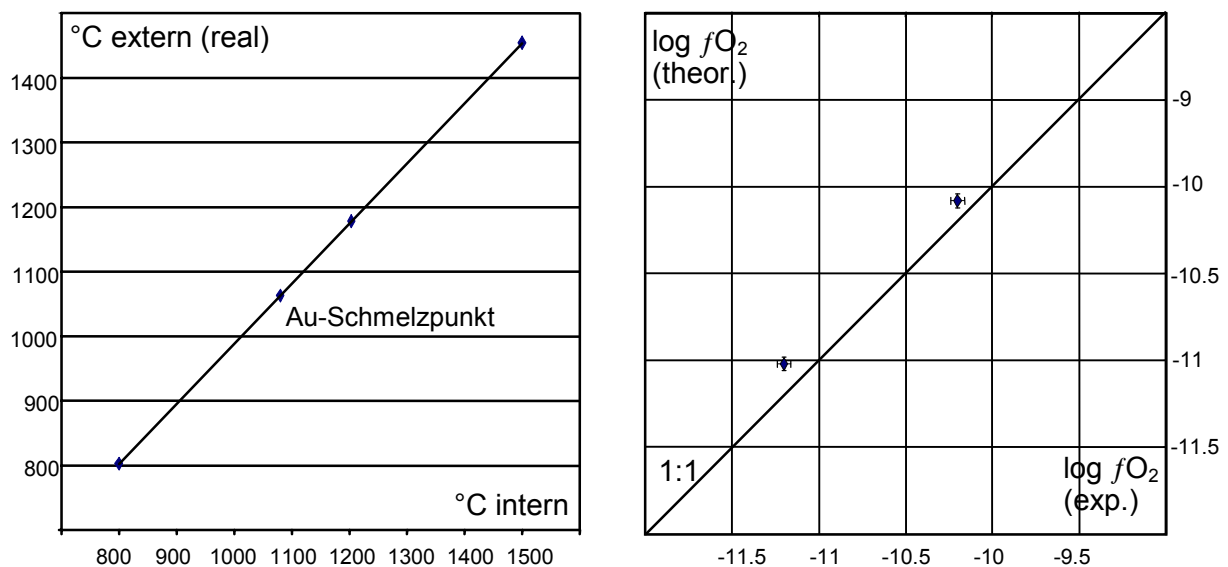


Abb. 7.2a (links): Temperaturkalibrierung des HT-Ofens durch ein externes Thermoelement und der Bestimmung des Schmelzpunktes von Gold.

Abb. 7.2b (rechts): Fugazitätsmessungen am HAT-Ofen: Vergleich zwischen eingestellter Gasmischung (= fO_2 theor.) und gemessener EMF (= fO_2 exp.).

Wie oben erwähnt besteht die Möglichkeit, Experimente unter kontrollierter Atmosphäre durchzuführen. Hierbei dient eine Gasmischapparatur zum Einstellen von fO_2 . Die verwandten Gase (CO 99.9, CO₂ 99.99) werden im Eintrittsvolumen (durch Flow Controller reguliert) in einem einfachen T-Stück gemischt. Nach dem Durchströmen des Ofenrohres von unten wird das Gasgemisch nach außen geleitet. Die direkte Messung der Fugazität zur Kalibrierung der Gasmischapparatur wurde mit einer Y-stabilisierten ZrO₂-Festkörperelektrode durchgeführt. Der Aufbau und die Spannungsmessung sind weitestgehend wie von Sato beschrieben (M. Sato in G. Ulmer, 1971). Allerdings sinkt der Sauerstoffpartialdruck aufgrund der großen Länge des Zirkonmeßstabs von außen hin zum Meßpunkt (s. Abb. 7.1) deutlich ab. Dies würde zu großen Fehlern bei der fO_2 -Bestimmung führen. Dies wurde dadurch verhindert, daß eine Pumpe normale Luft als Referenz durch die Thermoelementkapillare zum Meßpunkt fördert (nach A. Woodland, pers. comm, 2000). Durch Vorwahl des CO/CO₂-Durchflusses ergibt sich nach etwa 5 Minuten ein stabiler fO_2 -Wert, der +/-0.1 log-Einheiten um den errechneten Wert liegt (s. Abb 7.2b). Die Berechnung erfolgt nach:

$$E(mV) = 0.0496T(K) \log \frac{f_{O_2}(Exp)}{f_{O_2}(Air)} \quad (7.1)$$

Dieser Ausdruck beruht auf dem von Latimer 1952 gefundenem Zusammenhang

$$E(mV) = -\Delta G_{Re}/nF \quad (7.2)$$

der die elektromotorische Kraft mit der freien Reaktionsenthalpie verbindet. Die für die Experimente verwandten Durchflußverhältnisse beruhen auf den Daten von Deines et al. (1974); eine Durchflußmenge von 400 cm³/min wurde als ausreichend ermittelt, andererseits kann nach Ulmer (1971) eine minimal notwendige Durchflußgeschwindigkeit berechnet werden:

$$\text{Flow rate (cm}^3/\text{min)} = 0.9\pi r^2(\text{Ofenrohr innen}) \cdot 60 \quad (7.2)$$

Hierbei ergibt sich eine *Flow rate* von 550 cm³/min; allerdings konnte durch Fugazitätsmessungen gezeigt werden, daß auch mit der niedrigeren (=kostengünstigeren) Variante eine hohe Genauigkeit erreicht wird. (Bei einer Kristallisationsdauer von sechs Stunden wurden so maximale (=CO)-Kosten von 8.-DM/Experiment errechnet.)

Das Quenchen einer Probe im Platintiegel erfolgt durch schnelles Herausziehen der Tiegelhalterung und Abtauchen des Tiegels in eine Wassergefäß. Die hierbei erzielbaren Quenchgeschwindigkeiten liegen unter 5 Sekunden. Bei der Herstellung von Vanadium (III)-Gläsern wurde bei langsameren Quenchprozessen eine Oberflächenoxidation (Gelbfärbung, s.o.) beobachtet; Mikrosondenuntersuchungen ergaben aber nur in den seltensten Fällen Quenchstrukturen oder -kristalle, so daß dieses Verfahren als ausreichend für die durchgeführten Anwendungen anzusehen ist. Die Reinigung der Tiegel erfolgte in heißer Flußsäure; bei besonders starker Kontamination erfolgte ein Reinigungsvorgang durch eine Kaliumpyrophosphatschmelze (1200°C).

Im Falle der Decarboxylierung von CaCO₃-haltigen Proben wurde ein langsamer, stufenweiser Aufheizprozeß durchgeführt, wie er von Edgar (1973) beschrieben wurde. Hierdurch wurde eine schonende Decarboxylierung ohne Ca- oder Alkalimetallverlust erreicht. Im Allgemeinen wurden Aufheizraten von max. 300°/h vorgegeben; dies ist ein Faktor für die bis dato erzielte, weit überdurchschnittliche Haltbarkeit der Kanthal-Heizelemente.

Bulatov, pers Komm., 2000), so daß diese Aufbauten ohne weitere Druckkalibrierung und –korrektur bei Temperaturen $>900^{\circ}\text{C}$ verwendbar sind.

Als Druckmedium innerhalb des Graphitofens wurden unterschiedliche Stoffe verwandt, von Bornitrid (bis 1200°C), welches aufgrund guter Bearbeitungsmöglichkeiten als einziges Material die Verwendung großer Kapseln (5.0 mm Außendurchmesser) ermöglichte, gebranntem Pyrophyllit (für hohe Temperaturen $\geq 1400^{\circ}$) und CaF_2 für Standardexperimente bei einem Kapseldurchmesser von 4.4 mm (außen).

Die Temperaturermittlung erfolgte durch ein $\text{Pt}_{70}\text{Rh}_{30}$ gegen $\text{Pt}_{94}\text{Rh}_6$ -Thermoelement; hierbei wurde keinerlei Korrektur der EMK vorgenommen, da die Druckabhängigkeit zum einen vernachlässigbar ist und durch den langen Ofen – im Gegensatz zur Beltapparatur – Probe und Thermoelement in einem genähert isothermen Bereich liegen bzw. das Thermoelement sich in der Mitte des Ofens befindet, also die tatsächlich auftretende maximale Temperatur mißt.

In den Experimenten sind Edelmetallkapseln als Probencontainer mit bis zu 10 mm Länge und 5 mm Außendurchmesser komprimierbar, wodurch eine sehr große Probenmenge (im Bereich von bis zu 250mg) pro Versuch umsetzbar ist. Die bei solch langen Kapseln großen Temperaturgradienten ($\gg 30^{\circ}\text{C}$) sind im Allgemeinen für Syntheseexperimente unbedenklich, so lange die Temperaturen innerhalb des Stabilitätsfeldes der enstpr. Phasen liegen.

Platinkapseln wurden aus 0.2 mm starken Rohren und Blechen hergestellt und per Lichtbogen verschweißt. Vor dem Befüllen mit Probenmaterial wurden die Kapseln auf Dichtheit im Boden überprüft und im Ultraschallbad in Aceton gereinigt.

Bei Synthesen vanadiumhaltiger Granate wurde den Proben Wasser zugegeben, wobei besondere Vorsicht beim Schweißen nötig ist, um ein Verdampfen des Wassers zu vermeiden. Für diese Experimente wurde kein Deckel eingeschweißt, sondern ein längeres Rohr verwandt, bei dem der nicht mit Probenmaterial gefüllte Teil flachgedrückt wurde; die so entstehende Lasche wurde zügig verschweißt und danach in einer Matrize wieder auf die gewünschte zylindrische Form gepresst.

7.4 HOCHDRUCKSYNTHESSEN UND VERTEILUNGSEXPERIMENTE: BELTAPPARATUR

Alle Verteilungs- und Syntheseexperimente (über 3.0 GPa) wurden auf einer 300t- und einer 500t- Presse durchgeführt, die mit einer Beltapparatur versehen sind und so routinemäßig Drucke bis 5.0 GPa, in Ausnahmefällen auch bis 6.0 GPa, zulassen.

Die Apparaturen mit Hartmetallteilen der Fa. Krupp-Widia wurden nach Brey et al. (1990) von Andrei Girnis und Vadim Bulatov kalibriert; hierbei wurden drei Reaktionen deutlich unterschiedlicher Steigung im p,T-Raum verwandt, die Quarz-Coesit-Umwandlung, die Reaktion zwischen Diamant und Graphit und die Silberschmelzkurve. Da die Temperaturbestimmung durch das Thermoelement exzentrisch von der Mitte des Ofens erfolgt und durch den kurzen Ofen ein nicht zu vernachlässigender Temperaturgradient auftritt, erfolgt eine Temperaturkorrektur, die auf dem linearen Zusammenhang zwischen ΔT und T_{Vorgabe} beruht (Brey et al.).

Da in den meisten Experimenten 2 separate Kapseln gleichzeitig verwandt wurden, sind die T-Gradienten innerhalb einer Kapsel gering und können unter 20°C , der experimentellen Standardabweichung, angesetzt werden. Durch die dickwandigen (0.2mm) Platinkapseln und deren hohe thermische Leitfähigkeit kann ein Regime praktisch konstanter Temperatur angenommen werden, was auch experimentell (Nickel & Brey, 1984) bestätigt werden konnte.

Der Druckaufbau wurde in etwa einer Stunde vollzogen; die Aufheizrate betrug $50^\circ/\text{min}$; die Quenchgeschwindigkeit (von T_{Exp} bis T_{Raum}) betrug einige Sekunden; der Druckabbau ca. 2 Stunden. Nach Brey et al. liegt die erreichbare Genauigkeit – analog zur Piston-Cylinder-Apparatur – bei $\pm 1\% + 0.05 \text{ GPa}$ d.h. $\pm 1 \text{ kbar}$ beim Druck und $\pm 7 \text{ K}$ bei der Temperatur.

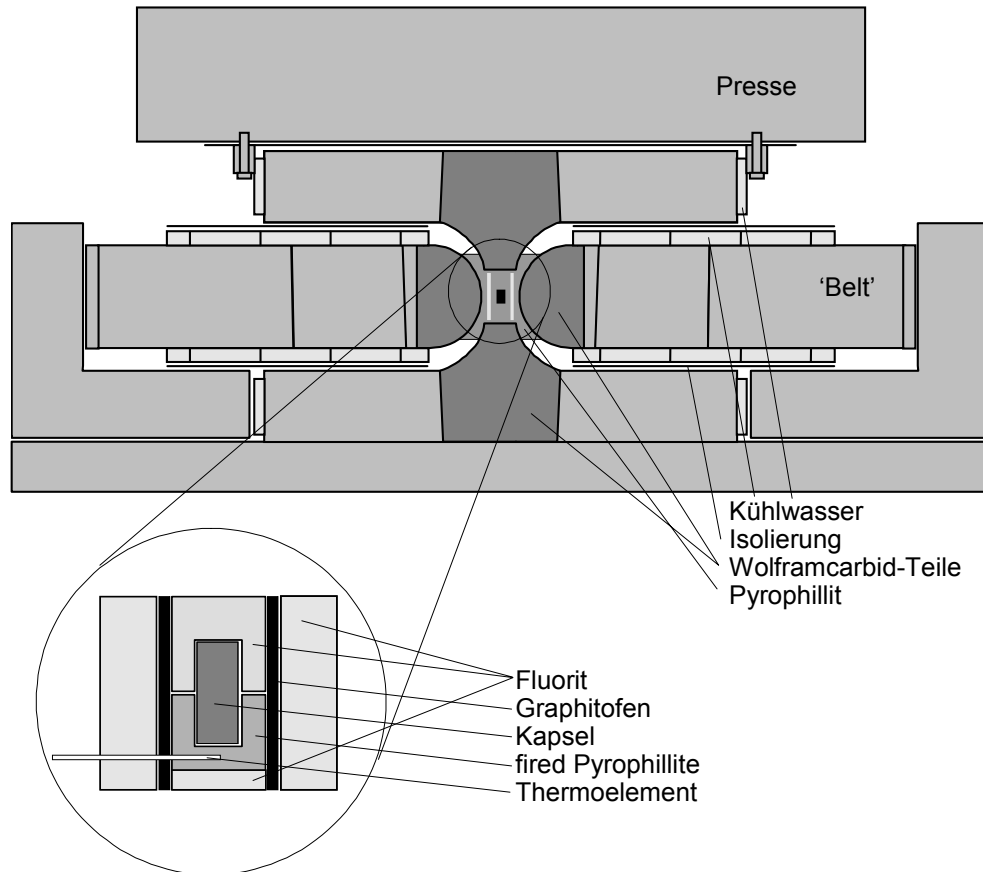


Abb. 7.4: Schematische Darstellung der Beltapparatur. Im vergrößerten Ausschnitt ist ein Aufbau für Experimente bei 1500°C gezeigt. Bei niedrigeren Temperaturen ist der Einsatz aus gebranntem Pyrophyllit nicht nötig, stattdessen wird dann Fluorit verwendet.

Das Druckmedium war bei allen Versuchen natürlicher, polykristalliner Fluorit, der zu fast 100% die theoretische Dichte des Materials aufweist und unter Druck und Temperatur hervorragende plastische Eigenschaften besitzt (Mirwald et al., 1975), so daß annähernd hydrostatische Druckverhältnisse erzielt werden. Als Druckmedium und Ummantelung der Pt-Kapsel innerhalb des Graphitofens wurde ebenfalls meist CaF_2 verwendet; hier kamen aber auch BN (zur f_{O_2} -Stabilisierung, s.o.) und gebrannter Pyrophyllit ($800\text{-}900^\circ$, 1-5 h) zum Einsatz.

Runs bei hoher (1500°C) Temperatur wurden in einem komplizierteren Aufbau (s. Abb. 7.4) durchgeführt, bei dem das Thermoelement und dessen Kapillare nicht in einen CaF_2 Zylinder geführt wird, sondern in einen Einsatz aus gebranntem Pyrophyllit. Hiermit werden Reaktionen des Korunds (der Kapillare) und des Fluorits unterbunden, die zu einem Kontakt des Thermoelementdrahts mit dem Graphitofen führen würden.

Als Kapselmaterial wurde ausschließlich Platin verwendet, wobei je nach Versuchsausrichtung bzw. Verfügbarkeit von Startmaterial Kapseln mit 4.4, 4.0 und 3.0mm Außendurchmesser verwendet wurden. Um Graphitkapseln innerhalb der Pt-Kapseln zur Pufferung V(III)-haltiger Proben zu benutzen, wurden 4.4 mm-Pt-Rohre verarbeitet.

8. ANALYTISCHE METHODEN

Am Ende der Hochdruckexperimente wurden die Platinkapseln, je nach weiterer analytischer Verwendung, entweder aufgesägt oder komplett angeschliffen.

Im ersten Fall wurde der Kapselinhalt im Borcarbidmörser gemahlen, im zweiten Fall wurde die Kapsel komplett in Epoxoyharz eingebettet und längs aufgeschliffen und poliert. Damit war ein senkrechter Schnitt durch die gesamte Kapsel analysierbar. Als ortsauflösende Analyseverfahren sind Elektronenstrahlmikrosonde EPMA und Sekundärionenmassenspektrometrie SIMS verwandt worden. Gläser und kristalline Syntheseprodukte aus 1-bar-Experimenten wurden, nachdem einige größere Splitter für Mikrosondenanalyse in Epoxyharz eingegossen waren, in einer Retschmühle mit Borcarbidmahlwerk gemahlen; die entstehende Korngröße liegt unter $10\mu\text{m}$. Eventuelle Verunreinigungen durch Borcarbid dürften bei anschließenden Hochdruckexperimenten keine Rolle gespielt haben, da Carbide stark ins Platin diffundieren; zudem ist keine der untersuchten Phasen in der Lage, größere BC-Mengen zu lösen (Lupton, ohne Jahresangabe).

8.1 EPMA

Die planpolierten Proben wurden routinemäßig in einer Elektronenstrahlmikrosonde JEOL JXA Superprobe 8900 RL ortsaufgelöst analysiert. Zur simultanen wellenlängendispersiven Analyse WDS der charakteristischen Röntgenstrahlung stehen in Frankfurt 5 Kristallspektrometer zur Verfügung. Für eine generelle Beschreibung der Röntgenspektroskopie durch Elektronenstrahlanregung siehe z.B. Reed (1993).

Die quantitativen WDS-Analysen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 20kV und einem Strahlstrom von 20nA durchgeführt. Die Matrix-Absorptionskorrektur erfolgte mit der PRZ-Programmroutine der JEOL-Software. Hierbei handelt es sich um ein ZAF-Korrekturprogramm, in dem Unterschiede zwischen Probe und Standard hinsichtlich Ordnungszahl Z, Absorption A und Fluoreszenz Z erfaßt werden. Ein anderer Weg der Beschreibung erfolgt durch das $\phi\rho z$ -Modell, bei dem die gemessenen Intensitäten in Bezug zur Tiefenverteilungsfunktion PRZ gesetzt werden, die die Röntgenintensitäten pro Tiefeneinheit (ρz) mit der eines isolierten Monolayers verbindet. Obwohl es zahlreiche Formulierungen für diese Korrekturen gibt, ergeben sich in den meisten Fällen nahezu identische Ergebnisse.

Die Meßkonditionen für jedes Meßprogramm wurden vor jeder Analyse neu erstellt. Die Strahlweite variierte hierbei zwischen $<1\mu\text{m}$ (bei Verteilungsexperimenten mit z.T. sehr kleinen Phasen) und $3\mu\text{m}$ (bei Analysen von Gläsern oder einphasigen Produkten, um so eher Bulk-Zusammensetzungen zu ermitteln). Die Probenpunkte wurden bei Verteilungsexperimenten in sehr engen Abständen gesetzt, typischerweise zwischen 2 und $3\mu\text{m}$, da die entstandenen Phasen oft sehr klein waren.

Die kleinsten, theoretisch analysierbaren Phasen besitzen einen Durchmesser von ca $3\text{-}5\mu\text{m}$. Dies beruht darauf, daß das Anregungsvolumen innerhalb der Probe immer größer als der Strahldurchmesser ist. Hierbei besteht die Gefahr, nahe Phasengrenzen die nebenliegende Phase mitanzuregen d.h. eine Mischanalyse zu erhalten. Durch die Präzision der Mikrosondensteuerung wie auch zusätzliche, empirische Erfahrungen kann von einer minimal notwendigen Größe von $5\text{-}8\mu\text{m}$ ausgegangen werden, die zur Analyse nötig sind.

Die Meßzeiten wurden auch den jeweiligen Gegebenheiten angepaßt, lagen aber zwischen folgenden Grenzen:

	Sc	V	Si	Mg	Ca	Al	Na	Ag, Ba, etc.
Peak	30-60 s	30-120	20-30	20-30	30	20-40	30-40	30
Background	30-60 (+/-)	30-120 (+/-)	20-30 (+)	20-30 (+)	30 (+/-)	20-40 (+)	30-40 (+)	30 (+/-)

Tabelle 8.1: Meßbedingungen an der EPMA für die im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Elemente

Bei mit (+) bezeichneten Elementen wurde der Background nur auf einer Seite des Peaks gemessen, bei der Kennzeichnung (+/-) hingegen auf beiden Seiten. Die Standardisierung erfolgte mit:

Sc	V	Si	Mg	Ca	Al	Na	Ag, Ba, etc.
pure metal	pure metal	CaSiO ₃	Mg ₂ SiO ₄	CaSiO ₃	Al ₂ SiO ₅	NaAlSi ₃ O ₈	pure metal
		Pyrop KakaNui	Pyrop KakaNui		Pyrop KakaNui		

Tabelle 8.2: Standards, auf die die jew. Elemente bei EPMA-Messungen kalibriert wurden

Bei Si, Mg, und Al wurde während des Fortgangs dieser Arbeit ein neuer Pyrop-Standard eingeführt, daher sind bei diesen Elementen zwei Standards genannt. Vor jeder Messung wurden die Peakpositionen der meisten Elemente überprüft. Im weiteren wurden vor und nach fast jeder Messung die Hauptelementstandards gemessen, um so ein eventuelles Abfallen der Analysenqualität ermitteln zu können.

Die Nachweisgrenzen wurden aus dem *Peak-zu-Background*-Intensitätsverhältnis der bei diesen Bedingungen gemessenen Proben errechnet. Man betrachtet einen gemessenen Peak als signifikante Abweichung vom Background, wenn die Zählrate den Untergrund um 3σ übersteigt:

$$dl = 3\sigma_{(\text{background})} \quad \text{mit} \quad \sigma = \sqrt{n_{\text{background}}} \quad (8.1)$$

Da die Zählrate für die betrachtete Röntgenlinie aber durch Differenzbildung zweier Zählereignisse berechnet wird

$$I_{\text{charakteristisch}} = I_{\text{Total}} - I_{\text{Background}} \quad (8.2)$$

ergibt sich auch eine vergrößerte Standardabweichung

$$\sigma_{(\text{total-bg})} = \sqrt{\sigma_{\text{total}}^2 + \sigma_{\text{bg}}^2} \quad (8.3)$$

Da an der Nachweigränze $\sigma_{\text{total}} \approx \sigma_{\text{bg}}$ ist, kann vereinfacht werden zu:

$$\sigma = \sqrt{2\sigma_{\text{bg}}^2} = \sqrt{2}(\sigma_{\text{bg}}) \quad (8.4)$$

Dann erfolgt die Berechnung der Nachweisgrenze schließlich nach

$$Det.Lt.(wt - ppm) = (\sqrt{2})3\sigma \frac{wt - ppm_{measured}}{(cts/s)(t)} \quad (8.5)$$

Bei einer Probe mit 732 ppm Vanadium ergaben sich bei 60 s Meßdauer z.B. folgende Zählraten:

Background 2.0 und 1.6 cts/s, Background Average 1.8 cts/s und Peak 3.1 ct/s.

Nach 8.4 und 8.5 ergibt sich so ein Detection Limit von 123 wt ppm.

	V (30s)	V (60s)	Sc (30s)	Sc (60s)
Det Lt 1	173 wt ppm	123 wt ppm	90 wt ppm	64 wt ppm
Det Lt 2	245 wt ppm	173 wt ppm	127 wt ppm	90 wt ppm

Tabelle 8.3: Aufgrund von Zählraten berechnete Nachweisgrenzen (in wt ppm)

In molaren Größen umgerechnet bedeutet dies, daß bei 60s Meßzeit die Nachweisgrenzen für Scandium bei – je nach Gesamtzusammensetzung – zwischen 100 und 150 ppm und für Vanadium bei 200-250 ppm liegen. (Bei der Interpretation von Spurenelementkonzentrationen muß hier besondere Vorsicht gelten, um Verwechslungen zu vermeiden; eine direkte Umrechnung ist aber nur bei Kenntnis der Gesamtanalyse möglich)

Allgemein sind alle Daten, die niedrigere Konzentrationen (unterhalb oder im Bereich der Nachweisgrenze) suggerieren, gestrichen worden, da sie keine weitere Aussagekraft besitzen. Eine Verlängerung der Meßzeit auf 120 s (mit einer daraus resultierenden erniedrigten Nachweisgrenze von 240 ppm) wurde versuchsweise beim Vanadium durchgeführt; allerdings führt die entstehende Gesamtmeßzeit (120s Peak, 120s +/- Background = 6 Minuten) zu einer weiteren Fehlerquelle: Über die gesamte Meßdauer wird der Strahlstrom nicht überprüft, sondern nur vor jedem neuen Meßpunkt, so daß Strahlschwankungen möglich wären und zu Meßfehlern führen würden.

In einem typischen Verteilungsexperiment wurden von jeder Phase zunächst etwa 100 Probenpunkte gemessen. Aufgrund nachfolgender Auswahlkriterien reduzierte sich diese Anzahl auf etwa die Hälfte.

1. Datenreduktion: Für alle Phasen wurden nur Analysen berücksichtigt, deren Summe zwischen 97 und 101wt% lag. Danach wurde wie folgt reduziert:

Granate: Si zwischen 2.99 und 3.01 atomaren Formeleinheiten (afu), Kationensumme zwischen 7.9 und 8.1 afu.

Klinopyroxene und Orthopyroxene: Kationensumme zwischen 3.9 und 4.1 afu.

Offensichtliche 'Ausreißer' oder Granat-Pyroxen-Mischanalysen (8%<Al<20%, sofern keine erheblichen Mengen Sc oder V vorhanden sind) wurden ebenfalls gestrichen.

Nach diesem Reduktionsschritt erfolgte eine weitere 2. Datenreduktion im Hinblick auf Gleichgewichtsannäherung der einzelnen Phasen. In Graphen (s. Abb. 8.1) wurden Elementzusammensetzungen gegeneinander aufgetragen, so daß bei Kenntnis der Startzusammensetzung genau die Datenpunkte übernommen wurden, die von dieser möglichst weit entfernt sind. So darf angenommen werden, der tatsächlichen Gleichgewichtszusammensetzung

möglichst nahe gekommen zu sein. Die letztlich zur Auswertung verwandte Anzahl der Datenpunkte liegt pro Phase zwischen 5 und 25 Analysen.

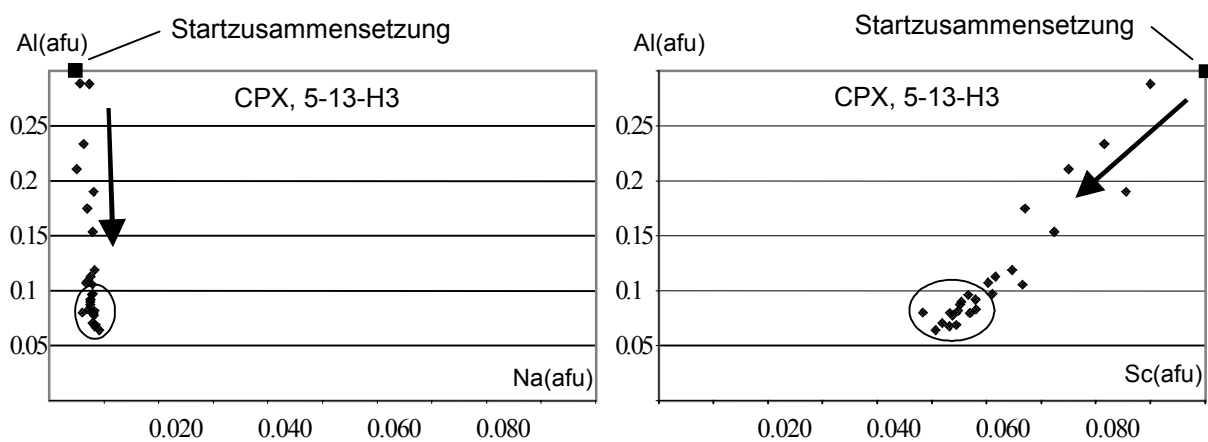


Abb. 8.1: Beispiel für die Datenreduktion für eine Phase bei einem Hochdruckexperiment. Der umkreiste Bereich zeigt jeweils die Analysen an, die zur weiteren Interpretation verwandt wurden. Die Pfeile zeigen, in welcher Richtung die Daten sich vom Ausgangswert (Startzusammensetzung) entfernen.

8.2 SIMS

Die massenspektrometrischen spurenanalytischen Untersuchungen wurden an einem modifizierten Cameca IMS-3f Sekundärionenmassenspektrometer am Mineralogischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt. Hierbei handelt es sich um ein Sektorfeld-MS mit Massenhochauflösung. Die Anwendung von SIMS in den Geowissenschaften wurde von Shimizu und Allegre begründet. SIMS besitzt gegenüber WDS-Verfahren deutlich niedrigere Nachweisgrenzen, verfügt allerdings über eine geringere Ortsauflösung. Einen Überblick über das Verfahren liefern Shimizu et al. (1978). Das Hauptproblem dieses Verfahrens liegt vor allem in der Komplexität und Verschiedenheit silikatischer Matrices, die eine quantitative Analyse erschweren. Mit Hilfe eines empirischen Ansatzes konnten Shimizu und Allegre einen Empfindlichkeitsfaktor definieren, mit dem die Zahl der Counts pro Zählereinheit multiplikativ verknüpft ist und der für jedes Element und jede Mineralphase durch Standardmessungen ermittelt werden muß.

Hierbei wird für ein Hauptelementisotop bekannter (separat ermittelter) Konzentration – meist ^{28}Si – die Ionenausbeute β^{Si} aus der detektierten Intensität I^{Si} ermittelt. Durch folgenden einfachen empirischen Ansatz lassen sich diese bekannten Größen in Bezug zu einem zu analysierenden Ion setzen:

$$EF = \frac{I_A \times i_{Si} \times u_A \times C_{Si}}{I_{Si} \times i_A \times u_{Si} \times C_A} \quad (8.6)$$

mit I als Sekundärionenintensität (in counts/s), i als relativer Häufigkeit des entsprechenden Isotops, u als mittlerem (!) Atomgewicht, C der Konzentration; mit A indizierte Größen bezeichnen das interessierende Isotop.

Letztlich ist der Empfindlichkeitsfaktor EF Ausdruck der Ionisierbarkeit der Atome in einer spezifischen Matrix, aber auch gerätetypische Merkmale besitzen einen Einfluß auf die Empfindlichkeitsfaktoren.

Die in Heidelberg vorgenommenen Messungen wurden an plan polierten Anschliffen der Kapseln – analog zu EPMA-Verfahren – durchgeführt. Die Anschliffe sind mit einer etwa 20nm dicken Goldschicht bedampft.

Als Primärstandard wurde ein NIST-SRM-610-Glas zur Kalibrierung des Geräts und zur Überprüfung der instrumentellen Stabilität benutzt. Die Sekundärionisation erfolgte durch $^{16}\text{O}^-$ -Primärionen mit einer Energie von 14.5 keV. Mit einem Strahlstrom von 2nA lag der Strahldurchmesser bei 10-15µm, ein für diese Technik sehr kleiner Durchmesser, der auf die Verwendung spezieller Elektroden zurückzuführen ist.

Die positiven Sekundärionen wurden mit 4.5 kV beschleunigt und mit einem Energiefenster einer Weite von 18eV gefiltert. Durch Massenhochauflösung ($M/\Delta M \approx 8000$ bei 10% Transmission) konnten Element-Peaks von interferierenden Molekül-Peaks getrennt werden. Im Gegensatz zur Energiefilterung bei hohen Energien (Offset-Technik) konnte so $^{44}\text{CaH}^+$ von ^{45}Sc getrennt werden, wozu eine Massenauflösung von 7600 bei 10% nötig ist.

Die Analysen wurden im Peak-Scan-Modus durchgeführt; hierbei werden die Peaks über einen schmalen Massenbereich hin gescannt, wobei Hysterese-Effekte wie auch Instabilitäten des Magneten vermieden bzw. reduziert werden. Die Präzision dieses Verfahrens liegt bei unter 5% Fehler für Scandium und Vanadium (Seitz et al., 1999). Die Meßzeiten auf dem Maximum des jeweiligen Peaks betrug pro Element 8s (pro kleinstem mechanischem Inkrement), so daß ein kompletter Peakscan ungefähr eine Minute dauerte. Da die Auswertung aber nicht integrierend über den Peak erfolgt, sondern nur die absoluten Counts auf dem Maximum in Betracht zieht, ist die Gesamtmeßzeit von geringem Interesse für die Datenermittlung.

Jeder Meßpunkt wurde aus statistischen Gründen dreimal gemessen und danach der Mittelwert der gezählten Counts gebildet, wobei 1s des Mittelwerts unter 5% liegen sollte. Die resultierenden Nachweisgrenzen liegen bei ≤ 1 ppm für Vanadium und Scandium.



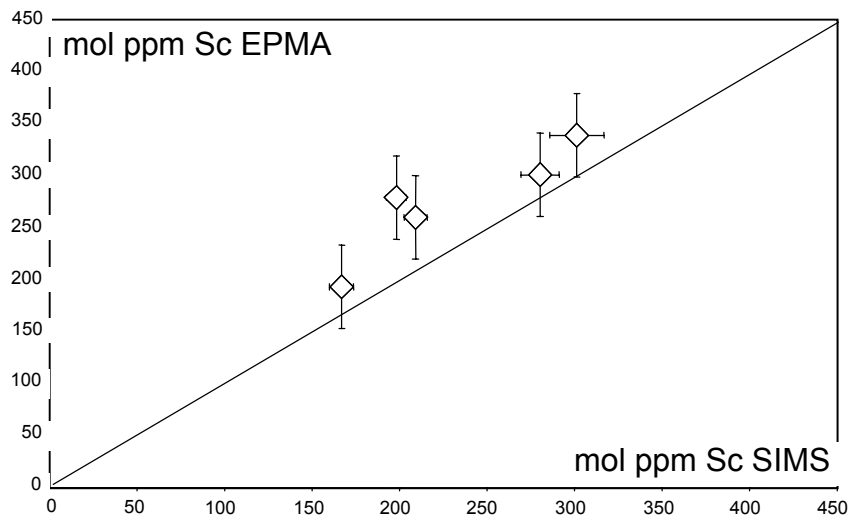


Abb. 8.2: Vergleich der durch EPMA- und SIMS-Messungen ermittelten Scandiumkonzentrationen im Klinopyroxen. Eine 1:1-Korrelation ist gezeigt. Die Fehlerbalken zeigen $\pm 1\sigma$ an.

Ein weiterer Vergleich von EPMA- und SIMS-Messungen an den ungefähr gleichen Probenpunkten wird in Kapitel 9 diskutiert.

8.3 XRD

Pulverröntgenographische Untersuchungen wurden am Siemens D-500 XRD der kristallographischen Abteilung der Universität Frankfurt durchgeführt. Hierbei galt es vor allem, Phasenreinheit der Syntheseprodukte durch Vergleich der erhaltenen Spektren mit Diffraktogrammen, die im Powder Data File PDF enthalten sind, zu demonstrieren. Bei einem einphasigen Diffraktogramm kann davon ausgegangen werden, daß zusätzliche, röntgenographisch nicht nachweisbare Phasen nur untergeordnet (<5% modalen Anteil) vorhanden sind.

Wenn die hoch ortsauflösende Mikrosonde ebenfalls ein homogenes Bild liefert, kann von einer quantitativen Umsetzung bei der Synthese ausgegangen werden.

Die Diffraktogramme wurden in Bragg-Brentano-Geometrie, d.h. im Reflexionsmodus, aufgenommen. Gemessen wurde im 2 Theta-Theta-Modus in einem Bereich von $15-70^\circ 2\Theta$. Die Schrittweite betrug hierbei 0.02° mit einer durchschnittlichen Meßdauer von 20s pro Schritt. Die Röntgenröhre wurde bei 40 kV und 30 mA betrieben. Die austretende Kupfer K_{α} -Strahlung durchlief einen Sekundär-Graphit-Monochromator, der auf $K_{\alpha 1}$ -Strahlung reduziert. Der Kameradurchmesser beträgt 217 mm, als Detektor wurde ein Szintillationszähler verwandt.

Als Probeträger dienten hierbei Kunststoffträger, auf denen die Probe als Streupräparat aufgebracht wurde; ein interner Standard wurde nicht gemessen, da fast alle Produkte zu weiteren Experimenten herangezogen werden sollten und daher phasenrein sein mußten.

Bei der Auswertung wurde zunächst eine Untergrundkorrektur durchgeführt, bevor ein Abgleich mit der PDF-Datenbank erfolgte. Dies geschah hauptsächlich mit dem Programmpaket EVA (Bruker); bei

Synthesen neuartiger Granate erfolgte die Verfeinerung der Gitterparameter mit dem Topas-Programm von Bruker AXS.

Wegen Unzulänglichkeiten bei der zu diesem Zeitpunkt noch durch eine Vex-Workstation gestützten Auswertung der Diffraktogramme wie auch allgemeinen apparativen Problemen sind zahlreiche Datensätze, die zu Beginn dieser Arbeit aufgenommen worden sind, nicht dokumentierbar gewesen, sind daher im Anhang nicht dargestellt und konnten auch keiner weiteren Strukturverfeinerung unterzogen werden.

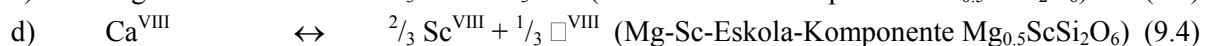
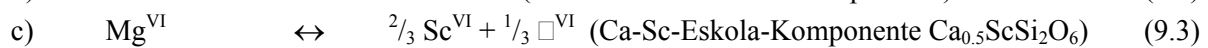
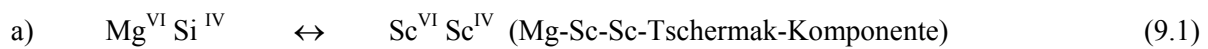
9 STABILITÄTEN VON SCANDIUM- UND VANADIUMHALTIGEN PYROXENEN UND GRANATEN: ERGEBNISSE UND DISKUSSION

9.1 LÖSLICHKEIT VON SCANDIUM IN PYROXENEN IN DEN SYSTEMEN CMS, MAS, CMAS UND NCMS

9.1.1 CMS+Sc

Der Einbau von Scandium in Pyroxene wurde in unterschiedlichen Systemen untersucht. Hierbei galt die besondere Beachtung der Erhöhung der Löslichkeit durch gezieltes Anbieten von Austauschpartnern für gekoppelte Substitutionen.

Im einfachsten System CMS+Sc steht für Scandium als dreiwertiges Kation kein Substitutionspartner in Pyroxenen zur Verfügung. Es ergeben sich daher theoretisch folgende Substitutionsvektoren, die im Falle von c) und d) Leerstellenbildung beinhalten:



Im System CMS+ Sc wurden Versuche mit drei unterschiedlichen Gesamtzusammensetzungen durchgeführt, die die Phasenbeziehungen in diesem System bei Si-Untersättigung fast vollständig darstellen. Aus Mikrosondenanalysen ist für den Klinopyroxen keine Dominanz eines Einbaumechanismus erkennbar (s. Abb. 9.1a; Mg^{CPX} als $f(\text{Sc}^{\text{CPX}})$ zeigt analog keine Korrelation).

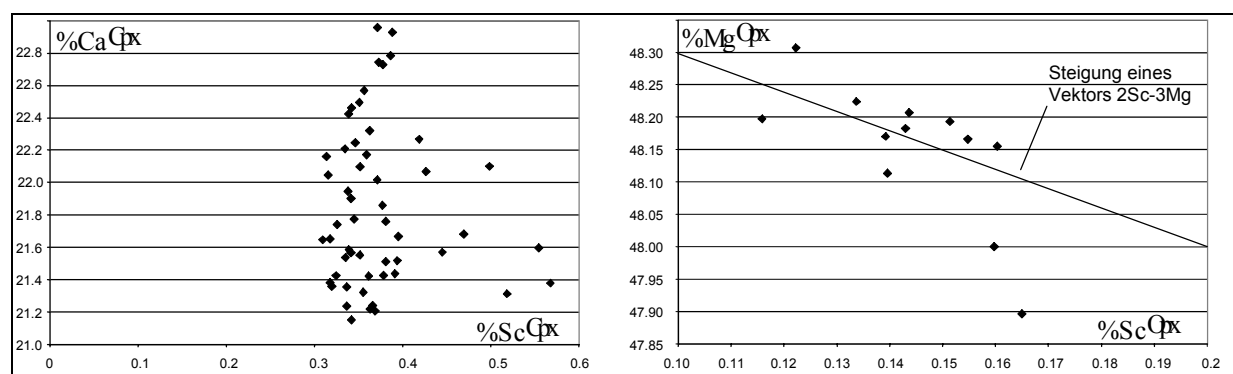


Abb.9.1: a) Ca- gegen Sc-Gehalt im Klinopyroxen bei Exp. DR35. Es existiert keine Korrelation zwischen den

beiden Größen. b) Mg- gegen Sc-Gehalte im Orthopyroxen. Ein Einbau über eine Eskola-Komponente führt zu einer Korrelation mit eingezeichneter Steigung.

Run	p(GPa) / T(°C)	Phasen	%Sc Opx	%Sc Cpx
DR5	5 / 1400	Grt, Cpx	n/a	0.99 (20)
DR34	5 / 1300	Grt, Cpx, Opx	0.21 (2)	0.49 (4)
DR35	5 / 1300	Grt, Cpx, Opx, Th	0.15 (1)	0.37 (6)
DR38	5 / 1300	Grt, Th, Ol (?)	n/a	n/a

Tab. 9.1: Übersicht über die Experimente im System CMS+Sc zur Ermittlung der Scandium-Löslichkeit

Für den Orthopyroxen in Experiment DR35 (s. Abb 9.1b) ist jedoch eine Korrelation zwischen Magnesium- und Scandiumgehalt gegeben, die auf einen Austausch von 3 Mg^{2+} - mit 2 Sc^{3+} -Kationen hindeutet, also eine Mg-Sc-Eskola-Komponente darstellt.

Die Versuche DR5 (DR6 als hierzu reversibles Experiment wurde wegen eines Risses in der Kapsel nicht weiter verwandt) und DR34/35 (Reversals) wurden zur Bestimmung der Phasengleichgewichte und Scandiumlöslichkeiten durchgeführt. Ein Experiment zur Synthese des $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{2.5}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ -Granats (DR38) lag bei den gewählten p,T-Bedingungen außerhalb des Stabilitätsfeldes (s. Kapitel 9.2), so daß neben Granat auch Thortveitit und wahrscheinlich Forsterit nach folgender Reaktion entstand:



(der Übersicht halber ist Me=Mg oder Ca)

Wie in Gleichung 9.5 erkennbar entsteht neben Thortveitit und Forsterit noch MgO oder CaO. Dieses konnte als separate Phase nicht gefunden werden; allerdings ergeben die Thortveitit-Analysen keine reinen Endglieder, sondern deuten auf Mg- und Ca-Löslichkeit hin. Durch die Größe dieser Phasen ($<5\mu\text{m}$) sind sie leider nicht genau mit der EPMA meßbar (s. Abb. 9.2).

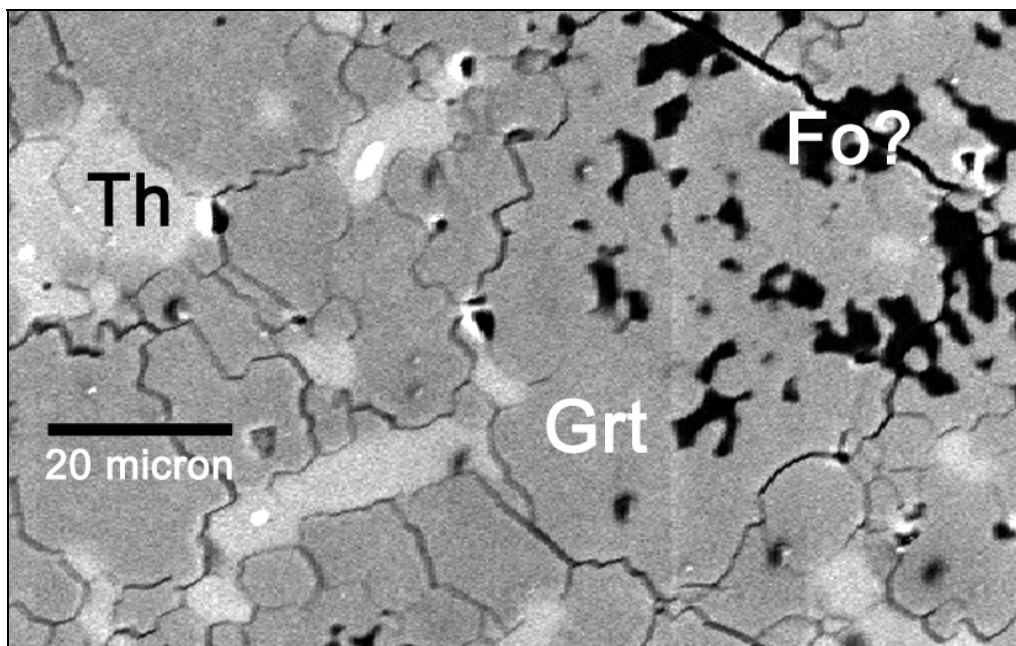


Abb.9.2: Versuch DR38 (System CMS+Sc, 5 GPa, 1300°C). Die residuale, dunkle Phase besitzt genähert Olivin (Forsterit)-Stöchiometrie.

DR 5 ergab ein Zweiphasengemisch aus Klinopyroxen und Granat. Durch den großen Überschuß an Scandium im Granat im Verhältnis zum Klinopyroxen kann zumindest von einem nahe der maximalen Löslichkeit liegenden Scandiumgehalt im Cpx ausgegangen werden, auch wenn die Scandiumaktivität in diesem Versuch nicht durch eine zusätzliche Scandium-Phase gepuffert ist.

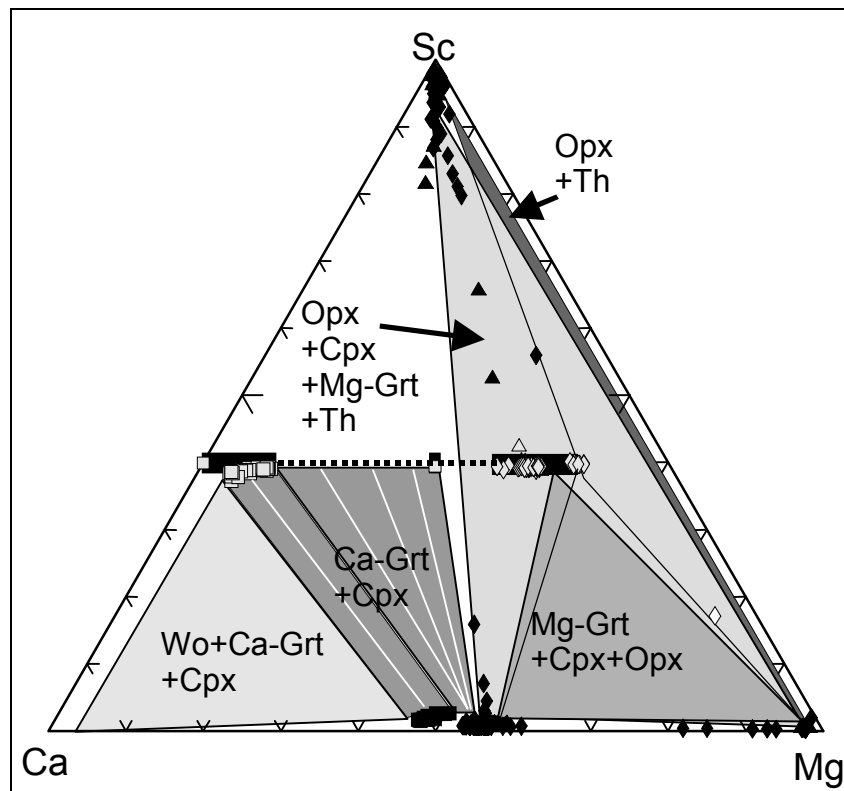


Abb. 9.3: Phasenbeziehungen im System CMS+Sc bei 5 GPa und 1300°C in einer Projektion von Silicium aus.

Die Versuche DR34 und DR35 ergaben Gleichgewichte zwischen Klino- und Orthopyroxen sowie Granat. In dem aus Glas kristallisierten Experiment DR35 wurde zusätzlich noch Thortveitit gefunden.

Alle vier Phasen stehen in physikalischem Kontakt (s. Abb. im Anhang) zueinander; so kann eine kinetische Produktkontrolle ausgeschlossen und von einer Gleichgewichtsparagenese ausgegangen werden. Erstere kann z.B. beobachtet werden, wenn nach der schnellen, metastabilen Nukleation einer Phase diese von der später wachsenden vollständig umschlossen und der Gleichgewichtsbildung mit einer dritten (residualen) Phase entzogen wird. In der in Abb. 9.3 verwandten Darstellung werden Thortveitit, Granat und Pyroxene in die selbe Ebene projiziert, so daß ein 4-Phasengemisch nicht möglich erscheint. Unter Beachtung der Tatsache, daß die Granate – bei Blick vom Silicium aus - in einem Ca-Mg-Sc-Si-Tetraeder *unter* der Thortveitit-Opx-Cpx-Ebene liegen, ergibt sich aber ein Vierphasenfeld. Im Vergleich zum hierzu reversiblen Experiment DR 34 war der Scandiumgehalt in der Gesamtzusammensetzung wahrscheinlich etwas höher gewesen, so daß Thortveitit entstand.

Die Phasenbeziehungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Im System CMS+Sc ergibt sich eine ähnliche Topologie wie im System CMAS. Im Gegensatz zu diesem existiert jedoch bei erhöhten Drucken und Temperaturen kein freies Scandiumoxid oder eine dem Disthen analoge Phase $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, sondern das Sorosilikat Thortveitit. Eine Mischungslücke zwischen den calcium- und den magnesiumreichen Granaten scheint nicht zu existieren, auch wenn hierzu weitere Versuche (Startzusammensetzungen auf der gestrichelten Gerade in Abbildung 9.3) nötig wären. Anstelle magnesiumreicher Granate (und des Endglieds $\text{Mg}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) ist bei den gewählten p,T-Bedingungen die Paragenese Thortveitit + Granat + Olivin stabil.

Die extreme Löslichkeit von Granat in Diopsid im System CMAS (Boyd, 1970) bei 3 GPa kann im gewählten Druckfenster (5GPa) im System CMS+Sc nicht beobachtet werden; die Sc-Gehalte (s. Tabelle 9.1) sind niedrig, wobei Klinopyroxen gegenüber dem Orthopyroxen eine deutlich erhöhte Scandiumlöslichkeit besitzt.

Die ermittelten Stöchiometrien lassen in Bezug auf den Scandiumeinbau folgende Schlüsse zu:

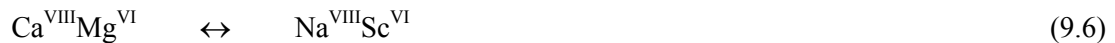
- Ein Einbau auf dem T-Platz der Pyroxene oder dem Z-Platz der Granate kann in keinem Fall beobachtet werden.
- Im Klinopyroxen nimmt der Calciumgehalt gegenüber dem Diopsid als Endglied ab, wobei dies kein Hinweis auf eine Substitution nach d.) ist, da dies unter Gleichgewichtsbedingungen auf der Löslichkeit der En-Komponente im CPX beruht. Für 5 GPa und 1300°C erhielten Brey und Huth (1983) bei Experimenten im System CMS ungefähr 20% En-Komponente im Diopsid. Läßt man das Scandium außer Acht, ergibt sich für die Runs DR34 und DR35 ein erniedrigter Wert von ca. 10%(DR35) - 14%(DR34) En-Komponente im Diopsid. Dies legt eine Substitution nach c.) (s.o.) nahe, da so die gegenüber dem En/Di-Solvus in CMS erniedrigte Mg-Konzentration erklärt werden kann.
- Im Orthopyroxen erkennt man eine Abnahme an Magnesium, die mit der Zunahme an Scandium befriedigend erklärt werden kann. Allerdings tendieren die an der WDS ermittelten Siliciumkonzentrationen zu hohen Anteilen (≥ 2), was automatisch zu diesem Ergebnis führen dürfte, so daß hier keine klare Aussage möglich ist. Dies kann auch auf eine zu erhöhten Si-Werten führende Eskola-Komponente $\text{Ca}_{0,5}\text{ScSi}_2\text{O}_6$ hinweisen, was durch die resultierende Steigung der Mg-Sc-Korrelation (s. Abb. 9.1b) unterstrichen wird.
- Die entstehenden Thortveitite besitzen wahrscheinlich eine relativ hohe MgO-Löslichkeit (ähnlich wie im System MAS+Sc (s.u.)). Diese kann aber nicht genau quantifiziert werden, da die Kristalle sehr klein sind und daher praktisch immer Mischanalysen vorliegen.
- Die Stabilität scandiumhaltiger Granate wird in Kapitel 9.2 diskutiert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß in Pyroxenen im System CMS+Sc beträchtliche Mengen an Scandium eingebaut werden. Dieses überraschende Ergebnis führte zu einer näheren Untersuchung von Prowatke (2000), deren wichtigste Ergebnisse im Vergleich zu den hier vorliegenden Daten in Kapitel 9.5 diskutiert werden.

9.1.2 NCMS+Sc

Für die Betrachtung der Scandiumlöslichkeit unter gezieltem Anbieten eines einwertigen großen Kations, daß die M2-Position in den Pyroxenen besetzt, bietet sich die Erweiterung des Systems CMS+Sc durch Natrium an, da dieses selbst in stark verarmten Duniten (s. Kapitel 1) mit etwa 500 wt ppm das häufigste Alkalimetall ist (Primitiver Mantel : 3600 wt ppm).

Der Austauschvektor für Klinopyroxen lautet dann:



Aufgrund des großen Unterschieds zwischen den Natrium- und Scandiumkationen ist keine weitere Austauschreaktion denkbar, die *beide* Kationen umfaßt, sofern man, wie oben erläutert, eine Substitution auf dem Tetraederplatz ausschließt.

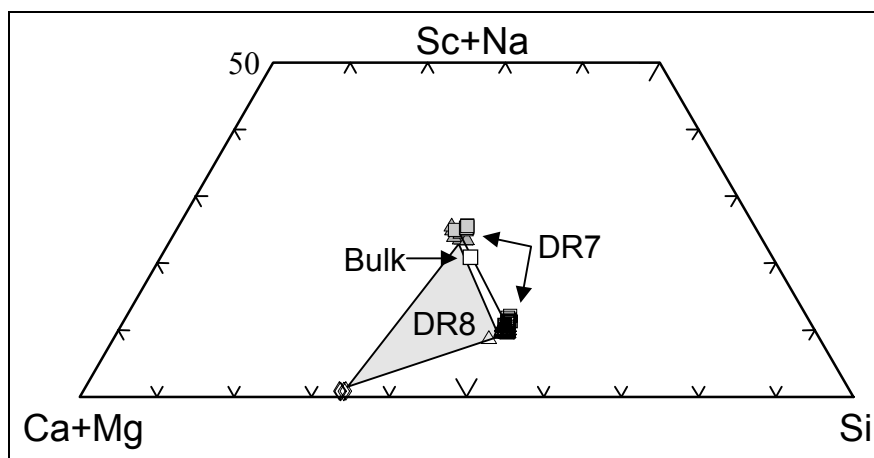


Abb9.4: Ausschnitt der Phasenbeziehungen im System NCMS+Sc bei 5 GPa und 1300°C: Eine Verschiebung der Bulkzusammensetzung bei Versuch DR8 führt in ein Dreiphasenfeld.

Eine exakte reversible Bestimmung ist für eine solche Fragestellung nicht durchführbar, da dafür z.B. ein natriumhaltiger und scandiumfreier Pyroxen benötigt würde. In Versuch DR7 diffundierte daher Natrium aus einer Natriumcarbonatflux in die Pyroxene, während Scandium dem Granat entstammt. Im Reversal DR8 wurde ein Glas gleicher Gesamtzusammensetzung verwandt; zunächst nukleiert hier ein metastabiler scandium- und natriumreicher Pyroxen, der sich dann dem Gleichgewicht von dieser Seite annähert. In beiden Experimenten entstanden Klinopyroxen und calciumreicher Granat, in DR8 auch noch geringe Mengen an Forsterit. In Abbildung 9.4 ist dargestellt, daß bei der Glasherstellung ein geringer Verlust an Natrium wahrscheinlich dafür gesorgt hat, daß die Gesamtzusammensetzung in Richtung auf die Ca+Mg – Si Linie verschoben wurde und so anstelle im Zweiphasenfeld wie DR7 im Dreiphasenfeld (Ol+Cpx+Grt) liegt.

Den Zusammenhang zwischen Natrium- und Scandiumeinbau wie auch die Annäherung an das Gleichgewicht zeigt ff. Abbildung 9.5:

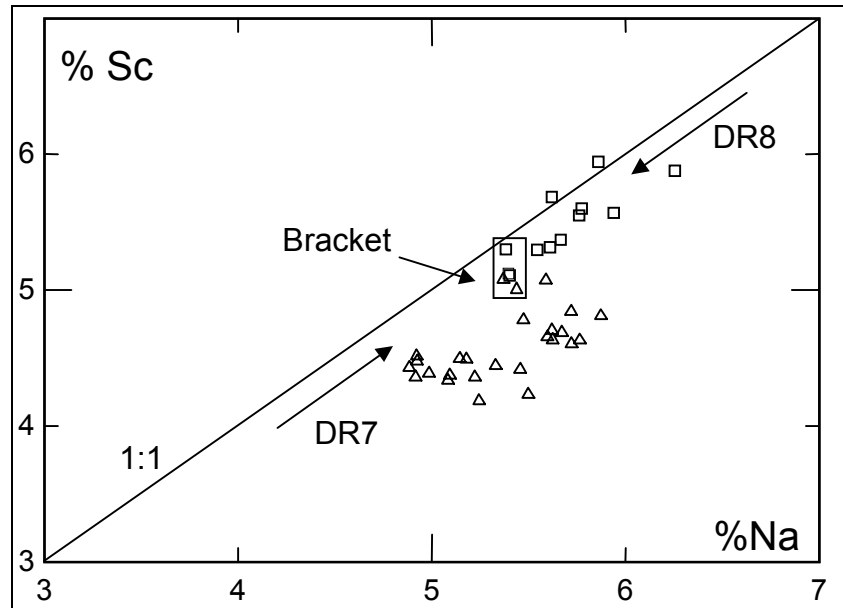


Abb 9.5: Das System NCMS+Sc bei 5 GPa und 1300°C: Gleichgewichtsannäherung aus unterschiedlichen Richtungen bei den Versuchen DR7 und DR8.

Die Anwesenheit von Natrium erhöht den Scandiumeinbau maßgeblich. Allerdings gibt es für DR7 eine Abweichung von der erwarteten Korrelation (1:1) zu erhöhten Natriumkonzentrationen. Welcher Mechanismus dies bewirkt, ist unklar; auf der anderen Seite legt diese Tatsache zumindest nahe, daß sich der Scandiumeinbau auf jeden Fall nach obiger Gleichung vollzieht und ein zusätzlicher Mechanismus, z.B. eine Eskola-Komponente, den erhöhten Natriumeinbau verursacht; dies ist aber im Fall des olivinführenden Experiments DR8 nicht möglich, da es dort aufgrund der Pufferung der Siliciumaktivität keine Eskola-Komponente geben kann. Eine weitere Möglichkeit für die Abweichung bei Versuch DR7 bestünde beim Einschluß geringer Mengen an Natriumcarbonat-Flux in Pyroxen.

Run	p(GPa) / T(°C)	Phasen	%Na Cpx	%Sc Cpx
DR7	5 / 1300	Grt, Cpx	5.33	5.18
DR8	5 / 1300	Grt, Cpx, (Ol)	5.29	4.87

Tab. 9.2: Übersicht über die Experimente im System NCMS+Sc zur Ermittlung der Scandium-Löslichkeit

In obiger Tabelle 9.2 sind die aus Abb.9.5 angenommenen Gleichgewichtswerte für Natrium und Scandium angegeben.

9.1.3 MAS+Sc

Der vielleicht wichtigste Einbaumechanismus im Pyroxen ist wahrscheinlich die gekoppelte Substitution mit Aluminium:



Aluminium ist im Oberen Erdmantel als Hauptelement vorhanden, so daß keine Konzentrationseffekte die Verfügbarkeit des Aluminiums in Bezug auf Scandium stören können, da Aluminium als quasi unendliches Reservoir vorliegt.

Hierbei könnte das Scandium sowohl den oktaedrischen M1-Platz wie auch den verzerrt oktaedrischen, größeren M2-Platz belegen. Wahrscheinlich ist, wie auch aus 9.1.1 folgt, ein Einbau auf der M1-Position (s. auch Kapitel 9.1.4). Versuche, größere Orthopyroxen-Einkristalle zu züchten, um röntgenstrukturanalytische Untersuchungen durchzuführen, scheiterten.

Die Löslichkeitsexperimente wurden mit zwei Gesamtzusammensetzungen durchgeführt. Die scandiumärmere der beiden, die in den Versuchen DR9 (krist.) und dem Reversal DR10 (Glas) verwandt wurde, ergaben Orthopyroxen und Granat. Geplant war hierbei, die maximale Löslichkeit von Scandium im Orthopyroxen durch die Anwesenheit eines scandiumhaltigen Mischoxids neben einem scandiumhaltigen Granat zu ermitteln. Dieses unter Atmosphärendruck stabile Mischoxid $\text{Al}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_3$, welches auf dem Iridium-Strip-Heater dargestellt wurde, wurde unter den Versuchsbedingungen komplett aufgebraucht. Eine Aussage zur Stabilität bei erhöhtem Druck ist daher nicht zu treffen.

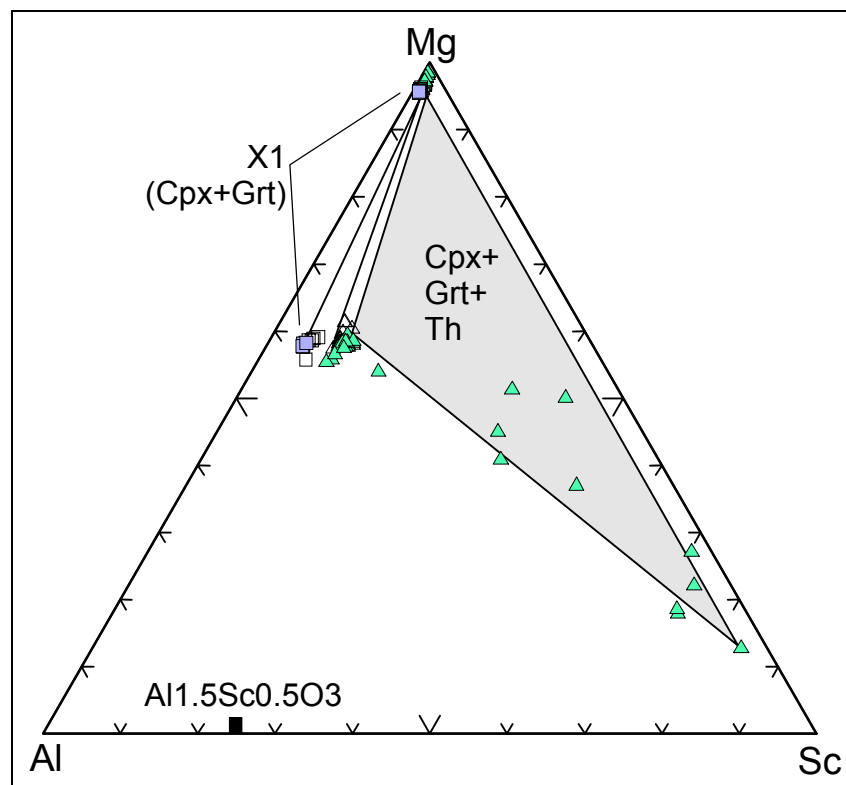


Abb. 9.6: Phasenbeziehungen im System MAS+Sc bei 5 GPa und 1300°C; Projektion vom Silicium aus. Die Zusammensetzung X2 liegt in einem Dreiphasenfeld Opx, Grt und Thortveitit.

In der scandiumreicheren Zusammensetzung (Versuche DR13, 14, 20 und 27) war mit dem Thortveitit im Versuch DR13 eine stabile Scandiumphase neben Granat und Pyroxen vorhanden. Das gläserne Startmaterial hierzu (DR 14) ergab ein mikrokristallines, mit EPMA nicht analysierbares Produkt. Eine Wiederholung mit zusätzlicher Bariumboratschmelze führte zu keinem Erfolg, da auch hier ein mikrokristallines Phasengemisch auftrat. Letzlich erbrachte nur eine veränderte Prozeßführung analysierbare Produkte (s. Abb. 9.6): Hierfür wurde ein scandiumhaltiger Granat mit MgO und SiO_2 vermischt, damit Scandium aus dem Granat in den nukleierenden Pyroxen diffundiert. Im reversiblen

Prozeß hierzu reagiert Enstatit mit dem Mischoxid $Al_{1.5}Sc_{0.5}O_3$, wobei Granat aus beiden Phasen nukleiert.

Run	p(GPa) / T(°C)	Phasen	%Al Opx	%Sc Opx	Zusamm.
DR9	5 / 1300	Grt, Opx	1.70	0.39	X1
DR10	5 / 1300	Grt, Opx	1.79	0.39	X1
DR13	5 / 1300	Grt, Opx, Thortveitit	1.12	0.42	X2
DR14	5 / 1300	mikrokristallin	n/a	n/a	X2
DR20	5 / 1300	mikrokristallin +flux	n/a	n/a	X2+flux
DR27	5 / 1300	Grt, Opx	1.27	0.48	X2

Tab. 9.3: Übersicht über die Experimente im System MAS+Sc zur Ermittlung der Scandium-Löslichkeit. Die oberen beiden Experimente wurden mit Zusammensetzung X1, die unteren vier mit X2 durchgeführt.

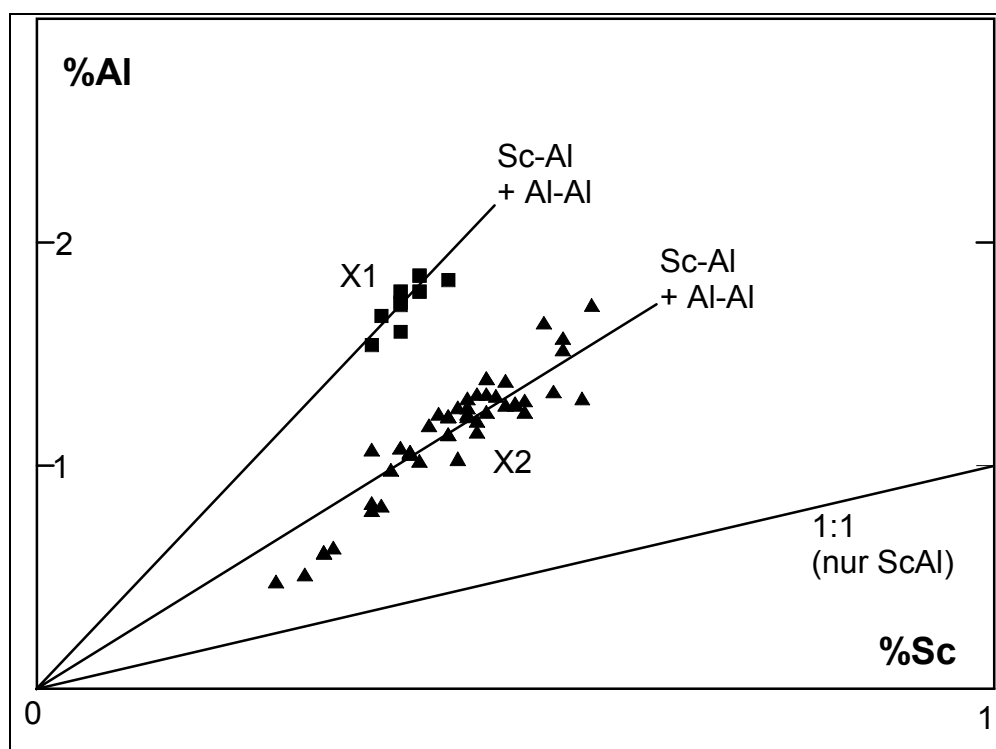


Abb. 9.7: Die Korrelation zwischen Sc- und Al-Gehalt im System MAS+Sc bei 5 GPa und 1300°C. Der Einfluß einer Mg-Tschermak-Komponente führt zur Abweichung von einer 1:1 Korrelation.

Beide Gesamtzusammensetzungen zeigen eine ähnliche Löslichkeit des Scandiums im Orthopyroxen bei Anwesenheit von Aluminium. Wie in Abb. 9.7 dargestellt existieren lineare Zusammenhänge zwischen Aluminium- und Scandiumgehalt; allerdings folgen diese keiner 1:1 Korrelation, wie man sie im System NCMS+Sc zwischen Natrium und Scandium beobachten kann. Dies ist mit den zusätzlich auftretenden Mg-Tschermak-Komponente $MgAlAlSiO_6$ erklärbar, die die Analysenpunkte in Abb. 9.7 zu höheren Aluminiumkonzentrationen verschiebt. Eine Auftrennung der Analysen in beide Endglieder ist nur bedingt möglich, da hier große Fehler auftreten, da die Berechnung von Al^{IV} auch dem Fehler bei der Si-Bestimmung unterliegt. Dieser liegt bei 50 mol% Si im Pyroxen bei 0.5 mol%, d.h. ist ungefähr so groß wie der Al^{IV} -Wert. Die Auftrennung in einzelne Aluminium-Terme erfolgt nach:

$$Al_{Gesamt}^{IV} = Al_{Al-Al}^{IV} + Al_{Al-Al}^{VI} + Al_{Sc-Al}^{IV} \quad (9.8)$$

Die Mikrosondenanalysen werden dafür wie folgt behandelt:

$$2 - Si = Al_{Gesamt}^{IV} (afu) \quad (9.9a-c)$$

$$Al_{Al-Al}^{VI} = Al_{Gesamt} - Al_{Gesamt}^{IV}$$

$$Al_{Sc-Al}^{IV} = Al_{Gesamt}^{IV} - Al_{Al-Al}^{VI}$$

Eine graphische Darstellung (Abb. 9.8a) zeigt eine große Streuung und läßt bei Beachtung der Fehlerbalken keine klaren Schlüsse zu. Bei Experiment DR13 war aber eine klare Korrelation erkennbar, wie sie in Abb. 9.8b gezeigt ist. Dieser, von einer 1:1 Korrelation zwischen Scandium und Aluminium (IV, Sc-Al-Tschermak-Komponente) nur wenig abweichende, Datensatz kann als Beweis des oben beschriebenen Austauschvektors 9.7. gewertet werden.

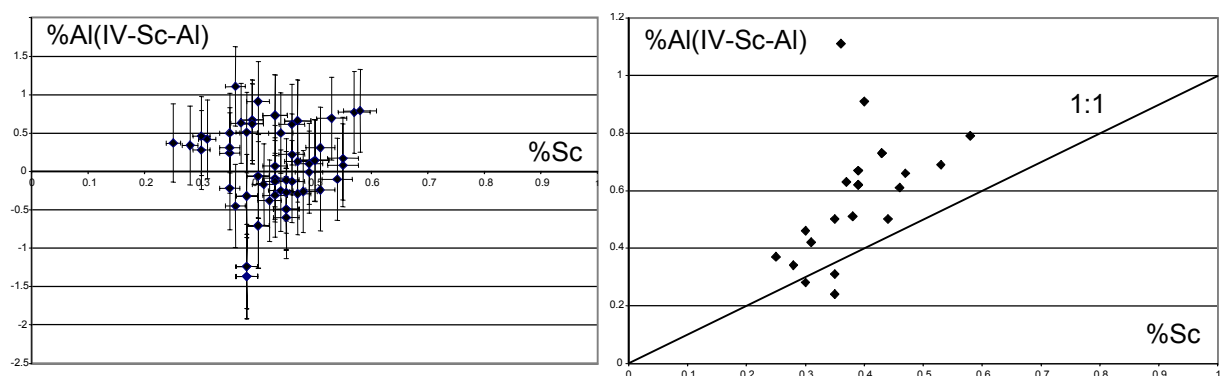


Abb.9.8a: Orthopyroxenanalysen der Experimente im System MAS+Sc: Plot von tetraedrisch koordinierendem Aluminium, welches für eine Sc-Al-Tschermak-Komponente zur Verfügung steht, gegen Scandium. 9.8b: Analog 9.8a für einen einzigen Versuch (DR13). Die Gerade einer 1:1 Korrelation ist zur Orientierung eingezeichnet.

9.1.4 CMAS + Sc

Um in ähnlicher Weise den Einfluß von Aluminium auf den Scandiumeinbau im Klinopyroxen quantifizieren zu können wurden Experimente im System CMAS+Sc durchgeführt. Für eine Zusammensetzung X1 wurde die Löslichkeit im Klinopyroxen bei 5 GPa, für eine zweite Zusammensetzung X2 bei 3,4 und 5 GPa bestimmt. Die Experimente wurden ähnlich DR13/DR27 (MAS; s.o.) reversibel durchgeführt, wobei mikrokristalline Produkte bei Runs, die aus Glas kristallisierten, nicht analysierbar waren (s. Tabelle 9.4). Daher lag jeweils eine der beiden erwünschten Phasen (Granat oder Klinopyroxen) zu Versuchsbeginn als Glas vor, die andere dagegen in kristalliner Form.

Run	p(GPa) / T(°C)	Phasen	%Al Cpx	%Sc Cpx	Zusammensetzung
DR11	5 / 1300	Grt Cpx	2.16	0.73	X1
DR12	5 / 1300	mikrokristallin	n/a	n/a	X1
DR15	5 / 1300	Grt Cpx	1.53	1.16	X2
DR25	5 / 1300	Grt Cpx	2.12	1.21	X2
DR18	4 / 1300	Grt Cpx	2.39	1.78	X2
DR24	4 / 1300	Grt Cpx	3.26	1.98	X2
DR19	3 / 1300	Grt Cpx	1.36	1.01	X2
DR23	3 / 1300	Cpx ((Grt))	7.30	4.86	X2

Tab. 9.4: Übersicht über die Experimente im System CMAS+Sc zur Ermittlung der Scandium-Löslichkeit. Die oberen beiden Experimente wurden mit Zusammensetzung X1, die unteren vier mit X2 durchgeführt.

Für die scandiumärmere Gesamtzusammensetzung X1 konnte nur der Versuch DR11 mit dem kristallinen Startmaterial analysiert werden, da das gläserne Startmaterial ein mikrokristallines Produkt ergab. Wie in Abb. 9.9 dargestellt, zeigen die Granatdaten in DR11 eine deutliche Nichtstöchiometrie auf. Dafür könnten nicht reagierte Korundeinschlüsse verantwortlich sein, die zu einer kinetischen Produktkontrolle führen, wie sie für vanadiumhaltige Granate (Kapitel 9.4) gefunden wurden.

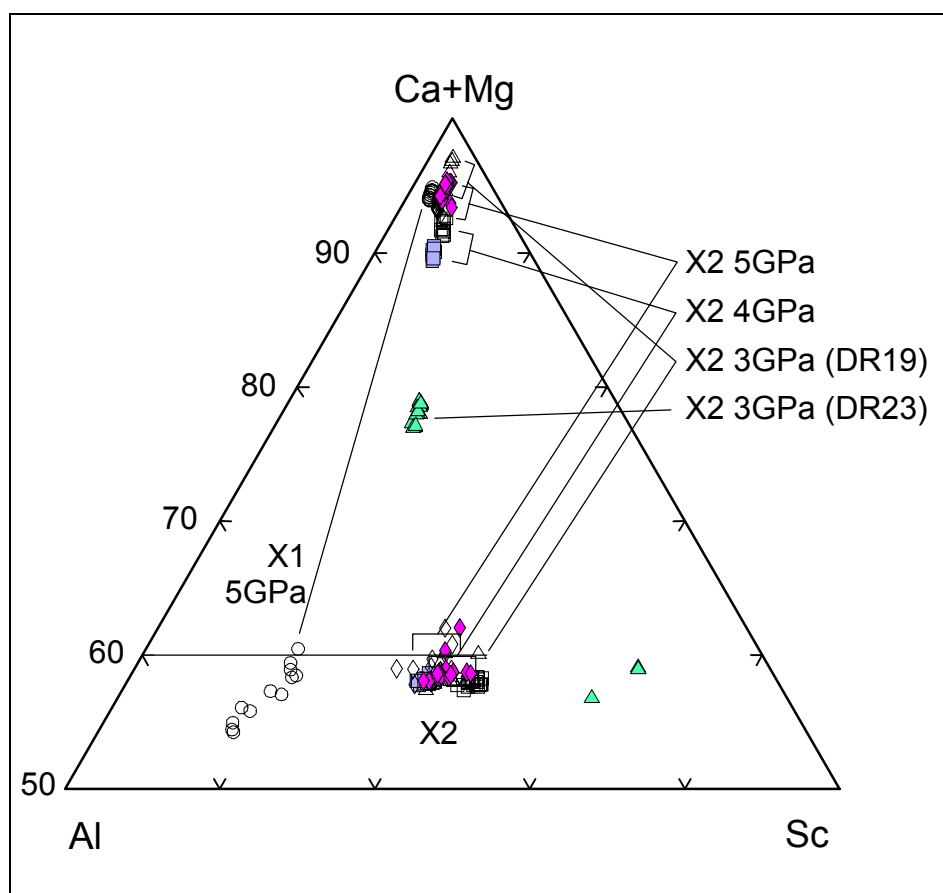


Abb. 9.9: Granat- und Klinopyroxenanalysen im System CMAS+Sc bei 1300° und 3-5GPa; Projektion vom Silicium aus.

Zwischen Aluminium- und Scandiumgehalt liegt bei allen Versuchen - analog dem System MAS - eine lineare Korrelation vor (Abb.9.11), die auf zwei unterschiedliche Austauschvektoren hindeutet: Zum einen der Einbau einer $\text{Me}^{\text{M2}}\text{AlAlSiO}_6$ -Tschermak-Komponente, zum anderen der einer $\text{Me}^{\text{M2}}\text{ScAlSiO}_6$ -Tschermak-Komponente.

Eine deutliche Korrelation zwischen Aluminium auf der Tetraederposition, welches einer Sc-Al-Komponente entspricht, kann aus Abb. 9.10b ersehen werden. Die Berechnung von $\text{Al}^{\text{IV}}_{\text{Sc-Al}}$ erfolgte wie in den Gleichungen 9.8-9.9c beschrieben.

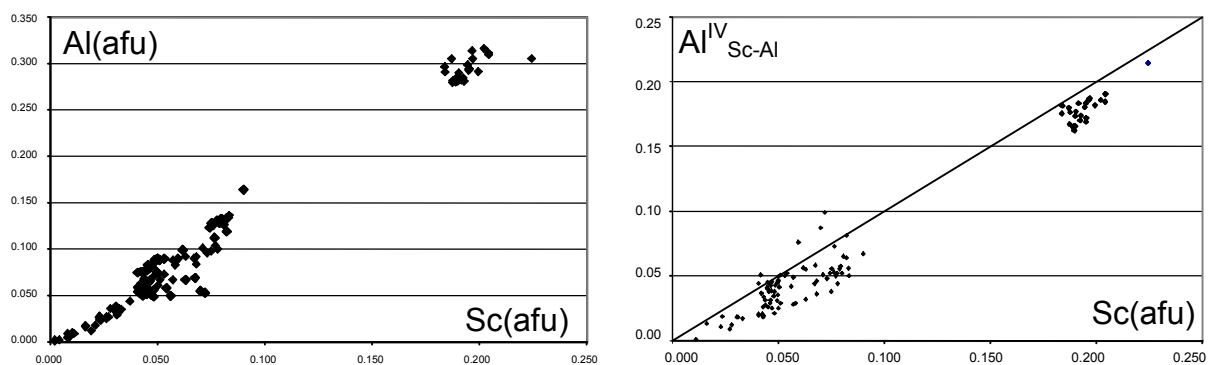


Abb. 9.10a: Korrelation zwischen Aluminium und Scandium in den Klinopyroxenen im System CMAS+Sc bei 1300°C und 3-5 GPa.

Abb. 9.10b: 1:1 Korrelation zwischen Scandium und tetraedrischem Aluminium, welches für eine Sc-Al-Tschermak-Komponente zur Verfügung steht.

Die klare 1:1-Korrelation zwischen $\text{Al}^{\text{IV}}_{\text{Sc-Al}}$ und Sc in Abbildung 9.10b kann als deutlicher Hinweis auf die Gültigkeit der oben definierten Austauschvektoren angesehen werden. In diese Darstellung sind alle für dieses System ermittelten Klinopyroxenzusammensetzungen unabhängig von Druck und Temperatur aufgenommen worden. Die einzige Ausnahme stellt der nicht equilibrierte Run DR19 dar, da hier zum Teil negative $\text{Al}^{\text{IV}}_{\text{Sc-Al}}$ -Werte auftraten. Die geringfügigen Verschiebungen zu scandiumreicheren Werten könnten unterschiedliche Ursachen besitzen; sie könnten auf Fehlern bei der Si-, Al- oder Sc-Bestimmung per WDS beruhen; allerdings könnten sie auch Hinweis auf einen zusätzlichen Austauschvektor sein, wobei durch die verwandten Analysetechniken keine Beweise erbracht werden können, wie in Kapitel 9.5 ausführlich diskutiert wird.

Die Experimente bei 5 GPa und 4 GPa mit der scandiumreicheren Zusammensetzung X2 zeigen sehr enge Brackets für die Scandiumlöslichkeiten mit stärker variierenden Aluminiumgehalten. Generell ist – analog zu einem scandiumfreien System CMAS – die Löslichkeit von dreiwertigen Ionen in Pyroxenen reziprok proportional zum Druck.

Die bei 3 GPa durchgeführten Experimente besitzen geringe Aussagekraft, da zwei Effekte die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu den anderen Runs behindern. Zum einen ist in DR19 die

Versuchsdauer wahrscheinlich viel zu kurz gewesen, so daß eine stark vom Gleichgewichtswert abweichende niedrige Scandiumkonzentration im Klinopyroxen bestimmt wurde. Die im dazugehörigen Reversal DR23 analysierten Granate sind eventuell Relikte, die aufgrund mangelnder Gleichgewichtseinstellung nicht aufgebraucht sind. Die hohen Aluminiumkonzentrationen im Klinopyroxen deuten auf das Auftreten der Pyrop-Grossular-Mischungslücke hin, wie sie Boyd 1970 für das System CMAS bei 3 GPa ermittelte. Hier existiert ein Bereich extensiver Diopsid-*solid solution* mit Granat, die in einem engen kompositionellen Rahmen sogar zu einem Stabilitätsfeld von Klinopyroxen und Korund führt, da sich der gesamte Granat im CPX löst. Aufgrund der starken Ausprägung dieser Löslichkeit ergeben sich sehr hohe Sc-Konzentrationen im Pyroxen von ca 5%.

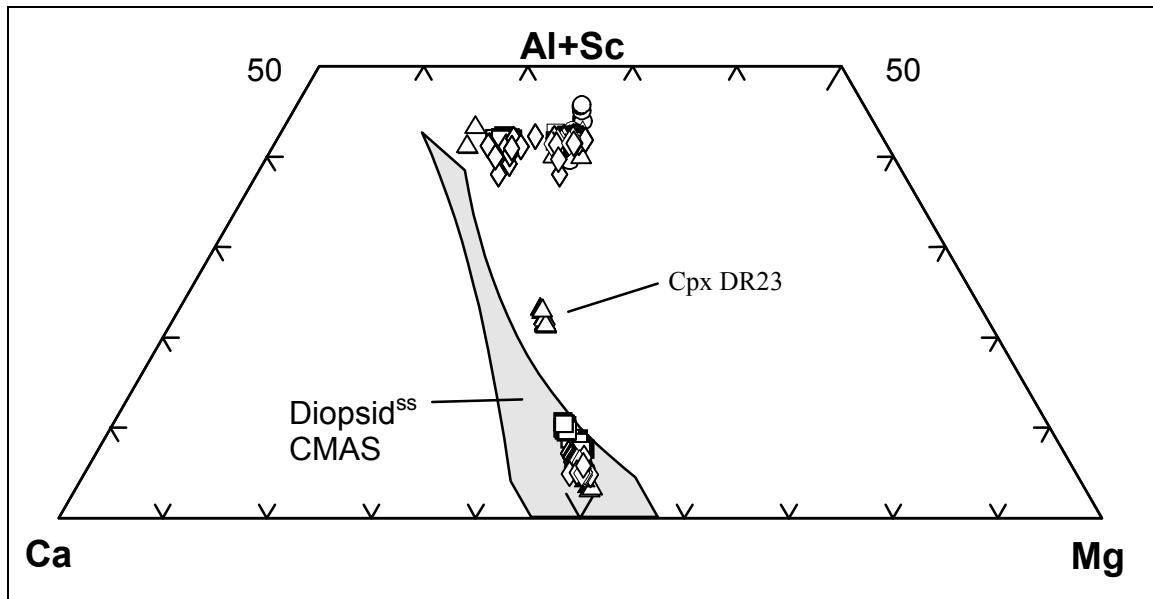


Abb. 9.11: Granate und Klinopyroxene im System CMAS (3-5 GPa, 1300°C) in einer Projektion vom Silicium. Bei niedrigen Drucken (3 GPa, Versuch DR23) tritt eine große Löslichkeit von $Al+Sc$ im Cpx auf. Zum Vergleich ist der analoge Bereich bei 3 GPa und 1200°C im System CMAS (nach Boyd, 1970), grau unterlegt.

Die Darstellung in Abbildung 9.11 ist analog der von Boyd (1970) verwandten erstellt worden, wobei die Summe der dreiwertigen Kationen die Y-Achse definiert. Zum Vergleich der Mischkristallbildung bei 1200°C und 3 GPa im System CMAS ist der Diopsid-Mischkristallbereich grau unterlegt, wobei aber auf den Temperaturunterschied von 100°C zwischen den hier durchgeführten Versuchen und den Arbeiten von Boyd hingewiesen werden muß. Die mit dem Klinopyroxen im Gleichgewicht stehenden Granate sind Mischkristallen des pseudobinären Joins Pyrop-Grossular mit 40-60% Pyrop.

In Kapitel 9.5 werde alle ermittelten Löslichkeiten verglichen und diskutiert.

9.2 STABILITÄT SCANDIUMHALTIGER GRANATE

Für die in Kapitel 9.1 beschriebenen Versuche zur Ermittlung der Scandiumlöslichkeiten in Pyroxenen wurde eine Reihe von Scandiumgranaten als Startmaterial synthetisiert (s. Kapitel 7.2). Zur Charakterisierung wie auch Überprüfung der Phasenreinheit wurden Mikrosondenanalysen durchgeführt und Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Aus diesen sind unter Zuhilfenahme des Softwarepakets Topas Gitterkonstanten berechnet worden. Der Fehler der Gitterkonstantenbestimmung ist mit $\pm 0.01 \text{ \AA}$ als relativ groß angenommen worden. Für eine präzisere

Bestimmung ($\pm 0.001 \text{ \AA}$) wären Messungen im hohen Winkelbereich ($>60^\circ 2\theta$) notwendig; außerdem bedarf es längerer Meßzeiten zum Erzielen eines akzeptablen Peak:Background-Verhältnisses.

Die Granate sind bis zu $100\mu\text{m}$ groß, meist isomorph, homogen und zeigen z.T. an Grenzflächen typische sechseckige Kristallanschnitte. Die Farbe im Auflichtmikroskop variiert zwischen hellem und mittlerem Grau.

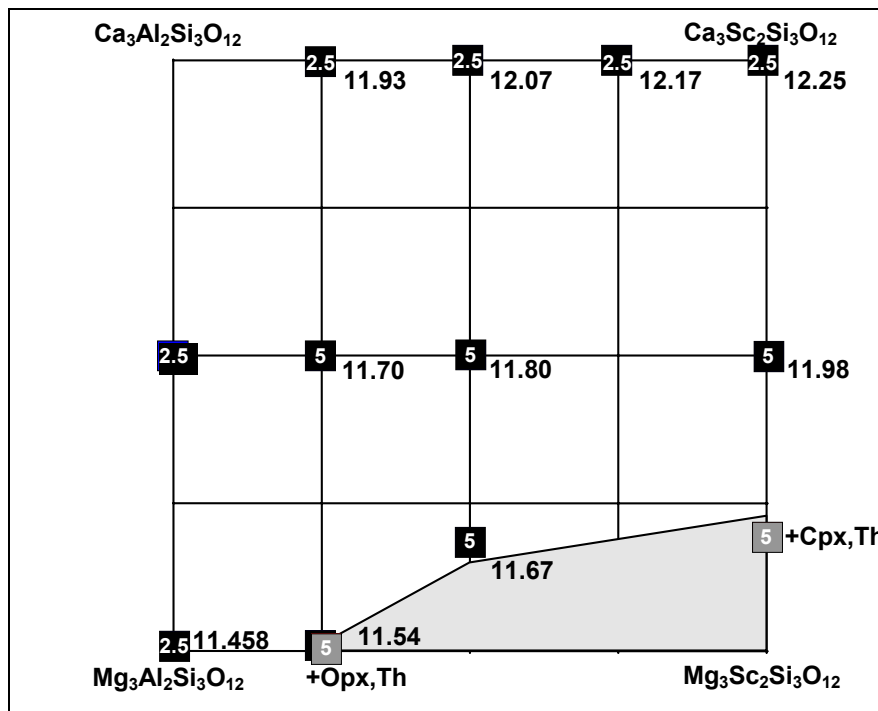


Abb. 9.12: Stabilitätsfeld von Granat im System CMAS+Sc bei 5 GPa und 1300°C . Stark magnesiumhaltige Granate sind instabil. Die Gitterkonstanten (in Å) und Synthesedrucke (in GPa) sind bei den entspr. Granaten angegeben.

Bei den vorliegenden Synthesebedingungen sind das Mg-Sc-Endglied wie auch magnesiumreiche Mischkristalle nicht stabil (Abb. 9.12). Diese Abbildung stellt die Granatmischkristalle als pseudoquaternäres System dar; eine Projektion, wie sie auch für reziproke Salzpaare verwandt wird. Im Mehrphasenbereich sind die koexistierenden Phasen angegeben, für reine Granate die Gitterkonstanten. Die zur Synthese verwandten Drucke (in GPa) sind in weißer Schrift auf den jeweiligen Zusammensetzungen angegeben. Sie stellen kein notwendiges Druckminimum dar, sondern lediglich die Versuchsbedingungen. Das grau unterlegte Feld gibt den Bereich an, bei dem bei 5 GPa und 1300°C Granate instabil sind.

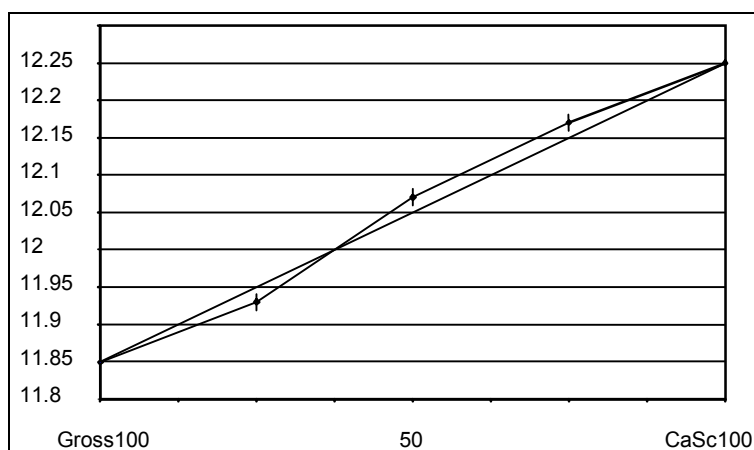
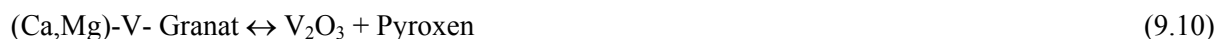


Abb. 9.13: Gitterkonstanten der Mischkristallreihe $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (in Å)

Die Zahl der synthetisierten Granate reicht für eine genaue Charakterisierung der Mischungseigenschaften nicht aus. Unter Verwendung des Referenzwerts von 11.849 Å aus dem *Powder Data File* (*-Kennzeichnung) für synthetischen Grossular ergibt sich für die Mischungsreihe Ca-Al – Ca-Sc-Granat ein annähernd linearer Zusammenhang (Abb. 9.13). Bei Annahme eines Fehlers der Gitterkonstantenverfeinerung von ± 0.01 Å scheinen die Volumina bei niedrigen Scandiumgehalten eine negative und bei hohen Scandiumgehalten eine positive Abweichung von diesem linearen Zusammenhang zu besitzen.

9.3 PHASENBEZIEHUNGEN IM SYSTEM CMS+V

Ähnlich wie für Scandium ist auch die Löslichkeit von Vanadium(III) in Pyroxenen des Systems CMS+V bestimmt worden. Um die Stabilität des V^{3+} -Ions zu gewährleisten wurden die Startmaterialien in Graphitkapseln gegeben und diese in Platinkapseln eingeschweißt. Die genauen experimentellen Bedingungen sind in Anhang A aufgeführt. Insgesamt wurden fünf verschiedene Zusammensetzungen (s. Tabelle 9.5) verwandt, die unterschiedliche Paragenesen zur Folge hatten. Bei Granatsynthesen, die außerhalb des Stabilitätsfeldes lagen, entsprachen diese der Reaktion



Calciumreiche Granate konnten hingegen quantitativ dargestellt werden (s. Kapitel 9.4) und wurden daher in diesem Zusammenhang nicht betrachtet.

Ein Verlust von Vanadium an das Kapselmaterial Graphit (evtl. Bildung von Carbiden) konnte durch EPMA-Messungen ausgeschlossen werden.

Für den Einbau von Vanadium könnten sich ähnliche Mechanismen wie für Scandium im System CMS+Sc ergeben, zumal aufgrund der Ionenradien (Shannon, 1976) eine tetraedrische Koordination sowohl für V^{3+} wie auch für eventuell gebildetes V^{4+} ausgeschlossen werden kann.

Run	p(GPa) / T(°C)	Phasen	%V Cpx	%V Opx		Startmaterial
DR30	5 / 1300	Cpx, V_2O_3	=DR32 ohne Graphitkapsel(=fO ₂ -Puffer)			
DR32	5 / 1300	Cpx, Grt, Mer, Melt	0.52	n/a		X1, Di krist.
DR33	5 / 1300	(Cpx, Grt, Melt)	1.18	n/a		X1, Grt krist.
DR36	5 / 1300	Belt-bruch (GAU)	n/a	n/a		X2, Di, En krist

DR37	5 / 1300	Cpx, Opx, V ₂ O ₃	0.94	0.50		X2, Di, En krist
Grt IV	5 / 1200	Opx, V ₂ O ₃	n/a	0.79		X3, Glas
Grt V	5 / 1200	Grt, Opx, V ₂ O ₃	n/a	1.34		X4, Glas
Grt VI	2.5 / 1100	Cpx, V ₂ O ₃	1.22	n/a		X5, Glas
Grt VI	5 / 1300	Cpx, Grt, V ₂ O ₃ , Melt	2.11	n/a		X5, Glas

Tab. 9.5: Übersicht über die Experimente im System CMS+V zur Ermittlung der Vanadium-Löslichkeit.

Zur Darstellung der Phasenbeziehungen im System CMS+V bei 5 GPa wurden die Experimente DR32, DR37, Grt IV, V und VI herangezogen. Bei den Versuche DR32 und DR33 trat, wie in Abbildung 9.14 gezeigt, eine partielle Schmelzbildung auf. Die Zusammensetzung der entstandenden Schmelze liegt zwischen denen von Granat und Klinopyroxen. Zu Experiment DR37 konnte kein Reversal mit kristallinem Granat durchgeführt werden, da der hierzu notwendige Granat VI bei diesen p,T-Bedingungen nicht synthetisierbar ist

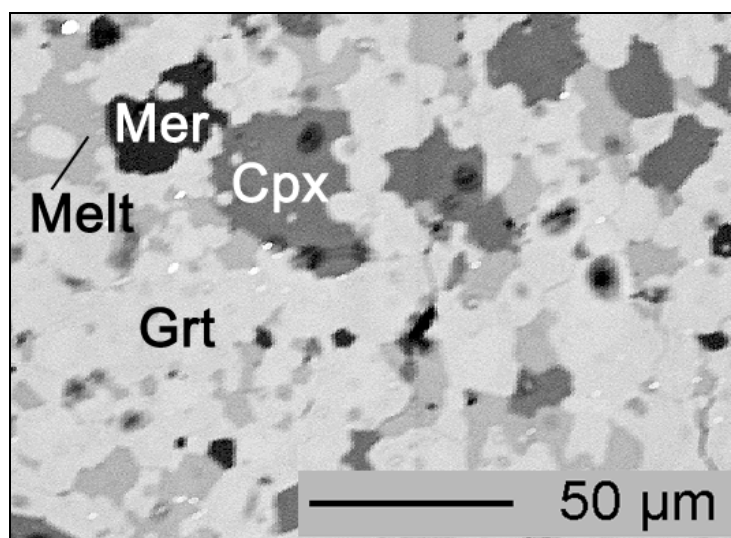


Abb9.14: Partielle Schmelzbildung bei Versuch DR32 (5GPa, 1300°C)

Das Phasendiagramm wird in Abbildung 9.15 dargestellt und läßt folgende Schlüsse zu:

Vanadium(III)-haltige Granate sind nur bei hohem Calciumanteil stabil. Die Pyroxene stehen im Gleichgewicht mit fast reinem V₂O₃, welches in geringen Maßen MgO gelöst hat.

Neben der oben erwähnten partiellen Schmelzbildung bei den Versuchen DR32 und DR33 bildete sich bei ersterem noch eine vierte Phase, der sich die Stöchiometrie des Merwinits Ca₃MgSi₂O₈ zuordnen läßt. Dieses Mineral tritt bei Hochtemperaturmetamorphosen auf und wurde bei Phasendiagrammen für das System CMAS unter erhöhten Drucken bisher nicht beobachtet; bei diesen stellt der Wollastonit CaSiO₃ ein Endglied im Dreiphasenfeld mit Diopsid und calciumreichen Granat dar. Bei 1 bar konnten aber Paragenesen mit Merwinit (Segnit, 1956) synthetisiert werden.

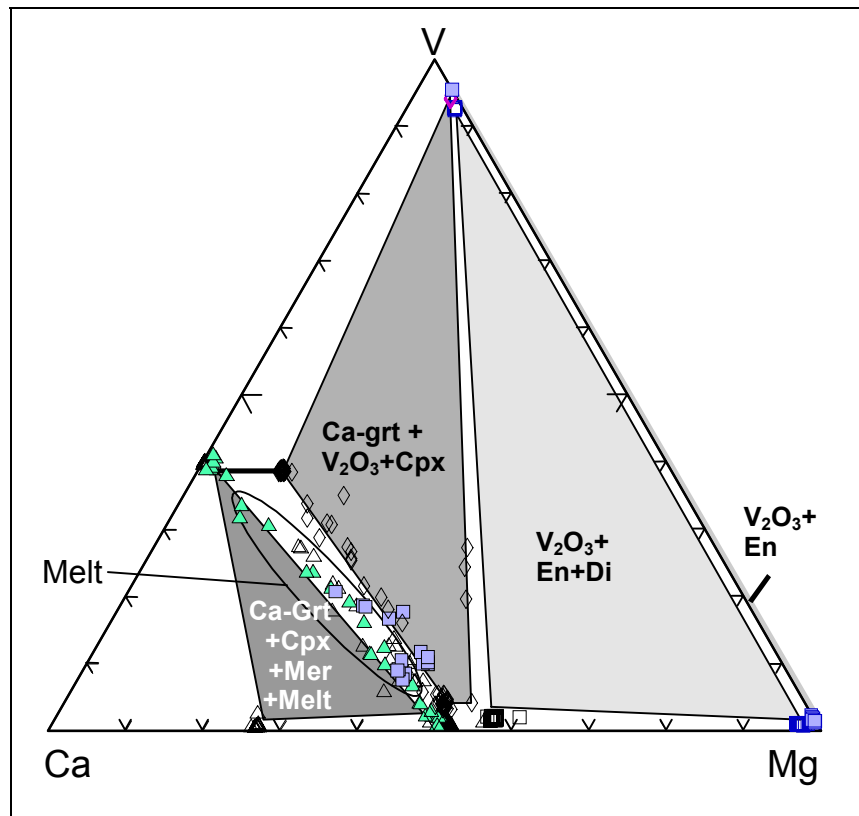


Abb. 9.15: Phasenbeziehungen im System CMS+Sc bei 5 GPa und 1300°C.

Die Korngrößen der Minerale waren sehr klein, so daß vor allem Mischanalysen von Granat und Pyroxen ermittelt wurden (s. Abb. 9.14). Die Granatzusammensetzung läßt sich so eindeutig ermitteln, doch bleibt eine Unsicherheit bei der Bestimmung der Löslichkeit von Vanadium in Klinopyroxen, da diese Werte zu hoch bestimmt werden könnten. Die Granate werden in Kapitel 9.4 ausführlich diskutiert.

Die für Klino- und Orthopyroxene ermittelten Vanadium-Löslichkeiten sind im Vergleich zu Scandium größer und zeigen wieder einen deutlichen Einbau ohne offensichtlichen Partner für eine gekoppelte Substitution.

Das hexagonale Vanadiumoxid V_2O_3 löst deutliche Mengen an MgO - die Werte schwanken zwischen 4.5 und 6.2% bei 5 GPa – und geringe Mengen an CaO (zwischen 0.8 und 1.1%). Analog hierzu konnte Cini (1968) bei Atmosphärendruck eine partielle Mischkristallbildung im System MgO- V_2O_3 zwischen V_2O_3 und dem MgV_2O_4 -Spinell beobachten, bei der sich ca. 2% MgO im Vanadiumoxid lösten (bei ca. 1800°C). Die geringere Löslichkeit des CaO läßt sich mit der hexagonal dichtesten Kugelpackung erklären, die die Sauerstoffanionen im V_2O_3 darstellen. Die Vanadiumkationen besetzen 2/3 der Oktaederpositionen, während die kleineren Tetraederpositionen unbesetzt bleiben. Ein Einbau des geringfügig größeren Magnesiumkations ist daher gut möglich, während der des deutlich größeren Calciumkations deutlich schlechter erfolgt.

9.4 VANADIUM(III)-HALTIGE GRANATE: SYNTHESSEN

Die Synthese vanadium(III)haltiger Granate erfolgte nach den in Kapitel 6.3 und 7.3 erläuterten Verfahren.

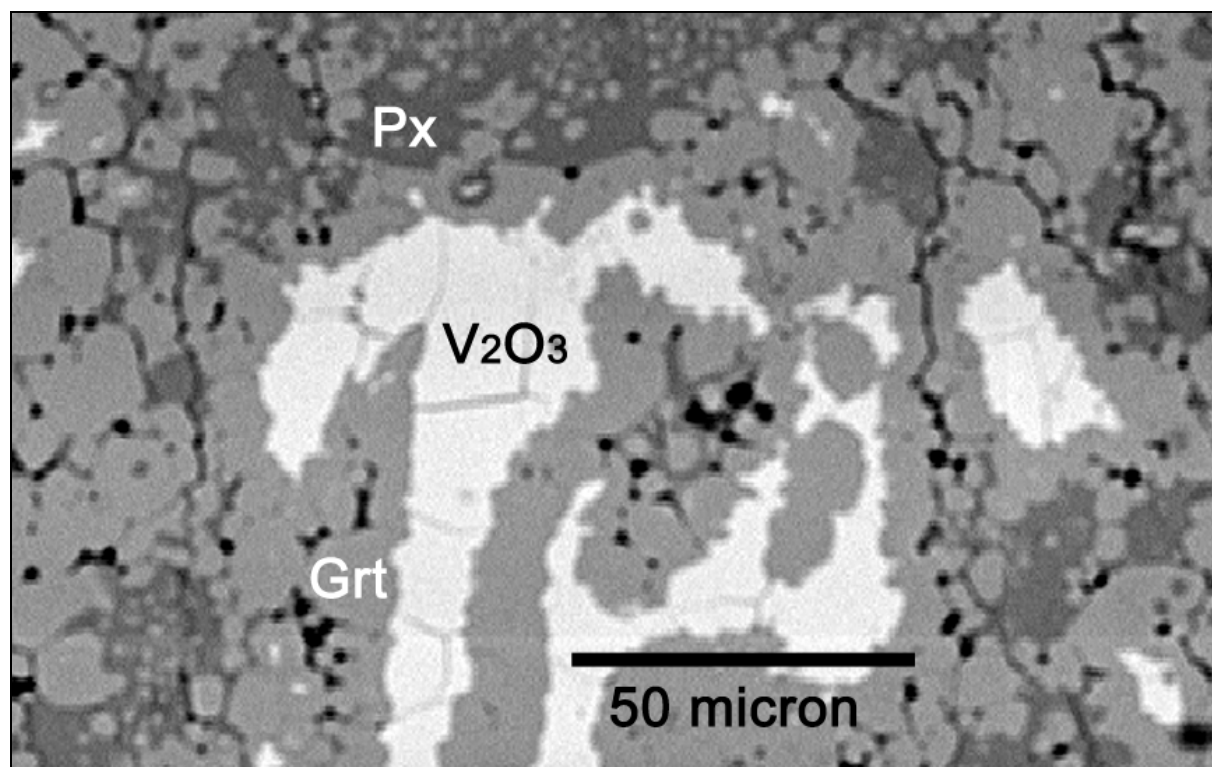


Abb.9.16: Mehrstufiges Wachstum bei einem wasserfreien Syntheseexperiment von Goldmanit bei 3GPa und 1200°C.

Erste Syntheseexperimente unter fluidfreien Bedingungen zeigten, daß Vanadiumoxid aus Glas schnell nukleiert, danach von sich bildendem Granat umschlossen und eine Weiterreaktion entzogen wird. Die verbleibende Phase besitzt dann die Stöchiometrie eines Pyroxens. In Abbildung 9.16 ist dieses mehrstufige Wachstum gut erkennbar: V_2O_3 und Pyroxen besitzen keine gemeinsamen Grenzflächen. Zur Vermeidung dieser kinetischen Produktkontrolle wurden Synthesen mit Wasser als Flux erfolgreich durchgeführt (s. Tab. 9.6).

Grt	Stöchiometrie (Einwaage)	Produkte	Grt-Stöchiometrie (EPMA)	Cpx oder Opx-Zusammens.
I	$Ca_3V_2Si_3O_{12}$	100%	$Ca_3V_2Si_3O_{12}$	n/a
II	$Ca_{1.5}Mg_{1.5}VAlSi_3O_{12}$	Grt Cpx V_2O_3	$Ca_{1.51}Mg_{1.43}V_{0.35}Al_{1.65}Si_3O_{12}$	$Ca_{0.91}Mg_{0.76}V_{0.16}Al_{0.37}Si_{1.76}O_6$
III	$Ca_{1.5}Mg_{1.5}V_{0.5}Al_{1.5}Si_3O_{12}$	Grt Cpx V_2O_3	$Ca_{1.38}Mg_{1.51}V_{0.38}Al_{1.65}Si_3O_{12}$	$Ca_{0.87}Mg_{0.62}V_{0.24}Al_{0.56}Si_{1.66}O_6$
IV	$Mg_3V_2Si_3O_{12}$	Opx V_2O_3	n/a	$Mg_{1.97}V_{0.03}Si_{1.99}O_6$
V	$Mg_3VAlSi_3O_{12}$	Grt Opx V_2O_3	$Mg_{3.07}V_{0.32}Al_{0.68}Si_{2.96}O_{12}$	$Mg_{1.95}V_{0.05}Al_{0.1}Si_{1.91}O_6$
VI	$Ca_{1.5}Mg_{1.5}V_2Si_3O_{12}$	Grt Cpx V_2O_3	$Ca_{2.53}Mg_{0.55}V_{1.95}Si_{2.99}O_{12}$	$Ca_{0.94}Mg_{0.98}V_{0.08}Si_{1.98}O_6$

Tab. 9.6: Übersicht der Syntheseexperimente vanadiumhaltiger Granate

Nur der Goldmanit $Ca_3V_2Si_3O_{12}$ konnte bei den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen quantitativ dargestellt werden. Aus den Zusammensetzungen der Granate läßt sich analog zum System CMAS+Sc das in Abbildung 9.20 gezeigte Stabilitätsdiagramm skizzieren. Da die als Edelstein geschätzten Tsavorite – Grossulare mit hohem Goldmanit-Anteil - nur wenig untersucht (z.B. Schmetzer, 1978, und Strens, 1965) sind, werdem z.Zt. separate Studien zur Mischungreihe Grossular-Goldmanit durchgeführt, die das in Abb. 9.17 gezeigte Stabilitätsdiagramm weiter vervollständigen (J. Angelkort, in prep.). Die charakteristische tiefgrüne Farbe natürlicher Tsavorite konnte auch beim reinen Goldmanit beobachtet werden (Abbildung 9.18)

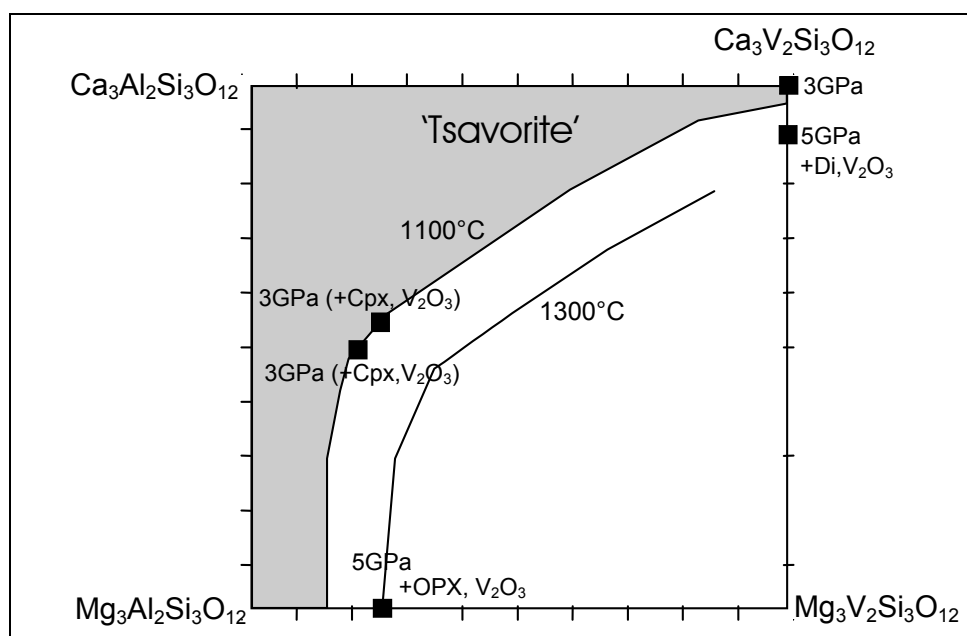


Abb. 9.17: Stabilitätsfeld von Granat im System CMS+V bei 3 GPa und 1100°C sowie 5 GPa und 1300°C.

Abb. 9.18: Synthetische Goldmanit-Kristalle

9.5 DISKUSSION

9.5.1 SCANDIUM

Die Löslichkeit von Scandium in Pyroxenen wurde bei erhöhten Drucken in unterschiedlichen Modellsystemen bestimmt. Die Variation bei konstantem Druck und konstanter Temperatur erlaubt es, die Einbaumechanismen in Pyroxene wie auch die Stabilität der Granatmischkristalle als Funktion der Gesamtzusammensetzung zu betrachten und die Einflüsse einzelner Austauschpartner gezielt zu verfolgen.

Neben einer quantitativen Aussage zur Scandium-Löslichkeit ergeben sich auch Hinweise auf den sich auf atomarer Ebene vollziehenden Einbauprozess. Die bei 5 GPa und 1300°C bestimmten Löslichkeiten von Scandium in verschiedenen Systemen sind in Abbildung 9.19 vergleichend dargestellt.

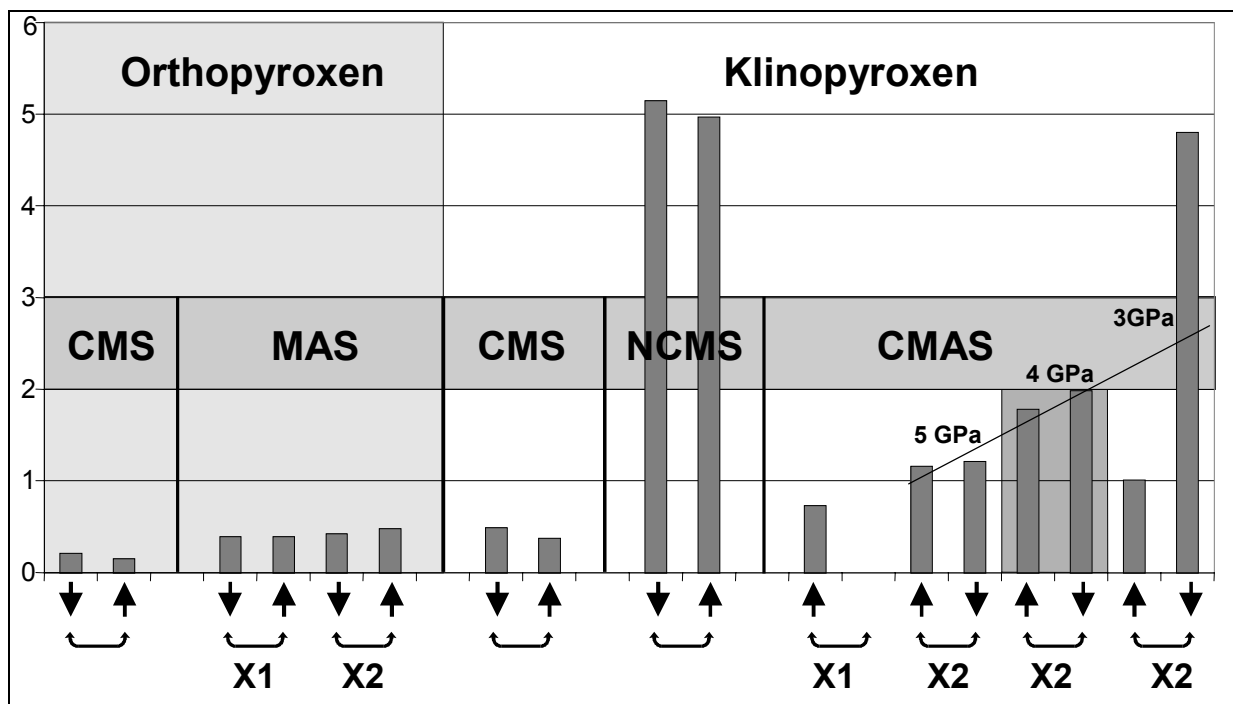


Abb.9.19: Übersicht aller ermittelten Scandiumlöslichkeiten (in %) in den Pyroxenen bei 5 GPa (sofern nicht anders gekennzeichnet) und 1300°C.

Die Annäherung an den Gleichgewichtszustand wird durch Pfeile verdeutlicht. Hierbei sind folgende Trends festzuhalten:

1. Im System CMS+Sc werden deutliche Mengen (hier bis 0.2% (OPX) bzw 0.45% (CPX)) an Scandium ohne Partner für einen gekoppelten Austausch eingebaut.
2. Durch Aluminium und noch deutlicher durch Natrium wird die Löslichkeit von Scandium erhöht.
3. Mit abnehmendem Druck steigt die Löslichkeit von Scandium in Klinopyroxen, wobei die 3 GPa-Daten mit einem großen Fehler behaftet sind.

Punkt 1 ist von besonderem Interesse, da die natürlichen Scandiumkonzentrationen deutlich unterhalb der experimentell erzeugten Mengen liegen. Wenn dieser Einbaumechanismus auch in natürlichen

Gesteinen dominiert, wäre er unabhängig von der Gesamtzusammensetzung, d.h. D^* -Werte wären eine direkte Funktion von p und T , aber nicht X . Daher wurde der Einbaumechanismus in einer separaten Studie (Prowatke, 2000) in Experimenten bei Atmosphärendruck untersucht. Sowohl Liquidus- wie auch Sub-Solidus-Experimente zeigten eine deutliche Erhöhung der Löslichkeit mit abnehmender Temperatur. Der Einbau in Diopsid erfolgte in der Größenordnung von einem Prozent, in einem Extremfall beim Pigeonit sogar von 7 Prozent. Da aber z.T. keine freie scandiumpuffernde Phase anwesend war, wurde auch kein Maximalwert erreicht. Als Einbaumechanismus wurden in dieser Arbeit in Abhängigkeit von der Silicium-Aktivität folgende Austauschvektoren ermittelt:

Bei SiO_2 -Sättigung :



Bei Untersättigung an :



Prowatke kam im weiteren zu folgenden Beobachtungen: Beide Mechanismen sind auch konzentrationsabhängig: Ab etwa 2% Sc erfolgt der Einbau durch eine Tschermak-Komponente (Gleichung 9.12), während bei niedrigeren Konzentrationen eine Substitution über eine Eskola-Komponente (Gleichung 9.11) stattfindet. Parallel hierzu findet eine zusätzliche Austauschreaktion auf der M2-Position statt, bei der Magnesium aus der Schmelze Calcium substituiert; dies erschwert eine sofortige Zuordnung des Austauschvektors.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Korrelationen für den Orthopyroxen zwischen Mg und Sc bei erhöhtem Druck stützen letztere Aussage (s. Abb. 9.1b). Der genaue Einbaumechanismus kann nur über Ermittlung der kristallographischen Position, auf der sich Scandium befindet, bewiesen werden. Die hierfür nötigen EXAFS- bzw. XANES-Methoden zur Untersuchung der Absorptionskantenstruktur verlangen aber zahlreiche Voruntersuchungen, zumal eine naturähnliche Konzentration enorme Anforderungen an die Beschleunigungsspannung des Synchrotrons stellen würde, welches hierfür nötig wäre. Eine röntgenographische Strukturverfeinerung dürfte ebenfalls mit Problemen behaftet sein, da Scandium mit nur einem Elektron mehr als Calcium schwer von diesem zu unterscheiden ist; auch die geringen Konzentrationen würden hinderlich wirken. Gerade weil die Untersuchungen von Prowatke einen Wechsel des Substitutionsmechanismus' zu höheren Konzentrationen aufzeigen, darf Messungen an solchen Proben keine Bedeutung für natürliche Paragenesen beigemessen werden.

Die deutliche Erhöhung der Löslichkeit in natrium- und aluminiumhaltigen Systemen überrascht nicht. In einer experimentellen Arbeit wurde von Lindstrom 1976 erstmalig der Einfluß von Natrium und Aluminium auf die Verteilung von Scandium zwischen Diopsid und Schmelze bei Atmosphärendruck untersucht. Je nach Zusammensetzung der Schmelze fand er entweder eine überwiegende $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ - oder CaScAlSiO_6 -Komponente. Hierbei wurden bis zu 0,4 afu (=10%) Scandium in Pyroxen eingebaut.

Lindstrom fand im Diopsid eine lineare Korrelation von Scandium und allen anderen Elementen (in Abbildung 9.20 dargestellt), aus der die Einbaumechanismen abgelesen werden können: Die Silicium-, Magnesium- und Calciumkonzentrationen nehmen bei ansteigendem Scandium-, Natrium- und Aluminiumgehalt ab. Kombiniert man die Natrium- und Scandiumkonzentrationen zu einer

NaScSi₂O₆-Komponente und zieht diese vom Gesamtgehalt an Scandium ab, so korreliert der Rest-Scandiumgehalt mit dem des Aluminiums (wie auch mit dem des Magnesiums und des Siliciums). Dies zeigt den überwiegenden Einbau von Scandium als CaScAlSiO₆-Komponente an.

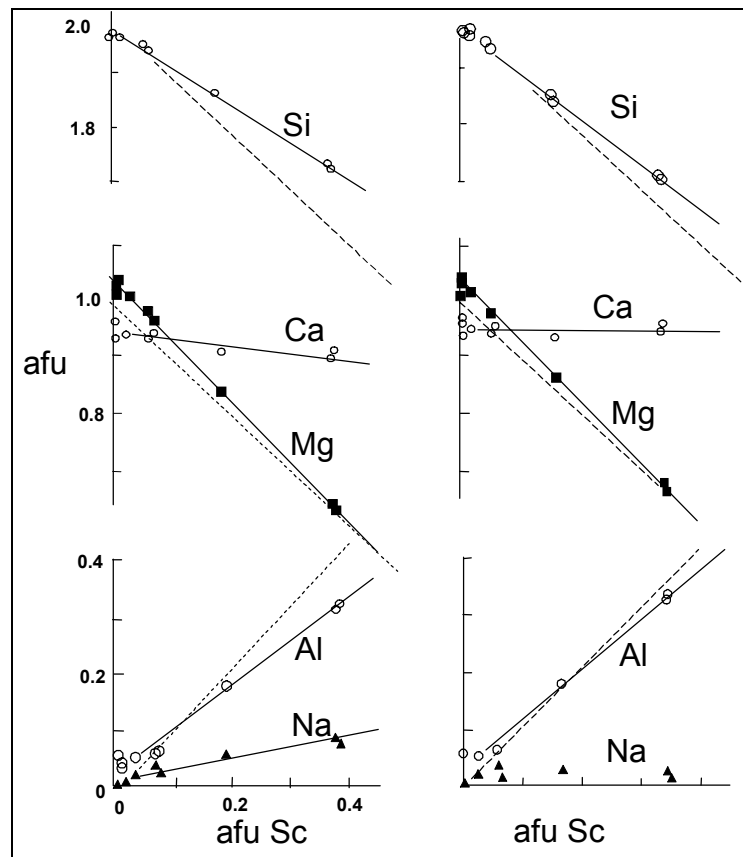


Abb. 9.20: Molare Klinopyroxenzusammensetzungen aus den Dotierungsexperimenten von Lindstrom (1976) bei 1 bar und 1200-1300°C. Auf der linken Seite sind unkorrigierte Daten aufgetragen; auf der rechten Seite ist die NaScSi₂O₆-Komponente vom Scandiumgehalt subtrahiert worden. Gestrichelte Linien zeigen 1:1 Korrelationen an.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse wie auch die Untersuchungen von Prowatke und Lindstrom sind aber kein Beweis für den Mechanismus des Scandiumeinbaus in Pyroxenen im Gültigkeitsbereich des Henry'schen Gesetzes. Allerdings deuten die Ergebnisse auf eine vornehmliche Besetzung von M1 unter Ladungskompensation durch Fehlstellen, NaScSi₂O₆ und CaScAlSiO₆ hin.

Die Phasenbeziehungen im System CMS+Sc entsprechen denen im System CMS+Al mit dem Unterschied, daß zumindest bei hohen Drucken anstelle eines Scandiumoxids (analog dem Korund) Thortveitit stabil ist. Scandiumhaltige Granate sind bei den Versuchsbedingungen nur bei calciumreichen Zusammensetzungen stabil, während magnesiumreiche Zusammensetzungen zu Thortveitit (mit CaO- und MgO-Löslichkeit) und Orthopyroxen kristallisieren.

9.5.2 VANADIUM

Die durchgeführten Löslichkeitsexperimente dienen der Klärung folgender Fragen:

- 1.) Welche Pufferung ist zur Stabilisierung von V³⁺ nötig?
- 2.) Wie groß ist das Stabilitätsfeld vanadium(III)haltiger Granate unter p,T?

3.) Welche Phasenbeziehungen existieren im System CMS+V?

4.) Welcher Mechanismus steuert den Einbau des Vanadiums in den Pyroxenen?

zu 1.) Bei kurzen Granatsyntheseversuchen (<2 Tage) konnte – trotz Anwesenheit von Wasser – keine Oxidation des Vanadiums festgestellt werden: Die Synthese des Goldmanits verlief quantitativ und die mit V^{3+} berechneten Strukturformeln waren stöchiometrisch.

zu 2.) Vanadium(III)-haltige Granate zeigen ein deutlich geringeres Stabilitätsfeld in Bezug auf das Mg-Endglied bei 5 GPa und 1300°C als ihre Scandium- oder Aluminium-Analoga, so daß eine Bestimmung der Phasengleichgewichte mit einigen wenigen Experimenten erfolgen kann, da die Paragenese CPX+OPX+ V_2O_3 einen großen Bereich überspannt. Vergleich man die Granatstabilitäten zu denen des Scandiums, so ist erstaunlich, daß trotz des kleineren Ionenradius' das Stabilitätsfeld der Vanadiumgranate deutlich kleiner ist. Eine vergleichende Untersuchung der Übergangsmetall-haltigen Granate wäre hier wünschenswert.

zu 3.) Die Phasenbeziehungen im System CMS+V ähneln denen im analogen System CMS+Al. Es sind allerdings nur sehr calciumreiche Granate stabil, so daß über einen weiten Zusammensetzungsbereich Paragenesen aus Klinopyroxen und V_2O_3 oder Klino- und Orthopyroxen vorliegen. Analog dem isostrukturellen Korund ist Vanadium(III)oxid unter den Versuchsbedingungen stabil. Das Auftreten von Schmelze bei den Experimenten DR32 und 33 wie auch die Stabilität des Merwinits unterscheidet aber das System CMS+V vom System CMS+Al.

zu 4.) Neben dem Einbau über eine Fehlstellenkomponente besteht auch die Möglichkeit, daß eine $CaVVSiO_6$ -Komponente existiert. Allerdings zeigt Abbildung 9.22 keine Korrelation zwischen Vanadium und Silicium, so daß die Existenz dieser ausgeschlossen wird. Die für Orthopyroxen leicht erhöhten Siliciumkonzentrationen (>50%) deuten auf eine Eskolakomponente hin.

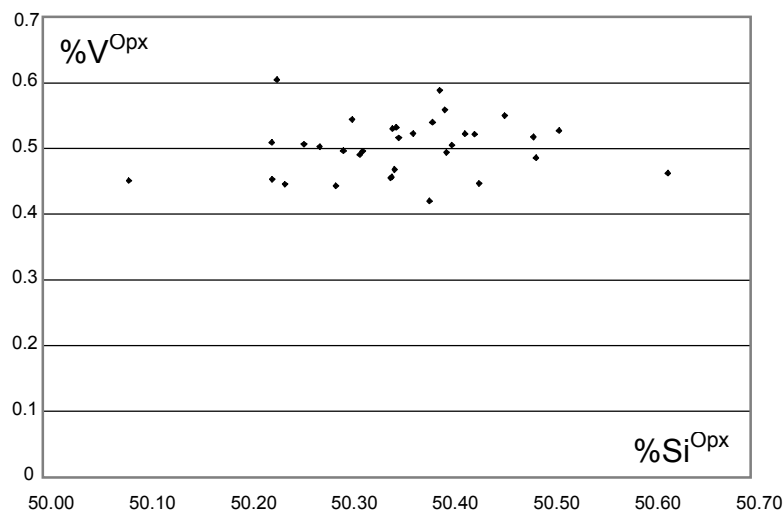


Abb. 9.22: Orthopyroxenanalysen aus Versuch DR37.

Ein Einbau eines 64 pm großen Kations wie V^{3+} auf der M2-Position widerspricht zwar kristallchemischen (s. Kapitel 3.3) Überlegungen, allerdings können, wie in Abbildung 9.23 für den Versuch DR37 dargestellt, keine deutlichen Korrelationen zwischen Vanadium und Calcium oder Magnesium im Pyroxen festgestellt werden. Bei den anderen Experimenten ergaben sich auch keine deutlicheren Hinweise auf dem Einbaumechanismus. Die Löslichkeit von Vanadium ist um den Faktor

2-3 höher als die für Scandium im Klinopyroxen CMS ermittelten Werten; offensichtlich erfolgt die Lösung einer Eskola-Komponente beim kleineren Vanadium-Kation deutlich besser, auch wenn aus oben genannten Gründen keine weiteren Schlüsse hieraus gezogen werden können.

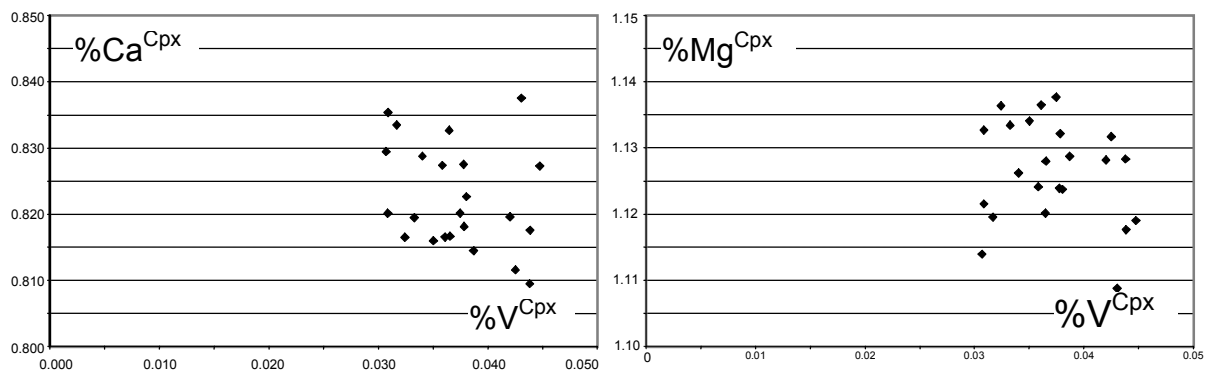


Abb.9.23: Graphische Darstellung vom Calcium- und Magnesiumgehalt in den Klinopyroxenen im System CMS bei 5 GPa und 1300°C (Versuch DR37) als Funktion des Vanadiumgehalts.

10. VERTEILUNGSEXPERIMENTE IM SYSTEM NCMAS+Sc,V: ERGEBNISSE

10.1 EXPERIMENTE IM SYSTEM NCMAS+Sc

Auf der Basis der in Kapitel 9.1-9.4 beschriebenen Löslichkeitsexperimente wurde das Verhalten von Scandium im Modellsystem NCMAS+Sc näher untersucht. Die experimentelle Strategie wurde in Kapitel 6.2 diskutiert. Die Versuche wurden bei 4 oder 5 GPa und zwischen 1100 und 1500°C in 100-Grad-Schritten durchgeführt; eine genaue Auflistung der Versuchsdauern etc. ist in Anhang A gegeben. Alle Analysedaten wie auch die für die Auswertung verwandten reduzierten Datensätze sind aus Platzgründen auf beiliegendem Datenträger gespeichert. Die zur Auswertung benutzten gemittelten Analysen der reduzierten Datensätze sind in Anhang A aufgeführt.

Die Motivation der in diesem Kapitel zusammengefaßten Experimente war es, die zuerst von Stosch et al. (1981, 1987) und später von von Seitz et al. (1999) an natürlichen Gesteinsproben (s. Kapitel 4) ermittelten Verteilungskoeffizienten zwischen Orthopyroxen, Klinopyroxen und Granat und deren empirisch ermittelten p,T-Abhängigkeiten experimentell zu überprüfen.

Hierfür wurden, wie in Kapitel 6 beschrieben, vier Zusammensetzungen verwandt: Zwei Zusammensetzungen H3/H4 mit hoher Scandiumkonzentration, für die die Phasen mit EPMA analysiert werden konnten und zwei Zusammensetzungen H1/H2M mit Scandiumgehalten in natürlichen Konzentrationen, die nur per SIMS ermittelt werden konnten.

Unter Versuchsbedingungen sollten sich die Phasen Cpx, Opx, Granat +/- Olivin bilden. Bei zwei (H3-5GPa, 1100°C und H4-4GPa, 1200°C) Experimenten ist kein Granat analysierbar; Pyroxen-Granatmischanalysen (mit 10% Al) deuten auf sehr kleine Granatphasen hin. Bei zwei Experimenten im oberen Temperaturbereich (H3-5GPa, 1500° und H2M-5GPa, 1500°) ist kein Orthopyroxen mehr vorhanden, da sich dieser im Klinopyroxen gelöst hat, der Opx-Cpx-Solvus also überschritten wurde.

Die Größe der gebildeten Phasen liegt zwischen 5 und 100µm, meist im Bereich von 30µm. Besonders große Phasen wurden bei den Experimenten erzielt, denen Wasser als Flux zugesetzt wurde (s. Abb.10.1).

Die Phasen sind aufgrund ähnlicher Massenzahl nur im Rückstreuelektronenbild der EPMA unterscheidbar. Die Bilder zeigen eine für *Subsolidus*-Gleichgewichte typische Textur aus polygonalen Mosaiken. Abbildungen aller Anschliffe sind in Anhang A den jeweiligen Versuchsprotokollen angefügt.

In den wasserhaltigen Versuchen bei niedriger Temperatur war die Korngrößenverteilung inhomogen mit größeren Phasen im der Graphitofenmitte entfernteren Bereich. Trockene Experimente zeigen eine homogene Phasengrößenverteilung. Die Analysen wurden im Regelfall der räumlichen Mitte der Kapseln entnommen.

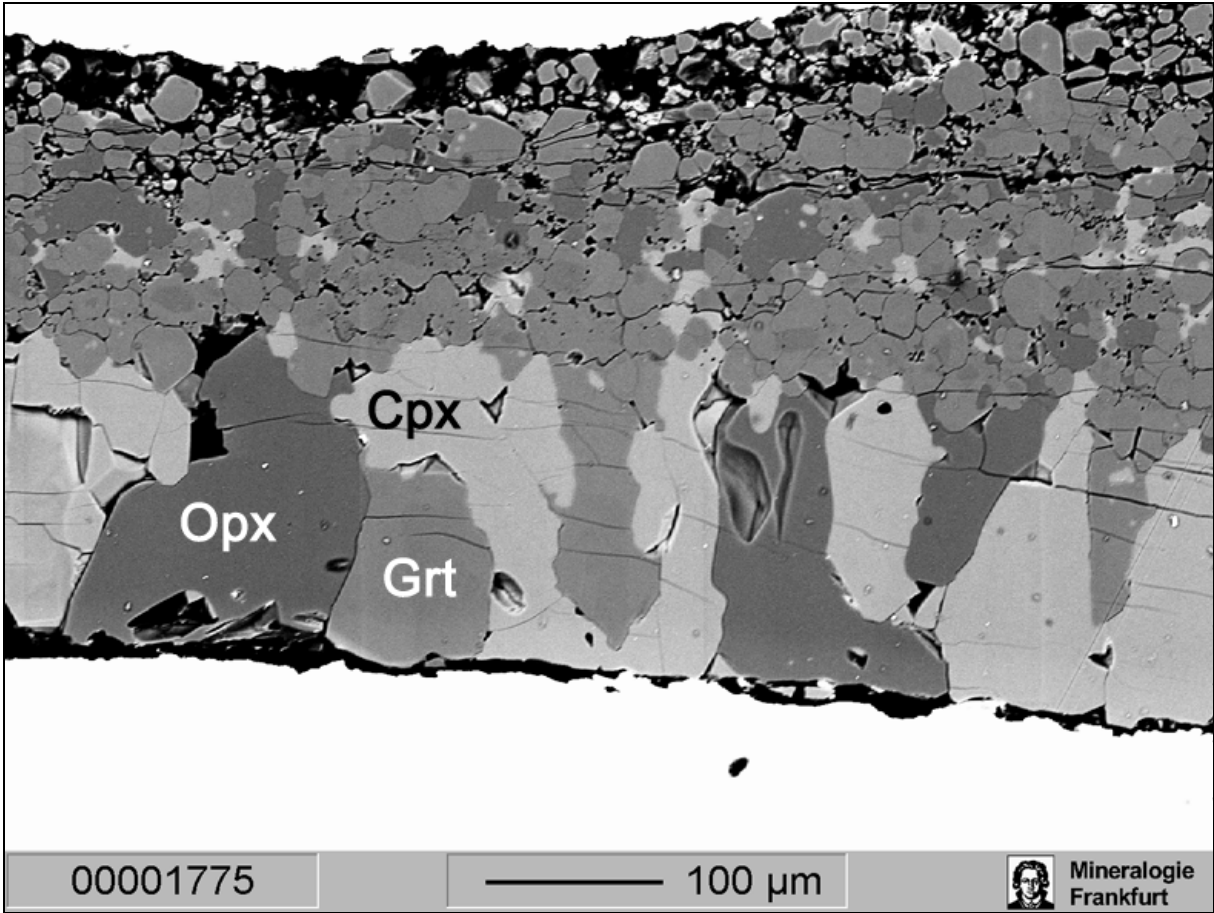


Abb.10.1: Rückstreu-Elektronen-Bild von Verteilungsexperiment $H4_{H2O}$ (4GPa, 1100°C). Die oberen Bereiche lagen zur Apparaturmitte (=höherer Temperatur) hin.

Eine Übersicht über die durchgeführten Versuche und die ermittelten Phasenzusammensetzungen (Datenreduktion wie in Kapitel 8.1 beschrieben) ist in Tabelle 10.1 (separate Seite) aufgeführt.

Alle angegebenen Daten entstammen EPMA-Messungen außer den Opx- und Cpx-Analysen der Zusammensetzungen H1 und H2M, die Per SIMS bestimmt wurden, da sie deutlich unter der Nachweisgrenze der Mikrosonde liegen. Zur Ermittlung der Empfindlichkeitsfaktoren (für die SIMS) sowie zum Vergleich der beiden Verfahren wurden die SIMS-Messungen (trotz des viel größeren Strahldurchmessers) an den gleichen Stellen wie die Mikrosondenmessungen durchgeführt. Eine solche Einstellung gestaltet sich schwierig, da die mikroskopische Betrachtung der Probenoberfläche bei SIMS-Proben aus apparativen Gründen nur von der Seite möglich ist, während elektronenmikroskopische Bilder der Mikrosonde fast parallaxenfrei aufgenommen werden.

Durch zusätzliche Auflichtmikroskop-Bilder der Probenoberfläche nach den SIMS-Messungen können die analysierten Probenbereiche gut mit den bei der EPMA erstellten Rückstreuelektronenbildern verglichen werden und so gleiche phasenreine Meßpunkte identifiziert werden. Die Orientierung auf den Proben (s. Abb 10.2 oder Anhang A) wird durch Reliefausbildungen auf der Oberfläche vereinfacht bzw. durch besonders plane Probenoberflächen erschwert. Anhand des Experiments H2M-5GPa-1300° soll dies illustriert werden. Nach der EPMA-Analyse wurde die Graphitschicht abgelöst und für die SIMS-Analyse mit Gold bedampft. Hierbei ist der über den Probenpunkten 2, 3 und 4 verlaufende Riß verbreitert worden (s. Abbildung 10.2), so daß diese Meßpunkte falsch gesetzt worden sind, da der große, dunkle Orthopyroxen rechts unterhalb von diesen nicht analysiert wurde. Daher mussten Nachmessungen (Probenpunkte N1 & N2) durchgeführt werden, die anhand der zusätzlichen Orientierung durch die älteren Probenpunkte auf die erwünschte Phase gerichtet werden konnten.

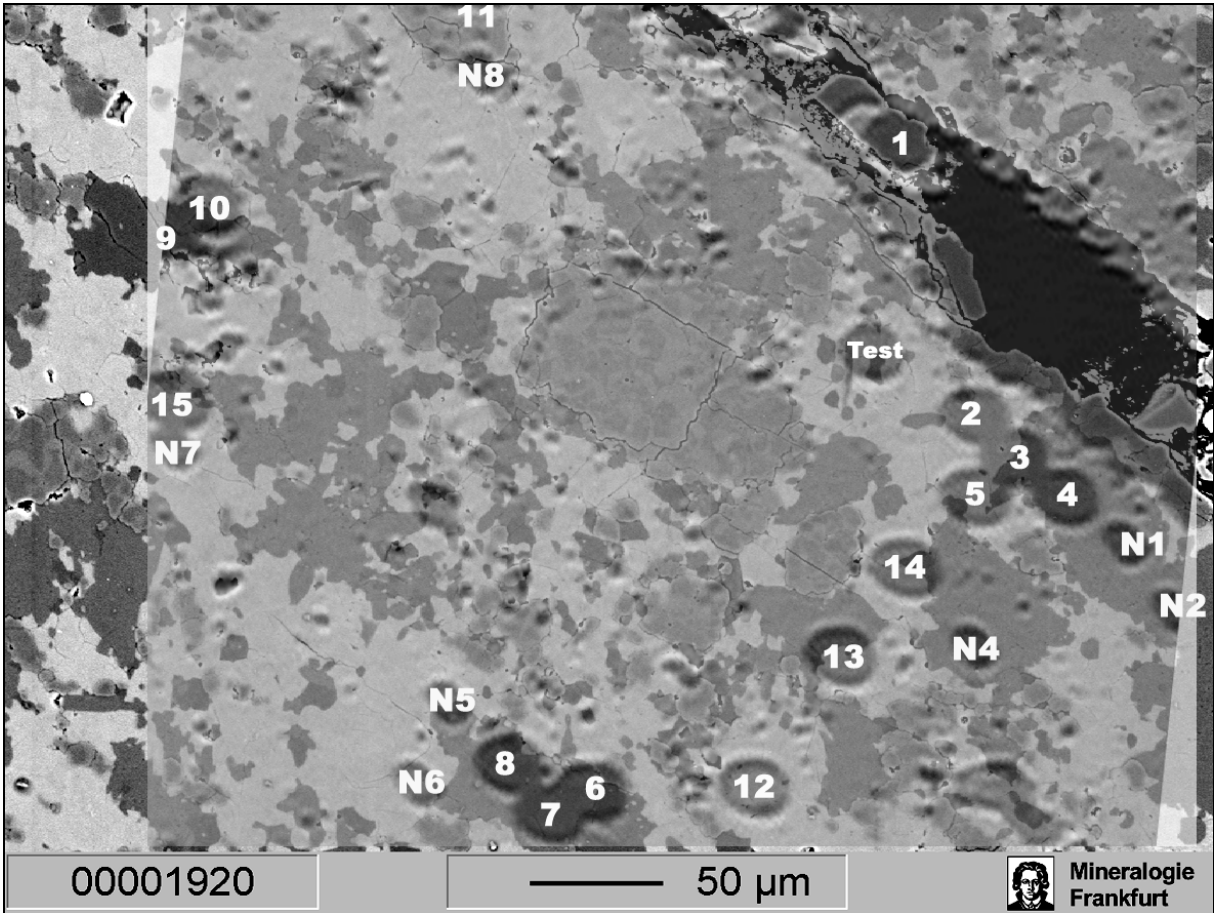


Abb.10.2: Zuordnung der SIMS-Meßpunkte (Vordergrund, durchscheinend) zu den unterschiedlichen Phasen, wie sie im Rückstreu-Elektronen-Bild der EPMA erkennbar sind (Hintergrund).

Bei Experimenten der Startzusammensetzung H2 mit Scandium in den Pyroxenen besaßen diese, wie die EPMA-Messungen zeigen konnten, heterogene Elementverteilungen, so daß mehr SIMS-Analysen nötig waren, die durch Mischanalysen evtl. zu hohe Scandiumkonzentrationen aufweisen dürften.

Einen Überblick über die zur weiteren Auswertung verwandten SIMS-Analysen liefert Tabelle 10.2:

Run	Opx			Cpx		
	Sc Mittel (wt ppm)	Fehler (+/- wt ppm)	Zahl der Meßpunkte	Sc Mittel (wt ppm)	Fehler (+/- wt ppm)	Zahl der Meßpunkte
H2M-5-1300°	98	1.6	5	189	7	1
H1-5-1300°	31.3	0.7	8	125.6	2.5	4
H2M-5-1400°	130.8	3.5	2	177.1	5	8
H1-5-1400°	49.9	0.9	5	133.2	3	5
H1-5-1500°	59.1	1.7	5	107.2	3.2	5

Tabelle 10.2: Zusammenfassung der Ergebnisse der SIMS-Untersuchungen. Der Fehler resultiert aus der Standardabweichung der im Schnitt dreifach wiederholten SIMS-Punktmessung und der anschließenden Mittelwertbildung aller berücksichtigten Meßpunkte einer Phase.

Die Zahl der als Mischanalysen verworfenen Meßpunkte liegt deutlich höher; extrem war dies bei Run H2M-5-1300°, bei dem von 21 als Klinopyroxen analysierten Punkten nur eine einzige Analyse weiterverwandt wurde, während alle anderen als Mischanalysen mit Granat identifiziert werden konnten.

10.2 DIE VERTEILUNG VON VANADIUM (III) ZWISCHEN GRT, OPX UND CPX: EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Zur Untersuchung der Verteilung von Vanadium zwischen Pyroxenen und Granat wurden Experimente bei 2 bis 5 GPa und 1200-1500°C durchgeführt.

Die Analyse erfolgte ausschließlich per EPMA, da hier keine so starke Fraktionierung in den Granat auftritt wie beim Scandium, so daß die niedrigsten Vanadiumkonzentrationen im Orthopyroxen noch überhalb der Nachweisgrenze liegen. Außerdem ist der Gehalt an Vanadium in natürlichen Proben deutlich höher als der des Scandiums und kann daher auch im Experiment höher angesetzt werden. Die Versuche wurden alle in Grahitkapseln durchgeführt, da so eine Oxidation zu V⁴⁺ vermieden werden konnte (s.Kapitel 6.3).

Alle Analysedaten und die für die Auswertung verwandten reduzierten Datensätze sind aus Platzgründen auf beiliegendem Datenträger gespeichert.

Eine Übersicht der durchgeführten Runs und die hierbei ermittelten Elementkonzentrationen (Datenreduktion wie in Kapitel 8.1 beschrieben) liefert Tabelle 10.3 (separate Seite)

Die im Versuchen entstandenen Paragenesen sind trotz des selben Ausgangsmaterials nicht gleich, da bei einigen Versuchen bei höheren Temperaturen kein Orthopyroxen mehr existiert, während bei den Experimenten der Startzusammensetzung S2 oft kein Olivin mehr vorhanden ist:

- Bei hohen Temperaturen wird die Grenze des Di-En-Solvus überschritten und der Orthopyroxen löst sich komplett im Klinopyroxen.
- Die Startzusammensetzung S2 ist aluminiumhaltiger als die von S1. Hieraus resultiert mehr modaler Granat, der sich unter Aufbrauchen des Olivins unter Einbau des Aluminiums aus den Al-übersättigten Pyroxenen bildet.

Außerdem sind evtl. kleine Olivinphasen nur als Mischanalysen zugänglich gewesen und daher wären eine Phasenzuordnung dann nicht möglich gewesen.

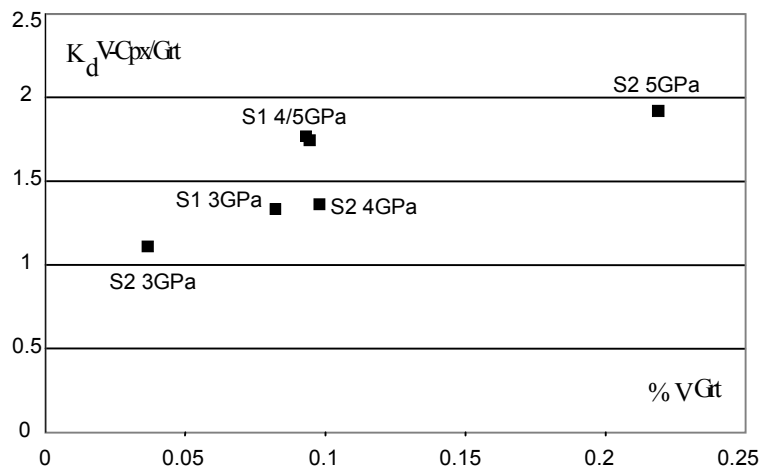


Abb.10.3: Linearer Zusammenhang zwischen dem K_d und dem Vanadiumgehalt im Granat bei 1400°C und variierenden Drucken.

Die Vanadiumkonzentrationen liegen im Bereich von 300 bis 2300 ppm und somit über der Nachweisgrenze und im wahrscheinlich im Bereich der Gültigkeit des Henryschen Gesetzes. Zur genauen Überprüfung wären jedoch weitere Experimente nötig, die bei gleichen p,T-Bedingungen den Vanadiumgehalt sukzessive steigern, bis ein Steigungswechsel in einem $X_{\text{Vanadium}}-K_d$ -Diagramm ein Verlassen des Gültigkeitsbereichs des Henryschen Gesetzes anzeigt. Allerdings zeigen die bei 1400°C und variierenden Drucken (3-5GPa) und Zusammensetzungen (S1/S2) durchgeführten Experimente einen linearen Zusammenhang zwischen $K_d^{\text{Cpx/Grt}}$ und dem Vanadiumgehalt im Granat, so daß obige Annahme gerechtfertigt erscheint (s. Abb 10.3).

Die in den einzelnen Phasen ermittelten Vanadiumkonzentrationen zeigen leichte Temperaturabhängigkeiten. Im Klinopyroxen sinkt die Vanadiumkonzentration von 0.25% auf 0.16% für die Startzusammensetzung S2 und von 0.13% auf 0.075% für S1, wobei zwei Experimente hiervon abweichen (S2-3-14 und S2-3-15), wie sich auch in deren Granatgehalten zeigt. Im Granat bleibt der Vanadiumgehalt in Abhängigkeit von der Temperatur ungefähr gleich, während er im Orthopyroxen leicht (von 0.15 auf 0.13 (S2) bzw. von 0.07 auf 0.03% (S1)) abnimmt.

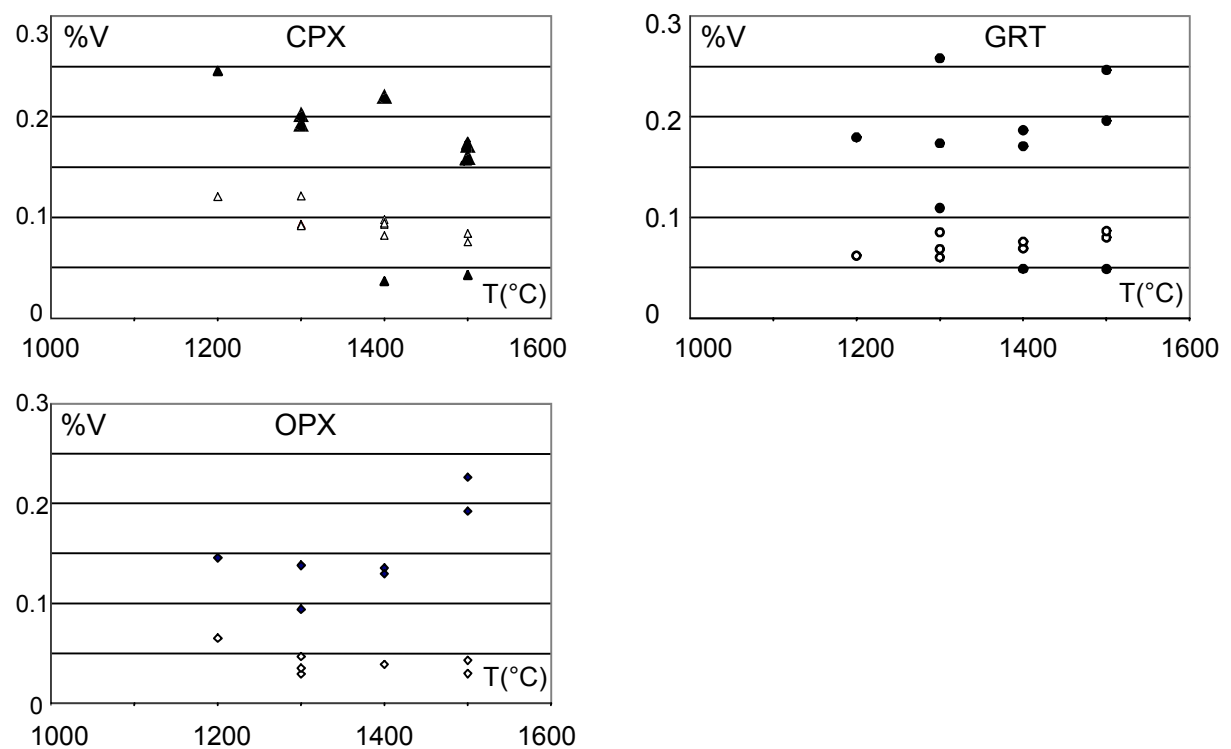


Abb. 10.4: Veränderung des Vanadiumgehalts in den Phasen Cpx, Grt und Opx in Abhängigkeit von der Temperatur. Die unterschiedlichen Startzusammensetzungen sind durch gefüllte (S2) und leere (S1) Symbole gekennzeichnet

Eine Interpretation der so gewonnenen Verteilungskoeffizienten wie auch Abhängigkeiten von p , T , X und fO_2 wird im folgenden Kapitel gegeben.

11 DIE ANWENDUNG VON SCANDIUM- UND VANADIUM-VERTEILUNGSEXPERIMENTEN AUF NATÜRLICHE GESTEINE: DISKUSSION

11.1 SCANDIUMVERTEILUNG ZWISCHEN ORTHOPYROXEN UND KLINOPYROXEN

Die zuerst von Stosch (1981,1987) und später von Seitz et al. (1999) in peridotitischen Xenolithen gemessenen Scandiumkonzentrationen führten zur Formulierung eines Scandium-Geothermometers basierend auf dem Austausch zwischen Ortho- und Klinopyroxen. Ein einfaches Diagramm $\ln D_{Sc}^{*_{Opx/Cpx}}$ gegen die reziproke Temperatur ergab folgenden linearen Zusammenhang, der eine geringe Druckabhängigkeit miteinbezieht:

$$T_{Seitz} = \frac{17.64 p + 5663}{3.25 - \ln D_{Sc}^{*_{Opx/Cpx}}} \quad (11.1)$$

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 11.1 wiedergegeben. Zu den älteren Xenolithdaten besteht eine Abweichung, die von Seitz et al. auf unterschiedliche Probenbehandlung zurückgeführt wird. Stosch analysierte handverlesene Mineralseparate, bei denen immer eine Kontaminationsgefahr besteht, mit einer nicht ortsauflösenden Technik (INAA), während SIMS eine *in-situ*-Methode darstellt.

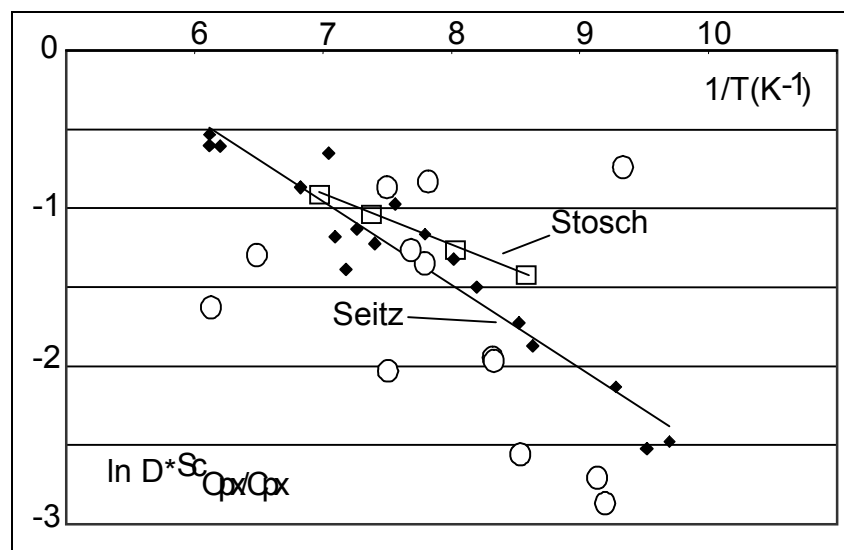


Abb.11.1: $\ln D_{Sc}^{*_{Opx/Cpx}}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. Auf das Thermometer von Brey&Köhler (1990) korrigierte Literaturdaten sind von Stosch (1987, Quadrate) und Hervig et al (1986, Kreise). Die Regressionsgerade wurde nur durch die Daten von Seitz et al (1999, Rauten) gelegt.

Die experimentell ermittelten Daten sind im gleichen Diagramm aufgetragen worden und ergeben ebenfalls einen linearen Zusammenhang (s. Abb. 11.2) bei hohen Temperaturen. Bei niedrigen Temperaturen (1100°C, 1200°C) wurde wahrscheinlich kein Gleichgewicht erreicht, besonders bei Experimenten mit scandiumdotierten Pyroxenen. Hinzu kommt, daß in Versuchen wie H2M-5-13 und H2M-5-14 mit scandiumdotierten Pyroxenen die Orthopyroxene mit kleinen Klinopyroxenen durchsetzt sind, so daß eine SIMS-Analyse mit 15 µm Strahldurchmesser die Orthopyroxene nicht rein erfassen kann. Die hieraus folgende Messung zu hoher Sc-Konzentrationen im OPX führt in Abbildung 11.2 zu nach oben verschobenen D^* -Werten.

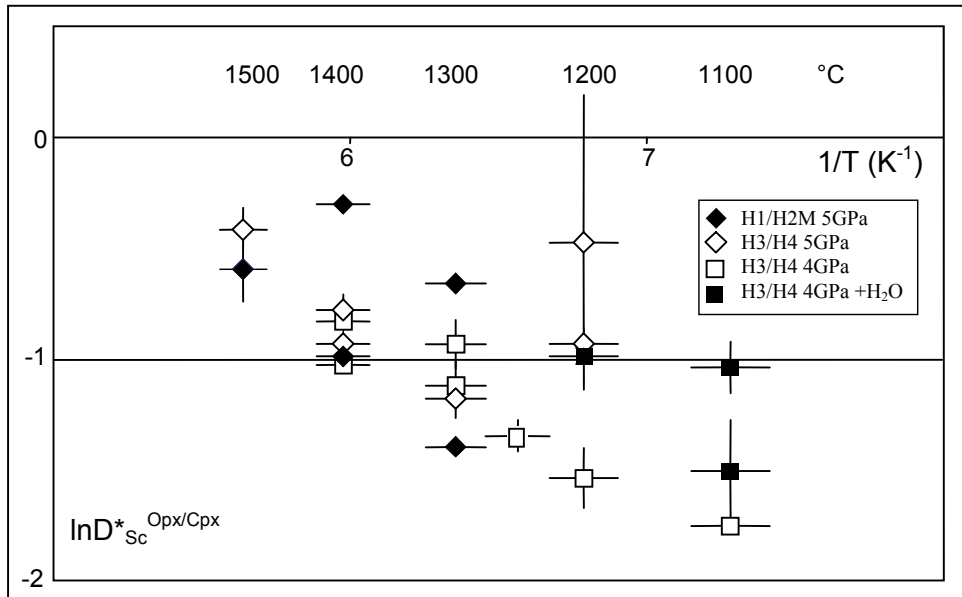


Abb. 11.2: $\ln D_{Sc}^{Opx/Cpx}$ in Abhängigkeit der reziproken Temperatur für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente. Die Fehlerbalken ($1/T$) entsprechen einem angenommenen Fehler von $\pm 30^\circ\text{C}$, die Fehlerbalken für die K_d -Werte wurden mit der Fehlerfortpflanzung nach Gauß aus den Mikrosondendaten berechnet nach:

$$m_{D^*} = \sqrt{\left(\frac{\partial D^*(Sc^{opx}, Sc^{cpx})}{\partial Sc^{opx}} \sigma_{ScOPX}\right)^2 + \left(\frac{\partial D^*(Sc^{opx}, Sc^{cpx})}{\partial Sc^{cpx}} \sigma_{ScCPX}\right)^2}$$

Eine einfache Interpretation der Diagramme in Bezug auf die Gleichgewichtsannäherung (ein Experiment nähert sich von oben, eines von unten) ist aber nicht möglich: Scandium liegt zu Beginn der Reaktion entweder in beiden Pyroxenen oder im Granat vor, so daß der Opx/Cpx-Austausch nicht reversibel bestimmt ist, auch wenn die Scandium-Konzentrationen in jeder Phase dennoch von jeweils zwei Seiten angenähert werden.

Die Verteilungskoeffizienten D^* für 4 und 5 GPa unterscheiden sich praktisch nicht, was mit der bereits von Seitz et al. (1999) festgestellten, sehr geringen Druckabhängigkeit übereinstimmt.

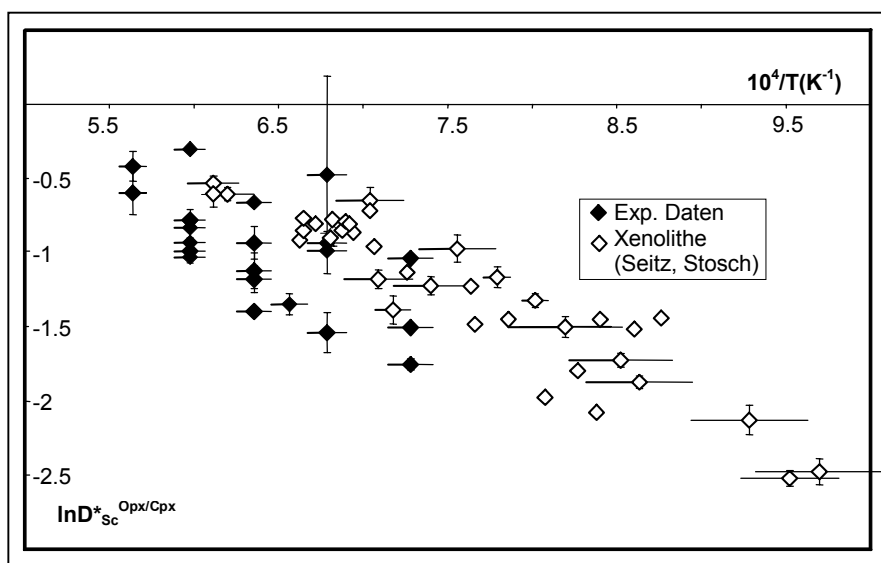


Abb. 11.3: Vergleich der experimentell ermittelten D^* -Werte in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur mit den Xenolithdaten (s. Text) aus der Literatur.

Zwischen den experimentell ermittelten D^* -Werte und denen aus natürlichen Proben ist eine deutliche Diskrepanz in der Steigung wie auch im Schnittpunkt mit der X-Achse erkennbar (s. Abb. 11.3). Dies kann durch die unterschiedlichen chemischen Systeme oder die Nichtgültigkeit des Henryschen Gesetzes verursacht werden und bedeutet, daß die Experimente in *dieser Art der Auswertung* nicht mit den natürlichen Prozesse in Einklang zu bringen sind.

Ein ähnlicher Unterschied ergab sich bei der experimentellen Kalibrierung des Ni-in-Granat-Geothermometers von Griffin durch Canil (Griffin et al., 1996; Canil, 1996; Canil, 1999). Auch hier wurden sukzessive analytische wie auch experimentelle Fehler ausgeschlossen, wobei sich die Diskrepanz (s. Abb. 11.4) durch unterschiedliche Druckeinflüsse erklären läßt. Die von Griffin ermittelten Xenolithdaten entstammen zwar unterschiedlichen geologischen *Settings*; aber selbst bei unterschiedlichen Geothermen gehen Druck- und Temperaturzunahmen prinzipiell einher. Bei der experimentellen Durchführung wird meist der Druck konstant gehalten und die Temperatur variiert. Das bedeutet, daß D^* als Funktion von T bei $p=\text{const.}$ ermittelt wird, während natürliche Proben D^* -Werte als Funktion von Druck und Temperatur liefern. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten berechnete Canil die D^* -Werte natürlicher Proben neu, indem er sie auf einen einzigen Druck, den seiner Experimente, normierte. Hierdurch ließen sich, wie Abbildung 11.4 zeigt, alle Probenpunkte zu einer linearen, guten Korrelation zusammenfassen. Allerdings ist dieser Weg für eine geothermometrische Anwendung sehr umständlich, da die Temperaturbestimmung zuerst für einen hypothetischen Druck durchgeführt wird, der erst im Anschluß durch einen separaten Prozeß bestimmt werden muß. Canil folgert, daß die experimentellen Daten eine 'korrektere' Temperatur liefern und daß auch weitere Spurenelementgeothermometer signifikanter Überarbeitung bedürfen.

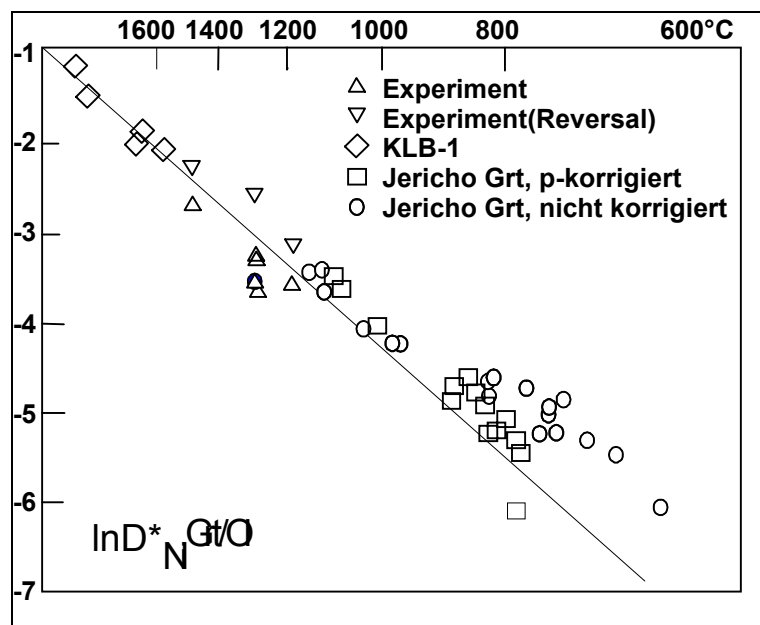


Abb.11.4: D^* von Nickel zwischen Granat und Olivin (aus Canil, 1999) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. Die Xenolithdaten (Jericho Grt) werden auf den Druck der experimentellen Werte normiert und liegen dadurch auf der eingezeichneten Gerade.

Der Vergleich zwischen den unterschiedlichen experimentellen und den natürlichen Scandiumdaten kann analog betrachtet werden. Da die Experimente bei 4 und 5 GPa durchgeführt worden sind, wurden für den Vergleich nur 4 GPa-Daten herangezogen, während die Xenolithdaten von Seitz et al. auf einen Druck von 4 GPa normiert wurden: Das zur unabhängigen Temperaturberechnung verwandte 2-Pyroxen-

Thermometer in der Formulierung von Brey, Köhler und Nickel (Brey & Köhler, 1990) besitzt (s. Gleichung 5.1) eine Druckkorrektur, in die nun nicht der durch separate Geobarometrie ermittelte Equilibrierungs-Druck eingesetzt wird, sondern der fiktive Druck von 4 GPa. Ähnlich den Ergebnissen von Canil ergibt sich auch hier eine bessere Korrelation, wie man in Abbildung 11.5 sehen kann. Dies ist als ausreichende, aber keineswegs befriedigende Erklärung zu sehen, da dies impliziert, daß die Druckabhängigkeit in der Thermometerformulierung falsch gewichtet worden ist.

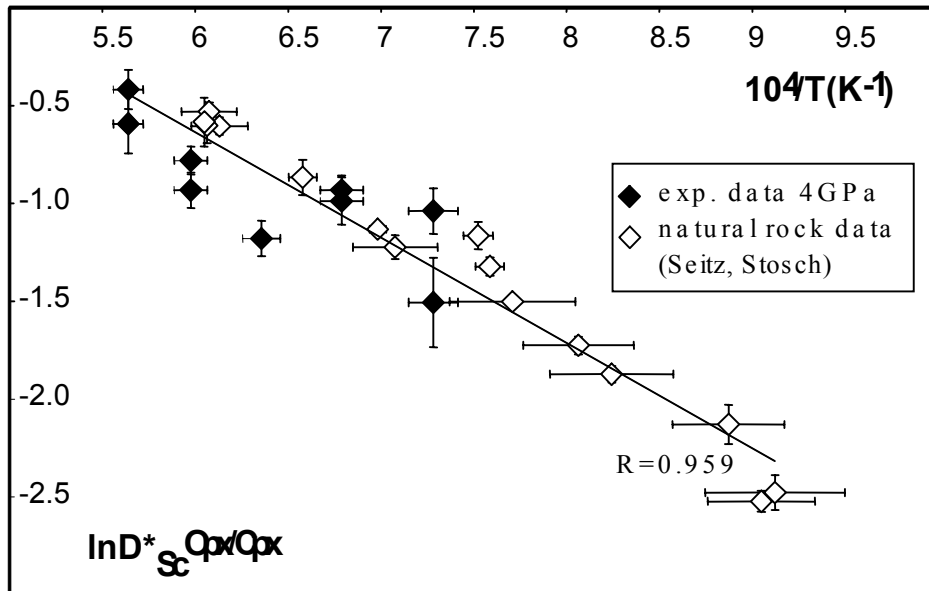
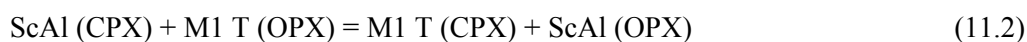


Abb 11.5: Normierung der Xenolithdaten auf einen hypothetischen Druck von 4 GPa, Darstellung zusammen mit den experimentellen Daten mit dem gleichen Druck.

Aus diesem Grund wurde ein anderer Weg eingeschlagen, um die Scandiumverteilung zwischen Ortho- und Klinopyroxen zu beschreiben. Da D^* -Werte definitionsgemäß keine Einflüsse der Gesamtzusammensetzung berücksichtigen, wurde ein K_d -Wert, basierend auf der Austauschreaktion 11.2, definiert:



die einem Sc-Tschermak-Einbau entspricht. Der K_d ergibt sich dann nach

$$K_d^{\text{Sc}_{\text{CPX}}^{\text{OPX}}} = \frac{\frac{\text{Sc}^{\text{OPX}}}{(\text{Sc} + \text{Al})^{\text{OPX}}}}{\frac{\text{Sc}^{\text{CPX}}}{(\text{Sc} + \text{Al})^{\text{CPX}}}} \quad (11.3)$$

Hierbei ist allerdings nicht die Konzentration des tetraedrisch koordinierenden Aluminiums, welches nicht für eine Al-Al-Tschermak-Substitution aufgebracht werden muß, eingegangen, sondern die Gesamtkonzentration an Aluminium. Dies beruht auf einer Argumentation von Shimizu und Allegre (1978a und b), der die Verwendung des Gesamtaluminiums für solche Austauschreaktionen vorschlägt, da die Ermittlung der $\text{Al}^{\text{IV}}_{\text{Sc}}$ -Konzentrationen sowohl dem Fehler bei der Bestimmung des Al-gehalts wie auch dem Fehler bei der Si-Bestimmung unterliegt, d.h. ähnlich einer Fe^{3+} -Berechnung eine zu große Abhängigkeit vom Analytikfehler aufzeigt.

Durch dieses Verfahren kann man eine gute Korrelation (s. Abb. 11.6) zwischen Experiment und Natur erzielen. Neben einem vertretbaren Bestimmtheitsmaß (es sind alle Experimente eingegangen; bei

Nichtberücksichtigung der 1100°C-Runs würde sich R^2 auf 0.95 steigern lassen!) fällt hier vor allem auf, daß alle Daten um die Ausgleichsgerade symmetrisch streuen, und daß der lineare Zusammenhang einen sehr großen Temperaturbereich überspannt. Der eigentliche Vorteil dieser Thermometerdefinition und –kalibrierung liegt in der teilweisen Berücksichtigung kompositioneller Veränderungen. Da der Aluminiumgehalt des Orthopyroxens geobarometrisch genutzt werden kann (s. Kapitel 5) ist bei einer Definition des K_d nach 11.3 eine Druckkorrektur implizit; sie geht bereits in den Aluminiumgehalt der Pyroxene ein. Die so ermittelten K_d -Werte entsprechen einer thermodynamisch definierten Gleichgewichtskonstanten mit der Ausnahme, daß die Aktivitäten der einzelnen Komponenten vernachlässigt worden sind.

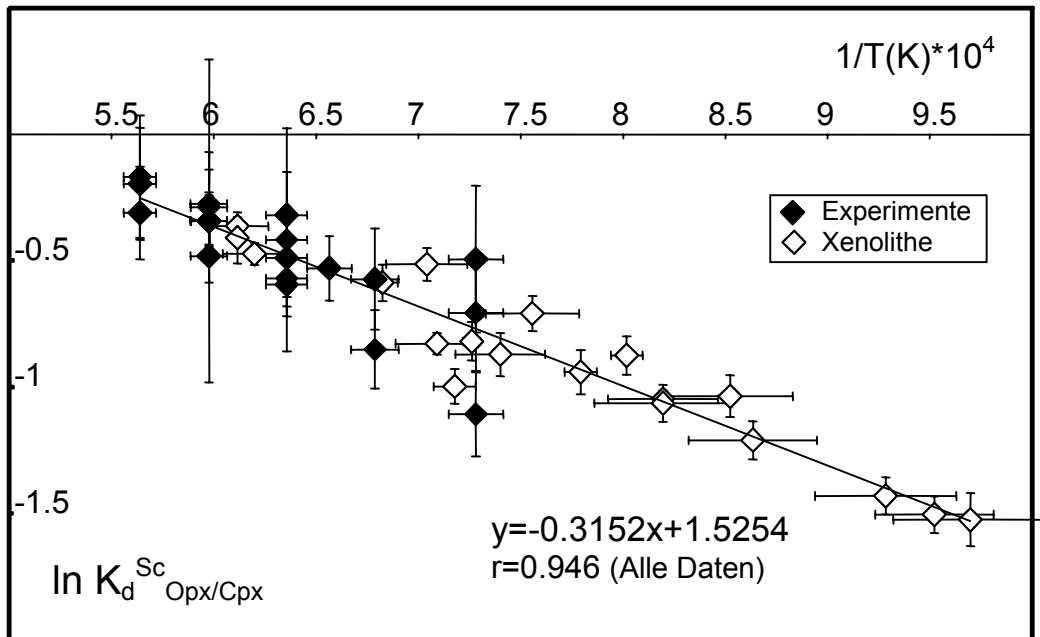


Abb.11.6: Der nach Gleichung 11.3 formulierte K_d als Funktion der reziproken Temperatur. Die lineare Regression stellt die Grundlage für die Formulierung des Geothermometers nach Gleichung 11.4 dar. Die Fehlerbalken ergeben sich durch Anwenden der Fehlerfortpflanzung nach Gauß auf den $\ln K_d$.

Die lineare Ausgleichsfunktion führt zu einer neuen Formulierung des Scandiumthermometers:

$$T_{Sc} = -3337 / (K_d - 1.6443) \quad (T \text{ in K}) \quad (11.4)$$

mit dem K_d nach Gleichung 11.3.

Die Anwendung als Geothermometer ist demnach einfach und für einen sehr großen Temperaturbereich möglich. Dennoch stellt sich die Frage, wie genau T_{Sc} im Verhältnis zu anderen, etablierten Geothermometern eine Temperaturberechnung zuläßt. Aus diesem Grund wurden die aus Gleichung 11.4 für experimentelle und natürliche Sc-Daten (Xenolith-Datensatz von Seitz et al.) berechneten Temperaturen in Abhängigkeit einer separat bestimmten Temperatur aufgetragen. Letztere ist entweder T_{EXP} , d.h. die Temperatur des Experiments (korrigierte Temperatur, keine p-Korrektur für die EMF des Thermoelements (s. Kapitel 7.4)), oder T_{BKN} , die Temperatur, die unter Zuhilfenahme des En-Di-Solvus nach Brey, Köhler und Nickel berechnet wurde (Abb. 11.7). Gerade für die niedrig temperierten Xenolithe ergibt sich eine exzellente Übereinstimmung der Temperaturen. Zum Vergleich ist in Abbildung 11.7 eine 1:1-Korrelation (dünne Linie) angegeben; die sich aus den abgebildeten Daten ableitende Ausgleichsgerade (dicke Linie) liegt fast vollständig auf der ersten Gerade und zeigt, daß erst bei sehr hohen Temperaturen Abweichungen auftreten. Dies ist ein deutlicher Beweis für die geothermometrische Verwendbarkeit der Austauschreaktion 11.2, vor allem, da T_{BKN} auf einer anderen

Reaktion beruht, also keine Abhängigkeiten der unterschiedlichen Thermometer vom gleichen Prozeß auftreten.

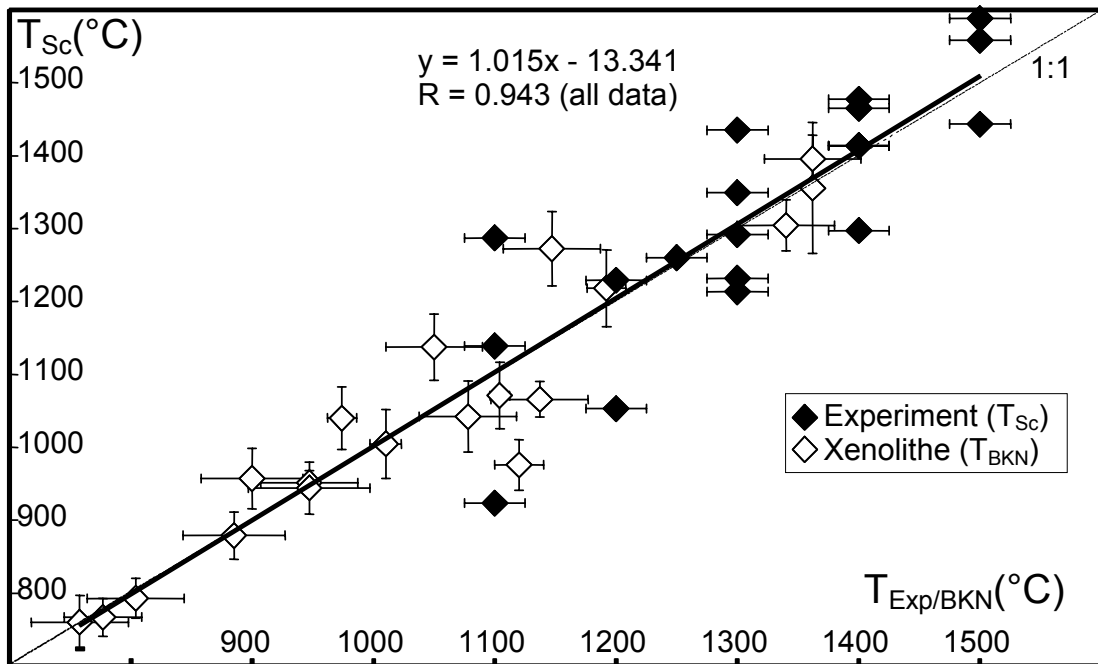


Abb. 11.7: Vergleich von T_{Sc} (nach Gleichung 11.4) mit unabhängig ermittelten Temperaturen (für Xenolithe nach T_{BKN}) bzw. den experimentellen Temperaturbedingungen. Die lineare Regression zeigt eine fast perfekte 1:1 Korrelation an.

Die Streuung der Hochtemperaturdaten ist dennoch als unbefriedigend einzuschätzen, da gerade bei den bei 1400 und 1500°C durchgeführten Runs eine bessere Equilibrierung zu erhoffen gewesen wäre. Die Formulierung nach Seitz et al. (Abb. 11.8) kann in der gleichen Weise in Abhängigkeit der T_{BKN} respektive T_{Exp} betrachtet werden; hier sieht man eine signifikante Abweichung zwischen der erwünschten 1:1-Korrelation und der Ausgleichsgeraden durch die Gesamtzahl der Versuchswerte.

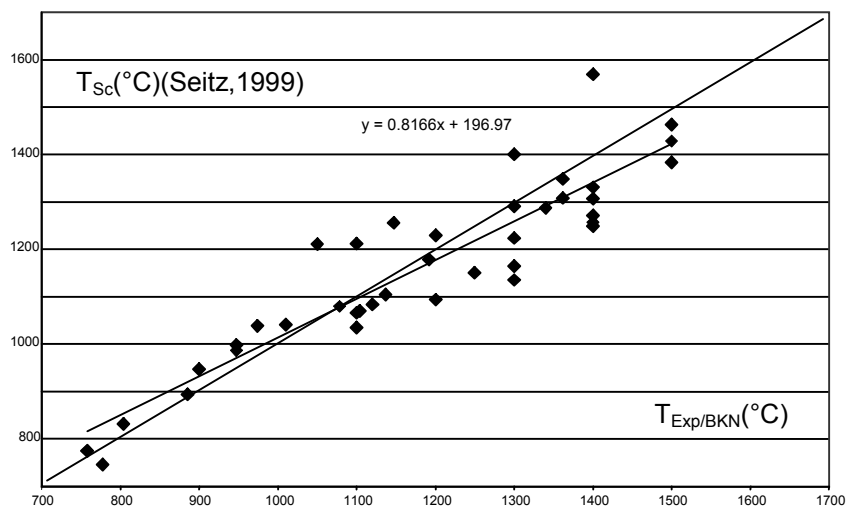


Abb. 11.8: Vergleich von T_{Sc} (in der alten Formulierung von Seitz et al. (1999) mit unabhängig ermittelten Temperaturen (für Xenolithe nach T_{BKN}) bzw. den experimentellen Temperaturbedingungen. Die lineare Regression zeigt eine deutliche Abweichung von der theoretischen 1:1 Korrelation.

Auf der anderen Seite sind geothermometrische Berechnungen großen Fehlern unterworfen, die z.T. – bei großer Streuung der Datenpunkte – massiven Einfluß auf die ermittelten Temperaturen haben. Als Beispiel hierfür sei eine Vergleich zwischen T_{EXP} und T_{BKN} für die gleichen Proben angebracht. T_{BKN} wurde in der Formulierung für natürliche Systeme verwandt, da diese die beste Korrelation mit T_{EXP} erbrachte, obwohl z.T. erhebliche Abweichungen existieren, wie ff. Tabelle aufzeigt:

Run	T (Exp)	T (BKN)	Differenz
H4-5-15	1500	1487	13
H4-4-15	1500	1446	54
H3-4-15	1500	1463	37
H1-5-15	1500	1501	-1
H4-5-14	1400	1418	-18
H3-5-14	1400	1414	-14
H4-4-14	1400	1399	1
H3-4-14	1400	1396	4
H1-5-14	1400	1388	12
H2M-5-14	1400	1294	106
H4-5-13	1300	1357	-57
H3-5-13	1300	1312	-12
H3-4-13	1300	1396	-96
H4-4-13	1300	1277	23
H1-5-13	1300	1309	-9
H2M-5-13	1300	1236	64
H4-5-125	1250	1164	86
H4-5-12	1200	1343	-143
H4-4-12-H2O	1200	1049	151
H4-5-11	1100	1047	53
H3-4-11-H2O	1100	1171	-71
H4-4-11-H2O	1100	1055	45

Tabelle 11.1: Vergleich experimenteller p,T -Bedingungen mit durch das 2-Pyroxen-Thermometer unabhängig ermittelten T_{BKN} .

Bei etwa der Hälfte der Runs ergeben sich Differenzen unter 30°C , dem angenommenen Fehler. Gerade in den Fällen, bei denen eine Kapsel eine sehr gute Übereinstimmung erzielte, aber im gleichen Experiment der Reversal eine große Abweichung von T_{EXP} aufzeigt (z.B. H1/H2M-5-14), ist eine Erklärung nicht trivial. Dies würde nämlich bedeuten, daß beide Systeme H1 und H2M über völlig veränderte Diffusivitäten etc. verfügen, was beim Auftreten unterschiedliche gekoppelter Substitutionen rechtfertigbar erscheint, aber keine genauere Erklärung zuläßt.

Die prinzipielle Verwendbarkeit der Formulierung durch Seitz et al. ist weiterhin gegeben; es besteht jedoch die Möglichkeit, daß stark verschiedene Xenolithparagenese-Bedingungen damit nicht ausreichend beschrieben werden können, während die Formulierung nach 11.4 diese kompositionellen Unterschiede miteinbezieht, demnach einen größeren Anwendungsbereich besitzt und vor allem die niedrig equilibrierten Xenolithe besser beschreibt.

11.2 SCANDIUM ZWISCHEN KLINOPYROXEN UND GRANAT

Ähnlich wie für Ortho- und Klinopyroxen konnte Seitz (unpubl.) eine Temperaturabhängigkeit des D^* von Scandium zwischen Granat und Klinopyroxen definieren. Analog den publizierten Daten wurden hierbei D^* -Werte als Funktion der separat bestimmten Equilibrierungstemperaturen von Xenolithen dargestellt; eine lineare Korrelation konnte auch hier festgestellt werden.

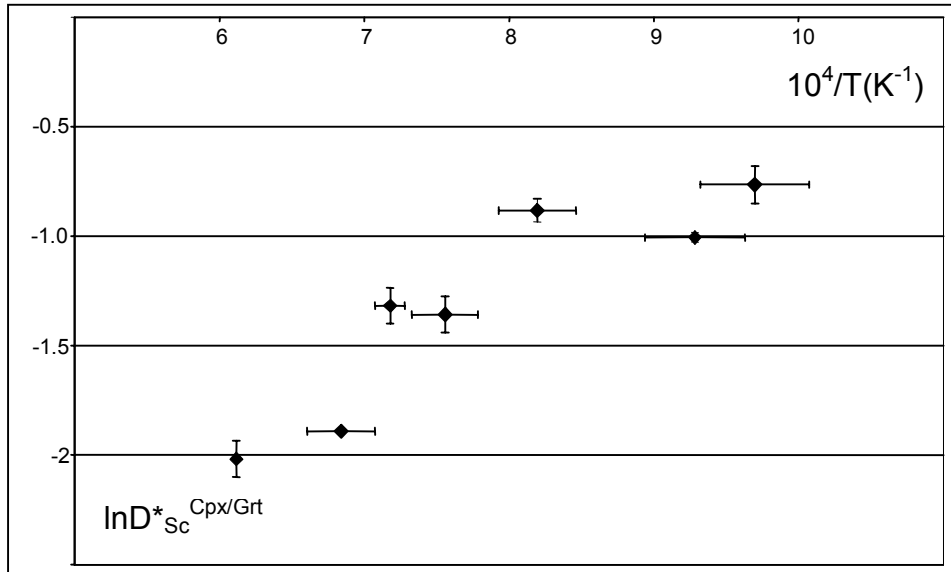


Abb.11.9: D^* -Werte der Scandiumverteilung zwischen Klinopyroxen und Granat in Xenolithen (Seitz, unveröff.) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. Fehlerbalken stellen Standardabweichungen der Mittelwerte dar.

Dies steht im Widerspruch zu einer älteren Arbeit von Shimizu und Allegre (1978a), in der ein K_d nach ff. Ansatz formuliert wurde:

$$K_d = (M/Al)_{Cpx} / (M/Al)_{Grt} \tag{11.5}$$

Da der Calciumgehalt im Klinopyroxen in Koexistenz mit Orthopyroxen eine temperaturabhängige Größe ist, wählten Shimizu und Allegre eine Darstellung des K_d nach Gleichung 11.5 als Funktion des Calciumgehalts, berechnet nach $Ca/(Ca+Mg+Fe)_{Cpx}$, wie in Abbildung 11.10 aufgezeigt ist.

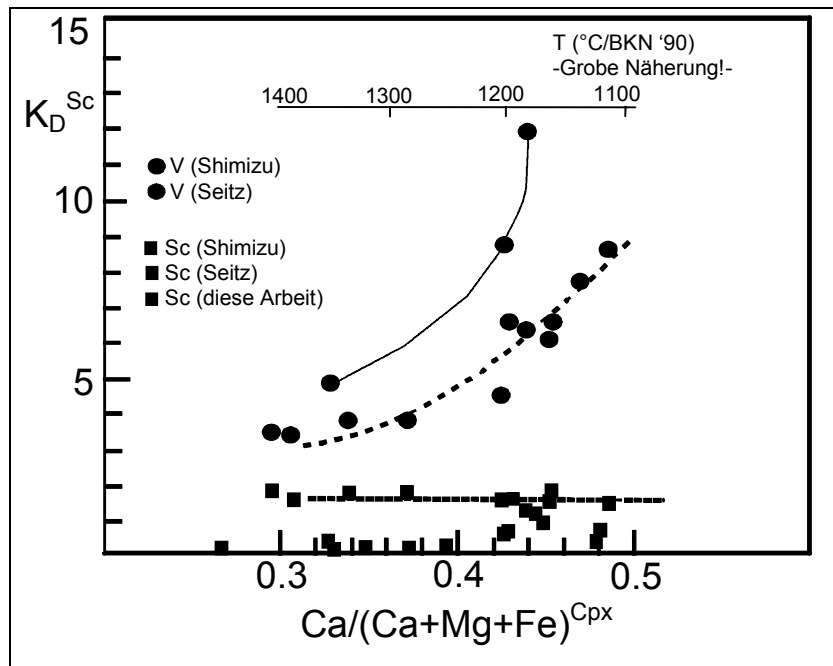


Abb.11.10: Darstellung des $K_d^{Sc \text{ Cpx/Grt}}$ als Funktion des Calciumgehalts im Klinopyroxen nach Shimizu (1978a). Zur besseren Vergleichbarkeit ist eine die ungefähre Temperatur in °C angegeben.

Während der K_d^{Vanadium} eine deutliche Temperaturabhängigkeit zu besitzen scheint, erfolgt beim K_d^{Scandium} keinerlei Änderung über den beobachteten Temperaturbereich, was auch durch eine experimentelle Studie von Klein (2000) verifiziert werden konnte. Dort wurden bei 1.5-2.5 GPa und 850-1050°C ermittelte CPX/melt bzw. GRT/melt D^* -Werte zu $D_{\text{Cpx/Grt}}^*$ zusammengefaßt und diese experimentellen Befunde durch das Lattice Strain Model simuliert, was jedoch aufgrund unklarer Einbauparameter (M. Klein, pers. commun.) für Scandium scheiterte. Dennoch wurden die Ergebnisse von Shimizu et al. bestätigt, da keine Temperaturabhängigkeit beobachtet wurde.

Die experimentellen Daten der vorliegenden Studie sind in Abbildung 11.11 dargestellt; der $D_{\text{Sc}}^{\text{Cpx/Grt}}$ ist als f von ($1/T$) aufgetragen.

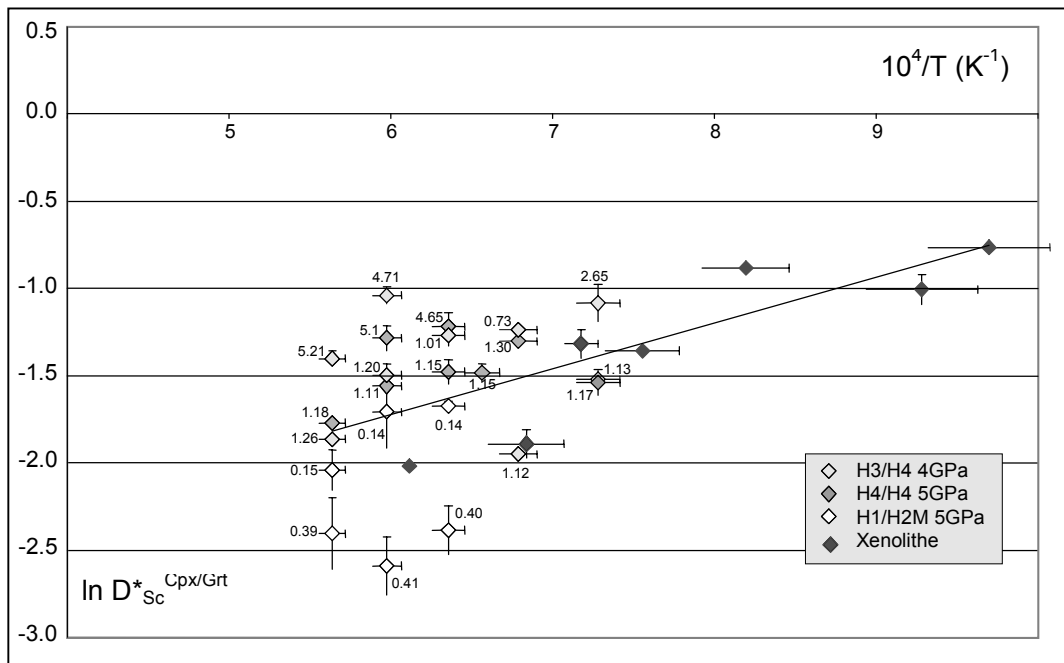


Abb. 11.11: $D_{\text{Sc}}^{\text{Cpx/Grt}}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. Aufgeführt sind neben den Xenolithdaten alle experimentellen Daten (s. Legende). Neben den einzelnen Datenpunkten ist der Scandiumgehalt in % angegeben.

Da bei den Reversals das Scandium entweder im Pyroxen oder im Granat war, kann die Annäherung an den Gleichgewichtswert in Abb.11.11 sehr leicht erkannt werden; die Datenpunkte bei Diffusion aus dem Granat heraus nähern sich dem Gleichgewichtswert von unten und Punkte, bei denen Diffusion in den Granat erfolgte, von oben. In dieser Darstellung sind die Scandiumkonzentrationen (in%) neben den einzelnen Datenpunkten vermerkt. Auffällig ist, daß alle Datenpunkte mit mehr als 1% Scandium im Granat weit oberhalb der Ausgleichsgeraden (lineare Regression durch alle Datenpunkte) liegen. Diese Punkte sollten in einer weiteren Betrachtung keine Bedeutung erlangen, da hier Konzentrationsbereiche außerhalb der Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes erreicht worden sind. In Abbildung 11.12a ist der $D_{\text{Sc}}^{\text{Cpx/Grt}}$ gegen die Scandiumkonzentration im Granat aufgetragen. Hier ist für den Konzentrationsbereich der Zusammensetzungen H1, H2 und H4 ein ungefähr linearer Zusammenhang erkennbar, während Experimente mit H3 außerhalb liegen. Da alle Experimente in dieser Darstellung berücksichtigt sind, ergibt sich keine Parallele zur X-Achse, die einer Unabhängigkeit des D^* -Werts von der Sc-Konzentration entspräche, da hier der Temperatureffekt miteingeht. Reduziert man den Datensatz auf isotherme Experimente (s. Abb. 11.12b für $T=1500^\circ\text{C}$), so ist leicht zu erkennen, daß auch die um 1% liegenden Sc-Konzentrationen nicht im Einklang mit den Versuchen bei niedrigen Scandiumgehalten

stehen, auch wenn hier nur sehr wenige Datenpunkte zur Verfügung stehen. Daher erscheint es sinnvoll, die naturnäheren Scandiumkonzentrationen H1 und H2M für weitere Interpretationen als die vernünftigeren Werte anzusehen.

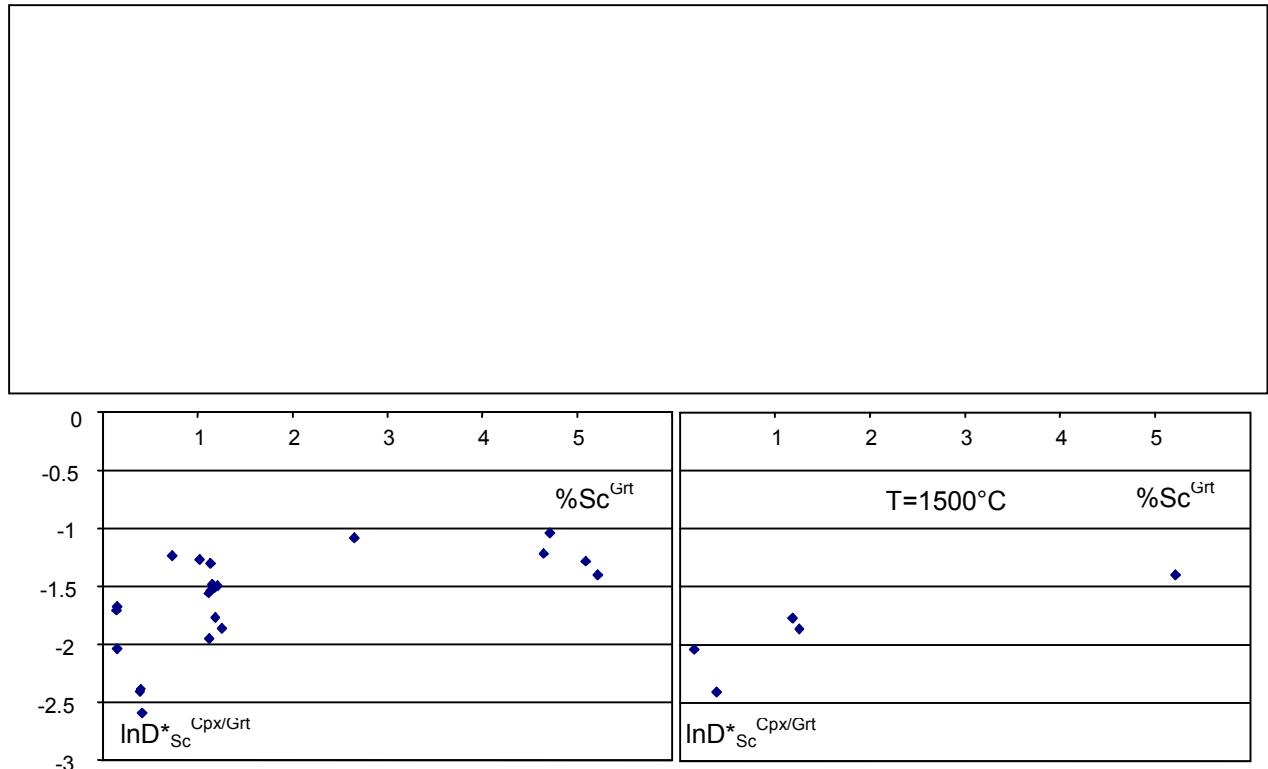


Abb. 11.12a: Darstellung des $\ln D_{Sc}^{*Cpx/Grt}$ aller Experimente in Abhängigkeit von der Sc-Konzentration im Granat zur Überprüfung des Gültigkeitsbereichs des Henry'schen Gesetzes.

Abb. 11.12b: Analog Abb. 11.12a, dargestellt sind jedoch nur bei $1500^{\circ}C$ durchgeführte Versuche.

Die hier gefundene Temperaturabhängigkeit ist deutlich schwächer ausgeprägt als die für die Verteilung zwischen Ortho- und Klinopyroxen. Eine lineare Regression durch die Xenolithdaten von Seitz sowie die Experimente mit naturnahen Scandiumkonzentrationen ergibt folgenden Zusammenhang und ist in Abbildung 11.13 dargestellt:

$$D_{Sc}^{*Cpx/Grt} = \frac{0.3874}{T} - 4.389 \quad (11.7)$$

Allerdings ist die Streuung der Datenpunkte um die Ausgleichsgerade sehr stark, der Fehler daher sehr groß und eine Temperaturabhängigkeit undeutlich.

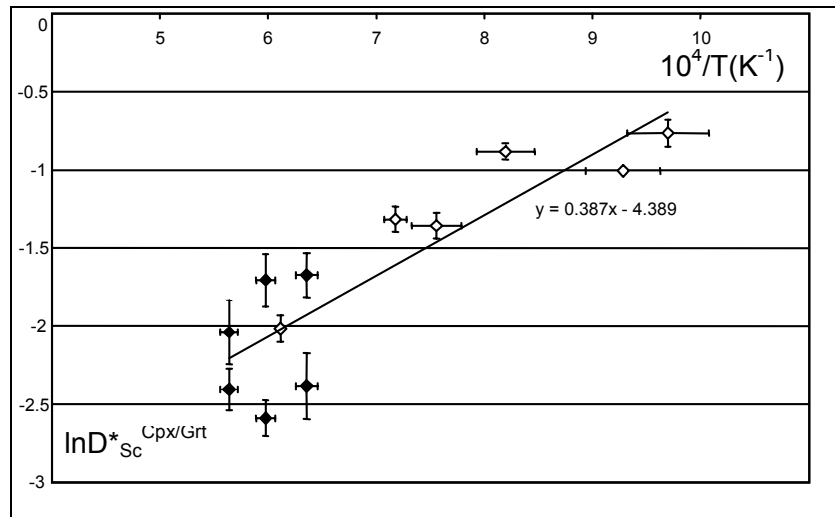


Abb. 11.13: Lineare Regression durch die experimentellen (Zusammensetzungen H1 und H2M) und natürlichen Daten zur Thermometerkalibrierung.

Eine analog Gleichung 11.5 definierte Austauschreaktion, die zu einem K_d für die Sc-Verteilung zwischen Granat und Klinopyroxen führt, bringt keine wesentliche Verbesserung (s. Abbildung 11.14), so daß von einer geothermometrischen Anwendung abgesehen werden kann, da der Effekt nicht ausgeprägt genug ist.

Ein Vergleich der experimentellen Daten zu denen von Shimizu ist schwierig, da für dessen Xenolithdaten keine Hauptelementkonzentrationen angegeben sind und daher nur die von ihm gewählte Auftragung der Daten möglich ist. Fügt man die Daten von Seitz wie auch die der vorliegenden Arbeit in diese Darstellung ein (s. Abb.11.10), so ist erkennbar, warum beide Autoren zu unterschiedlichen Ergebnissen bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Scandiumverteilung kommen: Die real existierenden Effekte sind zu gering, um in der Untersuchung von Shimizu erkennbar zu sein. Unklar bleibt allerdings, warum seine K_d -Werte deutlich höher ausfallen, also einer stärkeren Fraktionierung in den Klinopyroxen entsprechen.

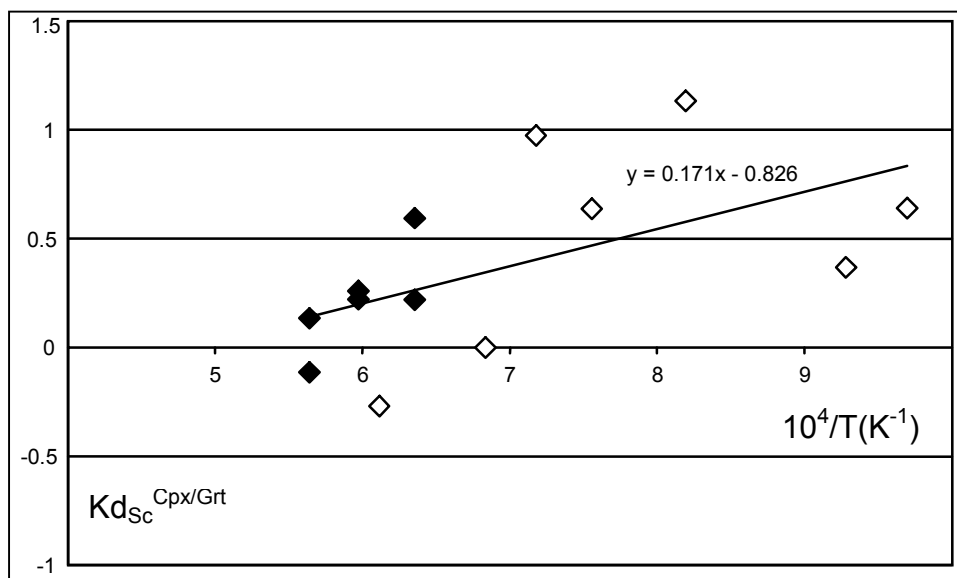


Abb.11.14: $K_{d_{Sc}}^{Cpx/Grt}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. Die Korrelation ist nicht besser als die bei Verwendung eines D^* -Koeffizienten.

11.3 VANADIUMVERTEILUNG ZWISCHEN ORTHOPYROXEN UND KLINOPYROXEN

Bei Betrachtung des Verteilungsverhaltens von Vanadium muß neben Druck und Temperatur auch die Abhängigkeit von der Sauerstoff-Fugazität miteinbezogen werden. Durch die Verwendung von Graphitkapseln entsprachen die experimentellen Bedingungen immer dem CCO-Puffer oder waren noch reduzierender. Die Versuche wurden bei 4 Temperaturen und 4 Drucken durchgeführt, wodurch sich ein breites Feld von p,T-Bedingungen ergibt, das eine Quantifizierung des Effekte erleichtern sollte.

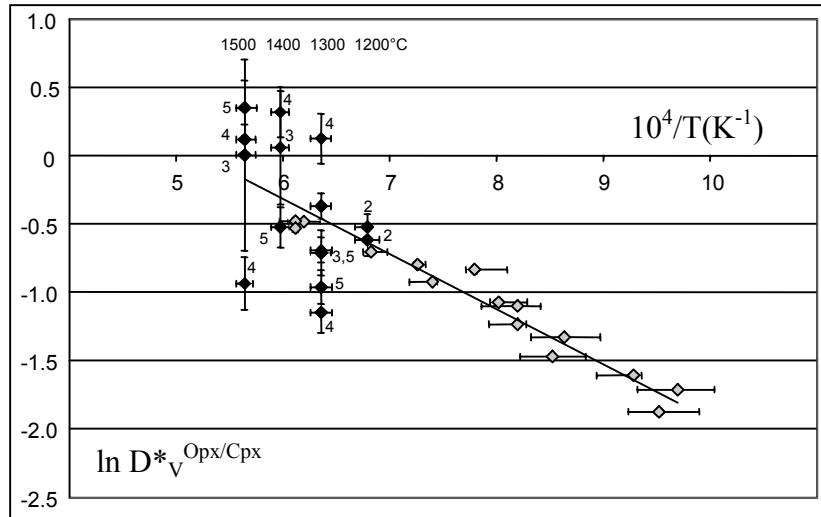


Abb.11.15: Darstellung der Verteilungskoeffizienten D^* von Vanadium zwischen den Pyroxenen und der reziproken Temperatur. Die experimentellen Daten (Druckangabe in GPa neben den entspr. Punkten) sind schwarz unterlegt, die von Seitz et al. (1999) an Xenolithen gemessenen Daten grau. Die Berechnung der Fehlerbalken erfolgte wie in der Legende zu Abb. 11.2 angegeben.

Die Temperaturabhängigkeit wird – analog der des Scandiums – entweder als $D^*=f(1/T)$ oder $K_d=f(1/T)$ beschrieben. Seitz et al. (1999) formulierten ein entsprechendes Opx-Cpx-Vanadiumgeothermometer in der Form des einfachen Verteilungskoeffizienten, was mit den vorliegenden Experimenten nicht in dem Maß bestätigt werden konnte (s. Abbildung 11.15). Die experimentellen Daten streuen jedoch stark und lassen deshalb auch eine mögliche Druckabhängigkeit nicht erkennen. Die Verwendung eines K_d unter Einbeziehung von Aluminium (analog Scandium, s. Kapitel 11.1), die kompositionelle Unterschiede miteinbezieht, erbringt keine Verbesserung (Abb.11.16).

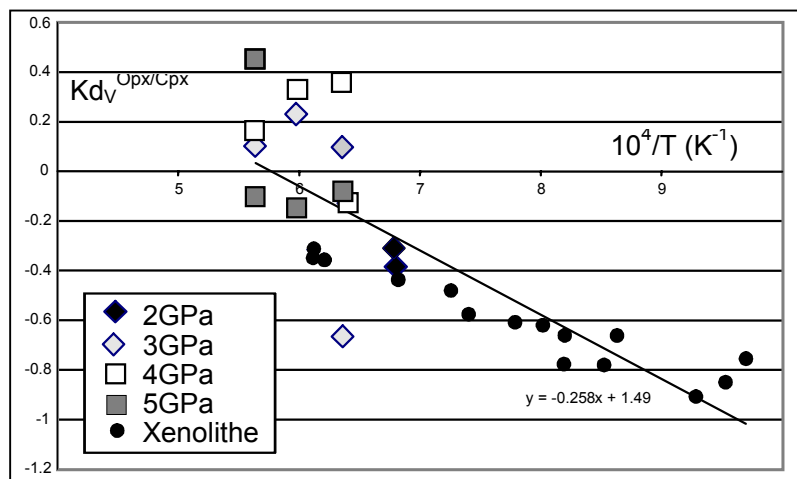


Abb.11.16: Der $K_d^{V\text{Opx/Cpx}}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur.

Eine mögliche Ursache für die Streuung der experimentellen Werte wäre ein Einfluß der Sauerstoff-Fugazität. Allerdings müßte dies zu einer systematischen Abweichung führen, die so nicht beobachtet werden kann. Der Effekt ist bei einer Verteilung zwischen Ortho- und Klinopyroxen als gering einzuschätzen, da beide Phasen über ähnliche Austauschmechanismen verfügen und daher keine Bevorzugung beim theoretischen Einbau vierwertigen Vanadiums erwartet werden kann.

Qualitativ kann man eine allgemeine Abweichung der experimentellen K_d -Werte zu höheren Werten bei erhöhten Temperaturen erkennen. Da bei konstantem Puffersystem (CCO) erhöhte Temperaturen auch erhöhte (oxidativere) $\log fO_2$ -Werte liefern, wie Abbildung 11.17a zeigt, folgt, daß diese auch den K_d zu erhöhten Temperaturen zu größeren Werten hin beeinflussen, wie man aus 11.17b erkennen kann. Die fO_2 -Werte wurden nach Ulmer und Luth berechnet (1991). Die real beim Versuch vorliegenden fO_2 -Werte können, wie oben beschrieben, zu reduzierenderen Bedingungen verschoben sein, liefern also nur Maximalwerte (Andeutung durch Pfeile in Abb. 11.17b). Dennoch ist die Stabilität von V^{3+} über den gesamten p,T-Bereich bei den Experimenten gewährleistet (s. Kapitel 6), während dies bei den natürlichen Proben nicht gesichert ist.

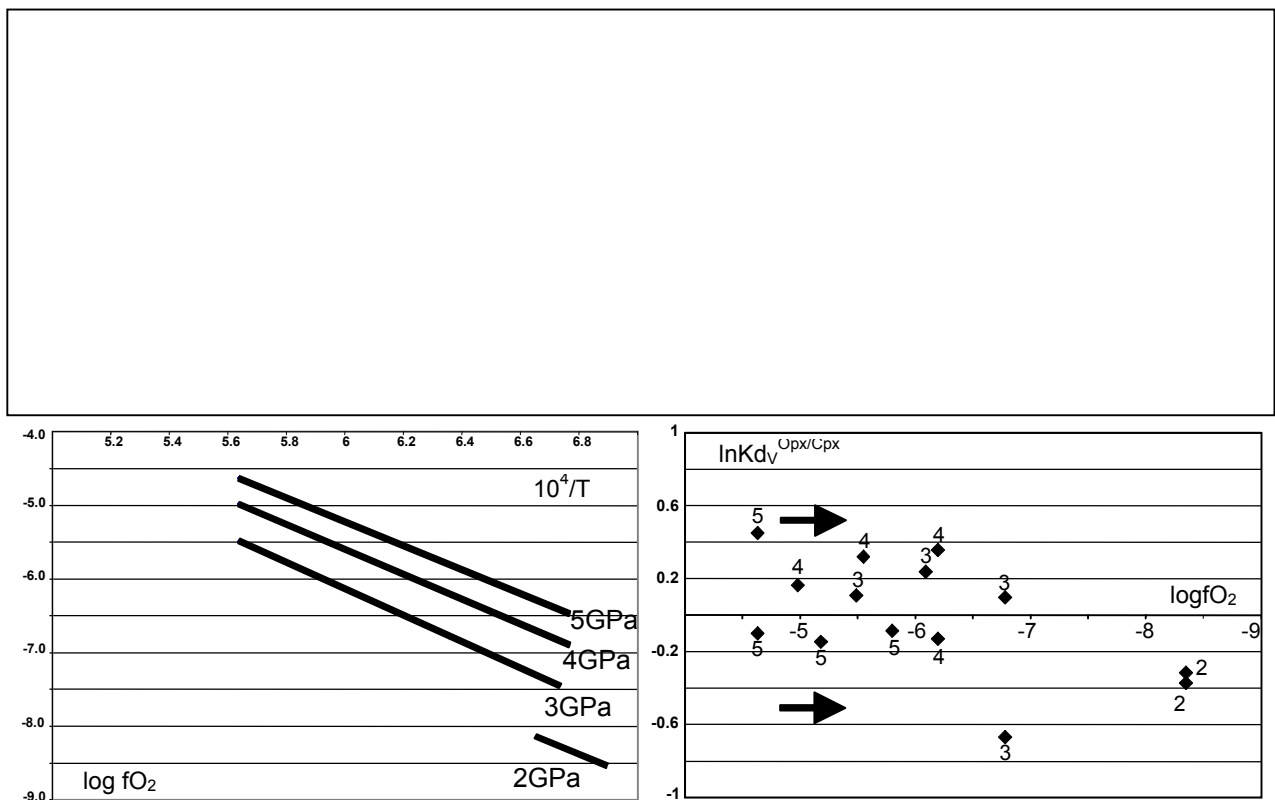


Abb. 11.17a: Verlauf des CCO-Puffers in Abhängigkeit von reziproker Temperatur und Druck.

Abb. 11.17b: $\ln K_d^V$ in Abhängigkeit von fO_2 . Die jeweiligen Drücke sind in GPa neben den Datenpunkten angegeben.

Dies zeigt allerdings die Notwendigkeit auf, einer allgemeingültigen Formulierung des V-zwischen-OPX-CPX-Geothermometers nach Seitz et al. auch einen fO_2 -Korrekturterm beizufügen, da nur so auch unterschiedliche Paragenese-Fugazitäten berücksichtigt werden können. Für eine genaue Klärung des Einflusses der Fugazität wären zusätzliche Versuche bei konstantem p,T,X und variierenden fO_2 -Werten nötig, die eine völlig andere Konzeption erfordern.

11.4 VANADIUMVERTEILUNG ZWISCHEN KLINOPYROXEN UND GRANAT

Die Verteilung von Vanadium zwischen Granat und Klinopyroxen ließ auf Basis der Untersuchungen von Seitz (unpubl.) ein großes Potential für die Geothermobarometrie erwarten: Aus Xenolith-Daten war sowohl eine deutliche Temperatur- wie auch eine Druckabhängigkeit zu erkennen (s. Abb. 11.18a) und b)). Letzteres ist von besonderem Interesse, da so eventuell ein bislang nicht formuliertes, zuverlässiges Geobarometer für 2-Phasen-Eklogite verfügbar wäre.

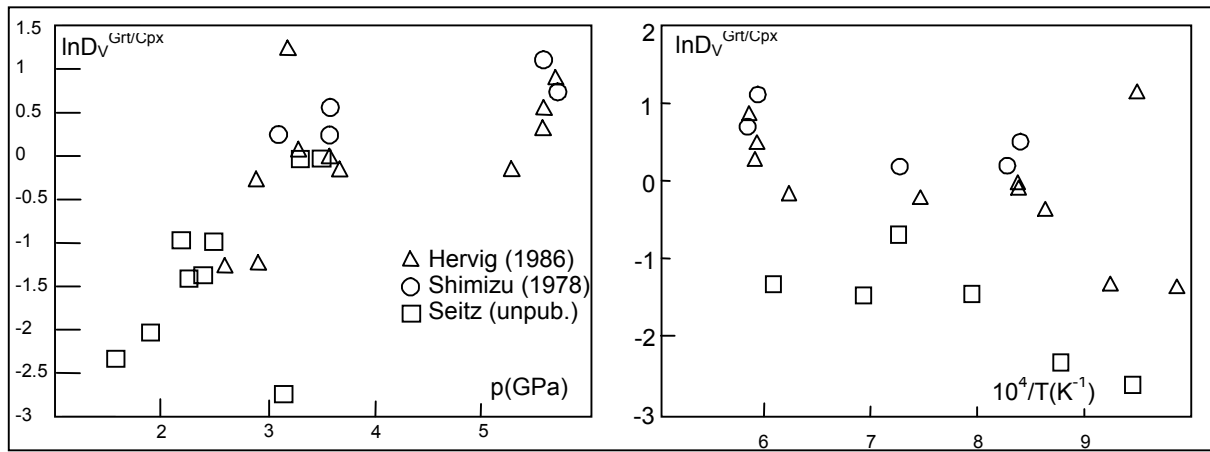


Abb.11.18a: $\ln D_V^{Grt/Cpx}$ in Abhängigkeit vom Druck. Literaturdaten sind von Hervig et al (1986) und Shimizu & Allegre (1978a).

Abb.11.18b: $\ln D_V^{Grt/Cpx}$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. Die Datenpunkte sind in der gleichen Art wie in Abb.11.18a gekennzeichnet.

Die prinzipielle Anwendbarkeit des Vanadium-Aluminium-Austauschs für solche Anwendungen wurde bereits 1978 von Shimizu diskutiert; wie man in Abbildung 11.10 erkennen kann, ergibt eine Auftragung eines K_d gegen $Ca/(Ca+Mg+Fe^{2+})$ (als Temperaturindikator) einen deutlichen Hinweis auf eine Temperaturabhängigkeit.

Das Verhältnis zwischen D^* und reziproker Temperatur ergibt für die experimentellen Daten eine signifikante Korrelation, jedoch mit großer Streuung um die Ausgleichsgerade (s. Abbildung 11.19).

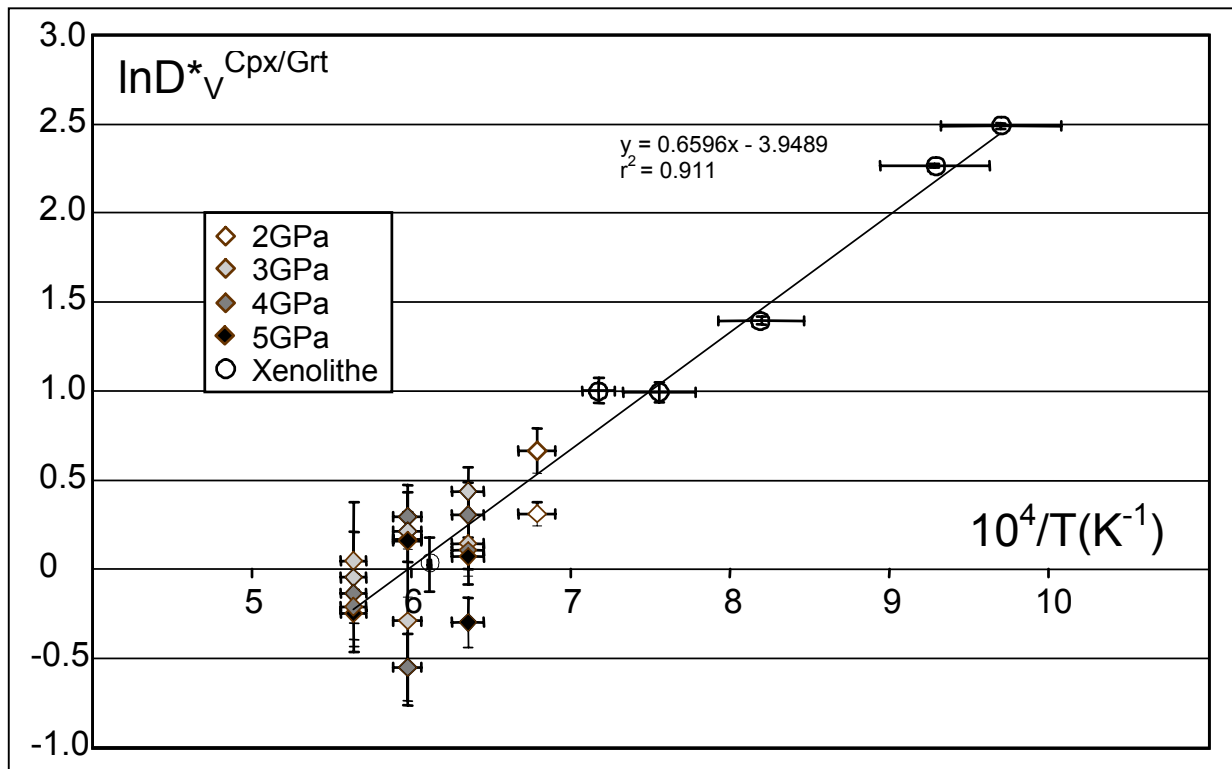


Abb.11.19: Der Verteilungskoeffizient D^* als Funktion der reziproken Temperatur für Xenolithdaten von Seitz sowie experimentelle Ergebnisse bei unterschiedlichen Drucken. Die Formel der linearen Regression wie auch das Bestimmtheitsmaß sind angegeben.

Dennoch ist mit einem Bestimmtheitsmaß von über 91 Prozent für r^2 ein deutlicher Hinweis auf die Eignung als Thermometer erbracht. Wie bereits bei den anderen hier untersuchten Verteilungen bietet es sich an, über die Definition eines K_d die kompositionelle Abhängigkeit der Verteilung zum Teil zu kompensieren. Unter Verwendung von

$$K_d^{V_{GRT}^{CPX}} = \frac{\frac{V^{CPX}}{(V + Al)^{CPX}}}{\frac{V^{GRT}}{(V + Al)^{GRT}}} \quad (11.8)$$

ergab sich jedoch ein deutlich schlechterer Korrelationskoeffizient ($r^2=83.5$) als bei Verwendung von D^* .

Die im Vergleich zum $K_{d_{Scandium}}^{OPX/CPX}$ deutlich schlechtere Korrelation deutet auf eine zusätzliche Einflußnahme durch andere Faktoren hin, so daß eine neue Formulierung eines Vanadium-Thermometers grundsätzlich möglich ist, eine Verwendung aber nicht sinnvoll erscheint (Der Vollständigkeit halber ergäbe sich ein Ausdruck $T_{Vanadium}(^{\circ}C)=0.6511/(K_d+2.3077)$).

Dies kann mit dem Mischungsverhalten von Vanadium erklärt werden, welches aufgrund des geringeren Größenunterschieds Aluminium ähnlicher ist als Scandium. Druck- und Temperatureffekte werden bei der Formulierung eines K_d der sich ähnlich verhaltenden Elemente dann stärker nivelliert, wie man z.B. bei der Fe^{2+} -Mg-Verteilung zwischen Olivin und Schmelze sehen kann. Beide Elemente weisen eine starke Temperaturabhängigkeit im $D^{Ol/Melt}$ auf, der kombinierte K_d $((Fe/Mg)^{Ol}/(Fe/Mg)^{Melt})$ ist jedoch fast p,T-unabhängig und konstant.

Die große Streuung der Versuchsdaten muß für die beiden Zusammensetzungen S1 und S2 getrennt betrachtet werde, wobei generell die Ergebnisse bei S1 konsistenter erscheinen. Bei einer Darstellung der Temperatur und des Vanadiumgehalts (in%, für Granat (Abbildung 11.20a) und Klinopyroxen (Abbildung 11.20b)) kann dies erfolgen.

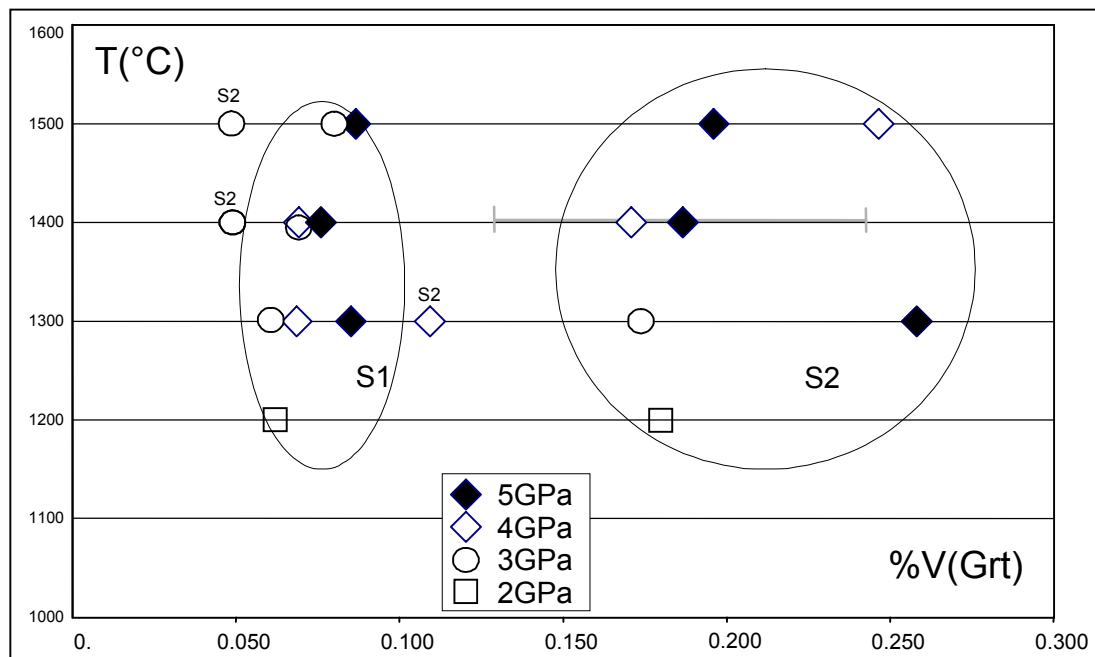


Abb.11.20a: Die Vanadiumkonzentrationen im Granat in Abhängigkeit von Druck (2-5GPa), Temperatur (1200-1500°C) und Startzusammensetzung (S1/S2). Für Experiment S2-5-14 ist (s. Text) die Standardabweichung des Mittelwerts angegeben.

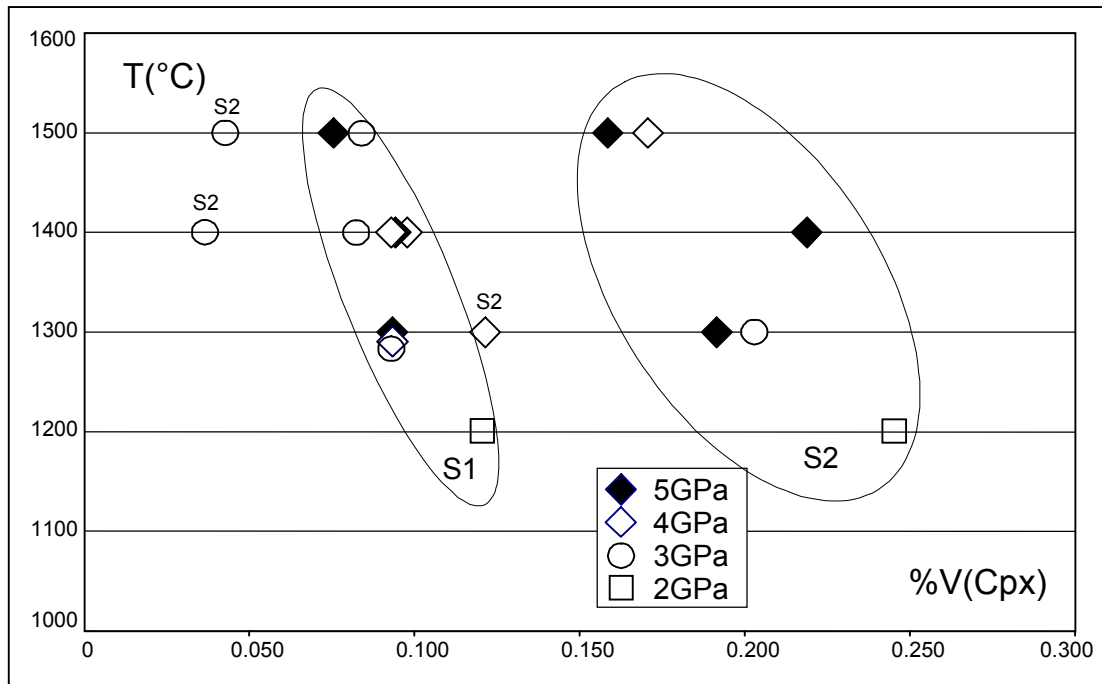


Abb.11.20b: Die Vanadiumkonzentrationen im Klinopyroxen in Abhängigkeit von Druck (2-5GPa), Temperatur (1200-1500°C) und Startzusammensetzung (S1/S2).

Zusammensetzung S1 zeigt im Granat einen konsistenten Datensatz, bei dem höhere V-Konzentrationen mit Druckerhöhung einhergehen, wobei die Daten für 3GPa und 1400 sowie 1500°C etwas zu hoch ausfallen. In diesen Experimenten war kein Orthopyroxen mehr vorhanden, so daß diese Daten als nicht OPX-gepuffert zu höheren V-Werten verschoben sind.

In den Klinopyroxendaten ist eine Erniedrigung der Vanadiumlöslichkeit mit steigendem Druck erkennbar, wobei die Daten sehr eng beieinander liegen und daher der Effekt nicht stark ausgeprägt zu sein scheint.

Bei Zusammensetzung S2 fallen sofort die sehr niedrigen Vanadiumkonzentrationen (in beiden Phasen) für die Experimente bei 3GPa und 1400 respektive 1500°C auf. Auch wenn keine separate Vanadiumoxidphase gefunden werden konnte, ergab eine Analyse bei 1500°C eine V^{3+} -Konzentration von 7%, so daß deren Existenz vermutet werden kann, auch wenn dann unklar bleibt, warum der Versuch bei 1300°C mit diesen nicht konsistent erscheint.

Das uneinheitliche Bild wird auch durch die Daten des Experiments S2-5GPa-1400° verstärkt, bei der die Analysepunkte stark streuen und eine Datenreduktion nicht weiter möglich ist; die Lage der hier zusätzliche eingezeichneten Fehlerbalken (1σ) zeigt aber die Breite der möglichen Interpretationen auf. Daher sind selbst qualitative Aussagen nicht so einfach zu treffen; die zu erwartende Abnahme der Vanadiumkonzentration bei konstanter Temperatur und steigendem Druck kann nicht verifiziert werden.

Ein weiterer Grund hierfür könnten Inhomogenitäten in den Startmaterialien darstellen, die in Anbetracht der Probengröße signifikante Auswirkungen haben können.

Hinzu kommt noch der eventuelle Einfluß der Sauerstoff-Fugazität. Trägt man die experimentell ermittelten D^* -Werte gegen $\log fO_2$ auf, so ergibt sich eine Streuung der Versuchsdaten (mit Ausnahme der 2GPa-Daten) im D^* - fO_2 -Raum, welche eine Nichtabhängigkeit des D^* vom fO_2 aufzeigt, was in Abbildung 11.21 als Parallele zur X-Achse erkennbar ist.

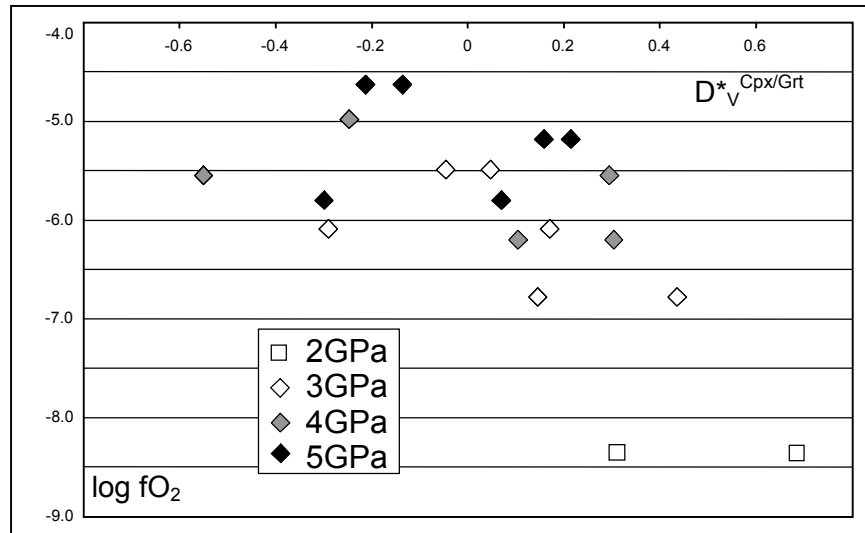


Abb. 11.21: Die Sauerstoff-Fugazität in Abhängigkeit des $\ln D^*_{\text{Cpx/Grt}}$ für die durchgeführten Experimente.

Eine Druckabhängigkeit der D^* -Werte ist sowohl aus den experimentellen Daten wie auch bei den natürlichen Proben klar erkennbar, auch wenn, wie man in Abbildung 11.22 sehen kann, keine sofort ersichtliche Übereinstimmung zwischen den beiden Datensätzen herrscht. Zu höheren Drucken konvergieren die Daten unterschiedlicher Temperaturen, d.h. eine Temperaturbestimmung wird zu niedrigeren Drucken hin einfacher.

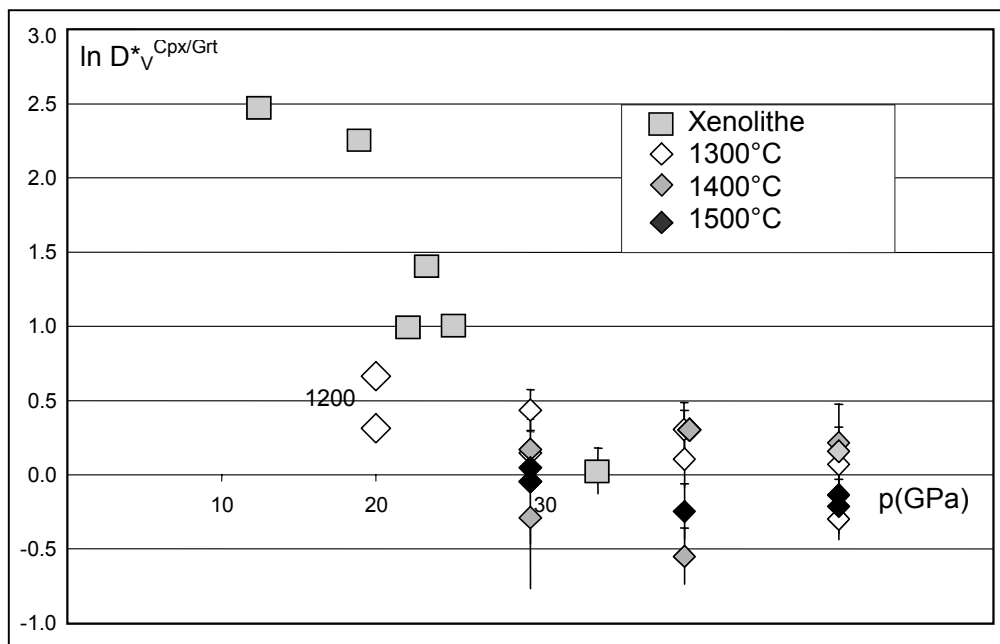


Abb. 11.22: Darstellung des $\ln D^*_{\text{Cpx/Grt}}$ in Abhängigkeit des Drucks. Die experimentellen Daten sind nach Temperatur unterschiedlich gekennzeichnet.

Unter Verwendung eines K_d zeigt sich, wie in Abbildung 11.23 erkennbar, eine verbesserte Vergleichbarkeit der Werte. Der ungefähre Verlauf der Isothermen ist aufgezeigt, wobei die Streuung der Versuchswerte hier nur eine bedingt quantitative Zuordnung zuläßt. Für die natürlichen Daten, bei denen separate p, T -Bestimmungen zu einem kurvenähnlichen Verlauf in dieser Darstellung führten, wurde eine Geotherme zu Vergleichszwecken grau unterlegt, die mit 60 mW/m^2 der unter dem Kenya Rift System

entspricht (Henjes-Kunst et al., 1992), der sechs der sieben Xenolithe entstammen. Eine lineare Regression der Versuchdaten für 1500°C bei den unterschiedlichen Drucken ergibt:

$$\ln K_D^{\text{Cpx/Grt}}(1500^\circ\text{C}) = 0.19443p \text{ (GPa)} + 0.577 \quad (11.9)$$

Der so erhaltene Ausdruck kann im Rahmen multipler linearer Regression als Term zur Druckkorrektur verwandt werden.

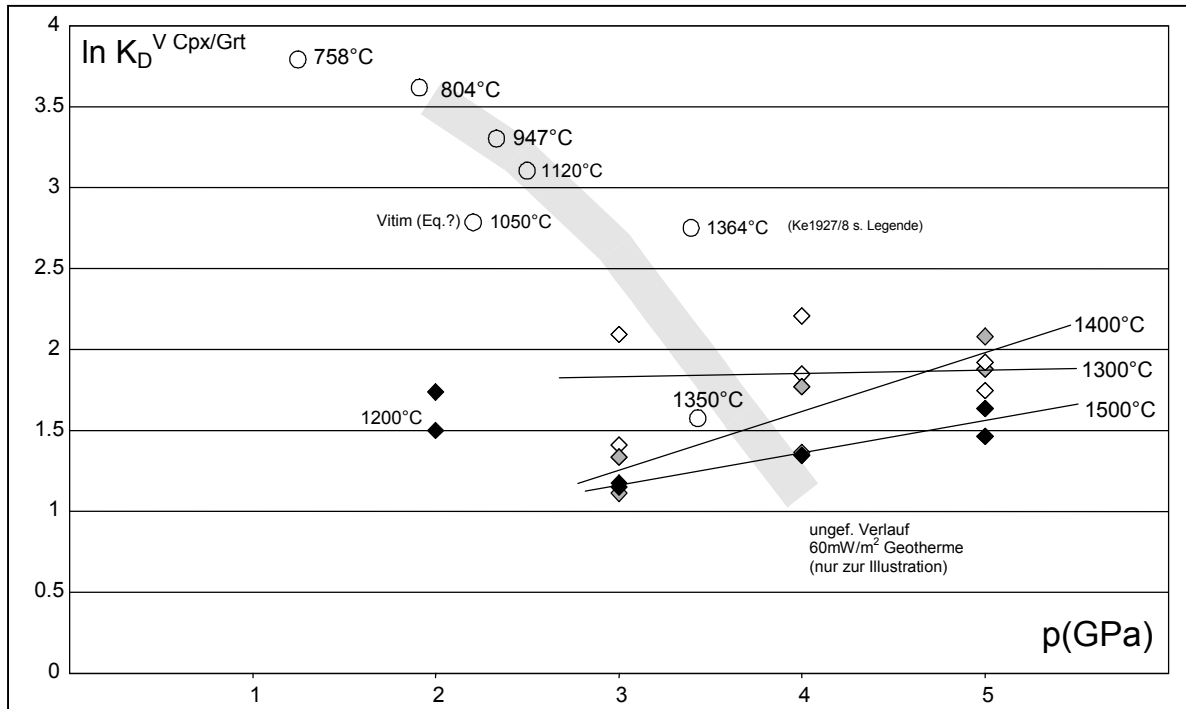


Abb.11.23: Darstellung des Verteilungskoeffizienten $K_D^{\text{Cpx/Grt}}$ und seiner Abhängigkeiten von Druck und Temperatur. Für die aus dem Kenya Rift System stammenden Proben ist zur Illustration die dort vorliegende Geotherme von 60 mW/cm^2 eingezeichnet. Die Probe aus Vitim stammt aus einem Gebiet mit einer kleineren Geotherme. Die große Abweichung der Probe Ke 1927/8 (Messung Seitz 1995) bei allen Darstellungen, zumal eine andere Probe aus der gleichen Suite, Ke 1927/2 (Messung Seitz 1998, 1350°), deutlich besser korrelierende Daten aufweist, führte zur Nichtberücksichtigung dieser Probe. Für die Xenolithe sind die nach T_{BKN} ermittelten Temperaturen angegeben. Die experimentellen Daten streuen stark, jedoch ist bei Berücksichtigung der 1500°C -Werte, die die beste Korrelation besitzen, der Verlauf der Isothermen abschätzbar.

12 AUSBLICK

Die experimentelle Kalibrierung des Scandium-OPX/CPX-Thermometers und seine Neuformulierung, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden sind, belegen das große petrologische Potential von Spurenelementverteilungen. Eine genaue Kenntnis der Austauschreaktionen ist hierbei von großer Bedeutung, da nur so ein korrekter Verteilungskoeffizient definiert werden kann. Gerade hier sind in Zukunft noch weitere Studien nötig, die auf der einen Seite in der Lage sein sollten, mit natürlichen (Spurenelement-) Konzentrationen zu arbeiten, da unterschiedliche Einbaureaktionen konkurrieren können und nur so eine Anwendbarkeit auf natürliche Prozesse gegeben ist. Dazu ist auch eine genaue Ermittlung der kristallographischen Positionen notwendig, auf denen diese Reaktion stattfindet, und hier liegt ein Problem: Um diese zu ermitteln, sind röntgenographische Methoden ungeeignet, da sie deutlich höhere Elementkonzentrationen benötigen, um eine Strukturverfeinerung durchführen zu können. Hierfür bieten sich EXAFS- oder XANES-Messungen an einem Synchrotron an, auch wenn umfangreiche Vorarbeiten nötig sind, um die jeweiligen Koordinationssphären identifizieren zu können.

Der Austausch von Scandium zwischen Granat und Klinopyroxen ist für eine geothermometrische Anwendung ungeeignet; was sowohl durch die Arbeiten von Shimizu wie auch von Klein belegt ist und unterstreicht die Probleme bei der Beschreibung des Scandium-Verhaltens, wie sie im Rahmen dieser Arbeit auftraten.

Eine Anwendung von Vanadium als Oxybarometer für Schmelzen ist von Canil vorgeschlagen worden; eine zusätzliche geothermobarometrische Anwendung für *Subsolidus*-Verteilungen wurde experimentell überprüft. Die Verteilung zwischen Granat und Klinopyroxen kann aber so nicht zur Druck- und Temperaturbestimmung herangezogen werden, da der Einfluß der Sauerstoff-Fugazität bei natürlichen Proben bis dato ungeklärt bleibt, und die experimentellen Daten zu stark streuen. Die hierdurch entstehenden großen Fehler bei der Bestimmung von Druck- und Temperaturabhängigkeit belegen eine geothermobarometrische Anwendung mit zu großen Unsicherheiten, auch wenn sie prinzipiell möglich wäre.

Die Oxidationsbedingungen von V^{3+} zu V^{4+} bei erhöhten Drucken und Temperaturen sind für silikatische Systeme nicht genau bekannt; eine systematische experimentelle Studie, die kalorimetrische Messungen beinhaltet, wäre zu diesem Thema nötig. Ohne genaue Kenntnis der Stabilitätsfelder der Vanadiumkationen können auch keine weiteren Schlüsse auf Einbau und Austauschreaktionen gezogen werden.

Nur eine bessere Erforschung der Prozesse auf atomarem Niveau unter natürlichen Konzentrationen wird es ermöglichen, den Einfluß der Zustandsvariablen zuverlässiger zu quantifizieren und so unser Verständnis der Verhältnisse im Oberen Erdmantel weiterzuentwickeln.

LITERATUR

Die Ziffern in Klammern geben das Kapitel an, in dem auf diese Arbeiten verwiesen wird.

- C. Agee in R. Hemley (ed.): 'Ultrahigh-Pressure Mineralogy', *Rev Min* 37, (1998), 165ff. /(1)
- J. Angelkort, Diplomarbeit, Uni Frankfurt, (2001), in prep. /(2,6,9)
- C. Ballhaus, R. Berry, D. Green, *Contrib Mineral Petrol*, (1991), 27-40 /(4)
- S. Barboni, E. Paris, G. Giuli, C. Romano, *J Conf Abstr*, 5, (2000), 10 /(4)
- P. Beattie, *Geochim Cosmochim Ac*, 57, (1993), 47-55 /(3)
- J. Blundy, B. Wood, A. Davies, *Geochim Cosmochim Ac*, 60, (1996), 359-64 /(3)
- J. Blundy, B. Wood, *Nature*, 372, (1994), 452-3 /(3)
- F. Boyd, *Min. Soc. Amer Spec P*, 3, (1970), 63-75 /(2,9)
- F. Boyd, J. England, *J Geophys Res*, 65, (1960), 741-8 /(7)
- F. Boyd, J. Schairer, *J Petrol*, 5, (1964), 275-309 /(5)
- F. Brenker, G. Brey, *J Metamorph Geol*, 15, (1997), 581-92 /(5)
- G. Brey, A. Doroshev, A. Girmis, A. Turkin, *Eur J Mineral*, 11, (1999), 599-617 /(2)
- G. Brey, J. Huth, *Proc 3rd Int'l Kimberlite Conf*, (1983), 257ff/(2)
- G. Brey, T. Köhler, *J Petrol*, 31/6, (1990), 1353-78 /(5)
- G. Brey, K. Nickel, L. Kogarko, *Contrib Mineral Petrol.*, 92, (1986), 448-55 /(2,3,4,5,9)
- G. Brey, R. Weber, K. Nickel, *J Geophys Res*, 95, (1990), 15603-15610 /(7)
- R. Burns, *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, 2nd ed., Cambridge Univ Press, (1993) /(4)
- D. Canil, *Contrib Mineral Petrol*, 117, (1994), 410-20 /(5,11)
- D. Canil, *Contrib Mineral Petrol*, 136, (1999), 240-6 /(5,11)
- D. Canil, *Geochim Cosmochim Ac*, 63, (1999), 557-72 /(4,6)
- D. Canil, H.O'Neill, *J Petrol*, 37, (1996), 609-35 /(5,11)
- M. Cameron, J. Papike, *Am Mineral*, 66, (1981), 1-50 /(1)
- M. Cameron, J. Papike, *Rev Mineral*, 7, (1980), 5-92 /(5)
- I. Carmichael, M. Ghiorso, *Rev Mineral*, Vol 24, (1990), 191-212 /(4)
- D. Carswell, *Mineral Mag*, 55, (1991), 19-31 /(5)
- G. Chinner, F. Boyd, J. England, *Ann Rept Dir Geophys Lab*, (1959-60), 76-78 /(2)
- L. Cini, *Radex Rundsch*, 2, (1968), 111ff. /(9)
- K. Cox, J. Bell, R. Pankhurst, *The Interpretation of Igneous Rocks*, Chapman & Hall, (1993), 246 /(2)
- W. Deer, R. Howie, J. Zussmann, *Introduction to the Rock-Forming Minerals*, Longman, (1992), 31ff. /(1)
- P. Deines, R. Nafziger, G. Ulmer, E. Woermann, *Bull Earth Min Sci*, 88, (1974), Penn State Univ. /(7)
- A. Doroshey, G. Brey, A. Girmis, A. Turkin, L. Kogarko, *Proc. 6th Int'l Kimberlite Conf*, *Russ Geol and Geophys.* 38 Vol 2, (1997), 559 ff/(1,2)
- M. Drake, H. Newsom, C. Capobianco, *Geochim Cosmochim Ac*, 53, (1989), 2101-11 /(4)
- A. Dziewonski, D. Anderson, *Phys Earth Planet Int* 25, (1981), 297-356 /(1)
- A. Edgar, 'Experimental Petrology', Oxford Univ Press, 1973, 190ff/(6,7)
- S. Eggins, R. Rudnick, W. McDonough, *Earth Plan Sci Lett*, 154, (1998), 53-71 /(4)
- H. Eugster, D. Wones, *J Petrol*, 3, (1962), 82-125 /(4,6)
- L. Franz, G. Brey, M. Okrusch, *J Geol*, 104, (1996), 599-615 /(5)
- D. Fountain, T. Boundy, H. Austrheim, P. Rey, *Tectonophys*, 232, (1994), 411-424 /(1)
- G. Gaetani, T. Grove, *Geochim Cosmochim Ac*, 32, (1997), 1829-46 /(4)
- J. Ganguly, W. Chang, H. O'Neill, *Amer Mineral*, 78, (1993), 583-93 /(2)

- T. Gasparik, *Contrib Mineral Petrol*, 87, (1984a), 87-97 (1)
- T. Gasparik, *Amer Mineral*, 69, (1984b), 1025-35 (2)
- C. Geiger, *Mineral Petrol*, (1999), / SEITE? (2)
- C. Geßmann, D. Rubie, *Geochim Cosmochim Acta*, 62, (1998), 867-82 (4)
- D. Green, T. Falloon, in 'The earth's mantle', ed. by I. Jackson, 322 ff.,
Cambridge Univ. Press, (1998) (1)
- D. Green, A. Ringwood, *Geochim Cosmochim Acta* 31, (1967), 767-833 (1)
- W. Griffin, C. Ryan, *Contrib Mineral Petrol*, 124, (1996), 216-8 (5,11)
- W. Griffin, D. Cousens, C. Ryan, S. Sie, G. Suter, *Contrib Mineral Petrol*, 103, (1989), 199-202 (5,11)
- S. Harley, *Contrib Mineral Petrol*, 86, (1984), 359-73 (5)
- S. Hart, K. Davis, *Earth Plan Sci Lett*, 40, (1978), 203-19 (3)
- S. Hart, T. Dunn, *Contrib Mineral Petrol*, 113, (1993), 1-8 (3)
- B. Harte, J.W. Harris, *Mineral Mag*, 58A, (1994), 384-85 (1)
- E. Hauri, T. Wagner, T. Grove, *Chem Geol*, 117, (1994), 149-66 (3)
- F. Hawthorne, H. Grundy, *Acta Cryst B*30, (1974), 1882ff (1)
- F. Hawthorne, H. Grundy, *Acta Cryst B*29, (1973), 2615ff (1)
- R. Hazen, R. Downs, P. Conrad, L. Finger, T. Gasparik, *Phys Chem Mater*, 21, (1994), 344-349 (3)
- R. Hazen, L. Finger, *J Geophys Res*, 84, (1979), 6723-28 (3)
- P. Henderson, *Inorganic geochemistry*, Pergamon (1986), 175 ff. (3)
- F. Henjes-Kunst, R. Altherr, *J Petrol*, 33, (1992), 1125-56 (11)
- B. Hensen, *Contrib Mineral Petrol*, 55, (1976), 279-292 (2)
- T. Holland, A. Navrotsky, *Contrib Mineral Petrol*, 69, (1979), 337-44 (2)
- A. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, (1985), De Gruyter (7)
- J. Holloway, B. Wood, 'Simulating the Earth – Experimental Geochemistry', Harper-Collins,
Harper-Collins, (1991), 124ff (3,6,7)
- R. Holmes, H. O'Neill, R. Arculus, *Geochim Cosmochim Acta*, 50, (1986), 2439-52 (6)
- D. Ionov, I. Ashchepkov, H. Stosch, G. Witt-Eickschen, H. Seck, *J Petrol*, 34, (1993), 1141-75 (4)
- J. Ito, C. Frondel, *Amer Mineral*, 53, (1967), 1276 ff (1)
- J. Ito, C. Frondel, *Amer Mineral* 53 (1968), 1276ff (7)
- E. Jagoutz, H. Palme et al., *Proc Lunar Planet Sci Conf*, 10, (1979), 2031-50 (1,4)
- T. Katsura, M. Hasegawa, *Bull Chem Soc Japan*, 40, (1967), 561-9 (4)
- H. Keppler, *Amer Mineral*, 77, (1992), 62-75 (4)
- A. Kilinc, 1983, I. Carmichael, M. Rivers, R. Sack, *Contrib Mineral Petrol*, 83, (1983), 136-40 (4)
- S. Klemme, H. O'Neill, *Contrib Mineral Petrol*, 138, (2000), 237-48 (1)
- M. Klein, *J Conf Abstr*, 5, (2000), 57 (3,11)
- M. Klein, H.-G. Stosch, H.A. Seck, N. Shmizu, *Geochim Cosmochim Acta*, 64, (2000), 99-115 (3)
- T. Köhler, G. Brey, *Geochim Cosmochim Acta*, 54, (1990), 2375-88 (5)
- L. v. Körtvélyessy, 'Thermoelementpraxis', 2. Ed. (1987), Vulkan Verlag Essen (7)
- E. Krogh, *Contrib Mineral Petrol*, 99, (1988), 44-8 (5)
- D. Lindsley, J. Grover, P. Davidson, *Adv Phys Geochem*, (1981), 149-75 (2)
- D. Lindstrom, Ph D Thesis, (1976), Univ. of Oregon (4)
- D. Lupton, J. Merker, F. Schölz, 'Verwendung von Platin in RFA-Labors', W.C. Heraeus GmbH, ohne
Jahresangabe (8)
- S. Maaloe, P. Wyllie, *Am J Sci*, 279, (1979), 288-301 (2)
- W. McDonough, R. Rudnick, *Rev Min*, 37, (1999), S.149 (1,2)
- W. McDonough, S. Sun, *Chem Geol*, 120, (1995), 223-253 (1,4)

- W. Mc Donough, F. Frey, 'Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements', ed. B. Lipin, G. McKay, *Min Soc Am*, (1989) /(4)
- P. McGuire, *Geology*, 17, (1989), 687-90 /(5)
- P. Mirwald, I. Getting, G. Kennedy, *J Geophy Res*, 80, (1975), 1519-25 /(7)
- K. Nickel, *Geol Soc Austral Sep Oub*, 14, (1989), 901-12
- K. Nickel, G. Brey, *Contrib Mineral Petrol*, 87, (1984), 35-42 /(5)
- K. Nickel, G. Brey, L. Kogarko, *Contrib Mineral Petrol*, 91, (1985), 44-53 /(1,2,6)
- K. Nickel, D. Green, *Earth Plan Sci Lett*, 73, (1985), 158-70 /(5)
- D. Nordstrom, J. Munoz, 'Geochemical Thermodynamics', 2n Ed, Blackwell (1994) 219ff /(2)
- G. Novak, G. Gibbs, *Amer Min* 56 (1971), 791-825 /(1)
- H. O'Neill, *Contrib Mineral Petrol*, 77, (1981), 185-94 /(1)
- H. O'Neill, B. Wood, *Contrib Mineral Petrol*, (1979), 70, 59-70 /(5)
- H. Ohashi, T. Osawa, A. Sato, *Acta Cryst*, B46, (1990), 742-7 /(1)
- H. Oshashi, T. Osawa, A. Sato, *Acta Cryst*, C50, (1994), 1652ff /(1)
- N. Onuma, H. Higuchi, H. Wakita, H. Nagasawa, *Earth Plan Sci Lett*, 5, (1968), 47-51 /(3)
- D. Perkins, R. Newton, *Contrib Mineral Petrol.*, 75, (1980), 291-300 /(2)
- S. Prowatke, Diplomarbeit, Uni Heidelberg, (2000) /(3,9)
- S. Reed, 'Electron Microprobe Analysis', 2nd Ed. , Cambridge Univ Press, 1993 /(8)
- A. Ringwood, *Earth Plan Sci Lett*, 2, (1967), 255-63 /(1)
- A. Ringwood, (1966), 'Adv in Earth Sci', ed. P. Hurley, MIT Press, 287-356 /(4)
- A. Ringwood, *J Geophys Res*, 67, (1962), 857-67 /(1)
- A. Ringwood, *Earth Plan Sci Lett*, 36, (1977), 443-48 /(1)
- A. Ringwood, T. Kato, W. Hibberson, N. Ware, *Nature*, 347, (1990), 174-6 /(4)
- R. Rudnick, W. McDonough, B. Chappell, *Earth Plan Sci Lett*, 114, (1993), 463-75 /(1)
- K. Schmetzer, Dissertation, (1978), Uni Heidelberg, 36-63 /(9)
- E. Segnit, *Mineral Mag*, 31, (1956), 257 (9)
- M. Seitz, R. Altherr, T. Ludwig, *Geochim Cosmochim Ac*, 63, (1999), 3967-82 /(4,5,8,9)
- M. Seitz, A. Woodland, *Chem Geol*, 166, (2000), 47-64 /(1,4)
- R. Shannon, *Acta Cryst*, A32, (1976), 751-767 /(1,3)
- R. Shannon, C. Prewitt, *Acta Cryst* , B25, (1969), 925-45 /(3)
- N. Shimizu, C. Allegre, *Contrib Mineral Petrol*, 67, (1978a), 41-50 /(4,11)
- N. Shimizu, C. Allegre, *Geochim Cosmochim Ac*, 42, (1978b), 1321-34 /(8)
- D. Smith, *Mantle Petrology*, *Geochem Soc Spec Pub* 6, 1999, 171ff /(5)
- R. Strens, *Amer Mineral*, 50, (1965), 260 /(9)
- S. Sun, *Geochim Cosmochim Ac*, 46, (1982), 179-92 /(4)
- H. Stosch, *Contrib Mineral Petrol*, 78, (1981), 166-74 /(4)
- H. Stosch, *Fortschr. Mineral.*, 65, (1987), 49-86 /(4)
- W. Taylor, *N Jb Miner Abh*, 172, (1998), 381-408 /(5)
- J. Truckenbrodt, D. Ziegenbein, W. Johannes, *Amer Mineral*, 82, (1997), 337-44 /(6,9)
- G. Ulmer, 'Research Techniques for High Pressure and High Temperature', Springer, (1971) /(6)
- P. Ulmer, R. Luth, *Contrib Mineral Petrol*, 106, (1991), 265-272 /(11,6)
- B. Watson, *Geochim Cosmochim Ac*, 49, (1985), 917-23 /(3)
- S. Webb, B. Wood, *Contrib Mineral Petrol*, 92, (1986) 471-80 /(1)
- W. v. Westrenen, J. Blundy, B. Wood, *Amer Mineral*, 84, (1999), 838-47 /(3)
- W. White, *Geochemistry*, (1997), 288 /(3)
- M. Wilson, *Igneous Petrogenesis*, Chapman&Hall, (1989) /(1)

- B. Wood, J. Blundy, *Contrib Mineral Petrol*, 129, (1997), 166-81 /(3)
B. Wood, J. Holloway, *Geochim Cosmochim Acta*, 48, (1984), 159-76 /(2)
B. Wood, J. Nicholls, *Contrib Mineral Petrol*, 66, (1978), 389-400 /(2)
H. Yamada, E. Takahashi, *Proc Third Int Kimb Conf*, 2, (1984), 247-55 /(1)

14. DANKSAGUNGEN

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die Unterstützung zahlreicher Menschen so sicherlich nicht möglich gewesen. Ihnen allen gebührt mein Dank.

Mit offenen Armen in seinen Arbeitskreis aufgenommen, dort prächtig mit allem versorgt, und dazu immer noch ein Lächeln auf den Lippen: Gerhard Brey.

Das Projekt eronnen, beantragt und dabei noch Gitarren gestimmt und mit mir Apfelwein getrunken: Michael Seitz.

Das kollegiale Maß an Hilfe weit überspannt und sogar auf freundschaftliche Beine gestellt: Thomas Stachel, Holger Steinberg, Stefan Buhre.

Hochdruckexperimente laufen selten von alleine, know-how mehr als bereitwillig weitergegeben haben: Thomas Kautz, Vadim Bulatov, Andrei Girnis, Alan Woodland und Roland Stalder...

...so ähnlich verhält es sich auch mit Mikro- und Ionensonden: Heidi Höfer und Thomas Ludwig haben stümperhafte Bedienfehler großzügig übersehen und mich nicht des Feldes verwiesen.

Die technische Abteilung des Instituts konstruierte, fräste, schliff und lachte immer vorzüglich: Franz Kneissl, Jan Heliosch und Manfred Zeus.

Kai Rankenburg, Greg Yaxley und Chris Bendall sind nicht nur Kollegen gewesen, sondern auch zu guten Kumpels avanciert.

Michael Schur hatte die Idee, daß ich es doch auch mal in der Mineralogie versuche könnte: Er ist schuld!

Sonja Aulbach, Sabine Klein, Evelyne Wendt, Joachim Angelkort, Frank Brenker, Yann Lahaye, Bernd Liebscher, Igor Ryabchikov, Sascha Staubach und Ralf Tappert sorgten mit den anderen, oben erwähnten, für eine Arbeitsatmosphäre, wie es sie sicher nicht so häufig gibt.

Korrektur gelesen haben Holgi, Stefan, Thomas, Heidi, Micha und vor allem Wulf Röhnert.

Dorrit-Heide und Wulf Röhnert standen immer unterstützend zur Seite: Ihnen gebührt besonderer Dank.

Al, Conny, Daniel, Enrico, Harri, Torsten, die Schreiber vom Trust Fanzine, die Kicker von Zeugwart Körbel, die Volleyballer der SGE, die Donnerstagsplattensammler und Gäste bei Ivo und noch fürchterlich viele Leute mehr ertragen standhaft seit Jahren meine Freundschaftsbekundungen.

Und dann war da noch....die wichtigste Person:

Anja.

Lebenslauf

Name	Daniel Röhnert	
geboren	am 17. Dezember 1969 in Langenhagen / Hannover	
Adresse	Gärtnerweg 52 60322 Frankfurt Tel/Fax: 069 / 72 89 19 mobil: 0170/ 59 77 89 2 roehnert@em.uni-frankfurt.de	
Familienstand	ledig	
Staatsangehörigkeit	deutsch	
schulischer Werdegang	1975-1977	Friesenschule, Hannover
	1977-1978	Engelbert Humperdinck Schule, Frankfurt am Main
	1978-1988	Goethelymnasium, Frankfurt am Main
	Juni 1988	Abitur (Ø 1.8)
	Juli 1988	International Baccalaureate (English)
Wehrdienst	Januar 1989 – März 1990	Ableisten des Grundwehrdienstes
akademischer Werdegang	April 1990	Beginn des Chemie-Studiums (Diplom-Studiengang) an der Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main
	Juli 1993	Vordiplom (Note 1.3)
	Oktober 1996	Diplom (Note 1,0 (mit Auszeichnung)) <i>"Niedertemperatursynthese neuartiger Molybdän- und Wolframchalkogenide!"</i> in der Arbeitsgruppe von PD Dr. B. Bensch, Inst. f. Anorganische Chemie, Universität Frankfurt
	seit Januar 1997	Promotion <i>"Pyroxen- und Granat-Klinopyroxen Spurenelement-geothermobarometer"</i> bei Prof. Dr. G. Brey am Institut für Mineralogie, Abt. Petrologie & Geochemie, Universität Frankfurt

universitäre Tätigkeiten

April 1996 bis
September 1997

Wissenschaftliche Hilfskraft im Praktikum "Chemie für Mediziner"

Oktober 1997 bis
September 2000

Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Mineralogie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, Promotionstudium im Rahmen eines Projektes der Deutschen Forschungsgemeinschaft, DFG.

Vorlesungen „Übungen zur Mineralogie II“ und „Übungen zur Vorlesung Experimentelle Petrologie“

seit September 2000 bis
voraussichtlich Sept. 2001

Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Mineralogie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, Promotionstudium

**außeruniversitäre
Tätigkeiten**

Juli 1990 – Juli 1993

Diverse Aushilfsbeschäftigungen im Bereich Buchhaltung (u.a. PanAm, IIR)

Dez. 1994 - Dez. 1995

Mitarbeit bei der Erstellung von Arbeitsanweisungen, Prüfbüchern etc. nach ISO 9000 bei der Fa. Seitz GmbH, Kriftel/T.

Juli 1995 – Dezember 95

Vertreter für Präzisionswaagen (Fa. Mettler Toledo, Gießen) an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt

Veröffentlichungen

- **„K₂WSe₄“**

D. Röhnert, P. Dürichen, W. Bensch

Acta Crystallographica, C53, 163-165 (1997)

- **„Synthesis, crystal structure and low-temperature- x-ray -investigations of K₃Cu₈Se₆“**

C. Näther, D. Röhnert, W. Bensch

Eur J Solid State Inorg Chem, 35, 565-77 (1998)

- **„The distribution of Scandium between Orthopyroxene, Clinopyroxene, and Garnet: an experimental study with applications“**

D. Röhnert, G.P. Brey, H.-M. Seitz

in prep

Posterbeiträge/Vorträge

- **„Sub-Solidus-Verteilung von Scandium und Vanadium zwischen Granat und Pyroxen“**

Daniel Röhnert, Gerhard Brey, Michael Seitz, Rainer Altherr *Ber. d. Deutschen Mineralog. Ges. Vol 11, No.1, 193 (1999)*
/ Poster bei der 77. Jahrestagung der Deutschen Mineralog. Ges. / *MinWien 99* (Wien 28.8.-1.9.99)

- **„Scandium as a Geothermometer: First Experimental Results“**

Daniel Röhnert, Gerhard Brey, Michael Seitz, Rainer Altherr *J. Conference Abstracts Vol.5 No.1 ,88, (2000)* / Talk at the
Eighth International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry (Bergamo 16-19.4. 2000)

- **„Synthese und Eigenschaften der Mischkristallreihe Grossular-Goldmanit (Ca₃V₂Si₃O₁₂)“**

Joachim Angelkort, Daniel Röhnert, Holger Steinberg, Gerhard Brey / *Suppl. to Eur. J. Mineral. (2001)* / Poster bei der
79. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (DMG) (Potsdam, 9.-14.9, 2001)