

ALKALIEN IN CHONDREN
- OFFENES ODER GESCHLOSSENES SYSTEM?

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von:

Diplomgeologe Andreas Kropf

aus Mannheim

Göttingen 2009

D7

Referent: Prof. Dr. Andreas Pack, GZG, Universität Göttingen

Korreferent: Prof. Dr. Herbert Palme, Forschungsinstitut Senckenberg, Frankfurt/M.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. März 2009

ZUSAMMENFASSUNG

Natrium als Spurenelement in Olivin kann mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bei hohen Meßströmen bis zu einer Meßuntergrenze von 0.0015 wt.% Na₂O in Olivin hinreichend genau gemessen werden. Die Ergebnisse sind mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie verifiziert und innerhalb der Fehler identisch.

Der Verteilungskoeffizient von Natrium zwischen Olivin und silikatischer Schmelze hat in eisenfreien Systemen einen Wert von $D_{\text{Na}} = 0.00139 \pm 0.00039$ und ist nicht signifikant temperaturabhängig. In eisenhaltigen Systemen ist dieser Verteilungskoeffizient auch linear vom FeO-Gehalt der Olivine abhängig. Diese Abhängigkeit kann durch die empirische Formel: $D_{\text{Na}} = 0.00014 (\pm 0.000095) * \text{FeO}_{\text{Ol}} + 0.00145 (\pm 0.00075)$ ausgedrückt werden.

Es wurde ein Modell zur Berechnung der Na₂O-Zonierung in Olivinkörnern bei deren Kristallisation aus einer chondritischen Schmelze erstellt. Diesen Daten wurden entsprechende Na₂O-Konzentrationen aus Messungen von realen Olivinen in Chondren gegenübergestellt. Die Startwerte der Modelle entsprechen den aktuellen Na₂O-Bulkkonzentrationen.

Die realen Na₂O-Messwerte in Olivin beziehungsweise deren korrespondierenden Mesostasiswerte bei der beginnenden Olivinbildung sind jedoch entweder um den Faktor ab 0.6 zu niedrig oder um einen Faktor von maximal 1.5 zu hoch. Diese Abweichungen werden mit fortschreitender Kristallisation kleiner und nähern sich dem Modell an. Da diese Daten um den Wert 1 streuen, kann dies auf Meßungenauigkeiten zurückzuführen sein. In diesem Fall sind die Chondren als vollständig geschlossene Systeme zu betrachten.

Alternativ können nur Prozesse der Evaporation und Kondensation für die Unterschiede verantwortlich sein. Dies bedeutet, daß diese Chondren zu Beginn ihrer Bildung einen anderen Na-Bulkwert hatten als zum Zeitpunkt der endgültigen Erstarrung. Wenn diese frühen Differenzen durch Evaporations- oder Kondensationsprozesse verursacht wurden, sind mindestens 60 % des Natriums jeder untersuchten Chondre von primärer Natur und maximal 40 % des heutigen Wertes sind rekondensiert.

Die magmatische Entwicklung der Chondre spiegelt sich in jedem Fall in der Zonierung der Natriumkonzentrationen in Kern-Rand-Profilen von Olivinen wieder. Daher kann die Chondrenbildung im wesentlichen als ein Prozess in einem geschlossenen System verstanden werden.

Durch den nachgewiesenen Erhalt wesentlicher Teile des Natriums bei der Chondrenbildung können die Ergebnisse der Na-Verdampfungsexperimente verschiedener Autoren verwendet werden, um die Bildungsbedingungen der Chondrenbildung einzugrenzen.

Das kanonische Bildungsmodell geht von einem niedrigen Gesamtdruck im solaren Nebel von $P_{\text{tot}} = 10^{-6}$ bis 10^{-4} bar aus. In diesem Fall wäre das Natrium ungeachtet aller möglicher Na- oder O_2 -Partialdrücke in Minuten vollständig evaporiert. Ein Aufheizereignis von wenigen Minuten Dauer zur Vermeidung der Verdampfung kann dabei wegen des Widerspruchs zu den Chondrentexturen ausgeschlossen werden. Eine vollständig sekundäre Wiederaufnahme des gemessenen Natriums, wie es aus dem kanonischen Modell zu erwarten wäre, kann wegen der Zonierungsprofile in den Olivinen ebenfalls ausgeschlossen werden.

Als Alternative bleibt eine Bildung bei höheren Drücken. Bei einem konstanten Gesamtdruck von $P_{\text{tot}} = 1$ bar variiert die Zeit bis zur vollständigen Na-Evaporation von wenigen Minuten bis zu vielen Stunden und Tagen. Der Sauerstoff-Partialdruck P_{O_2} unterdrückt als signifikanter Parameter die Evaporation. Während bei einem P_{O_2} von etwa 10^{-11} bar (als typischer Wert des solaren Nebels) ebenfalls bereits nach zwanzig Minuten nur noch 60 % Natrium vorhanden sind, kann erst ein sehr stark erhöhter Wert von $P_{O_2} = 10^{-7}$ bar eine Mehrheit des Natriums für eine Dauer von einigen Stunden erhalten.

Aufgrund des chemischen Gleichgewichtes $Na_2O_{(liq)} = 2 Na_{(g)} + 1/2 O_2$ bedeutet dies, daß entweder der Natriumpartialdruck oder der Sauerstoffanteil des Nebels das Gleichgewicht derart verschiebt, daß eine signifikante Evaporation wirksam verhindert wird.

Zur Erhöhung des Natriumpartialdruckes ist jedoch auch eine sehr hohe Materiedichte notwendig. Diese kann aber nicht durch einen überproportionalen Anstieg der Chondrenzahlen erreicht werden, da dies zu vermehrten Kollisionen und wahrscheinlich zu früher Zerstörung der Chondrentexturen führen würde. Als Möglichkeit bleibt eine Erhöhung des Sauerstoffanteils durch hohe Konzentrationen von Wassermolekülen oder Eis.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
Vorwort	8
1. Einleitung	10
1.1 Meteorite und unser Sonnensystem	10
1.2 Klassifikation der Meteorite.....	12
1.3 Chondrite.....	13
1.3.1 <i>Chondrite und Chondren</i>	13
1.3.2 <i>Gewöhnliche Chondrite</i>	17
1.3.3 <i>Kohlige Chondrite</i>	18
1.3.4 <i>Enstatit-Chondrite</i>	18
1.4 Achondrite.....	19
1.4.1 <i>Primitive Achondrite</i>	19
1.4.2 <i>Angrite, Aubrite, Ureilite</i>	19
1.4.3 <i>„Eisen“- und „Stein-Eisen“-Meteorite</i>	20
1.4.4 <i>Mars-Meteorite</i>	20
1.4.5 <i>Mond-Meteorite</i>	21
1.4.6 <i>HED-Meteorite</i>	21
1.5 Das Problem der Chondren-Bildung.....	22
1.5.1 <i>Theoretische Eigenschaften des Bildungsprozesses</i>	22
1.5.2 <i>Schockwellen-Modelle</i>	23
1.6 Alkalien in Chondren – offenes oder geschlossenes System?	23

2.	Methodik	27
2.1	Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS).....	27
2.1.1	<i>Allgemeine Funktionsweise</i>	27
2.1.2	<i>Hauptelement-Messungen</i>	28
2.1.3	<i>Spurenelement-Messungen</i>	30
2.1.4	<i>Korrektur des Untergrundes</i>	35
2.2	Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	37
2.2.1	<i>Grundlagen</i>	37
2.2.2	<i>Meßbedingungen</i>	37
2.2.3	<i>Referenzolivine für Vergleichsmessungen zwischen EMS und SIMS</i>	38
2.3	Experimentelle Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von Natrium (D_{Na}) zwischen Olivin und Schmelze	39
2.3.1	<i>Zusammensetzung des Startmaterials</i>	39
2.3.1	<i>Vorbereitungen</i>	41
2.3.2	<i>Durchführung</i>	44
2.3.3	<i>Datenauswertung</i>	45
2.4	Messungen am Meteoriten Semarkona	46
3.	Ergebnisse	48
3.1	Referenzolivine	48
3.2	Experimente	49
3.2.1	<i>Experiment bei 1300°C</i>	50
3.2.2	<i>Experiment bei 1350°C</i>	51
3.2.3	<i>Experiment bei 1450°C</i>	53
3.3	Messungen am Meteoriten Semarkona	55
3.3.1	<i>Allgemeines und Abbildungen</i>	55
3.3.2	<i>Typ-I Chondren</i>	64
3.3.3	<i>Typ-II Chondren</i>	68

4.	Diskussion	71
4.1	Experimentelle Bestimmung der Na-Verteilung im eisenfreien System	71
4.2	Verhalten der Na-Verteilung in eisenhaltigen Systemen	76
4.3	Modellierung von Na ₂ O-Konzentrationen in Chondrenolivinen	83
4.4	Zonierte Chondren	93
4.5	Kogenetische Bildung von Olivin und Schmelze	95
4.6	Implikationen für den Chondrenbildungsprozess	99
4.7	Schlußfolgerungen	106
5.	Anhang	107
	Anhang 1: Ergebnisse: Experiment 1300°C: Zusammensetzung Mesostasis.	
	Anhang 2: Ergebnisse: Experiment 1300°C: Zusammensetzung Olivin.	
	Anhang 3: Ergebnisse: Experiment 1350°C: Zusammensetzung Mesostasis.	
	Anhang 4: Ergebnisse: Experiment 1350°C: Zusammensetzung Olivin.	
	Anhang 5: Ergebnisse: Experiment 1450°C: Zusammensetzung Mesostasis	
	Anhang 6: Ergebnisse: Experiment 1450°C: Zusammensetzung Olivin.	
	Anhang 7: Ergebnisse: Experimente: Resultate der SOLVER-Berechnungen.	
	Anhang 8: Bulk-Zusammensetzungen der 20 Chondren.	
	Anhang 9: Glas-Zusammensetzungen der 20 Chondren.	
	Anhang 10: Phasen-Modalbestand der 20 Chondren.	
	Anhang 11: Ergebnisse der Berechnung der Na-Verluste und -Zugewinne.	
	Anhang 12: Übersicht: Natrium-Evaporationsexperimente anderer Autoren	
	Anhang 13: Na- und K-Profile der Mesostasis über die Distanz zum Chondrenrand.	
	Anhang 14: Profile von FeO in Olivin in den Chondren C01, C08 und C09.	
6.	Literaturverzeichnis.....	123
7.	Eigene und mitgewirkte Puplicationen.....	129
8.	Lebenslauf.....	154

Alkalien bei der Chondrenbildung - offenes oder geschlossenes System?

Vorwort

Von den zur Zeit etwa 25 000 bekannten Meteoriten, die auf der Erde gefunden wurden, gehören ca. 92 % zur Gruppe der Chondrite (GRADY, 2007). Chondrite sind etwa 4.6 Ga alte Silikat-Metall-Meteorite, die keine magmatische Separation der Metalle auf dem Mutterkörper (Differentiation) erlebt haben. Dadurch wurden wesentliche chemische Charakteristika sowie Merkmale aus den Bedingungen ihrer Bildung erhalten. Ihren Namen erhalten sie von den Chondren. Dies sind kleine, meist 0,1 – 1 mm messende „Kügelchen“ magmatischer Herkunft, die ihrerseits etwa 80-90 % von gewöhnlichen Chondriten ausmachen (BREARLEY und JONES, 1998). Ausgeprägte Parallelen in der chemischen Zusammensetzung zwischen Erde und Chondriten (PALME und JONES, 2005) geben einen Hinweis, daß nicht nur ein großer Teil der Materie des Asteroidengürtels, sondern ein Hauptteil der verbliebenen Masse im inneren Sonnensystem aus chondritischem Material besteht. Dies macht den Prozess der Chondrenbildung zu einem der fundamentalen Prozesse, den Materie des inneren Teils der protoplanetaren Scheibe erfahren hat. Der Prozess selbst (sowie die Ursachen hierfür) sind bisher jedoch noch weitgehend Gegenstand wissenschaftlicher Diskussion. Die Beantwortung der Frage, ob die Chondrenbildung bezüglich des Chemismus ein offenes oder geschlossenes System war, trägt dazu bei, physikalische Rahmenparameter des Bildungsprozesses wie z. B. Druck und Temperatur sowie deren Änderungsraten und letztlich die Natur des Prozesses selbst zu klären.

Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Rahmen der DFG-Projekte 909/2-1 und 909/2-2 (Emmy-Noether-Nachwuchsgruppe unter Leitung von Dr. Andreas Pack) angefertigt. Dies geschah zunächst an der Universität Hannover, ab 01.04.2007 dann an der Universität Göttingen.

Die Messungen an der Elektronenstrahl-Mikrosonde wurden am Mineralogischen Institut der Universität Hannover, am Geowissenschaftlichen Zentrum der Georg-August-Universität Göttingen und am Institut für Geologie und Mineralogie der Universität Köln durchgeführt,

die beschriebenen Experimente wurden am Mineralogischen Institut in Hannover gemacht. Den jeweils zuständigen Mitarbeitern der genannten Institute sowie dem technischen Personal sei an dieser Stelle für die Hilfe gedankt. Insbesondere Prof. Dr. Harald Behrens, PD Dr. Jürgen Koepke (beide Hannover) und Dr. Andreas Kronz (Göttingen) möchte ich für die Unterstützung danken. Im Jahre 2008 wurde mir ein zweimonatiger Forschungsaufenthalt am Hawai'i Institute of Geophysics and Planetology an der University of Hawai'i at Manoa ermöglicht. In diesem Zusammenhang wurden auch die Messungen an der Ionensonde (SIMS) durchgeführt. Hier sei Dr. Gary R. Huss (Leiter des W. M. Keck Cosmochemistry Laboratory) und Dr. Alexander N. Krot besonders gedankt, die dieses Vorhaben überhaupt ermöglicht und zudem einen erheblichen Teil ihrer Zeit bei den Messungen zur Verfügung gestellt haben.

Besonderer Dank geht an die beiden Referenten dieser Arbeit. Ich bedanke mich sehr bei Prof. Dr. Herbert Palme (zuvor Institut für Geologie und Mineralogie der Universität Köln, jetzt Forschungsinstitut Senckenberg in Frankfurt/M.) für die Übernahme des Korreferates, für die Diskussionen und für die Möglichkeit, in Köln Messungen durchzuführen.

Der größte Dank geht an Prof. Dr. Andreas Pack für die unermüdliche Unterstützung, für die zahlreichen Diskussionen (inklusive der aufgebrauchten Geduld), für sein Vertrauen, für die Gelegenheit des Hawaii-Aufenthaltes und für das offene und direkte Verhältnis, das die Arbeitsgruppe und das Arbeitsklima entscheidend geprägt haben.

1. Einleitung

1.1 Meteorite und unser Sonnensystem

Ein Meteorit ist ein Stück Gestein extraterrestrischer Herkunft, das beim Durchqueren der Erdatmosphäre nicht vollständig verglüht und somit zumindest teilweise auf die Erdoberfläche fällt oder einschlägt.

Meteorite entstammen von einem Mutterkörper. Die weitaus häufigste Quelle sind hierbei große Asteroiden oder Kleinplaneten, die durch Impaktereignisse oder Kollisionen untereinander (teilweise) fragmentiert werden, wodurch kleinere Gesteinskörper entstehen. Bruchstücke werden in den Raum geschleudert und bewegen sich auf Bahnen im Sonnensystem, bis es zu einer erneuten Kollision mit einem weiteren Körper (z.B. der Erde) kommt. Auch der Planet Mars (BOGARD und JOHNSON, 1983) und der Erdenmond (WARREN et al., 1983) wurden als Quelle von Meteoriten identifiziert.

Die Mutterkörper, ob Asteroid oder Planet, wurden etwa zeitgleich vor der endgültigen Auflösung der protoplanetaren Scheibe gebildet (WEIGERT et al., 2005). Daher kann die Entwicklung der Mutterkörper nicht für sich alleine betrachtet, sondern nur im Kontext mit der Bildung und frühen Entwicklung des gesamten Sonnensystems verstanden werden.

Ein Stern entsteht in dichten, interstellaren Molekülwolken. Deren Hauptbestandteile sind Wasserstoff (ca. 90 %), Helium (ca. 10 %), Wasser, Kohlenstoff- und Stickstoffoxide (jeweils $\ll 1$ %) sowie sehr geringe Mengen Graphit und Silikate (NITTLER, 2003; WEIGERT et al., 2005). Früh kondensierte Teilchen aus Hochtemperaturphasen und Silikate in μm -Größe (MESSENGER et al., 2003) wachsen mit dem Einfangen weiterer Partikel an. Der nach außen gerichtete Gasdruck, Turbulenzen, magnetohydrodynamische Effekte sowie die Zentrifugalkraft der rotierenden Wolke stabilisieren diese gegen einen gravitativen Kollaps. Erst, wenn die Gravitationskräfte den Gasdruck übersteigen (Jeans-Kriterium), beginnt die Wolke zu kollabieren (LONGAIR, 2007). Über die Zentrifugalkräfte der Rotation bildet sich ein abgeplattetes Ellipsoid, die Akkretionsscheibe, als Vorläufer des eigentlichen Sterns. Die Staubteilchen wachsen weiter an (Akkretion) und es kommt durch einen Fragmentierungsprozess aufgrund unterschiedlicher Keplergeschwindigkeiten von Molekülen und Staub zu einem Ansammeln der Staubteilchen in der Scheibenmitte. In der Mitte des Systems entsteht ein schnell rotierender Protostern, während sich außen eine abgeflachte, protoplanetare Scheibe formt.

Hier bilden sich durch Aneinanderhaften von Partikeln die Vorläufer von Planeten. Geringe Relativgeschwindigkeiten spielen dabei eine große Rolle. Speziell im Falle des Aufeinandertreffens und Zusammenhaftens von Teilchen vergleichbarer Masse (Koagulation) werden Wachstumsraten von bis zu 1 m pro Jahr geschätzt, wodurch es in weniger als einer Million Jahren zur Bildung von kilometer-großen Körpern (Planetesimalen) kommen kann (WEIGERT et al., 2005). Diese Objekte gelten als Zwischenstufe bei der Entstehung von Planeten. Jedoch werden über 99 % der Masse der ursprünglichen Wolke zur Bildung des zentralen Sterns verwendet. Lediglich unter 1 % dieser Masse steht für die Bildung von Planeten, Monden oder der Asteroiden zur Verfügung (SCHULZ, 2005).

Der Asteroidengürtel ist eine Ansammlung von etwa 400 000 bisher bekannten, sehr unterschiedlich großen (< 1000 km) Objekten auf Bahnen zwischen Mars und Jupiter um die Sonne. Bei Kollisionen kommt es zu einer mechanischen Fragmentierung und zur Erzeugung zahlloser kleinerer und weniger gut detektierbarer Stücke, die auf eigene Bahnen geschickt werden. Somit verschiebt sich die statistische Verteilung der Objektgrößen kontinuierlich hin zu kleineren Werten (DURDA und DERMOTT, 1997).

Die Entstehung des Asteroidengürtels ist zeitlich mit der Bildung des Sonnensystems verknüpft. Die allermeisten Meteorite haben ihren Mutterkörper im Asteroidengürtel. Da 92 % aller Meteorite Chondren enthalten (GRADY, 2007), könnte ein Großteil der Asteroiden selbst über Chondren verfügen. Zudem lassen sich z.B. spektroskopische Daten von einzelnen Asteroiden der chemischen Zusammensetzung bestimmter Chondrite zuordnen (BURBINE et al., 2002). Ein Vorhandensein von chondritischen Strukturen bedeutet jedoch, daß es keine vollständige Aufschmelzung und somit nie einen größeren, planetenähnlichen Körper im (bzw. anstelle des) Asteroidengürtel(s) gegeben haben kann. Die Bildung eines großen Planeten an dieser Stelle wurde letztlich durch die gravitativen Einflüsse des Jupiter verhindert (SCHULZ, 2005).

Das größte Objekt des Asteroidengürtels ist (1)Ceres mit 975 km Durchmesser. Es ist ein Körper mit einem Kern aus Silikaten und Metallen und einem Mantel und einer Kruste aus Wassereis und leichten Mineralien (MCCORD und SOTIN, 2005). Das Objekt hat eine ausreichende Masse, um durch Eigengravitation eine runde Form aufzuweisen (hydrostatisches Gleichgewicht). Solche Körper, die jedoch nicht auch die erforderliche Masse besitzen, um ihre Umlaufbahn von anderen Objekten freizuräumen, werden seit 2006 offiziell als Zwergplaneten bezeichnet (IAU-Resolution #0603). Das zweitgrößte Objekt mit 546 km mittlerem

Durchmesser ist (2)Pallas. Wegen dessen unregelmäßiger Form zählt es zu den Asteroiden. SCHMIDT et al., 2008, berichten von einer schwachen thermalen Alteration und einer zumindest partiellen Differentiation. Das drittgrößte Objekt und der zweitschwerste Asteroid ist (4)Vesta. Durch Vergleich von Reflektionspektren gilt Vesta als Mutterkörper für die achondritischen Meteoriten der HED-Gruppe (KEIL, 2002).

1.2 Klassifikation der Meteorite

Eine Einteilung der Meteorite erfolgt heute nach der Art des Mutterkörpers. Meteorite, deren Mutterkörper keine Aufschmelzung und Differenzierung erfuhr und deren primitive Strukturen wie Chondren noch erhalten sind, heißen Chondrite. Meteorite, deren Chondren durch Alterationsprozesse (ohne vollständige Aufschmelzung) wieder zerstört wurden, werden ebenfalls zu den Chondriten gezählt. Das Gegenstück sind differenzierte Meteorite oder Achondrite, die von Mutterkörpern stammen, die eine Differenzierung in Kern und Mantel erfahren haben. In einigen Fällen (z. B. Acapulcoite, Ureilite) ist die Zuordnung unsicher, da die Meteoriten Merkmale beider Gruppen enthalten (Abbildung 1).

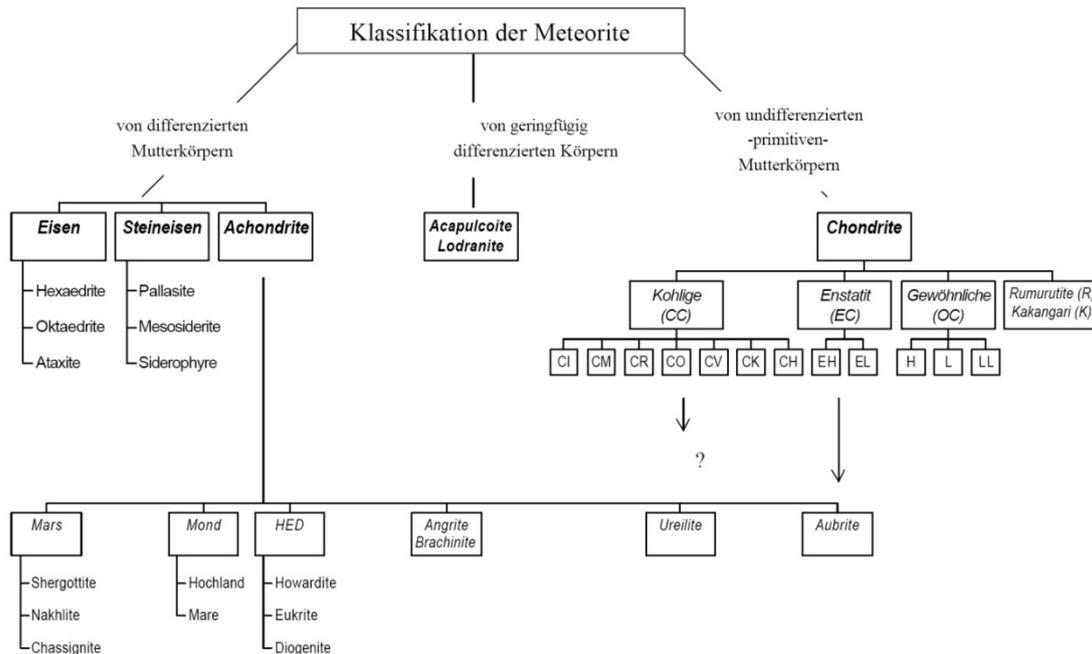


Abbildung 1: Allgemeine Klassifikation der Meteorite. Diagramm aus KLERNER (2003). Zur näheren Erläuterung der Gruppen siehe Text.

1.3 Chondrite

1.3.1 Chondrite und Chondren

Meteorite, deren Mutterkörper nicht aufgeschmolzen sind, repräsentieren einen ursprünglichen, primären Chemismus und gehören zur Gruppe der undifferenzierten Meteorite.

Chondrite sind undifferenzierte Meteorite, die Chondren enthalten oder deren Chondren durch Alteration (ohne vollständige Aufschmelzung) wieder zerstört wurden.

Chondren sind kleine Silikatkügelchen mit Durchmessern von etwa 100 μm bis etwa 2 mm. Ihre Entstehung ist rein magmatisch und sie stellen mit 80 bis 90 % den Hauptbestandteil der Chondrite dar (BREARLEY und JONES, 1998; ZANDA, 2004). Die Chondrite sind mit 92 % (GRADY, 2007) die größte Gruppe der etwa 25000 auf der Erde gefundenen Meteoriten.

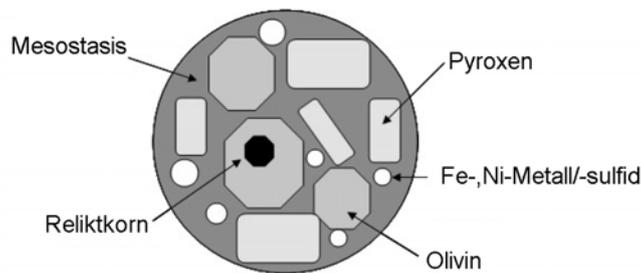


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Chondre. Abbildung aus JONES et al., 2005.

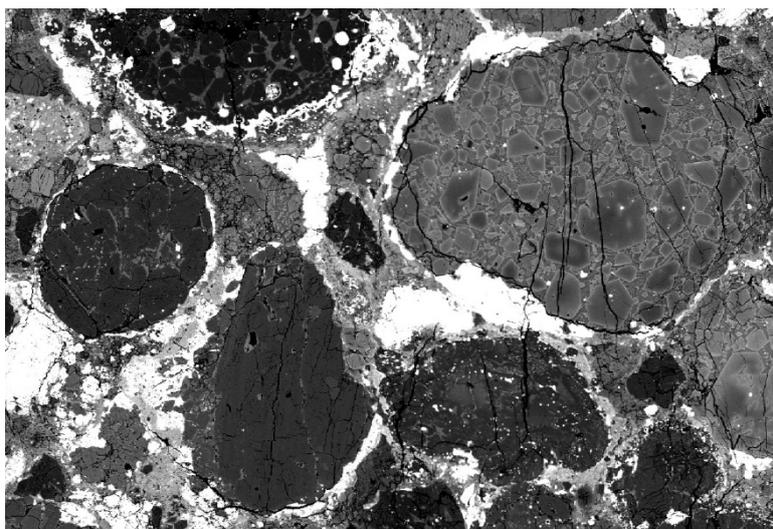


Abbildung 3: Ausschnitt aus dem Chondriten Semarkona mit verschiedenen Chondren. Bildbreite ca. 4 mm. Rückstreuungsbild.

Chondren bestehen im wesentlichen aus Olivin ($[\text{Mg,Fe}]_2\text{SiO}_4$), Orthopyroxen ($[\text{Mg,Fe}]_2\text{Si}_2\text{O}_6$), Klinopyroxen ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$), Fe,Ni-Metallen sowie deren Sulfiden und aus Glas, das die verbliebenen Zwischenräume einnimmt (BREARLEY und JONES, 1998).

Die Kugelform der Chondren sowie die chondritischen Textur brachte erste Forscher (HOWARD, 1802; ROSE, 1864; SORBY, 1877) zu der Vermutung, daß es sich hierbei um verfestigte Tröpfchen von silikatischer Schmelze („feueriger Regen“, SORBY, 1877) handle. Tatsächlich sind die kugelförmigen Chondren durch Erstarrung von Schmelztropfen bei niedriger oder fehlender Gravitation im solaren Nebel entstanden (ZANDA, 2004). Diese Schmelztropfen entstanden während eines noch unbekanntes Aufheizprozesses eines Vorläufermaterials (siehe hierzu auch Kap. 1.5).

Analysen von chondritischen Texturen und Experimente ergaben, daß die meisten Chondren auf Temperaturen über deren Liquiduswert erhitzt wurden (YU und HEWINS, 1998). Bei chondritischen Zusammensetzungen entspricht dies etwa 1800-2200 K (CIESLA, 2005 und diese Arbeit). Ebenfalls durch experimentelle Arbeiten wurden für die anschließende Abkühlung Abkühlraten von 10-1000 K/h bestimmt (HEWINS et al., 2005). Der Schmelzprozess trat im solaren Nebel bei Umgebungstemperaturen ein, die unter ca. 650 K liegen müssen, da dies die obere Stabilitätsgrenze für FeS ist, welches in Chondren gefunden wurde (RUBIN et al., 1999).

Einige Chondren zeigen Merkmale mehrfacher Aufschmelzung. In manchen Chondren mit einzelnen sehr großen porphyrischen Olivinen zeigen sich z. B. durch Zonierungsprofile von Ca über das Mineral, daß der Kernbereich des Olivinskorns offenbar ein nicht vollständig aufgeschmolzenes Relikt einer früheren Chondrengeneration darstellt (JONES and DANIELSON, 1997; WASSON und RUBIN, 2003). Andere Chondren verfügen über einen magmatischen Rand, der die gesamte Chondre umläuft und einen weiteren Aufheizevent repräsentiert (KROT und WASSON, 1995; RUBIN, 2000).

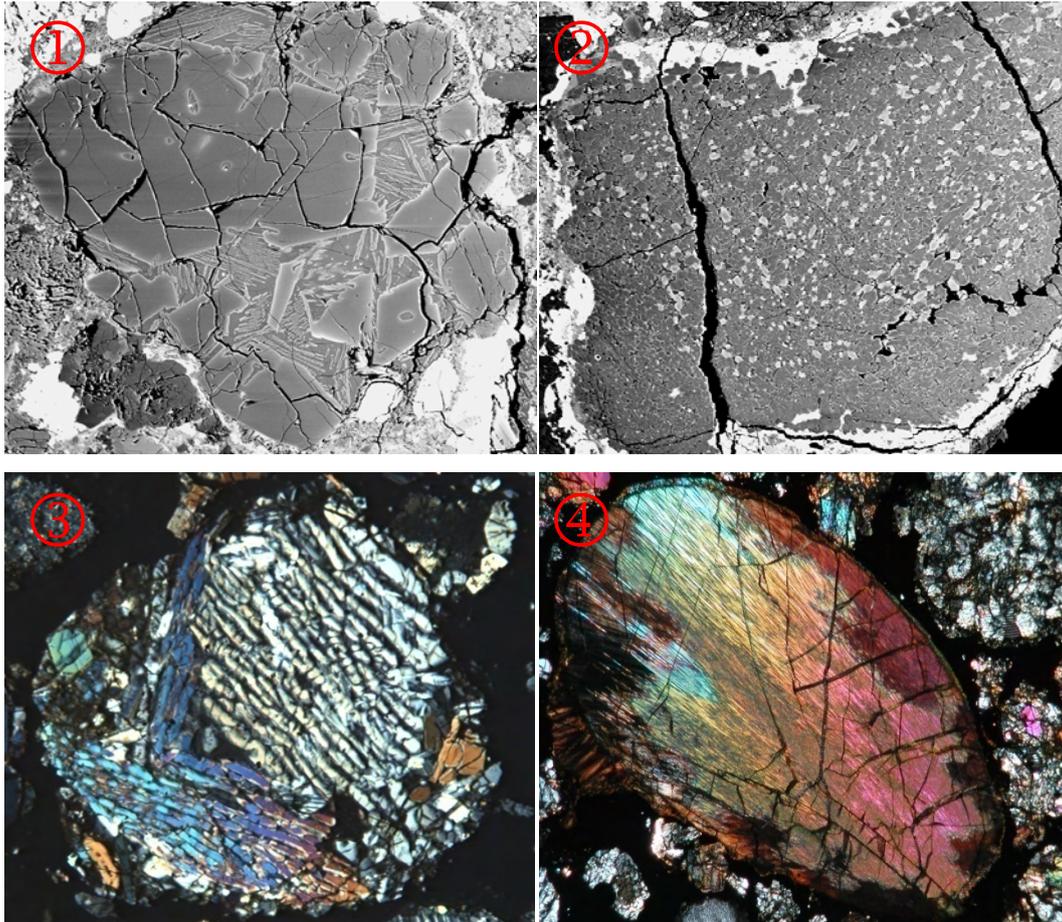


Abbildung 4: Beispiele für Chondren-Texturen, alle aus UOC Semarkona. ① porphyrische Olivin-Chondre (BSE-Bild), ② kryptokristalline Chondre (BSE-Bild), ③ Balken-Olivin-Chondre (Durchlicht, gekreuzte Pol.), ④ radialstrahlige Pyroxenchondre (Durchlicht, gekreuzte Pol.). Bildbreiten jeweils zwischen 900 und 2000 μm .

In Abhängigkeit von Chemismus, Druck- und Temperatur können sich bei der Abkühlung verschiedene Texturen herausbilden (CONNOLLY JR und HEWINS, 1991; GOODING und KEIL, 1981; MCSWEEN, 1977). Abbildung 4 zeigt hierfür Beispiele. Liegen größere Kristalle von Olivin und/oder Pyroxen in einer feinkörnigen oder glasigen Mesostasis, handelt es sich um eine porphyrische Chondre, die je nach Mineralbestand als porphyrische Olivinchondre (PO), porphyrische Pyroxenchondre (PP) oder als porphyrische Olivin-Pyroxen-Chondre (POP) bezeichnet wird. Bei gleichkörnigen Mineralen, die nur wenig größer als die Mesostasiskomponenten sind, spricht man von einer granularen Chondre. Unter nicht-porphyrischen Chondren versteht man Exemplare, die entweder sehr feinkörnig sind (mikro- oder kryptokristallin) oder ganz aus Glas bestehen. Ebenfalls nicht porphyrisch sind Chondren mit einer Balkenolivinstruktur (barred olivine, BO). Schließlich gibt es noch Pyroxenchondren mit radialstrahliger Textur (RP), in der Kristalle fächerartig von einem Punkt an der Chondrenoberfläche aus wachsen. Zudem gibt es Übergangsformen.

Diese Gruppen können auch nach dem Eisengehalt weiter in Fe-armen Typ-I und Fe-reicheren Typ-II untergliedert werden. Bezüglich des Grenzwertes dominieren in der Literatur zwei unterschiedliche Ansichten: HEWINS (1997) oder MCSWEEN (1977) wählen als Grenzwert 10 wt.% FeO in Olivin und unterteilen in Typ-I (FeO in Olivin < 10%) und Typ-II (FeO in Olivin > 10 %). In einer anderen Sichtweise werden ausschließlich solche Chondren als Typ-I klassifiziert, die < 1 wt.% FeO im Olivin haben. Alle anderen Chondren gehören zum Typ-II (ALEXANDER et al., 2008b; ALEXANDER et al., 2000b). In dieser Arbeit wird die Einteilung nach HEWINS (1997) (10 wt.% FeO in Ol als Grenzwert) verwendet.

KROT et al. (2006) und RUSSELL et al. (2005) betrachten zudem besonders Al-reiche Chondren als gesonderte Gruppe, die möglicherweise durch Einverleibung von CAIs in Fe,Mg-reiche Chondren entstanden sind. Ferner können diese Typen dann ihrerseits nach dem Gehalt an Orthopyroxen mit dem Zusatz A (< 10%) oder B (> 10%) versehen werden (HEWINS, 1997). MCSWEEN (1977) betrachtet besonders SiO₂-reiche Chondren als Typ III.

Aus dem Alterationsgrad (Tabelle 1) werden 7 (früher 6) Hauptstufen der Metamorphose abgeleitet (LODDERS und FEGLEY, 1998; VAN SCHMUS und WOOD, 1967), die den petrologischen Typen 1-7 entsprechen. Typ 3 repräsentiert völlig bis nahezu unalterierte Verhältnisse und wird zur Präzisierung als einziger Typ in 10 Untertypen 3.0 bis 3.9 unterteilt. Der in dieser Arbeit untersuchte Meteorit Semarkona wird als „unequilibrated ordinary chondrite“ (UOC) und Typ 3.0 eingestuft (JONES und SCOTT, 1988).

Tabelle 1: Petrologische Klassifikation nach LODDERS und FEGLEY, 1998 und Literatur hierin.

Typ	1	2	3.0 - 3.9	4	5	6	7
Textur (Chondren)	keine	klar definierte		gut definiert	noch erkennbar	schwach erkennbar	Relikte
Matrix	fein-körnig / opak	fein / opak	klastisch / wenig opak	grobkörnig, transparent, rekristallisiert, Korngröße von Typ 4 nach 7 ansteigend			
Glas in Chondren	kein Glas	klar und isotrop		gestört, re-vitrifiziert	kein Glas		
Metall	kein	kein/wenig Taenit		Kamacit und Taenit in Entmischung			
Sulfide	keine	> 0.5 wt.%	< 0.5 wt.%				
H ₂ O (wt.%)	18-20	2-16	0.3-3	< 2			
C (wt.%)	3-5	1.5-2.8	0.1-1.1	< 0.2			
	wäßrige Metamorphose		thermale Metamorphose				
			keine/wenig		thermale Equilibrierung		=> viel
			400-600°C	600-700°C	700-750°C	750-950°C	>950°C

Die Typen 4 bis 7 geben eine thermale Metamorphose mit aufsteigender Temperatur wieder. Es erfolgt eine Rekristallisation bis zur völligen Auflösung des chondritischen Gefüges (KEIL, 2000). Die Typen 1 und 2 bezeichnen eine wäßrige Metamorphose bei niedrigen Tem-

peraturen, wobei Alterationsprodukte vom Typ 1 ebenfalls keine Chondrite mehr erkennen lassen und bis zu 20 wt.% Wasser enthalten können (LODDERS und FEGLEY, 1998).

Bei einem Impakt werden sehr hohe Drücke erzeugt, die das Gefüge nachhaltig stören. Meteoriten werden in die Schockklasse S1 (ohne Anzeichen) bis S6 (sehr stark geschockt/geschmolzen) unterteilt (STÖFFLER et al., 1991). Auch der Grad an terrestrischer Verwitterung kann als Grundlage für eine Klassifikation dienen (OTTO, 1992).

In Chondriten sind Chondren in eine feinkörnige Matrix eingebettet, die im wesentlichen aus den gleichen Komponenten besteht. Desweiteren finden sich in der Matrix mancher Chondrite Ca-Al-reiche Einschlüsse (Ca-Al-inclusions, CAI). Dies sind Hochtemperaturphasen, die im abkühlenden protoplanetaren Nebel früh auskondensierten. Isotopenaltersdatierungen ergeben für CAIs ein Bildungsalter von $4567.2 \text{ Ma} \pm 0.6$ (AMELIN et al., 2001). CAIs gelten daher als die erste feste Materie im sich neu bildenden Sonnensystem. Gleichzeitig belegt ihr Vorhandensein auch, daß die Mutterkörper der Chondrite keine oder nur geringe Aufschmelzung oder Differenzierung erlebt haben. Für Chondren werden Bildungsalter errechnet, die wenige Millionen Jahre nach der CAI-Bildung liegen (BREARLEY und JONES, 1998; SWINDLE et al., 1996).

1.3.2 Gewöhnliche Chondrite

Ca 63 % aller gefundenen Meteorite gehören zur Gruppe der gewöhnlichen Chondrite (GRADY, 2007). Diese bilden somit die größte Gruppe der Meteoriten und enthalten die höchsten Anteile an Chondren (SCOTT und KROT, 2005). Sie bestehen vor allem aus Olivin und Pyroxen und werden nach dem Eisengehalt, z. B. als Anteil Fayalit (Fa), in die Gruppen H (high iron), L (low iron) und LL (low iron, low metal) unterteilt (KALLEMEYN et al., 1989). Nach RUBIN (1990) enthalten H-Chondrite Olivin mit 17.3-20.2 % Fa, L-Chondrite Olivin mit 23-25.8 % Fa und LL-Chondrite Olivin mit 26.6-32.4 % Fa. Der Hauptmineralbestand von H-Chondriten ist Olivin und Bronzit und bei L-Chondriten Olivin und Hypersthen sowie jeweils Fe-Ni-Metall (Kamacit) (LODDERS und FEGLEY, 1998; RUBIN, 1990). LL-Chondrite weisen den gleichen Mineralbestand wie L-Chondrite auf, enthalten jedoch einen geringeren Anteil an metallischem Eisen und Nickel und besitzen demnach die höchste Oxidationsstufe RUBIN, 1990. Zwischen den Gruppen gibt es die Übergangsformen H/L und L/LL. Gewöhnliche Chondrite treten in den petrologischen Typen 3-6 auf (SCOTT und KROT, 2005) und kommen wahrscheinlich von Asteroiden mit Durchmessern um die 100 km (TRIELOFF et al., 2003).

Durch spektroskopische Daten lassen sich gewöhnlich Chondrite den S-Typ Asteroiden zuordnen (BURBINE et al., 2002).

1.3.3 Kohlige Chondrite

Kohlige Chondrite (C) sind (neben deren Hauptmineralen Olivin und Pyroxen) durch ihren Anteil an Kohlenstoff und Wasser gekennzeichnet. Das Wasser ist als OH-Gruppe in Schichtsilikaten gebunden. Sie enthalten organische Komponenten, Karbonate und Graphit sowie hydratisierte Silikatphasen. Die Anwesenheit leichtflüchtiger Komponenten zeigt, daß kohlige Chondrite keine ausgedehnte thermale Alteration erfahren haben können (MCSWEEN JR. und RICHARDSON, 1977). Eine Untergliederung findet in 7 Untergruppen statt (LODDERS und FEGLEY, 1998). Deren Benennung erfolgt (außer bei CH und CB) durch den ersten Buchstaben des Fundortes des Typmeteoriten: CI1 (Ivuna), CM2 (Mighei), CR2 (Renazzo), CV3 (Vigarano), CO3 (Ornans) und CK4 (Karoonda). CH („high iron“) und CB-Chondrite (carbonaceous bencubbinite) sind durch ein hohes Metall/Silikat-Verhältnis gekennzeichnet (WEISBERG et al., 2001). Die Oxidationsstufe sinkt von den am höchsten oxidierten CI1- zu den metallreichen CH- und CB-Chondriten in der genannten Reihenfolge. Desweiteren gibt es einige ungruppierte C-Chondrite. Eine allgemeine chemische Kennzeichnung ist die Ähnlichkeit der Gesamtzusammensetzung kohligter Chondrite mit der solaren Zusammensetzung. Die Zusammensetzung der CI1-Chondrite wird als repräsentativ für die Chemie des solaren Nebels betrachtet (WASSON und KALLEMEYN, 1988). Andere Bestandteile (außer in CI1-Chondriten) sind zudem Ca-Al-reiche Einschlüsse (CAIs).

1.3.4 Enstatit-Chondrite

Enstatit-Chondrite sind die am meisten reduzierten Meteoriten. Sie enthalten große Mengen an metallischem Eisen und Nickel und praktisch eisenfreien Enstatit. Als Bildungsort werden daher Regionen des solaren Nebels diskutiert, wo das C/O-Verhältnis höher als der solare Wert war (LARIMER und BARHOLOMAY, 1979). KALLEMEYN und WASSON (1986) schlagen hierfür die inneren Bereiche des jungen Sonnensystems vor. Eine Untergliederung erfolgt nach dem Eisengehalt in EH und EL (SEARS et al., 1982).

1.4 Achondrite

Bei noch kleinen Objekten und in der Anfangsphase der Planetesimalbildung sind die chemischen Elemente gleichmäßig im Objekt verteilt. Mit zunehmender Masse des Planetesimals erfolgt eine Aufheizung in dessen Inneren aufgrund der Zerfallswärme kurzlebiger radioaktiver Isotope wie ^{26}Al (TRIELOFF et al., 2003). Bei ausreichender Größe (km-Bereich) kommt es zu einer Aufschmelzung des gesamten Körpers von innen heraus (TRIELOFF et al., 2003), was eine Differenzierung zur Folge hat. Dies bedeutet eine Trennung des Körpers in einen metallischen Kern (vorwiegend aus Eisen und Nickel) und eine silikatische Kruste. Das Ausmaß der Differenzierung hängt dabei insbesondere von den Temperaturen und dem Grad der Aufschmelzung ab.

Meteorite, die von einem solchen Mutterkörper stammen, weisen eine Beschaffenheit auf, die von der anfänglichen solaren Zusammensetzung abweicht und deren primäre Strukturen, z. B. Chondren, ausgelöscht sind. Sie gehören zur Gruppe der differenzierten Meteorite oder Achondrite. Die Untersuchung dieser Meteorite trägt zum Verständnis der Prozesse bei, die im Inneren eines Planeten ablaufen.

1.4.1 Primitive Achondrite

Hierzu zählen die Meteoriten aus den Untergruppen Acapulcoite, Brachinite, Lodranite und Winonaite. Diesen Meteoriten ist gemein, daß sie Merkmale einer unvollständigen Differenzierung besitzen (CLAYTON und MAYEDA, 1996; MCCOY et al., 1997). Einerseits liegt eine primitive Gesamtzusammensetzung vor, andererseits sind chondritische Strukturen verschwunden. Bei LODDERS und FEGLEY (1998) werden Acapulcoite und Lodranite zu den Verwandten der gewöhnlichen Chondriten gezählt.

1.4.2 Angrite, Aubrite, Ureilite

Angrite sind eine kleine Gruppe differenzierter magmatischer Meteoriten von einem noch unbekanntem Mutterkörper. Der Hauptmineralbestand ist Fassait, Ca-reicher Plagioklas und Olivin. Aus den Texturen wird auf eine Bildung aus Impaktschmelzen geschlossen (LONGHI, 1999). *Aubrite* sind Enstatit-reiche differenzierte Meteorite. Sie enthalten ferner Troilit und Olivin sowie metallisches Eisen und Nickel. Durch Vergleich der Reflektionsspektren gilt der Asteroid *NYSA* als Mutterkörper. Es sind auch Exemplare bekannt, die Impaktbreccien enthal-

ten OKADA et al., 1988. *Ureilite* sind Meteorite mit einer plutonischen Textur und zumeist ultramafischem Chemismus. Die Mineralparagenese besteht im wesentlichen aus Olivin und Pigeonit, die in einer kohlenstoffreichen Matrix mit metallischem Eisen und Nickel liegen (WALKER und GROVE, 1993). Es herrscht jedoch Unklarheit darüber, ob sie tatsächlich zu den differenzierten Achondriten gerechnet werden können. Es werden ebenso Modelle diskutiert, die eine Entstehung bei sehr geringen Aufschmelzraten favorisieren (GOODRICH, 1992). In diesem Falle wären diese Meteorite zu den primitiven Achondriten zu zählen.

1.4.3 „Eisen“- und „Stein-Eisen“-Meteorite

Die bisher beschriebenen Meteoriten enthalten alle sehr hohe Anteile an Silikaten. Nach einer nicht mehr aktuellen Nomenklatur wurden diese früher als „Stein“-Meteorite zusammengefasst. Parallel gibt es hierzu Meteoriten mit hohen und sehr hohen Anteilen an metallischem Eisen und Nickel, die entsprechend als „Stein-Eisen“- und „Eisen“-Meteorite bezeichnet werden. Diese Einteilungen wurde beibehalten und gelten heute als eigenständige Gruppen.

Stein-Eisen-Meteorite werden vornehmlich in Pallasite und Mesosiderite unterteilt. Sie bestehen vorwiegend aus Olivin und einer metallischem Eisen-Nickel-Legierung. Als Herkunftsort wird die Grenze zwischen Eisenkern und silikatischem Mantel eines differenzierten Asteroiden diskutiert. CHLADNI (1794) vermutete bereits einen außerirdischen Ursprung von Pallastiten und begründet damit die Meteoritenforschung.

Eisenmeteorite enthalten sehr hohe Anteile an Eisen und Nickel. Ihr Inneres besteht im wesentlichen aus Kamacit (α -(Fe,Ni)) und Taenit (γ -(Ni,Fe)), ferner aus Troilit (FeS), Cohenit (FeC) und Graphit. Angeschliffene Proben der Untergruppe der Oktaedrite lassen die charakteristischen Widmannstättenchen Figuren erkennen. Eine weitere Untergliederung findet nach den relativen Anteilen von Kamacit und Taenit statt. Herkunftsort ist der Kern eines differenzierten Asteroiden.

1.4.4 Mars-Meteorite

Die erste sichere Identifizierung eines Mars-Meteoriten (EETA79001) erfolgte anhand von Ar-Isotopen-Messungen in dessen Glaseinschlüssen (BOGARD und JOHNSON, 1983). Diese Daten konnten mit Atmosphärenmessungen auf dem Mars durch die Viking-Sonden vergli-

chen werden und erlaubten so die Zuordnung. Inzwischen werden auch Edelgase sowie Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffisotope zur Identifizierung herangezogen und lassen eine positive Identifizierung als sehr wahrscheinlich zu. Eine weitere (chemische) Unterteilung erfolgt in die drei Untergruppen **S**hergottite, **N**akhlite und **C**hassignite (benannt nach Fundorten), wodurch Marsmeteoriten alternativ auch SNC-Meteoriten genannt werden. Speziell Nakhlite und Chassignite enthalten Schichtsilikate, die nur unter Anwesenheit von flüssigem Wasser entstanden sein können. Shergottite enthalten als Besonderheit oft großen Mengen eines glasigen Feldspats (Maskelynit) als Ergebnis einer großen Schockeinwirkung (LODDERS, 1998). Insgesamt wurden bis heute 34 Stücke eindeutig als Mars-Gestein identifiziert (<http://www2.jpl.nasa.gov/snc/>).

1.4.5 Mond-Meteorite

Durch die Mondlandungen ist Mondgestein in sehr großer Menge direkt zugänglich und macht durch die Vergleichsmöglichkeiten die Zuordnungen von Meteoriten sehr viel sicher als dies bei Marsproben der Fall ist. Die erste sichere Identifizierung erfolgte am Meteoriten ALH81005 (WARREN et al., 1983).

Genau wie die Oberfläche des Mondes bestehen Mondmeteoriten im wesentlichen aus einer feldspatreichen Regolithbreccie und unterscheiden sich dadurch deutlich von anderen gefundenen Meteoriten. Gegenwärtig werden 134 Stücke aus 63 Meteoriten dem Mond als Quelle zugeschrieben (http://meteorites.wustl.edu/lunar/moon_meteorites.htm).

1.4.6 HED-Meteorite

Meteorite der HED-Gruppe (**H**owarite, **E**ukrite, **D**iogenite) werden dem Asteroiden (4)Vesta zugeordnet. Er besitzt einen Eisen-Nickel-Kern, einen ultramafischen Mantel und eine basaltische Kruste KEIL, 2002. Eukrite und Diogenite sind basaltische Gesteine. Ihr Hauptmineralbestand sind Plagioklas und Pyroxene (Pigeonit, Hypersthen) (LODDERS und FEGLEY, 1998). Howardite sind Regolithbreccien von der Oberfläche des Mutterkörpers (BURBINE et al., 2001). Neben dem „Hauptasteroid“ gibt es eine Reihe von kleineren Asteroiden mit Größen von unter 10 km, die durch spektroskopische Messungen (4)Vesta zugeordnet werden (Vestoiden). Wahrscheinlich sind dies Bruchstücke des Mutterkörpers.

1.5 Das Problem der Chondren-Bildung

If chondrules were not already known to exist,
they would not be predicted to exist.
CONNOLLY und DESCH (2004)

1.5.1 Theoretische Eigenschaften des Bildungsprozesses

Seit Entdeckung der Chondren vor rund 200 Jahren gibt es Versuche, ihre Entstehung zu erklären. Doch in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden überhaupt erst Planeten und Asteroiden als Mutterkörper von Meteoriten erkannt (WOOD, 1964) und Chondren galten bis dahin als Produkte thermischer (und irdischer) Metamorphose (TSCHERMAK, 1885; VAN SCHMUS und WOOD, 1967). Erst ab dann wurden nach und nach verschiedenste Modelle einer außerirdischen Entstehung entwickelt. Die genaue Natur des Entstehungsprozesses ist aber nach wie vor Gegenstand wissenschaftlicher Diskussion.

Nach dem kanonischen Modell (GOODING und KEIL, 1981), zusammengefasst von ZANDA (2004), kondensiert ursprünglich vollständig vaporisiertes Material des inneren Nebels mit solarer Zusammensetzung zu festen Körnern, die ihrerseits zu kleinen Staubbällchen akkretieren. Dieses Vorläufermaterial wird schließlich durch einen noch unbekanntem Aufheizevent aufgeschmolzen.

Nach CIESLA (2005) muss eine plausible Theorie der Chondrenbildung, zahlreiche Aspekte erklären können. Hierzu gehören Form und Größe der Chondren, die auf eine magmatische Entstehung schließen lassen, als auch die Häufigkeit des Auftretens in Chondriten, was auf einen großdimensionalen Vorgang folgern läßt. Weitere Daten wie Aufheiz- und Abkühlraten lassen auf einen Erhitzungsvorgang im Nebel mit ereignisartigem Charakter schließen. Relikte und Schmelzränder belegen, daß zumindest ein Teil der chondritischen Materie wenige Wiederholungen des Aufheizevents erlebt hat und Akkretionsränder zeigen, daß sich manche Chondren für eine gewisse Zeit in einem Nebel aufhielten, bevor diese in ihren Mutterkörper einverleibt wurden. Es gibt allerdings bisher keine Theorie, welche alle Aspekte geeint zu erklären vermag.

1.5.2 Schockwellen-Modelle

Nach der zusammenfassenden Darstellung in CIESLA (2005) werden in den letzten Jahren bevorzugt Modelle diskutiert, in denen das Vorläufermaterial durch adiabatische Kompression im solaren Nebel (nebularer Schockwellen) erhitzt und geschmolzen wird. Für die Ursachen dieser Schockwellen werden mehrere Möglichkeiten erörtert.

RUZMAIKINA und IP (1994) sowie WOOD (1984) schlagen einen nebularen Akkretionsschock vor. Hier sollen Gas- und Staubteilchen aus der präsolaren Wolke die Oberfläche des solaren Nebels durchdringen. Die einfallenden Teilchen werden abgebremst und durch Reibung erhitzt, bevor sie in den Postshock-Bereich eindringen. Allerdings werden mit diesem Modell nicht Merkmale mehrfacher Aufschmelzung (z. B. Relikte, Schmelzränder, etc.) erklärt (BOSS und DURISEN, 2005b). Ein ähnliches Modell verwendet die Idee des Einfalls von dichteren Gas- und Staubaufhäufungen in den Nebel (BOSS und GRAHAM, 1993). Hierbei sollen Schockwellen ausgelöst werden, jedoch bezweifeln BOSS und DURISEN (2005b) hierfür eine ausreichende Dichte dieser „clumps“. CIESLA et al. (2004) und HOOD (1998) beschreiben Bogen-Schocks im solaren Nebel, die durch Planetesimale entstehen, welche sich mit Überschallgeschwindigkeit (in Relation zum umgebenden Gas) auf exzentrischen Bahnorbits bewegen. Die Exzentrizität dieser Orbits kann nach WEIDENSCHILLING et al. (1998) durch gravitative Resonanzen hervorgerufen werden, wie sie z.B. von großen Planeten wie Jupiter in dessen unmittelbarer Umgebung verursacht werden. Schockfronten im solaren Nebel können auch durch nebularer Spiralarme entstehen, wie sie bei der Entwicklung gravitativ instabiler Scheibensysteme vorhergesagt werden (BOSS, 2000; BOSS und DURISEN, 2005a; HOOD und HORANYI, 1993; WOOD, 1996). Das Modell geht davon aus, daß bei der Bildung von Jupiter in staubreichen Regionen des solaren Nebels Spiralarme entstanden sind, die bei Rotation ihrerseits Schockwellen verursachten. BOSS und DURISEN (2005b) beschreiben dieses von ihnen bevorzugte Modell in einer Zusammenfassung.

1.6 Alkalien in Chondren – offenes oder geschlossenes System?

Viele Chondren, die keine oder nur unbedeutend wenig sekundäre Alteration auf dem Mutterkörper erfahren haben, enthalten signifikante Mengen an moderat volatilen Elementen wie Schwefel oder Alkalien. Diese befinden sich vorwiegend in der Mesostasis (BORISOV et al., 2008; BREARLEY und JONES, 1998; HEWINS et al., 2005; KROPF und PACK, 2007; KROPF und PACK, 2008; VARELA et al., 2002).

In Experimenten unter Bedingungen, wie sie für den solaren Nebel vermutet werden (Gesamtdruck von 10^{-3} bis 10^{-7} bar, H_2 -Athmosphäre), wurde jedoch gezeigt, daß Materie mit Chondrenzusammensetzung bei Erhitzen auf Temperaturen von 1500-2200 K über 90 % ihres Gehaltes an Alkalien innerhalb kürzester Zeit (Minuten) durch Evaporation verliert (COHEN et al., 2004; FOX und HEWINS, 2005; HEWINS et al., 2005; HEWINS und FOX, 2004; SHIMAOKA et al., 1994; SHIMAOKA und NAKAMURA, 1989; TSUCHIYAMA et al., 1981; YU und HEWINS, 1998; YU et al., 2003).

So zeigten beispielsweise die Experimente von YU et al. (2003), daß Chondren bei einer Aufheizung auf 1723 und 1756 K und bei 10^{-4} bis 10^{-2} bar Gesamtdruck etwa 76-96 % ihres Natriums innerhalb von 300 Sekunden verlieren. Diese Temperaturen sind dabei eher gering und die Drücke eher hoch, wenn man die Werte mit Daten vergleicht, wie sie für die Chondrenbildung aus den Phasendiagrammen abgeleitet werden (HEWINS et al., 2005; PETAEV und WOOD, 2005).

Nach den experimentellen Ergebnissen von COHEN et al. (2004), HEWINS et al. (2005), SHIMAOKA und NAKAMURA (1989), TSUCHIYAMA et al. (1981), YU und HEWINS (1998) sowie YU et al. (2003) läßt sich vermuten, daß der Prozess der Chondrenbildung unter den angenommenen Bedingungen im solaren Nebel zu einem Natrium-Verlust von etwa 80 % innerhalb von 5 Minuten führt. Allerdings hätte eine Verdampfung von Natrium einen vergleichbaren Prozess bei Kalium zur Folge, da beide Elemente eine ähnliche Flüchtigkeit haben LODDERS, 2003. Es käme dabei auch zu einer Anreicherung des schwereren ^{41}K -Isotopes gegenüber ^{39}K durch Fraktionierung. Eine derartige Anreicherung wurde jedoch in Chondren nie beobachtet (ALEXANDER und GROSSMAN, 2005; ALEXANDER et al., 2000a; HUMAYUN und CLAYTON, 1995).

Die Anwesenheit der Alkalien in Chondren trotz Aufschmelzung bei gleichzeitig fehlender Kaliumisotopenfraktionierung führte zu verschiedenen Modellen von offenen und geschlossenen Systemen bei der Chondrenbildung.

COHEN et al. (2000) sowie HUANG et al. (1996) betrachten eine Evaporation von Alkalien und Eisen aus der chondritischen Schmelze als verantwortlichen Prozess für einen Anstieg der Siliziumaktivität im Schmelztropfen. Dies könne eine randliche SiO_2 -Anreicherung in einigen Chondren erklären. TISSANDIER et al. (2002) vermuten eine Interaktion von SiO-Gas zwischen nebulaem Gas mit hohem SiO-Partialdruck und den Schmelztropfen im solaren Nebel.

Evaporation und Rekondensation von $\text{SiO}_{(g)}$ sollen in diesem offenen System die wesentlichen Rolle für chondrenrandliche Anreicherungen von Pyroxenen und für Pyroxen-Umschliessungen um Olivinphasen sein. LIBOUREL et al. (2003) betrachten konzentrische Zonierungen von Natrium in der Mesostasis, die in einigen Chondren vorkommen und untersuchen die Verteilung von Natrium in Typ-I-PO Chondren zwischen Na-armen Glaseinschlüssen in Oliven und Na-reicherer Mesostasis und sie bestimmen die Natriumverteilung zwischen dem zuletzt kristallisierenden Klinopyroxen und der Mesostasis. Zusammenfassend folgern sie zu einem Prozess der Hochtemperaturkondensation von Natrium aus der Gasphase in die Schmelze. Dies werde durch die gestiegene SiO_2 -Aktivität (TISSANDIER et al., 2002) begünstigt. Aufgrund der linearen Korrelation zwischen Natriumgehalten in Klinopyroxen und Mesostasis von Typ-I und -II Chondren schließen ALEXANDER und GROSSMAN (2005) auf das Vorhandensein von Natrium in der Chondre zum Zeitpunkt der finalen Klinopyroxen-Kristallisation. Diese Tatsache sowie die fehlende K-Isotopen-Fraktionierung werden mit Austauschprozessen zwischen Gas- und Flüssigphase, d.h. während der Chondrenbildung bei hohen Temperaturen, erklärt. Zonierte Chondren seien auch das Resultat von sekundärem Prozessen der Mutterkörpermetasomatose. LIBOUREL et al. (2006c) untersuchen schließlich Veränderungen des Restschmelze bei fortschreitender Präzipitation der Chondrenphasen und bestätigen eine Interaktion zwischen Gas und Schmelze unter equilibrierten Bedingungen bei hohen Partialdrücken der beteiligten Elemente im umgebenden Nebel.

GROSSMAN et al. (2000), GROSSMAN et al. (2002), GROSSMAN und BREARLEY (2003) und GROSSMAN und BREARLEY (2005) untersuchen Chondren mit Na-Zonierung in der Mesostasis und kommen zu dem Schluß, daß weder direkte Kondensation bei hohen Temperaturen noch Diffusionsprozesse, sondern nur sekundäre Metasomatoseprozesse auf dem Mutterkörper für die Variationen der Alkali-Gehalte in der Mesostasis verantwortlich sein können. Die Alkalien seien bei der Chondrenbildung evaporiert und nach dem Einbau der Chondren in den Mutterkörper durch sekundäre Alteration wieder zugeführt worden.

HEWINS, 1991 vermutet einen Erhalt der Alkalien bei der Chondrenbildung in einem geschlossenen System aufgrund einer nicht beobachteten Korrelation zwischen den Natrium/Aluminium-Verhältnissen in den Mesostasen und den Liquidustemperaturen von Typ-I Chondren. Unterschiedliche Na-Gehalte in verschiedenen Chondren seien primär und reflektieren die Zufuhr von Albit in das Vorläufermaterial. Als Grund für den Erhalt des Natriums in den Chondren werden hohe Heiz- und Abkühlraten vorgeschlagen.

Die Idee der Chondrenbildung in einem geschlossenen System wird ebenfalls von HUMAYUN und CLAYTON (1995) und von YU et al. (2003) unterstützt, die die fehlende Kaliumisotopenfraktionierung entsprechend bewerten.

Die Berechnungen mit der Software *MELTS* (ASIMOV und GHIORSO, 1998) und die Petrographie zeigen, daß Olivin in allen untersuchten Semarkona-Chondren die Liquidusphase darstellt. Befindet sich zum Zeitpunkt der Olivinkristallisation Natrium in der Schmelze, müßte sich dieses durch Messungen von Natrium als Spurenelement in Olivin nachweisen lassen. Hierzu muss jedoch der Verteilungskoeffizient von Natrium zwischen Olivin und Schmelze bekannt sein. Allerdings gibt es hierzu keine ausreichend genauen Literaturdaten.

ALEXANDER et al. (2007) untersuchen Natrium-Zonierungsprofile in Olivinkörnern von Semarkona-Chondren und schließen auf einen geschlossenen Prozess.

KROPF und PACK (2007) und KROPF und PACK (2008) analysieren Olivinkörner in einzelnen Semarkona-Chondren, um hieraus deren magmatische Entwicklung abzuleiten. Ein Na-Verteilungskoeffizient wird mit $D_{\text{Na}} = 0.003$ publiziert. Es wird die Idee eines geschlossenen Systems unterstützt, wobei der Erhalt der Alkalien durch einen kurzen Heizevent gewährleistet wäre.

CUZZI und ALEXANDER (2006) und ALEXANDER et al. (2008a) schlagen einen Prozess der Chondrenbildung in einem Umgebungsgas vor, das durch Evaporation aus anderen Chondren stark an Alkalien angereichert sei. Dies solle durch den hohen Na-Partialdruck equilibrierte Verhältnisse schaffen und Evaporation von Natrium und Kalium aus der Schmelze generell verhindern und somit den Erhalt der Alkalien an den beobachteten Chondren erklären.

BORISOV et al. (2008) geben einen experimentellen Verteilungskoeffizienten von Natrium zwischen Olivin und Schmelze $D_{\text{Na}}(\text{ol,melt}) = 0.0031 \pm 0.0007$ an. Dieser Wert deckt sich innerhalb des Fehler mit Semarkona-Daten aus drei Chondren in derselben Arbeit sowie mit publizierten Werten (ALEXANDER et al., 2008a; KROPF und PACK, 2007; KROPF und PACK, 2008).

ALEXANDER et al. (2008b) untersuchen fünf Typ-I und 21 Typ-II-Chondren in Semarkona und berechnen anhand der Natrium-Verteilungen und -profile in Olivinen eine theoretische Mindestdichte sowie den dazugehörigen Druck des Umgebungsgases und somit Bedingungen, die eine Evaporation verhindern sollen. Sie folgern auf eine Bildung im geschlossenen System

und bestimmen eine Hochdruckumgebung bei einem Feststoff/Gas-Verhältnis von über 10 g/m^3 . Die Daten beziehen sich auf Typ-II Chondren.

In dieser Arbeit werden neue Daten zur experimentellen Bestimmung des Natrium-Verteilungskoeffizienten zwischen Olivin und Schmelze sowie die Ergebnisse der Analysen von 20 Chondren der Typen I und II des unequilibrierten, gewöhnlichen Chondriten Semarkona vorgelegt und ausgewertet.

2. Methodik

2.1 Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS)

2.1.1 Allgemeine Funktionsweise

Bei Analysen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS) wird eine Probe mit polierter Oberfläche im Vakuum mit beschleunigten Elektronen beschossen. Durch elektromagnetische Linsensysteme wird der Elektronenstrahl auf $0,5 - 1 \text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser fokussiert. Das Auftreffen auf die Probe erzeugt zunächst ein kontinuierliches Röntgen-Bremsspektrum über einen weiten Frequenzbereich durch negative Beschleunigung der Elektronen. Dieses wird von den Meßintensitäten punktuell überlagert (Abbildung 5).

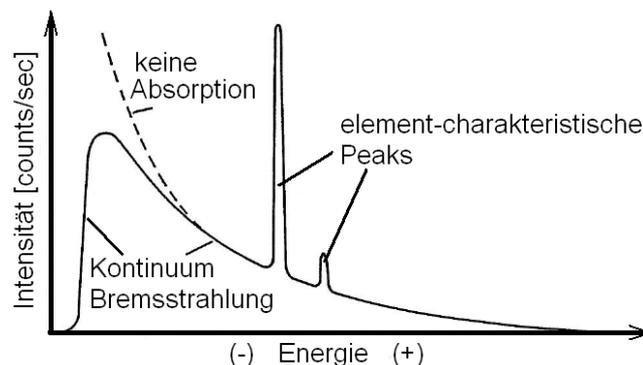


Abbildung 5: Bremskontinuum und aufgesetzte Meßpeaks. Schematische Darstellung aus (REED, 1993)

Röntgenabsorption führt zur Anregung einzelner Elektronen der inneren Energieniveaus in den Atomen der Probe, die dadurch auf ein höheres Energieniveau wechseln. Beim anschließenden Rücksprung wird die entsprechende Energiedifferenz emittiert. Dieser jeweils freiwerdende Energiebetrag ist für jeden speziellen Übergang sowie für jedes Element charakteristisch. Die Frequenz bzw. Wellenlänge der emittierten Energie kann durch eine Messung bestimmt werden. Dies geschieht durch Spektrometer unter Anwendung der Bragg'schen Gleichung für bekannte Spektrometerkristalle. Hintergrund ist ein Beugungsphänomen elektromagnetischer Wellen an regelmäßig gebauten Kristallgittern beziehungsweise an deren Netzebenen mit dem Abstand d , das eine Phasenverschiebung der gebeugten Wellen verursacht. Die Bragg'sche Gleichung ($n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin [\theta]$) definiert für den konstruktiven Interferenzfall bei bekanntem Netzabstand d und definierter Beugungsordnung n den Zusammenhang zwischen dem Einfallswinkel θ und der Wellenlänge λ . Bei maximaler Reflexion kann die Wellenlänge und somit auch Frequenz und Energie der Strahlung und das erzeugende Element qualitativ identifiziert werden.

Zur Konzentrationsmessung ist zusätzlich eine Zählung der eingehenden Quanten pro Zeiteinheit erforderlich, wodurch man zunächst eine Rohintensität („Bruttopeak“) erhält, von der schließlich die Untergrundstrahlung abgezogen werden muss, um die Reinintensität („Nettopeak“) zu erhalten. Nach Kalibrierung an Proben mit bekannten Gehalten des zu messenden Elements erhält man die Konzentration in der Probe. Es können ebenfalls Rückstreuielektronen- oder Sekundärelektronenbilder (BSE- oder SE-Bilder) erzeugt werden, die über Grautöne die Verteilung des gewichteten Mittels der Atomgewichte in der Probe darstellen. Zu den Details der Arbeitsweise einer Mikrosonde sei auf die Grundlagenliteratur, z.B. REED (1993), verwiesen.

Die EMS-Analysen am Meteoriten Semarkona und an den Produkten der Experimente wurden an einer CAMECA SX100 (Universität Hannover, Institut für Mineralogie) und an einer JEOL JXA-8900 (Universität Göttingen, Geowissenschaftliches Zentrum GZG) durchgeführt. Messungen an Referenzolivinen erfolgten an der JEOL JXA-8900 des Instituts für Geologie und Mineralogie der Universität Köln.

2.1.2 Hauptelement-Messungen

Die Beschleunigungsspannung war bei allen Messungen stets 15 kV. Zur genauen Identifizierung der mineralischen Phasen wurden in allen Olivin- und Pyroxenphasen die Elemente

Si, Ti, Al, Ca, Mg, Fe, Mn, Na und K bei 10 nA oder bei 15 nA Strahlstromstärke und mit fokussiertem Strahl im wellenlängendispersiven Verfahren (WDS) gemessen. Die Daten wurden ZAF-korrigiert. Die jeweiligen Meßzeiten auf dem Peak waren 10 oder 15 Sekunden und für den Untergrund stets 5 Sekunden.

Der Beschuß mit Elektronen erzeugt auf der Probe eine lokale Erwärmung. Insbesondere Alkalien in Glas zeigen dann ein sehr volatiles Verhalten. Um Meßfehler durch Evaporation durch den Meßprozess selbst zu vermeiden, wurde der Meßstrom für Messungen in Glas reduziert, der Elektronenstrahl somit aufgeweitet und die Elektronendichte pro Fläche insgesamt reduziert.

Tabelle 2: Meßbedingungen für die CAMECA SX100

Peak-Linie	Spektrometer-Nr.	Spektrometer -Kristall	Meßstrom [nA] (s. Text)	Peakposition [sin theta]	Untergrund-positionen	Meßzeit Peak [s]	Meßzeit UG [s]	verwendete Standards
Na K α	Sp1	TAP	4/10/15	0.46360	-0.009 / + 0.009	10/15	5	Albit
Si K α	Sp4	TAP	4/10/15	0.27737	-0.009 / + 0.009	10/15	5	Wollastonit
Al K α	Sp4	TAP	4/10/15	0.32455	-0.008 / + 0.008	10/15	5	Korund
Ca K α	Sp5	PET	4/10/15	0.38389	-0.008 / + 0.008	10/15	5	Wollastonit
K K α	Sp3	LPET	4/10/15	0.42764	-0.008 / + 0.008	10/15	5	Orthoklas
Ti K α	Sp3	LPET	4/10/15	0.31402	-0.008 / + 0.008	10/15	5	Pyrophanit
Fe K α	Sp2	LIF	4/10/15	0.48084	-0.008 / + 0.008	10/15	5	Hämatit
Mg K α	Sp1	TAP	4/10/15	0.38490	-0.008 / + 0.008	10/15	5	Periklas
Mn K α	Sp2	LIF	4/10/15	0.52194	-0.008 / + 0.008	10/15	5	Pyrophanit

Tabelle 3: Meßbedingungen für die JEOL JXA 8900

Peak-Linie	Spektrometer-Nr.	Spektrometer -Kristall	Meßstrom [nA] (s. Text)	Peakposition [mm]	Untergrund-positionen [mm]	Peakzeit [sec]	Meßzeit UG [s]	verwendete Standards
Si K α	Sp1	TAP	4/10/15	77.594	-2.4 / +2.5	10/15	5	San Carlos-Olivin
Na K α	Sp2	TAP	4/10/15	129.471	-3.0 / +3.0	10/15	5	Albit
K K α	Sp3	PETJ	4/10/15	119.036	-1.5 / +1.5	10/15	5	Sanidin
Ti K α	Sp4	PETJ	4/10/15	87.433	-1.5 / +1.5	10/15	5	Rutil
Fe K α	Sp5	LIFH	4/10/15	134.010	-3.5 / +2.5	10/15	5	Hämatit
Al K α	Sp1	TAP	4/10/15	90.834	-2.5 / +2.5	10/15	5	Anorthit
Mg K α	Sp2	TAP	4/10/15	107.468	-2.7 / +2.7	10/15	5	San Carlos-Olivin
Ca K α	Sp3	PETJ	4/10/15	106.769	-1.5 / +1.44	10/15	5	Wollastonit
Mn K α	Sp5	LIFH	4/10/15	145.463	-2.9 / +1.3	10/15	5	Rhodonit

Messungen in Glas erfolgten entweder bei 4 nA Strahlstrom und mit einem auf 20 μm defokussiertem Strahl oder bei 10 nA Strahlstrom und auf 30 μm defokussiertem Strahl. Beide Bedingungen erzeugen eine vergleichbare Stromdichte. Bei allen Messungen wurde stets Natrium als erstes gemessen, um eine Beeinflussung der Konzentration durch vorangegangene Messungen anderer Elemente zu vermeiden.

2.1.3 Spurenelement-Messungen

Um die Gehalte der als Spuren in Olivin auftretenden Elemente Na und Ca sowie Al und Ti zu messen, wurde eine Technik mit hohen Meßströmen nach BORISOV et al., 2006; BORISOV et al., 2008 verwendet. Die Analysen wurden mit 300 oder 600 nA Meßstrom und fokussiertem Strahl gemessen. Die Meßzeiten waren 600 Sekunden auf den Peaks und zweimal 300 Sekunden für den Untergrund. Die untere Meßgrenze (lower limit of detection, LLD) für Na_2O in Olivin wurde über die 3-Sigma-Streuung des Untergrundes auf 0.0015 wt.% Na_2O in Olivin berechnet. Aufgrund der extremen Parameter und der bekannten Empfindlichkeit von Natrium wurden vorab einige Tests durchgeführt, um zu prüfen, ob die Geräte die Einstellungen korrekt verarbeiten und um das Verhalten der Probe während der Messung zu beurteilen. Da sich gemäß der Fragestellung die Arbeit auf die Natriumgehalte fokussiert, wurden diese Tests jedoch nicht für Ca, Al und Ti durchgeführt. Wegen der zu erwartenden niedrigen Konzentrationen von Na in Olivin ist der Verlauf des Untergrundes ebenso wichtig zur Einschätzung des Fehlers. Hier sei auf das nächste Unterkapitel verwiesen.

a) Linearität zwischen Meßstrom und Intensität

Eine Voraussetzung für eine korrekte Messung ist die Linearität zwischen dem gewählten Meßstrom und der gemessenen Intensität auch bei hohen Strömen. Hierzu wurden an der SX100 in Hannover die Intensitäten von Peak und Untergrund der Elemente Natrium und Titan bei verschiedenen hohen Strömen gemessen. Dies erfolgte an einem Olivin des Ureilit-Meteoriten Kenna an jeweils unterschiedlichen Stellen der Probe mit einer Meßzeit von jeweils 200 Sekunden. Ein Test (Abbildung 6) zeigte, daß zumindest die Cameca-Mikrosonde in Hannover oberhalb von 300 nA eine Linearität nicht realisieren kann. Eine parallele Messung des refraktären Titans, die ebenfalls Abweichungen zeigt, belegt, daß der Abfall der Intensität nicht auf Evaporation von Natrium während der Messung zurückzuführen ist. Ein weiterer Test wurde an der JEOL JXA8900 in Göttingen durchgeführt. Diese zeigt bis 600 nA

eine hohe lineare Korrelation der beiden Parameter (Abbildung 7). Als Folge wurden in Hannover Messungen nur noch mit maximal 300 nA Meßstrom getätigt.

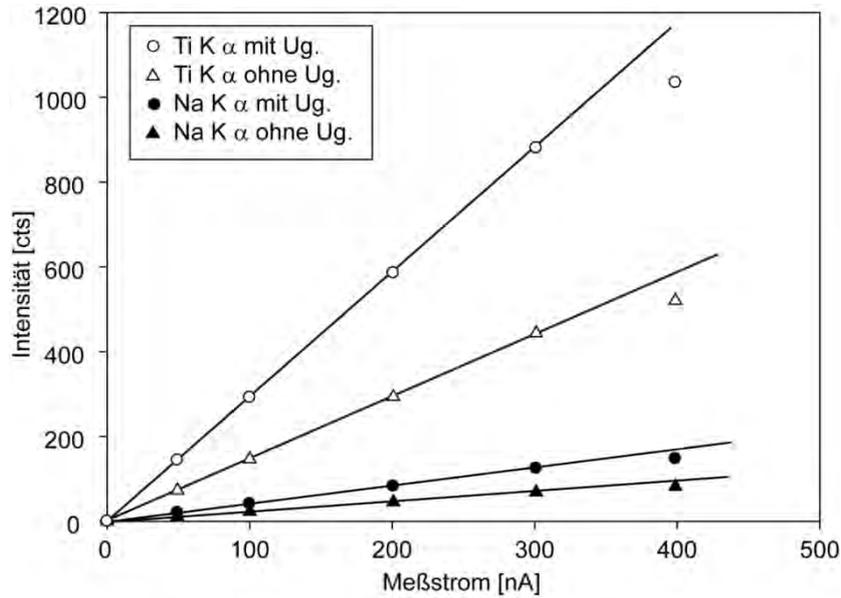


Abbildung 6: Intensitäten von Brutto- und Netto-Peak (mit/ohne Untergrund, Ug.) der Elemente Natrium (Spektrometerkristall TAP) und Titan (Spektrometerkristall LPET) bei verschiedenen hohen Meßströmen an der Mikrosonde Cameca SX100 in Hannover. Messung an Kenna (fa_{10} , ca. 50 ppm Na_2O , ca. 150 ppm TiO_2).

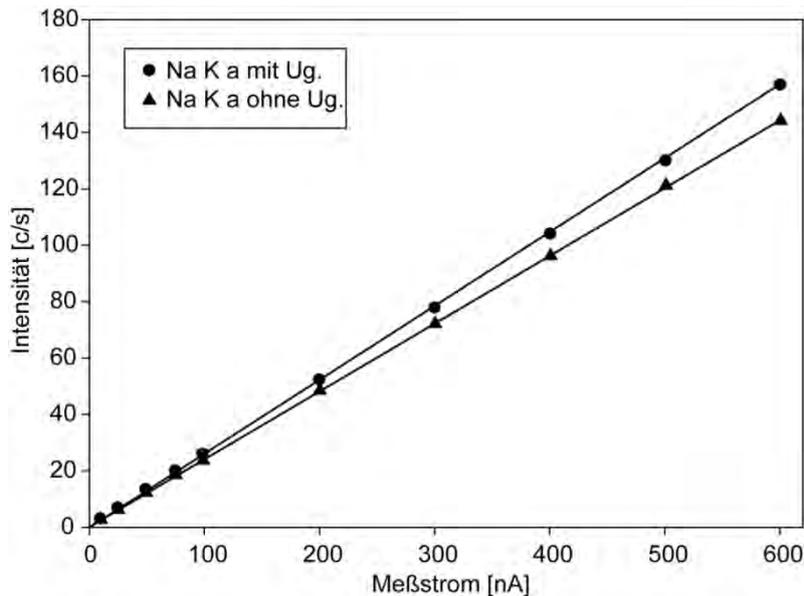


Abbildung 7: Intensitäten von Brutto- und Netto-Peak des Elementes Natrium (Spektrometerkristall TAP) bei verschiedenen hohen Meßströmen an der JEOL-Mikrosonde in Göttingen. Messung an Kenna (fa_{10} , ca. 70 ppm Na_2O).

b) Na-Verluste während der Messung

Der Meßprozess darf die Eigenschaften der Probe und insbesondere den Gehalt des zu messenden Elementes nicht verändern. Da Natrium als leicht evaporierbar gilt, wurde dessen Verhalten in Olivin während der Messung getestet. Hierzu wurden die Na-Intensitäten bei gleichbleibendem Meßstrom, aber nach verschiedenen Zeiten gemessen. Es wurde 120 mal hintereinander für jeweils 10 Sekunden mit 300 nA (fokussiert) auf der gleichen Stelle der Probe (Kenna-Olivin, ca. 70 ppm Na₂O) gemessen. Der Test (Abbildung 8) zeigt, daß bei einer doppelt so langen Einwirkung des Strahls (1200 sec) wie bei einer regulären Messung (600 sec) der Na-Gehalt in Olivin nicht beeinträchtigt wird.

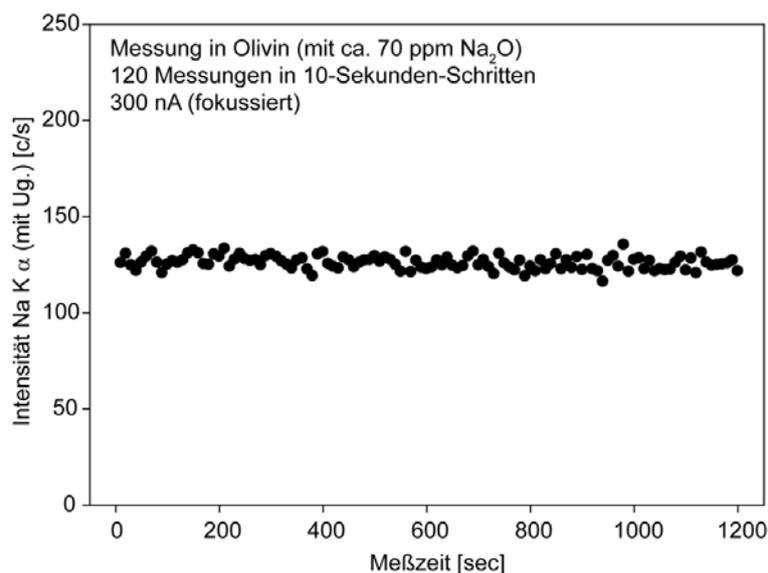


Abbildung 8: Evaporationstest von Na in Olivin, Cameca SX100, Intensität des Na K α -Bruttopeaks (TAP) bei 300 nA (fokussiert) für 120 mal 10 Sekunden auf der gleichen Stelle von Kenna (fa10, ca. 70 ppm Na₂O).

Bei einem ähnlichen Test wurde viermal hintereinander eine reguläre Messung (300 nA, fokussiert, 600 sec Peak, 2x300 sec Untergrund) an der gleichen Stelle eines Kenna-Olivinkorns getätigt. Auch hier zeigt der Test keine Veränderung der Natrium-Brutto-Intensitäten innerhalb des Fehlers (siehe Abbildung 9). Auch sei hier auf Fig. 4 in BORISOV et al., 2008 verwiesen. Diese Autoren führten einen analogen Test bei 500 nA (Jeol-EMS, Uni Köln) mit 10 Messungen zu je 100 Sekunden durch und erreichten das gleiche Ergebnis.

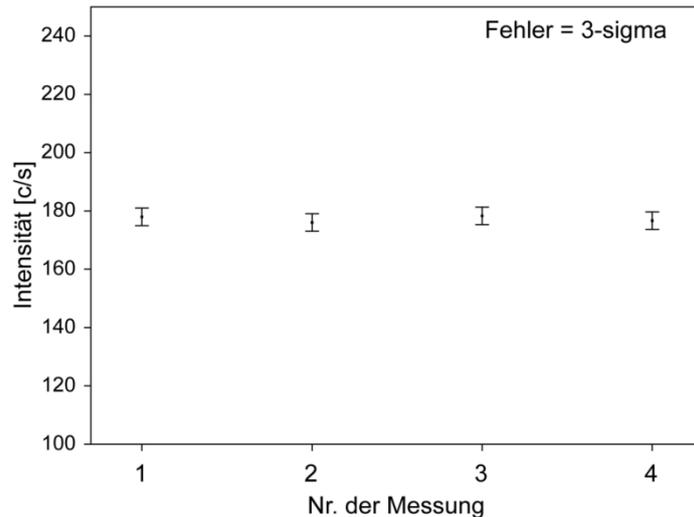


Abbildung 9: Evaporationstest von Natrium in Kenna-Olivin (fa_{10} , ca. 70 ppm Na_2O), 4 Messungen (Na K α mit Ug.) zu je 600 sec (fokussiert) auf der gleichen Stelle der Probe.

In mündlichen Diskussionen wurde vereinzelt die Vermutung geäußert, daß ein Großteil des Natriums bereits in den ersten Sekunden der Messung evaporiere und nur ein nicht mehr evaporierbarer Rest die konstanten Intensitäten verursache. Dem sei mit dem folgenden Test entgegnet: Auch in den ersten 20 Sekunden (300 nA, fokussiert, 20 x sekundliche Messung) gibt es keinen erkennbaren Abfall der Intensität (Abbildung 10).

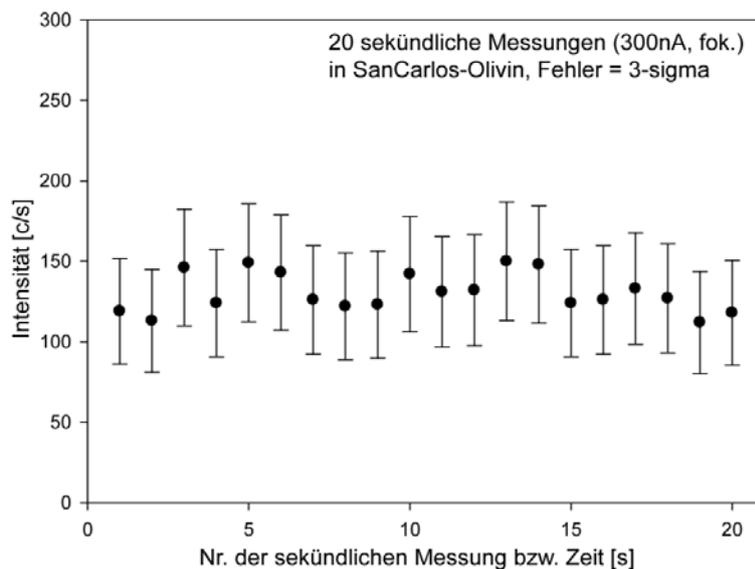


Abbildung 10: Evaporationstest von Na in Olivin, 20 sekundliche Messungen in SanCarlos-Olivin (fa_{10} , ca. 50 ppm Na_2O), Na K α (TAP) mit Ug., 300 nA, fokussiert. Der Untergrund liegt bei etwa 20 [c/s].

c) Phase boundary effects

Der zu untersuchende Olivin in den Meteoriten und in den Produkten der Experimente ist zumeist von Glas umgeben, das deutlich höhere Na_2O -Konzentrationen (bis 10 wt.%) aufweist. Bei Messungen im Olivin, die zu nahe an einer Olivin-Glas-Phasengrenze liegen, kön-

nen die Natriumgehalte des Glases mit angeregt werden und die Ergebnisse verfälschen („phase boundary effects“). BORISOV et al. (2008) haben hierzu Untersuchungen durchgeführt und geben im Olivin eine Mindestdistanz von 8 μm zum Rand des Olivinkorns an, außerhalb derer diese Effekte keine Rolle spielen. Natrium in Olivin wurde daher stets mit einem Mindestabstand von 10-15 μm zum Rand des Kornes gemessen. Da für die Berechnung einiger Verteilungskoeffizienten die Natriumkonzentrationen direkt von der Phasengrenze benötigt werden, wurden diese Werte ermittelt, indem alle Olivinmessungen in einer Probe gegen ihren Abstand zum nächstgelegenen Olivinrand aufgetragen wurden. Anschließend wurde der Verlauf der Na-Konzentration zum unmittelbaren Olivinrand extrapoliert.

d) ZAF-Korrekturen

Eine Probe besteht aus mehreren Elementen, die sich während einer Messung gegenseitig beeinflussen. Der rechnerischen Ausgleich dieses Fehler ist die ZAF-Korrektur (Z für Atomzahl, A für Absorption, F für Fluoreszenz, siehe REED, 1993). Die geräte- und softwarebedingten Unterschiede zwischen JEOL und CAMECA machen eine abweichende Vorgehensweise erforderlich.

Bei der SX-100 Software gibt es die Möglichkeit, per Voreinstellung zwei verschiedene Messkonditionen (z.B. für Haupt- und Spurenelementmessungen) zu programmieren, die an der gleichen Stelle der Probe hintereinander ausgeführt werden. Die Software liefert automatisch die ZAF-Korrekturfaktoren und die korrigierten Ergebnisse unter Berücksichtigung aller gemessenen Haupt- und Spurenelemente.

An der JEOL-EMS werden zunächst die Spurenelemente separat gemessen. Da für die Matrixkorrektursoftware die Probe nur aus den gemessenen (Spuren-) Elementen besteht, werden falsche ZAF-Korrekturfaktoren verwendet. Die „Ergebnisse“ werden durch die falschen Faktoren geteilt, um die Rohdaten zu erlangen. Anschließend werden nochmals alle beteiligten (Haupt- und Spuren-) Elemente als Hauptelemente gemessen, wodurch eine korrekte Matrixberechnung und richtige Korrekturfaktoren erzeugt werden. Mit diesen neuen Faktoren werden die Rohdaten der Spurenelementmessungen abschließend multipliziert, um endgültige, korrigierte Ergebnisse zu erhalten.

2.1.4 Korrektur des Untergrundes

Die Berechnung der Nettointensitäten bei einer EMS-Analyse erfolgt durch Subtraktion des Untergrundwertes vom Wert der Bruttointensität. Die Berechnung des Untergrundwertes an der Position des Peaks erfolgt nach der Software-Voreinstellung durch lineare Extrapolation von zwei, rechts und links des Peaks gelegenen, Positionen. Da jedoch bei Olivin der benachbarte Mg K α -Peak sehr dominant und der Na K α -Peak auf dessen Flanke positioniert ist, kann der Untergrund um den Na K α -Peak eine leicht gebogene Form aufweisen (Abbildung 11 und Ausschnitt hiervon in Abbildung 12). Eine lineare Extrapolation ergibt somit einen systematisch zu hohen Untergrundwert für Na, wodurch die berechneten Nettointensitäten systematisch zu gering wären. Bei sehr geringen Natriumkonzentrationen in der Probe (nahe LLD) ist dieser Fehler signifikant und kann im Extremfall sogar „negative“ Resultate zur Folge haben, welche bei frühen, jedoch nicht verwendeten Messungen auch aufgetreten sind.

Eventuell auftretende Peaks höherer Ordnung anderer Elemente an Positionen in der Nähe des Na-Peaks können zusätzlich die Berechnung des Untergrundes verfälschen. Die Kenntnis des genauen Verlaufs des Untergrundes ist daher notwendig zu Einschätzung eines Meßfehlers. Zur Darstellung des Untergrundes wurde an Olivinkörnern des San Carlos Peridotiten (ca. 0.005 wt.% Na₂O) sowie des Ureiliten Kenna (ca. 0.007 wt.% Na₂O) Untergrundscans auf dem Spektrometerkristall TAP ($d=12,95 \text{ \AA}$, POTTS et al., 1995) mit 300 nA (fokussiert) durchgeführt. Die Meßzeiten betragen 100 oder 300 Sekunden bei unterschiedlichen Schrittweiten. Ein Ergebnis ist in Abbildung 12 dargestellt.

Um einen gebogenen Verlauf mathematisch auszudrücken, ist die Kenntnis von mindestens drei Untergrundwerten notwendig, die mit einer einzelnen Messung nicht zur Verfügung stehen. Da der Na-Peak auf der Flanke des Mg-Peaks sitzt, wurde versucht, einen empirischen Zusammenhang zwischen der Mg-Konzentration (welche ja stets auch gemessen wurde) und der Änderung der Untergrundwerte zu finden. An Olivinen aus der Matrix und aus vier Chondren des Meteoriten „Allende“ (mit bereits bekannter Mg-Konzentration) wurden die Intensitäten von drei Untergrundpositionen gemessen. Hierbei wurde für alle drei Positionen eine signifikante Korrelation zwischen Magnesiumkonzentration in der Probe und Intensität gefunden, die um so höher war, je näher die UG-Position am Mg-Peak war.

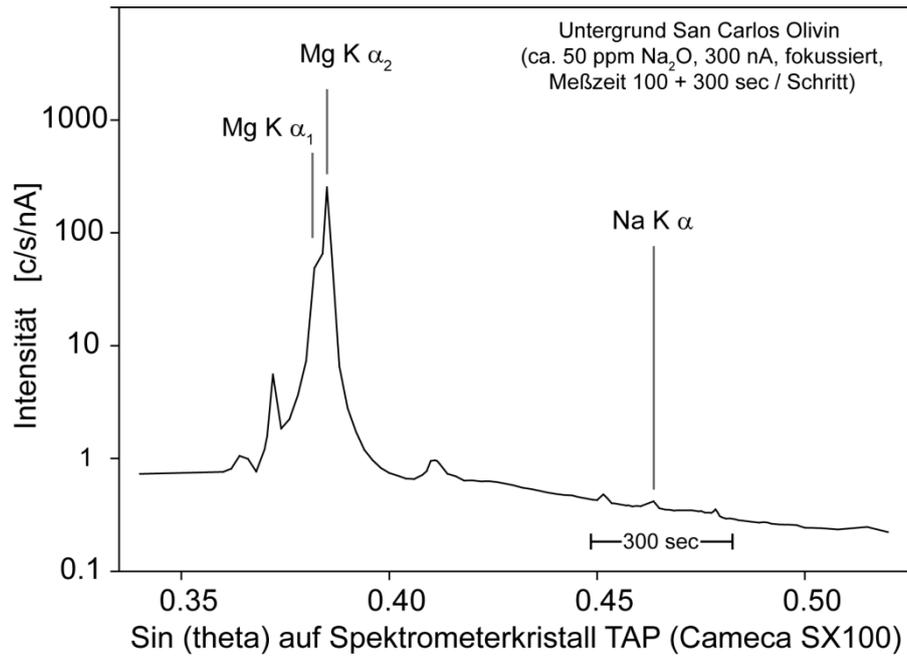


Abbildung 11: Untergrundscan auf Spektrometerkristall TAP in San Carlos Olivin (SX100/Hannover, 300 nA, fokussiert)

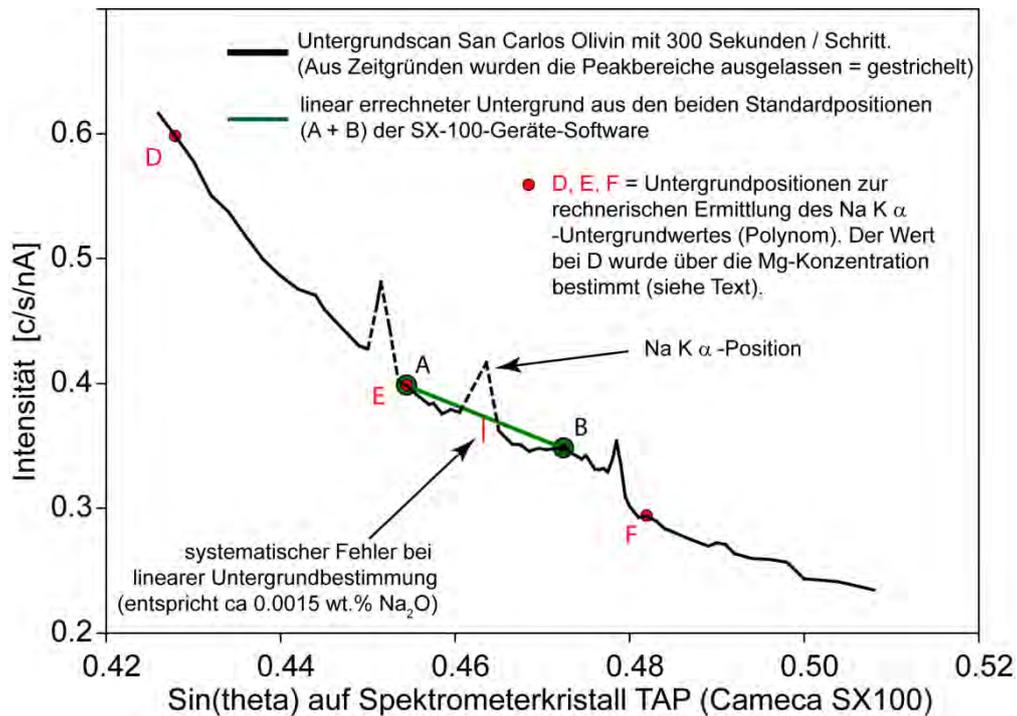


Abbildung 12: Detailausschnitt des TAP-Untergrundscans von San Carlos Olivin in der Umgebung des Na K α -Peaks. Cameca SX-100 (Hannover), 300 nA, fokussiert, 300 Sekunden / Schritt

Allerdings ist die absolute Höhe des Untergrundes durch spezifische Geräteeinstellungen von weiteren Parametern abhängig. Daher war der Fehler der Berechnung (der Funktion) zu hoch und zudem hätte an jedem neuen Meßtag (d.h. nach jeder neuen Kalibrierung des Gerä-

tes) einer neuer, detaillierter Untergrundscan durchgeführt werden müssen. Die bisherigen Meßeinstellungen (insbesondere die Untergrundpositionen) wurden beibehalten und aus den bis dato gemachten Scans wurde schließlich ein gemittelter, systematischer Fehler dieser Meßmethodik von -0.0015 wt.% Na_2O in Olivin berechnet. Die Meßergebnisse liegen im Mittel um 0.0015 wt.% Na_2O zu niedrig. Als Konsequenz wurden von allen EMS-Messungen von Na_2O in Olivin 0.0015 wt.% abgezogen.

2.2 Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

2.2.1 Grundlagen

Mit der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS, kurz Ionensonde) wird Probenmaterial mit einem Strahl von beschleunigten Primärionen (z. B. O^{2+} , O^- , Cs^+) bei Energien von einigen keV beschossen. Durch erzeugte Stosskaskaden kommt es zur Ablösung von Oberflächenatomen (sputtering) aus der Probe. Dabei entstehen sekundäre neutrale und ionisierte Teilchen, wobei nur die Ionen für die Messung verwendet werden. In einem Massenanalysator werden die Ionen durch Magnetfelder nach ihrer Masse separiert und anschließend in einer Detektionseinheit gezählt. Vor der eigentlichen Zählung kann zusätzlich Material von der Probe abgesputtert werden, um in tiefere Schichten zu dringen oder um mögliche Oberflächenkontaminationen zu umgehen. SIMS ist eine empfindliche Methode mit sehr geringen Nachweisgrenzen im ppm- bis ppb-Bereich für alle Elemente (BENNINGHOVEN, 1994). Als Resultate erhält man keine absoluten Gehalte, sondern relative Verhältnisse des gemessenen Isotops zu einem Isotop/Element mit bekannter Konzentration.

2.2.2 Meßbedingungen

Die Messungen wurden am „Hawai’i Institute of Geophysics and Planetology“ an der „University of Hawai’i at Manoa“ in Honolulu/Hawaii(USA) an einer CAMECA ims1280 durchgeführt. Es wurden in Gläsern und in Olivin die Isotope ^{23}Na und ^{28}Si oder ^{30}Si gemessen, wobei die SiO_2 -Konzentrationen aus EMS-Hauptelement-Messungen zur Normierung verwendet wurden. Wegen der hohen Si-Konzentrationen in den Proben wurde das seltenere ^{30}Si -Isotop gemessen und in ^{28}Si umgerechnet. Als Detektor für die Na- und Si-Messungen wurde ein *electron multiplier* verwendet.

Die Kalibrierung der Ionensonde erfolgte an den MPI-Ding Standardgläsern GOR-128G und StHs6/80G (JOCHUM et al., 2006). Aus deren bekannten Konzentrationen und den gemessenen Intensitäten von Na und Si wurde ein Kalibrierfaktor (sensitivity factor, f_{sens}) für Natrium errechnet, mit dem alle weiteren gemessenen Intensitäten-Ratios (zusammen mit der Konzentration des Referenzelements) multipliziert wurden (Abbildung 13). Dieser Wert ist 0.02333.

Bei den Messungen in Semarkona wurden teilweise mehrere SIMS-Messungen an einzelnen Olivinen durchgeführt, wobei nur ein EMS-Wert als Vergleich zur Verfügung steht. Hier wurde der Vergleich mit dem Mittelwert der SIMS-Daten durchgeführt.

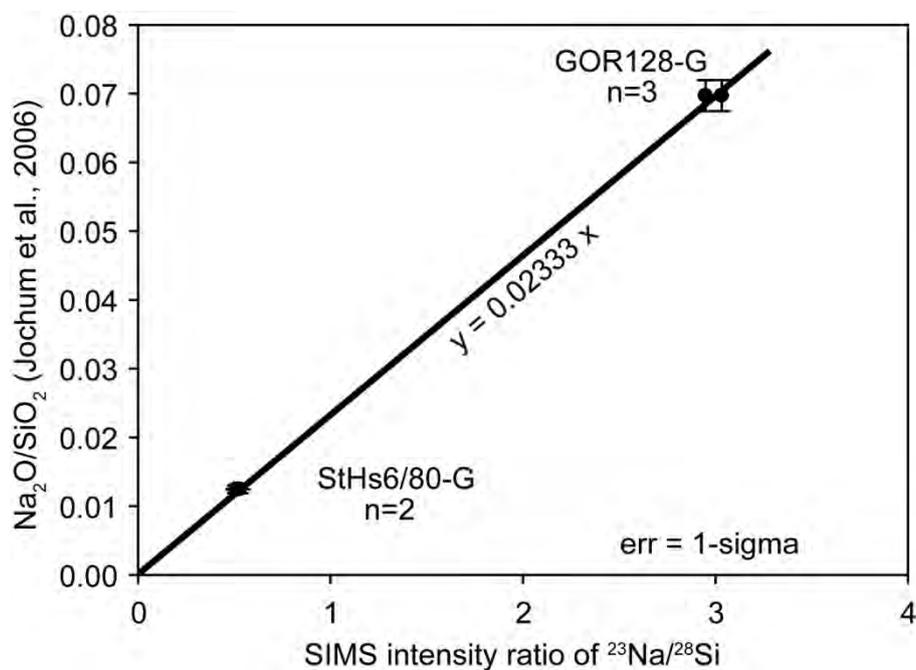


Abbildung 13: Kalibriergerade für SIMS-Messungen von ^{23}Na und ^{28}Si unter Verwendung von MPI-Ding-Standardgläsern (JOCHUM et al., 2006). Der Wert 0.02333 wurde als Kalibrierfaktor verwendet.

2.2.3 Referenzolivine für Vergleichsmessungen zwischen EMS und SIMS

Von vulkanischen Gesteinen vom Pulvermaar in der Westeifel (PmWE) und von Mt. Overlord in der Antarktis (MtOv) wurden einzelne Olivinkörner mit Größen von ca. 0,5-1 mm heraus präpariert und eingebettet. Ferner wurde ein eingebettetes Stück des San Carlos Peridotiten (SC-1) verwendet. Von allen Proben wurden BSE- und optische Bilder angefertigt, um die Positionen aller Meßpunkte genau festzuhalten, damit EMS und SIMS an den gleichen Stellen gemessen werden. Die EMS-Messungen (Haupt- und Spurenelemente) an diesen Pro-

ben erfolgten an der JEOL JXA-8900 der Universität Köln (Institut für Geologie und Mineralogie) unter den gleichen Bedingungen wie am Gerät in Göttingen.

2.3 Experimentelle Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von Natrium (D_{Na}) zwischen Olivin und Schmelze

2.3.1 Zusammensetzung des Startmaterials

Für die Experimente wurde pulverförmiges Probenmaterial verwendet, welches für eine frühere Diplomarbeit (NOWESKI, 2003) aus den Oxiden SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , den Karbonaten CaCO_3 und NaCO_3 sowie aus REE-Oxiden und V_2O_3 gemischt wurde (Tabelle 4). Um die tatsächliche Zusammensetzung der 12 Probenmischungen vor Beginn des Experimentes zu kennen, wurde jeweils eine kleine Menge in eine Platinkapsel eingeschweißt, für 2 Minuten bei 1600°C geschmolzen und dann zu Glas abgeschreckt. Das Glas wurde mittels EMS (10 nA, 30 μm defokussierter Strahl, $n = 35$) analysiert. Dabei wurden die REE- und Vanadium-Gehalte nicht gemessen. Stattdessen wurden deren Soll-Konzentrationen den Analyseergebnissen aufaddiert, worauf sich Analysesummen nahe 100 % ergeben (Tabelle 4).

Das Probenmaterial läßt sich in die 3 Hauptmischungen CN01, CN03 und CN04 unterteilen. Die CN01-Proben haben die höchsten CaO-Gehalte (8.96-9.22 wt.%) bei sehr niedrigen Na_2O -Konzentrationen (0.07 wt.%), während die CN04-Synthesen hohe Na_2O -Inhalte (6.64-6.81 wt.%) aufweisen und CaO-frei sind (0.02 wt.%). Die CN03-Proben liegen dazwischen mit 3.20-3.32 wt.% Na_2O und 3.90-4.64 wt.% CaO. Die übrigen Hauptelemente liegen (jeweils für alle Proben) bei 49.3-57.3 wt.% SiO_2 , 8.7-13.7 wt.% Al_2O_3 , 0.95-1.2 wt.% TiO_2 und 20.62-26.9 wt.% MgO .

Im Startmaterial befinden sich zudem maximal 1.8 wt.% Oxide verschiedener Seltener Erden (REE) sowie V_2O_3 . Jede der drei Hauptmischungen ist nochmals in vier Untermischungen A-D unterteilt, die sich lediglich in diesen REE- und Vanadium-Gehalten, nicht aber in den Hauptelementen, unterscheiden. Diese Komponenten wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Da der Gesamt-REE- sowie V_2O_3 -Gehalt je nach Zusammensetzung leicht schwankt, wurde diese Unterteilung beibehalten, obgleich sie für diese Untersuchung keine Rolle spielt. Für die Experimente wurde eisenfreies Material verwendet, um Verluste von Eisen durch Reaktion mit dem Platin der Kapseln zu vermeiden.

Tabelle 4: Startzusammensetzungen der Experimente. Die Angaben der Hauptelemente beziehen sich auf EMS-Analysen, die übrigen Daten stammen aus NOWESKI, 2003. (alle Zahlen wt.%, SD = Standardabweichung)

sample / SD	1-A	1-B	1-C	1-D	3-A	3-B	3-C	3-D	4-A	4-B	4-C	4-D
n	35	35	35	35	25	35	35	12	34	35	35	32
SiO2	52.2 0.6	51.5 0.5	52.7 0.7	50.8 0.7	49.5 0.6	49.3 0.4	49.4 0.3	50.3 1	57.3 1.3	56.7 2.5	56 2	56.7 1.7
TiO2	0.95 0.1	1.05 0.1	1.03 0.1	1.01 0.1	0.97 0.1	1.03 0	1.01 0	1.16 0.1	0.99 0	1 0.1	1.12 0.1	1.03 0.1
Al2O3	8.84 0.5	8.7 0.5	8.8 0.4	10.5 1.4	13.6 0.8	12.8 0.4	12.8 0.4	13.6 0.7	11.1 2	11.4 3.6	12.2 2.6	11.8 2.1
MgO	26.4 0.4	26.9 0.5	26.2 0.7	25.9 0.7	26.2 1.6	26.8 0.5	26.9 0.4	24.3 2.7	21.4 1.2	21.5 1.5	21.3 1.1	20.6 0.7
CaO	9.07 0.2	9.22 0.2	9 0.2	8.96 0.3	4.06 0.4	3.91 0.1	3.9 0.1	4.49 0.5	0.02 0	0.02 0	0.02 0	0.02 0
Na2O	0.07 0	0.07 0	0.07 0	0.06 0	3.24 0.3	3.33 0.1	3.42 0.1	3.26 0.3	6.64 0.3	6.77 0.3	6.82 0.3	6.8 0.2
V2O5 (*)	0.05	0.05	0.05	0	0.05	0.05	0.05	0	0.05	0.05	0.05	0
Sc2O3 (*)	0	0.05	0	0	0	0.05	0	0	0	0.05	0	0
La2O3 (*)	1.8	0	0	0	1.8	0	0	0	1.8	0	0	0
Pr2O3 (*)	0	0	0	1.8	0	0	0	1.8	0	0	0	1.8
Nd2O3 (*)	0	1.8	0	0	0	1.8	0	0	0	1.8	0	0
Sm2O3 (*)	0	0	0.8	0	0	0	0.8	0	0	0	0.8	0
Gd2O3 (*)	0	0	0.4	0	0	0	0.4	0	0	0	0.4	0
Dy2O3 (*)	0	0	0.2	0	0	0	0.2	0	0	0	0.2	0
Er2O3 (*)	0	0	0.1	0	0	0	0.1	0	0	0	0.1	0
Yb2O3 (*)	0	0	0.1	0	0	0	0.1	0	0	0	0.1	0
total	99.4	99.3	99.4	99	99.4	99	99.1	98.9	99.2	99.3	99.1	98.8

2.3.1 Vorbereitungen

Nach den Ausführungen in NOWESKI (2003) wurde die Reinheit der Ausgangsphasen röntgendiffraktometrisch untersucht und sichergestellt. Ferner wurden SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO für 10 Stunden bei 800°C gegläht, um flüchtige Phasen (z.B. H_2O) zu entfernen. Die Karbonate wurden mit konzentrierter Essigsäure und anschließendem Ausglühen bei 600°C dekarbonatisiert. Alle Komponenten sowie die REEs und V_2O_3 wurden mit Ethanol gemörsert (homogenisiert), für 24 Stunden bei 100°C getrocknet und anschließend im Excikator aufbewahrt.

Das Probenmaterial wurde für die Experimente in Platinkapseln (Durchmesser 3,4 mm, Länge 15 mm, Abbildung 14) hermetisch eingeschweißt. Bei starker Erhitzung geschlossener Kapseln dehnt sich aber die in den Zwischenräumen des Pulvers stets enthaltene Luft und Feuchtigkeit in einer Weise aus, daß die Kapseln mindestens sehr stark aufblähen und zudem undicht werden oder gar platzen können. Ein Zusammenpressen des Probenmaterials in der Kapsel mit einer Art „Stopfer“ löst nicht das Problem und führt eventuell zur Verunreinigung der Probe. Ein zweites Problem war, daß beim Befüllen der Kapseln Probenmaterial an den oberen Kapselrand gelangte und dort elektrostatisch haften blieb, worauf sich beim anschließenden Zuschweißen poröse Oxidphasen bildeten, die einen hermetischen Verschluss unmöglich machen. Daher war letztlich eine besondere Befüllprozedur der Kapseln erforderlich.

Die Platinrohrstücke wurden zunächst an einem Ende durch ein Lichtbogenschweißgerät (90 Volt und 8-10 Ampère) verschlossen. Anschließend wurde mittels eines hierfür angefertigten, winzigen Metalltrichters, dessen Abrohr genau in verbliebene Kapselöffnung passt, Probenmaterial eingeführt. Die Kapsel wird zunächst ungefähr zu einem Sechstel gefüllt. Das Trichterrohr verhindert den Kontakt der Probe mit dem Kapselrand. Nach der ersten Einfüllung wird die noch offene Kapsel (ohne Trichter) für 1-2 Minuten in einen auf 1600°C vorgeheizten Muffelofen gestellt (z.B. in einem Korundtiegel stehend). Nach dem Herausnehmen ist das Probenmaterial zu Glas erstarrt und Gase und Wasser sind entfernt. Nach 2- bis 3-facher Wiederholung dieser Prozedur ist die Kapsel etwa zur Hälfte mit Glas gefüllt. Die Aufteilung des Einfüllens in 2-3 Schritte erfolgt, weil das Material beim Schmelzen aufschäumt und innen an der Kapselwand bis zum Rand aufsteigen kann, wodurch sich die Kapsel nicht mehr verschließen läßt. Die in der unteren Hälfte mit Glas gefüllte Kapsel wird mit einer Flachzange im oberen Drittel zusammen (und die Luft heraus) gepresst. Abschließend wird

die Kapsel am oberen Ende ebenfalls zugeschweißt. Es ist notwendig, die Schweißnähte visuell unter dem Binokular genau zu kontrollieren.

Die fertig gefüllten und geschlossenen Kapseln wurden gewogen und fotografiert oder gescannt, um diese nach dem Experiment identifizieren zu können. Die zusammengepresste Stelle wirkt gleichzeitig als „Soll-Blähstelle“ für die weiterhin in der Kapsel verbliebene Luft, um einem Platzen der Kapsel vorzubeugen (Abbildung 14).

Durch die mehrfachen kurzen Aufschmelzungen des Probenmaterials während der Befüllung der Kapseln stellt sich die auch Frage, ob nicht hier bereits Natrium evaporiert. Zur Klärung wurde ein weiterer Vorabtest durchgeführt.

Vier am oberen Ende aufbleibenden Kapseln wurde ein neues, natriumreicheres Probenpulver (mit 11.5 wt.% Na₂O, siehe Tabelle 5) zu etwa einem Viertel eingefüllt. Diese Kapseln wurden dann stehend in einen auf 1600°C vorgeheizten Muffelofen gestellt. Nach zwei Minuten wurde die erste Kapsel entnommen und abgeschreckt. Die weiteren Kapseln wurden nach jeweils weiteren 90, 240 und 270 Sekunden abgeschreckt. Bei der abschließenden EMS-Analyse (10 nA und 30 µm defokussierter Strahl, n = 35) zeigen sich selbst innerhalb der Fehlerbalken (1σ-Abweichung der Na₂O-Konzentrationen) und trotz der relativ hohen Natrium-Ausgangskonzentration keine Anzeichen für eine Natriumevaporation (Abbildung 15).

Tabelle 1: Start-Zusammensetzung zum Vorabtest der Kapselbefüllprozedur (EMS, 10 nA, 30 µm defok.)

SiO ₂	64.09 wt.%
TiO ₂	1.10 wt.%
Al ₂ O ₃	22.36 wt.%
MgO	0.80 wt.%
CaO	0.11 wt.%
Na ₂ O	11.53 wt.%
total	100.00 wt.%

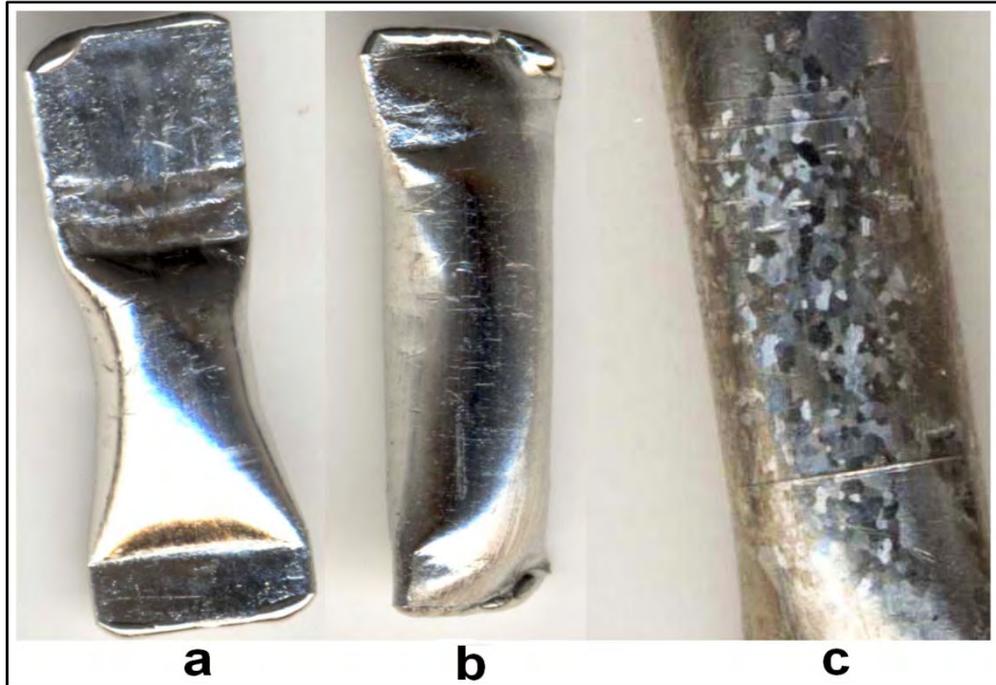


Abbildung 14: (a) geschlossene Kapsel vor dem Experiment; (b) aufgeblähte Kapsel nach dem Experiment; (c) Rekrystallisation von Platin durch langanhaltendes Glühen. Durchmesser der Kapseln 3,4 mm.

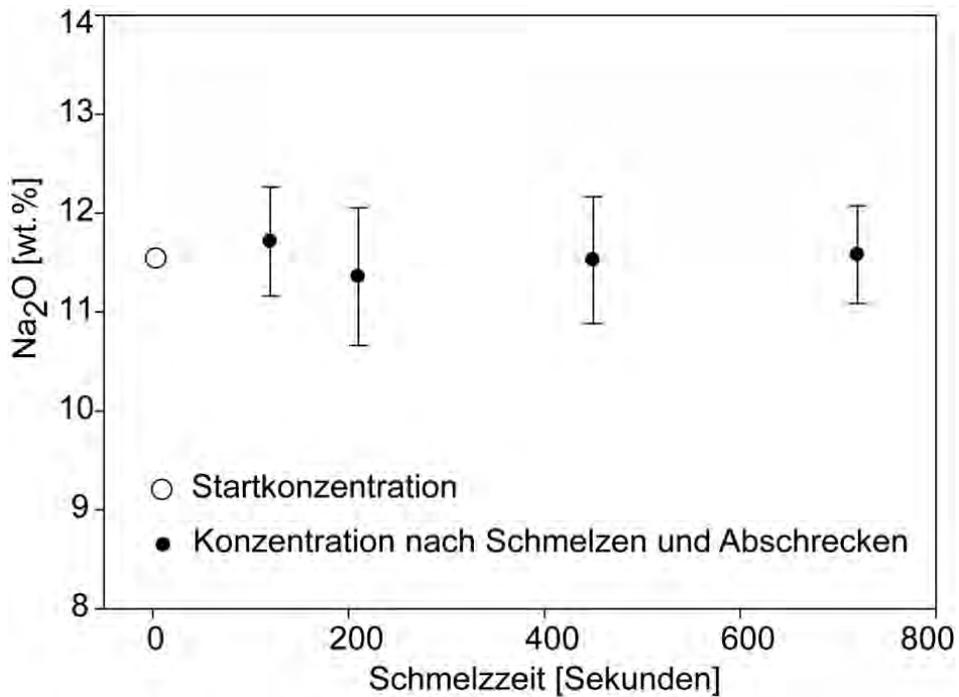


Abbildung 15: Vorabtest zur Klärung möglicher Na-Evaporation während der Kapselfüllung. Na-reiches Material (Tabelle 5) wurde in offenen Probenkapseln für unterschiedliche Zeiten bei 1600°C geschmolzen. Fehlerbalken = 1-Sigma Abweichung

2.3.2 Durchführung

Für die Durchführung der Experimente (Abbildung 16) wurden die Kapseln in einem kleinen Korundtiegel befestigt und durch dünne Korundstäbe voneinander getrennt. Dieser Tiegel wurde mittels Platindraht am unteren Ende eines 60 cm langen Korund-Doppelrohres befestigt. Ebenfalls am unteren Ende dieses Doppelrohres befand sich zur Temperaturkontrolle ein Thermoelement Typ B (PtRh6-PtRh30, Genauigkeit $\pm 2^\circ\text{C}$), dessen Zuleitungen durch die beiden Kanülen des Doppelrohres weggeführt wurden. Dieses Thermoelement wurde mit Golddraht (Schmelzpunkt 1064°C) kalibriert.

Das Korundrohr konnte zusammen mit dem Proben Tiegel über eine Zahnradmechanik schnell und präzise im Ofenrohr (Durchmesser 5 cm) eines Vertikalofens (GERO-NABERTHERM, HRTV 70-250) auf und ab bewegt werden. Dieser Ofen wurde über ein Kontroll- und Regelmodul (Fa. Eurotherm) auf 1600°C programmiert und mit einem internen Typ B -Thermoelement kontrolliert. Das genaue Temperaturprofil des Ofenrohres wurde ausgemessen, um den heißesten Punkt zu kennen (Abbildung 16).

Da die ofeninternen Thermoelemente sich nahe bei den Heizelementen und nicht im Vertikalrohr befinden, ergab sich zwischen beiden Thermoelementen eine Differenz von etwa 20 K, die jedoch bei Temperaturen über 1200°C ausreichend konstant war. Der Temperaturregler des Ofens konnte nach der Kalibrierung zur präzisen und programmierbaren Temperaturregelung im Vertikalrohr verwendet werden.

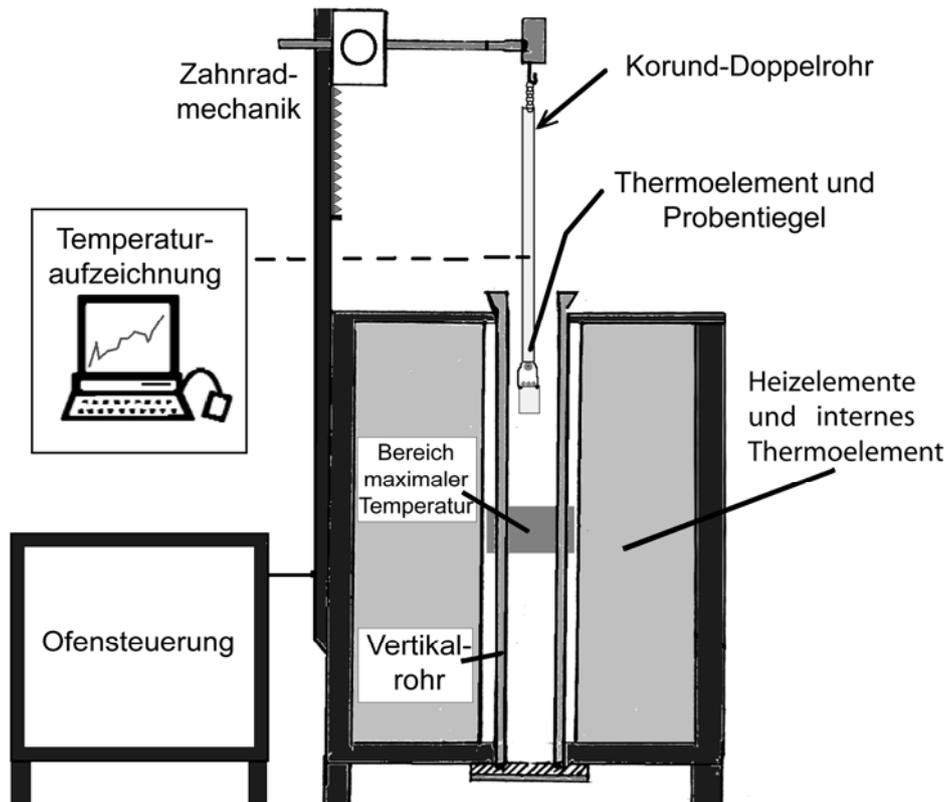


Abbildung 16: Schnittzeichnung des Ofens und des experimentellen Aufbaus.

Zur Durchführung der Experimente wurde der Ofen auf 1600°C vorgeheizt und (zum Erhalt einer stabilen Regelung) über Nacht bei dieser Temperatur belassen. Ein Experimente startete damit, daß die Kapseln in den Bereich der maximalen Temperatur des Ofens eingebracht und für 2 Minuten geschmolzen wurden. Anschließend erfolgte die programmierte Reduzierung mit 100 K/h (etwa 1,66 K/min) auf die jeweilige Experiment-Temperatur ($T_{\text{exp}} = 1300^{\circ}\text{C}$, 1350°C oder 1450°C). Ein Experiment dauerte etwa 4-5 Tage. In dieser Zeit wurde die Temperatur periodisch alle 12-14 Stunden zwischen T_{exp} und $T_{\text{exp}} + 15\text{ K}$ variiert, um Olivin aufzulösen und neu zu kristallisieren. Zur Beendigung des Experimentes wurde das Rohr mit Probenhalter zügig aus dem Ofen gezogen, was bei einer Abkühlrate von ca. 500 K/sec einer Abschreckung entspricht. Abschließend wurden die Kapseln aufgetrennt, in Epoxid-Harz gegossen, angeschliffen und poliert.

2.3.3 Datenauswertung

Um Klarheit über einen möglichen Na-Verlust durch undichte Kapseln zu erlangen, wurde eine Massenbilanz auf Basis einer 4x7-Matrix erstellt.

$$x_{Glas} \begin{pmatrix} k_{11} \\ \vdots \\ k_{17} \end{pmatrix} + x_{Olivin} \begin{pmatrix} k_{21} \\ \vdots \\ k_{27} \end{pmatrix} + x_{Na-Verlust} \begin{pmatrix} k_{31} \\ \vdots \\ k_{37} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_{41} \\ \vdots \\ k_{47} \end{pmatrix} \xleftrightarrow{\text{Differenzen minimiert}} \begin{pmatrix} k_{51} \\ \vdots \\ k_{57} \end{pmatrix}$$

berechnete *analysierte*
Gesamtzusammensetzung

Die Faktoren x_{Glas} , x_{Olivin} und $x_{Na-Verlust}$ entsprechen den relativen Anteilen von Glas, Olivin und der Menge (gegebenenfalls) evaporierten Natriums und ergeben in der Summe 1. Die Elemente k_{i1} bis k_{i7} der Vektoren repräsentieren die Konzentrationen von Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , CaO sowie die Analysensumme der entsprechenden Phase. Die Summe der Skalarprodukte ergibt rechnerisch die Gesamtzusammensetzung („Bulk“) des Systems. Diese Werte sollten mit den Ausgangskonzentrationen der Experimente, wie sie vorab gemessen wurden, übereinstimmen, d.h. die Differenzen der Bulk-Konzentrationen sollten minimal sein. Das lineare Gleichungssystem wurde von der *SOLVER*-Funktion der Software MS-Excel nach x_{Glas} , x_{Olivin} und $x_{Na-Verlust}$ gelöst, indem die folgenden Vorgaben erfüllt wurden:

$$x_{Glas} + x_{Olivin} + x_{Na-Verlust} = 1 \quad \text{und}$$

$$\sum_{i=1}^7 (k_{4n} - k_{5n}) \Rightarrow \text{Minimum}$$

Aus der Annahme, daß Na-Verlust aus 100 wt.% Na_2O besteht, gilt zudem:

$$k_{31}=100 \quad \text{und} \quad k_{32} \text{ bis } k_{37} = 0.$$

Weitere Nebenbedingungen beziehungsweise Voreinstellungen für die Software waren: Vorgabe, daß ($k_{4n} \geq k_{5n}$) (zur Vermeidung negativer Differenzen), Verwendung eines Quasi-Newton-Algorithmus, maximale Berechnungszeit für Iterationen 100 Sekunden, Annahme eines linearen Modells, Verwendung nicht-negativer Werte, maximale Toleranz 5 % als akzeptable Abweichung vom Optimum.

2.4 Messungen am Meteoriten Semarkona

Von einem polierten Dünnschliff des unequilibrierten, gewöhnlichen Chondriten UOC Semarkona (LL3.0) (Leihgabe der University of New Mexico, USA, Schliff-Nr. UNM549) wurden 20 Chondren der Typen I und II untersucht. Im Vorfeld wurden ungeeignete Vertreter ausgeschlossen. Hierzu gehören solche mit radialstrahligen Strukturen, feinst- bzw. mikrokristalline Chondren und solche, die kein Glas oder keine Mesostasis aufweisen. Auch mechanisch zu sehr fragmentierte Chondren wurden aussortiert. Aus der verbliebenen Menge wurde eine zufällige Auswahl getroffen.

Nach Kenntnis der Zusammensetzungen aller auftretenden Phasen wurde die Gesamt-Zusammensetzung (Bulk) der Chondre berechnet. Mit der JEOL-Mikrosonde in Göttingen wurden von allen Chondren Elementverteilungsbilder von Kalzium, Magnesium, Eisen, Aluminium und Silizium erstellt (20 nA, fokussierter Strahl, 50 ms auf Peak, Schritt 2 μm). Durch Verwendung der Elementverteilungsbilder und der bekannten Konzentrationen der genannten Elemente in den auftretenden Phasen wurden von der JEOL-Software Phasenverteilungsbilder erzeugt. Aus diesen Bildern wurden die nicht zur Chondre gehörenden Bereiche manuell entfernt. Die relativen Häufigkeiten der Farben konnten dann mit der Farb-Histogramm-Funktion von ADOBE-Photoshop ausgegeben und in die Modalbestände der Chondren umgerechnet werden.

Mit der Software *MELTS* ASIMOW and GHIORSO, 1998 wurden aus den Gesamtzusammensetzungen die Liquidustemperaturen der 20 Chondren errechnet. Desweiteren wurden (ausgehend von den Bulk-Konzentrationen und den Liquidustemperaturen) für alle Chondren der Kristallisationsverlauf mit zunehmender Abkühlung sowohl für equilibrierte als auch für fraktionierte Kristallisation berechnet.

3. Ergebnisse

3.1 Referenzolivine

Zur Überprüfung der EMS- Spurenelementanalytik für Natrium in Olivin wurden Vergleichsmessungen mit SIMS an Olivinkörnern von terrestrischen vulkanischen Gesteinen durchgeführt. Zu allen SIMS-Messungen gibt es EMS-Analysendaten von der gleichen Stelle auf dem Mineralkorn. Lediglich bei den San Carlos Messungen wurde ein Mittelwert aus fünf EMS-Daten zum Vergleich verwendet, da die EMS-Messungen nicht genau an den Positionen der SIMS-Messungen stattfanden.

An zwei Olivinkörnern 08-06-B-2 und 08-06-B-3 eines Tuffs aus dem Pulvermaar (Westeifel) wurden an insgesamt fünf Stellen Analysen mit SIMS durchgeführt. Die gemessenen Na₂O-Konzentrationen liegen zwischen 0.0097 und 0.0102 wt.% Na₂O. Ein Olivinkorn 08-06-D-2 eines vulkanischen Gesteins von Mt. Overlord (Antarktis) wurde dreimal (jeweils mit 0.0051 wt.%) gemessen. In einem Olivin eines präparierten Stückes des San Carlos Peridotiten (08-07-ol-SC1) wurden acht SIMS Messungen durchgeführt. Die gemessenen Werte liegen zwischen 0.0062 und 0.0070 wt.% Na₂O. Diesen Zahlen wurden die EMS-Resultate gegenübergestellt. Die Daten sind innerhalb des Fehlers identisch (Tabelle 6 und Abbildung 17).

Tabelle 6: Vergleich der SIMS- und EMS-Messungen von Na in Referenzolivinen

SIMS-Messdatei	Na ₂ O wt.% SIMS (± 0.0005)	Na ₂ O wt.% EMS (± 0.0015)
08-06-B-2_0l-PmWE-141008a	0.0100	0.0105
08-06-B-2_0l-PmWE-141008b	0.0097	0.0105
08-06-B-2_0l-PmWE-141008c	0.0102	0.0105
08-06-B-3_0l-PmWE-141008a	0.0099	0.0113
08-06-B-3_0l-PmWE-141008c	0.0102	0.0113
08-06-D-2_ol_MtOvl-151008a	0.0051	0.0051
08-06-D-2_ol_MtOvl-151008b	0.0051	0.0051
08-06-D-2_ol_MtOvl-151008c	0.0052	0.0047
08-07-ol_SC1-151008a	0.0063	0.0062
08-07-ol_SC1-151008b	0.0063	0.0062
08-07-ol_SC1-151008c	0.0062	0.0062
08-07-ol-SC1-151008d	0.0067	0.0062
08-07-ol-SC1-151008e	0.0063	0.0062
08-07-ol-SC1-151008f	0.0066	0.0062
08-07-ol-SC1-161008a	0.0066	0.0062
08-07-ol-SC1-161008b	0.0070	0.0062

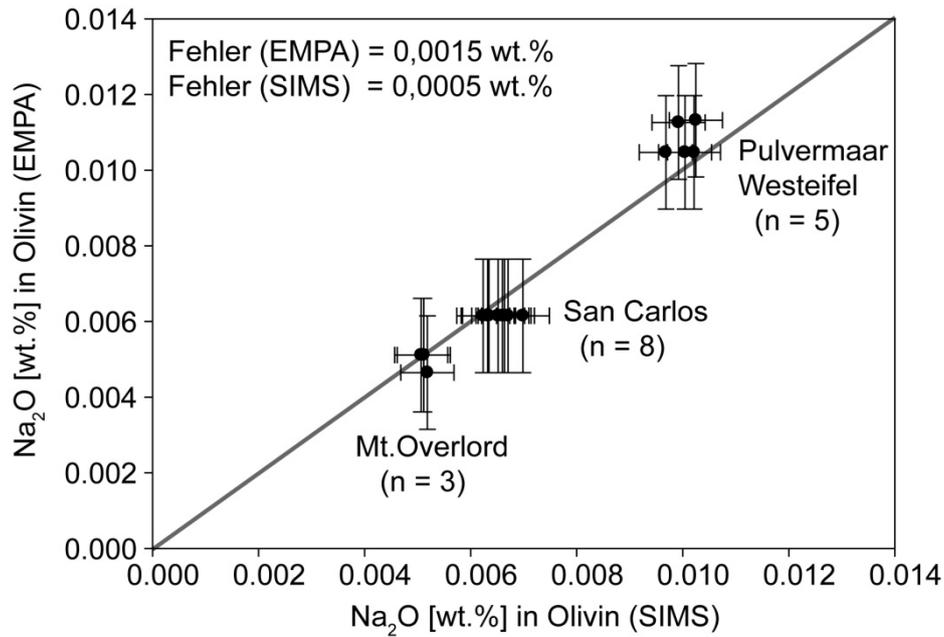


Abbildung 17: Vergleich der SIMS- und EMS-Messungen von Na₂O in Olivin. Eingezeichnet ist die 1:1-Linie.

3.2 Experimente

Es wurden drei Experimente bei 1300°C, 1350°C und 1450°C mit jeweils zwölf Kapseln durchgeführt. In den Kapseln war jeweils Probenmaterial mit den Startzusammensetzungen CN01A-D, CN03A-D und CN04A-D (siehe Tabelle 4).

Die Kapseln der Experimente bei 1300°C und 1350°C waren nach dem Versuch äußerlich unbeschadet. Während des Versuches bei 1450°C ist Kapsel CN01-B geplatzt und leergelaufen. Das Material wurde verworfen. Bei der lichtmikroskopischen Betrachtung der restlichen Produkte nach den Versuchen zeigt sich, daß die Kapseln von CN04-A und CN04-B (jeweils 1450°C) zwar Glas, jedoch kein Olivin enthalten. Alle anderen Kapseln enthalten sowohl Glas als auch Olivin. Diese Phasen sind jedoch in allen Fällen auf mehrere kleine Schmelztröpfchen verteilt, die an den Innenwänden der Kapseln haften.

Die vollständigen Daten von den Versuchsprodukten Olivin und Mesostasis sind in Anhang 1 bis Anhang 6 aufgelistet. Die Ergebnisse der Berechnung der relativen Mesostasis- und Olivinanteile findet sich in Anhang 7.

3.2.1 Experiment bei 1300°C

Der experimentelle Durchgang bei 1300°C produzierte in allen 12 Kapseln zahlreiche kleine, hypidiomorphe bis voll ausgebildete Olivinkörner (etwa 100 x 30 µm), die in einer glasigen Mesostasis eingebettet sind (Abbildung 18). In einigen Fällen ist der Olivin barren- oder lattenförmig geformt, wobei die Länge dann bis zu 300 µm variieren kann.

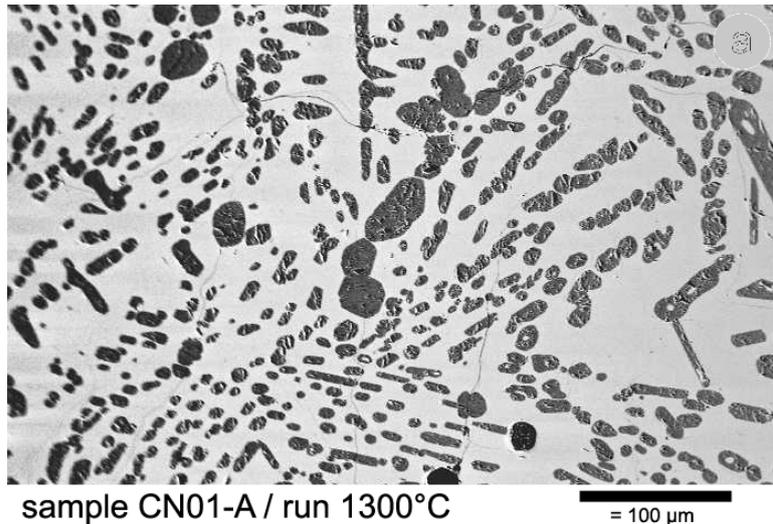


Abbildung 18: BSE-Bild eines repräsentativen Ausschnitts der Textur der Proben des 1300°C-Experimentes. Ol eingebettet in Glas.

Die Mikrosondenanalysen der CN01-Proben zeigen 0.09 – 0.11 wt.% Na₂O im Glas und 0.0019 – 0.0029 wt.% Na₂O im Olivin. CN03-Proben haben 5.10 – 5.83 wt.% Na₂O im Glas und 0.0071 – 0.0085 wt.% Na₂O im Olivin und die Analysen in CN04 offenbaren 9.40 – 9.90 wt.% Na₂O im Glas und 0.0107 – 0.0165 wt.% Na₂O im Olivin.

Die CaO-Konzentrationen im Olivin variieren zwischen 0.2522 – 0,2718 wt.% (CN01), 0.1226 – 0.1520 wt.% (CN03) und 0.0115 – 0.0161 wt.% (CN04), während das Glas zwischen 13.27 – 13.81 wt.% (CN01), 5.16 – 6.45 wt.% (CN03) und 0.02 – 0.04 wt.% (CN04) CaO enthält.

Die SOLVER-Software berechnet für die CN01-Proben einen Olivinanteil zwischen 25.4 und 27.5 %, für CN03 zwischen 29.2 und 34.3 % und für CN04 zwischen 28.3 und 30.1 %. Desweiteren wurde bei 1300°C lediglich für CN04B und CN04D ein unbedeutender Na-Verlust von < 0.2 wt.% Na₂O (bezogen auf das Gesamtsystem) berechnet.

Für die jeweiligen vier CN03- und vier CN04-Einzelproben des 1300°C-Versuches ergeben sich Verteilungskoeffizienten $D_{\text{Na}}(\text{Ol}, \text{Mesostasis})$ zwischen 0.0011 und 0.0016. Die CN01-Na-Daten sind rechnerisch wegen ihrer geringen Na-Konzentrationen im System und des hohen relativen Fehlers für die D-Wert Berechnung nicht anwendbar. Im Diagramm zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Mesostasiszusammensetzung und Natriumgehalt im Olivin. Mit der Software IsoPlot (LUDWIG, 2003b) wurde für die Meßdaten das gewichtete Mittel des Verteilungskoeffizienten berechnet. Dieser Wert liegt für die 1300°C-Proben (Abbildung 19) bei $D_{\text{Na}} = 0.00142 \pm 0.00013$ (2-sigma).

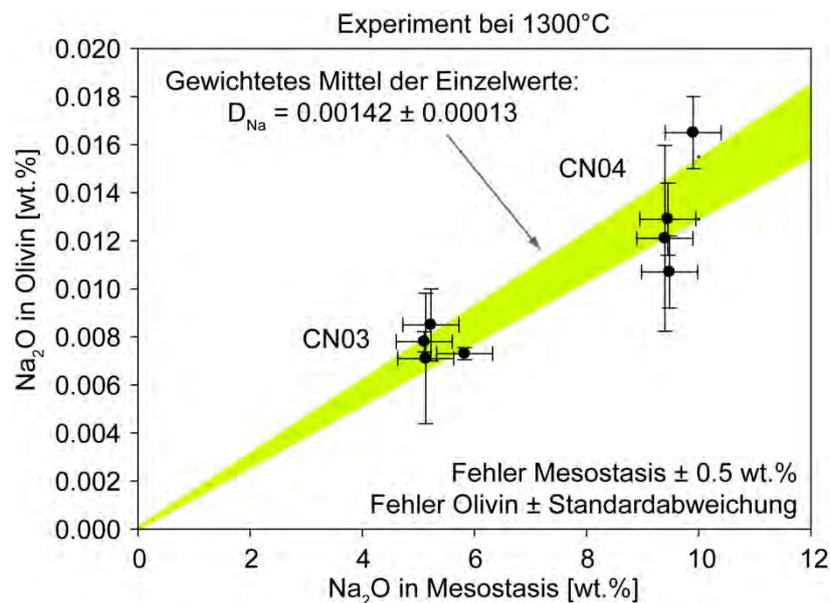


Abbildung 19: Verteilung von Natrium zwischen Olivin und Schmelze im Experiment bei 1300°C.

3.2.2 Experiment bei 1350°C

Bei 1350°C gebildete Produkte enthalten in den Proben von CN03 und CN04 Olivinkörner, die in Bezug auf Häufigkeit, Größe und Form mit den entsprechenden Proben von 1300°C vergleichbar sind. Lediglich die CN01-Proben weisen eine geringere Häufigkeit der Mineralkörner auf, wogegen deren maximale Größe auf 100 μm in der Breite und 500 μm in der Länge angestiegen ist. Olivin hat sich in allen Kapseln in einer Mesostasis ausgebildet, die aus dentritischem und fächerförmigem Olivin und aus Glas besteht.

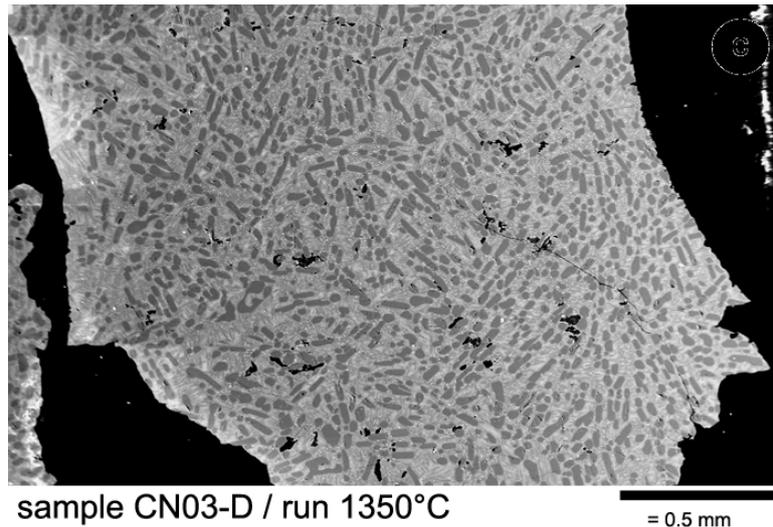


Abbildung 20: BSE-Bild eines repräsentativen Ausschnitts der Textur der Proben des 1350°C-Experimentes. Ol eingebettet in eine Mesostasis aus Glas und Quenchkristallen.

Analysen der CN01-Proben zeigen 0.08 - 0.10 wt.% Na₂O in der Mesostasis (integrierte Messung mit 30 µm Strahldurchmesser) und 0.0017 - 0.0034 wt.% Na₂O im Olivin. CN03-Proben haben 5.29 - 5.66 wt.% Na₂O in der Mesostasis und 0.0066 - 0.0076 wt.% Na₂O im Olivin und CN04-Proben enthalten 8.44 - 8.77 wt.% Na₂O in der Mesostasis und 0.0100 - 0.0107 wt.% Na₂O im Olivin.

Die CaO-Konzentrationen im Olivin variieren zwischen 0.2312 - 0.2496 wt.% (CN01), 0.1267 - 0.1371 wt.% (CN03) und 0.0033 - 0.0360 wt.% (CN04) während die Mesostasis 11.60 - 13.13 wt.% (CN01), 5.72 - 7.49 wt.% (CN03) und 0.02 - 0.06 wt.% (CN04) CaO enthält.

Die SOLVER-Software berechnet für die CN01-Proben einen Olivinanteil zwischen 18.7 und 24.5 %, für CN03 zwischen 27.9 und 38.7 % und für CN04 zwischen 25.2 und 29.6 %. Na-Verluste wurden für alle vier CN04-Proben mit 0.5-0.8 % des Gesamtsystems berechnet.

Ähnlich dem vorangegangenen Versuch ergibt sich auch bei 1350°C ein linearer Zusammenhang zwischen Na-Gehalt der Mesostasis und im Olivin. Die Verteilungskoeffizienten D_{Na} der CN03- und CN04-Einzelproben liegen zwischen 0.0012 und 0.0014. Die CN01-Daten liefern wegen des Meßfehlers unrealistisch hohe Werte von $D_{Na} > 0.017$. Das gewichtete Mittel des Verteilungskoeffizienten beträgt $D_{Na} = 0.00133 \pm 0.00011$ (2-sigma) (Abbildung 21).

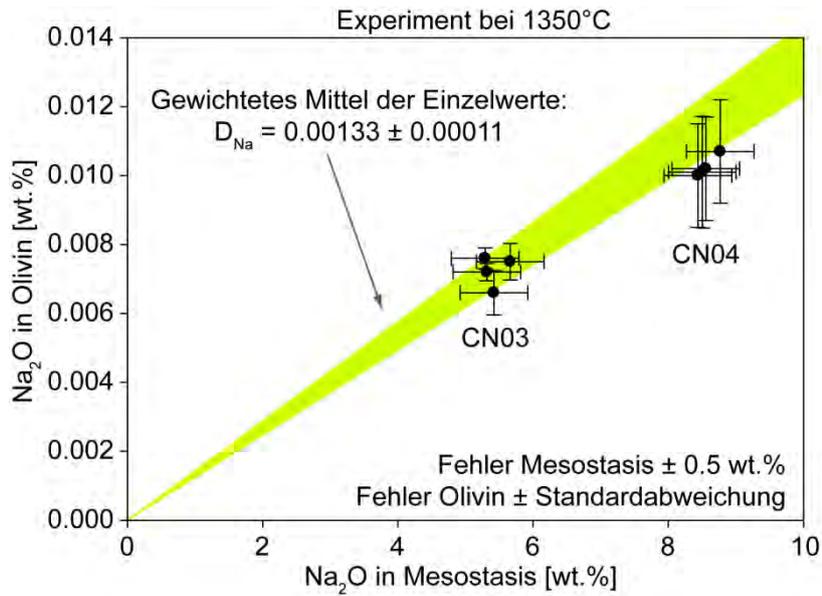


Abbildung 21: Verteilung von Natrium zwischen Olivin und Schmelze im Experiment bei 1350°C.

3.2.3 Experiment bei 1450°C

Die Produkte der 1450°C-Proben weichen von den Ergebnissen der vorherigen beiden Experimenten deutlich ab. Die Textur unterscheidet sich dadurch, daß sich im Mittel 3-7 große Olivinkörner (< 2.5 mm) in einer reinen Glasmesostasis befinden. Diese ist auch stets an einem Ende der Kapsel gesammelt, wogegen nur in Einzelfällen zusätzliche Schmelztröpfchen an der Innenseite der Kapsel haften.

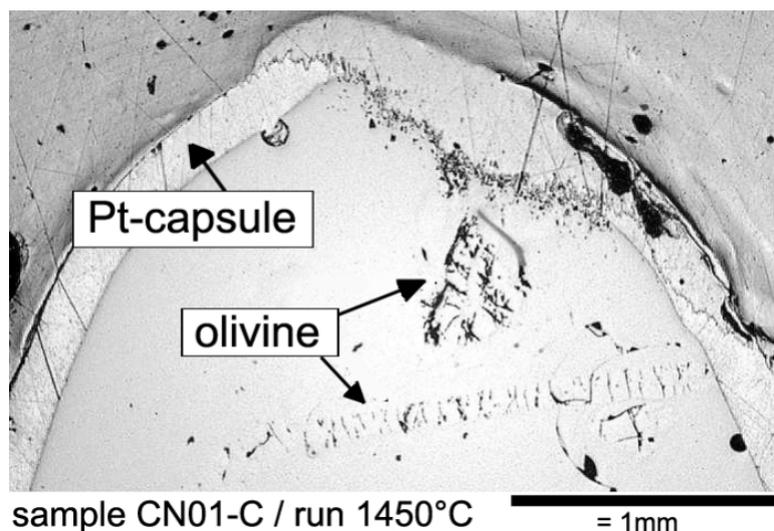


Abbildung 22: Aufricht-Bild der Probe CN01C des 1450°C-Experimentes. Große Ol-Körner eingebettet in Glas.

Analysen der CN01-Proben zeigen 0.08 - 0.16 wt.% Na₂O im Glas und 0.0005 - 0.0022 wt.% Na₂O im Olivin. CN03-Proben haben 2.59 – 3.78 wt.% Na₂O im Glas und 0.0056 - 0.0074 wt.% Na₂O im Olivin und CN04-Proben enthalten 4.73 – 5.00 wt.% Na₂O im Glas und 0.0078 und 0.0082 wt.% Na₂O im Olivin.

Die CaO-Konzentrationen im Olivin variieren zwischen 0.2123 - 0.2305 wt.% (CN01), 0.0977 - 0.1080 wt.% (CN03) und 0.0017 - 0.0035 wt.% (CN04) während die Mesostasis 9.61 – 9.71 wt.% (CN01), 4.34 – 4.54 wt.% (CN03) und 0 – 0.03 wt.% (CN04) CaO enthält.

Die SOLVER-Software berechnet für die CN01-Proben einen Olivinanteil zwischen 2.3 und 3.7 %, für CN03 zwischen 5.8 und 11.7 % und für CN04 zwischen 2.6 und 3.7 %. Für CN01-Proben wurden keine Na-Verluste berechnet. Bei CN03 werden Verluste von 0.5 wt.% (CN03B) und 1.13 wt.% (CN03C) angezeigt. Die höchsten Verluste offenbaren sich bei CN04C mit 2.37 wt.% und bei CN04D mit 2.03 wt.%, jeweils bezogen auf das Gesamtsystem.

Die Proben des 1450°C-Experimentes haben die kleinsten Olivinanteile. Somit fällt die Anreicherung der Schmelze mit Natrium am geringsten aus. Die berechneten Verteilungskoeffizienten von Na liegen für CN01 zwischen 0.0063 und 0.147 sowie für CN03 und CN04 zwischen 0.0016 und 0.0022. Das gewichtete Mittel des Verteilungskoeffizienten beträgt $D_{Na} = 0.00181 \pm 0.00024$ (2-sigma) (Abbildung 23).

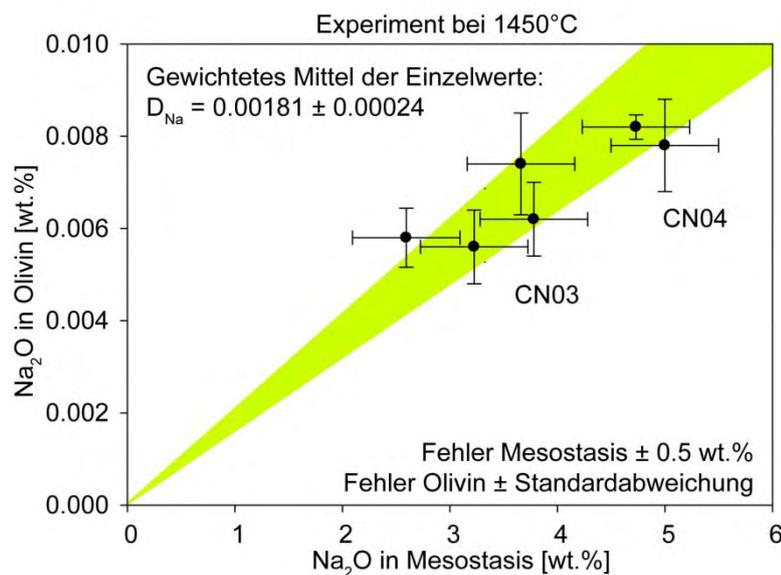


Abbildung 23: Verteilung von Natrium zwischen Olivin und Schmelze im Experiment bei 1450°C.

3.3 Messungen am Meteoriten Semarkona

3.3.1 Allgemeines und Abbildungen

Die 20 untersuchten Chondren haben Größen zwischen 250 μm und 1700 μm (in der jeweils längsten Ausdehnung). In Bezug auf ihren Gehalt an FeO in Olivin und die vorherrschende Phase (MCSWEEN, 1977) lassen sich diese in Fe-ärmere Typ IA ($f_{\text{a}<10}$, Ol-dominiert, C19, C50, C68), Typ IAB ($f_{\text{a}<10}$, Ol- und Px-dominiert, C03, C25, C38, C41, C44 und C54) und Typ IB ($f_{\text{a}<10}$, Px-dominiert, C51 und C52) einteilen. Fe-reichere Chondren werden unterteilt in die Typen IIA ($f_{\text{a}>10}$, Ol-dominiert, C01, C15, C33, C55, C58 und C63), Typ IIAB ($f_{\text{a}>10}$, Ol- und Px-dominiert, nur C08) und schließlich Typ IIB ($f_{\text{a}>10}$, Px-Dominanz, C09 und C72). Im Text werden die Chondren unterteilt in Typ I und II behandelt.

Bei den Abbildungen der nächsten Seiten kommt zuerst eine Übersichtsdarstellung (Rückstreuelektronenbild) des gesamten untersuchten Semarkonastückes unter Benennung der näher analysierten Chondren (Abbildung 24).

Auf den nachfolgenden sieben Seiten werden die 20 untersuchten Chondren in numerischer Reihenfolge detailliert dargestellt. Jeweils links ist zeigt ein Rückstreuelektronenbild die nummerierten Meßpunkte in Olivin und auf der rechten Seite zeigt ein Phasenverteilungsbild das Auftreten von Olivin (rot), Orthopyroxen (gelb), Klinopyroxen (grün) und Glas (blau).

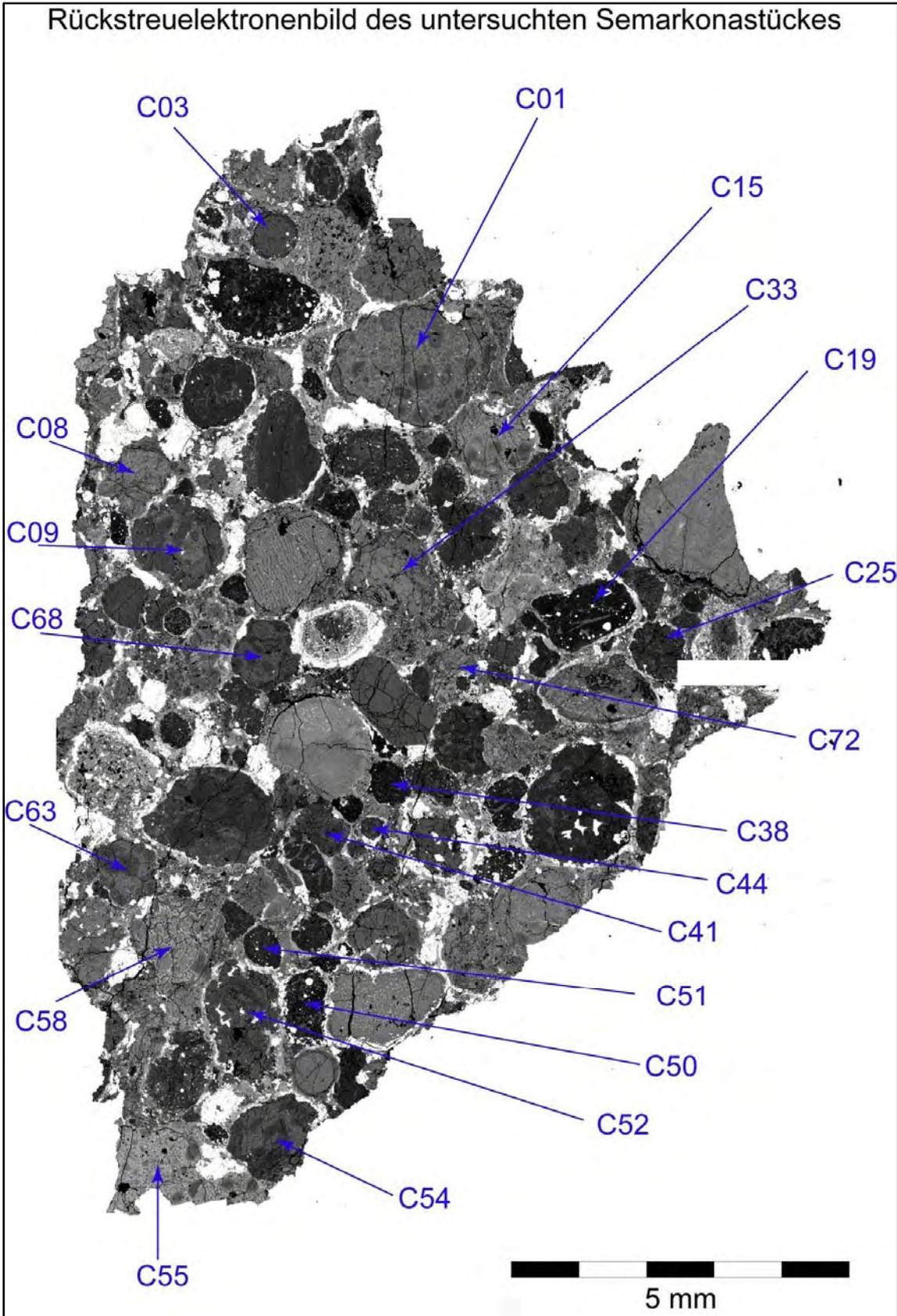


Abbildung 24: Übersichtsbild des untersuchten Semarkonastückes (BSE-Bild). Die 20 untersuchten Chondren sind mit Nummer angezeigt.

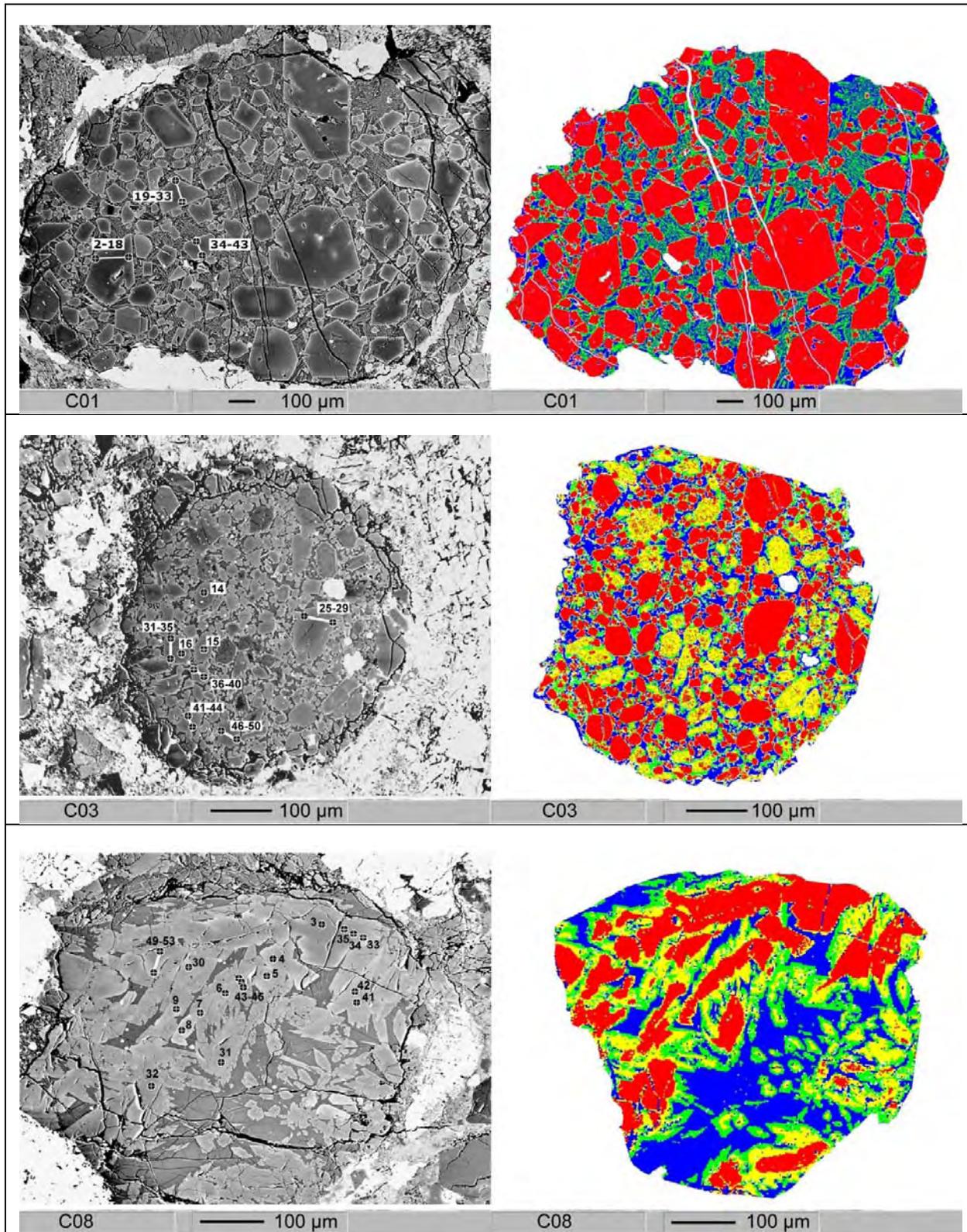


Abbildung 25: Rückstreuerelektronenbilder (jeweils links) und Phasenverteilungsbilder (jeweils rechts) der Chondren C01, C03 und C08. Rot = Olivin, gelb = Opx, grün = Cpx und blau = Glas.

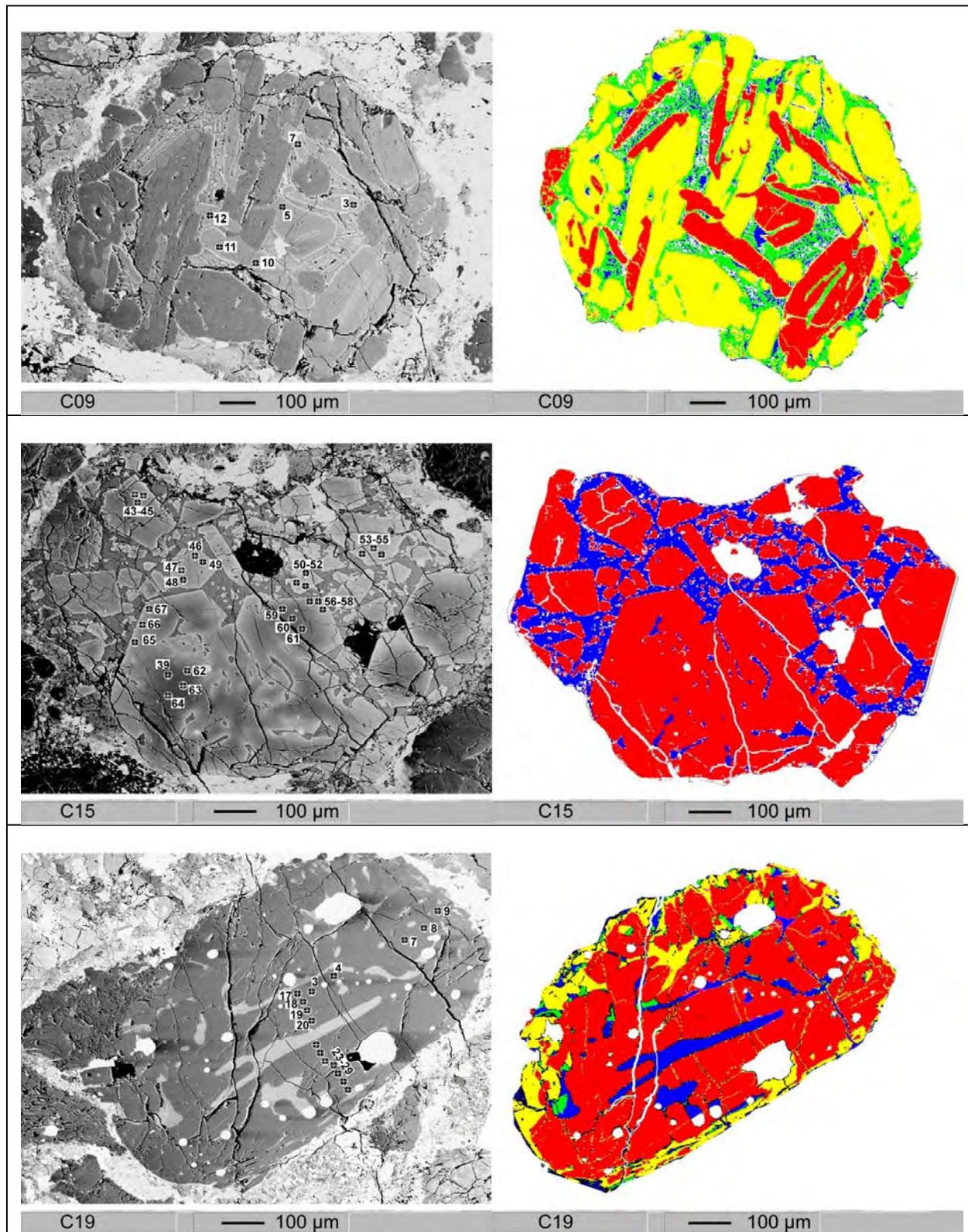


Abbildung 26: Rückstreuungsbilder (jeweils links) und Phasenverteilungsbilder (jeweils rechts) der Chondren C09, C15 und C19. Rot = Olivin, gelb = Opx, grün = Cpx und blau = Glas.

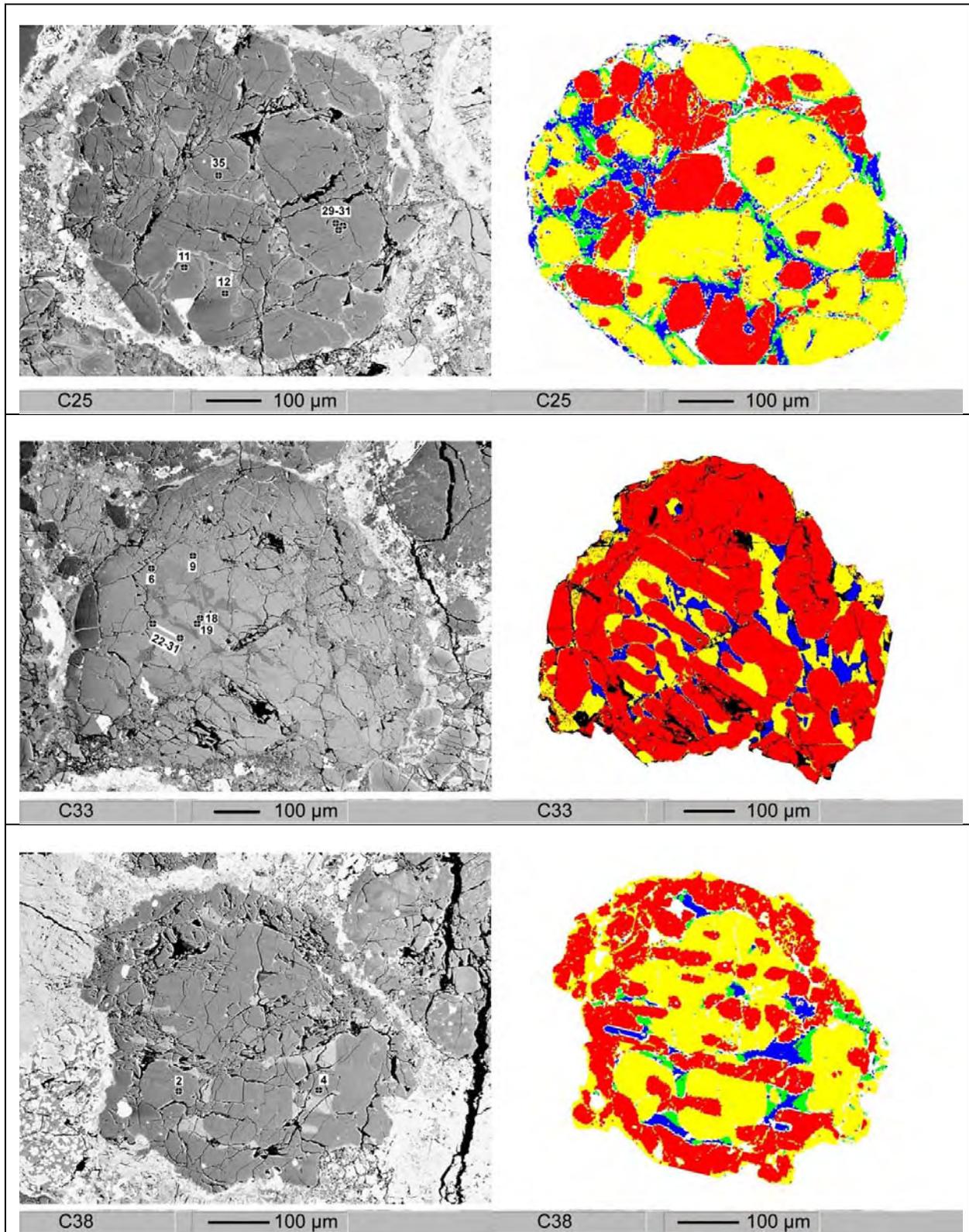


Abbildung 27: Rückstreuelektronenbilder (jeweils links) und Phasenverteilungsbilder (jeweils rechts) der Chondren C25, C33 und C38. Rot = Olivin, gelb = Opx, grün = Cpx und blau = Glas.

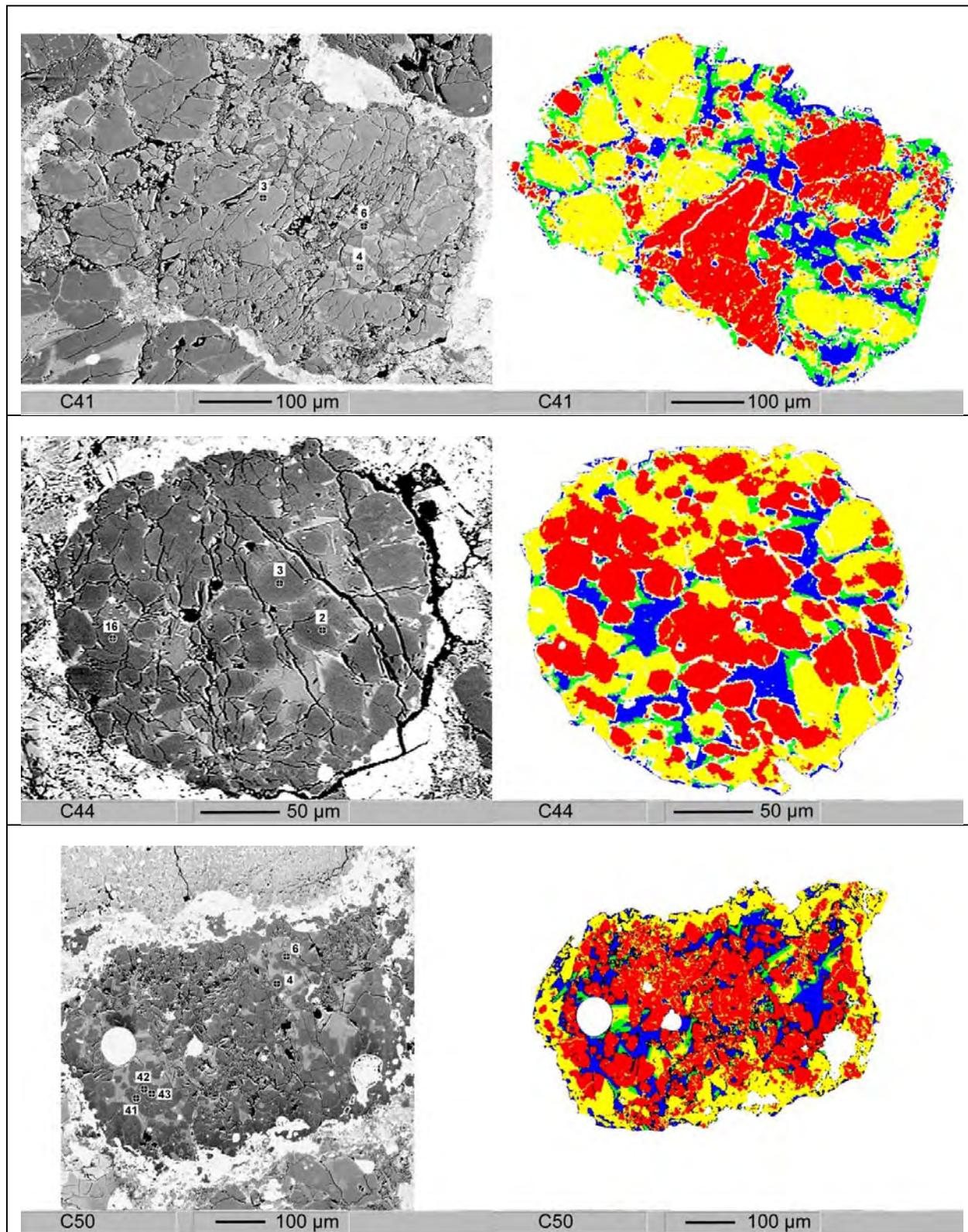


Abbildung 28: Rückstreuelektronenbilder (jeweils links) und Phasenverteilungsbilder (jeweils rechts) der Chondren C41, C44 und C50. Rot = Olivin, gelb = Opx, grün = Cpx und blau = Glas.

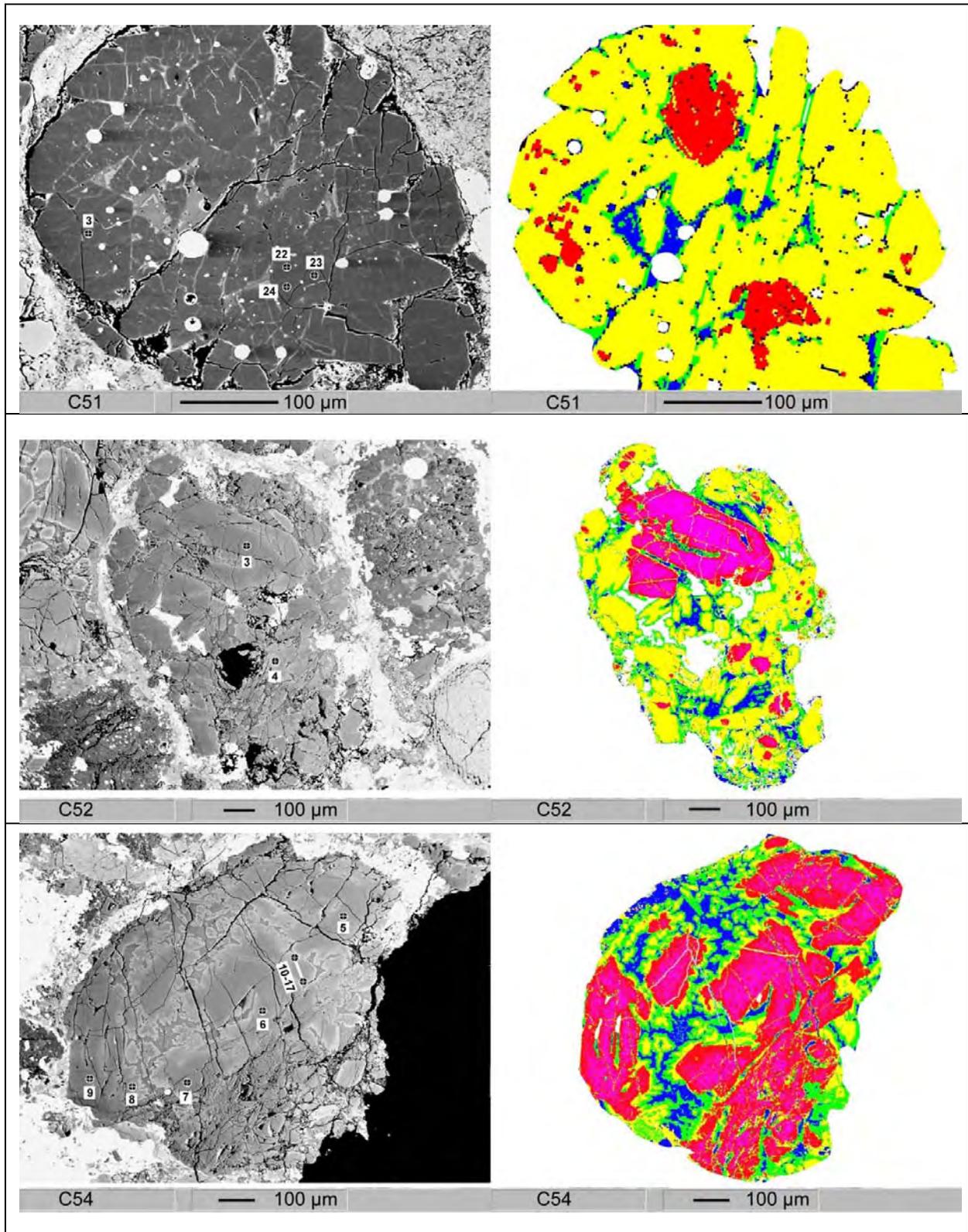


Abbildung 29: Rückstreuungsbilder (jeweils links) und Phasenverteilungsbilder (jeweils rechts) der Chondren C51, C52 und C54. Rot = Olivin, gelb = Opx, grün = Cpx und blau = Glas.

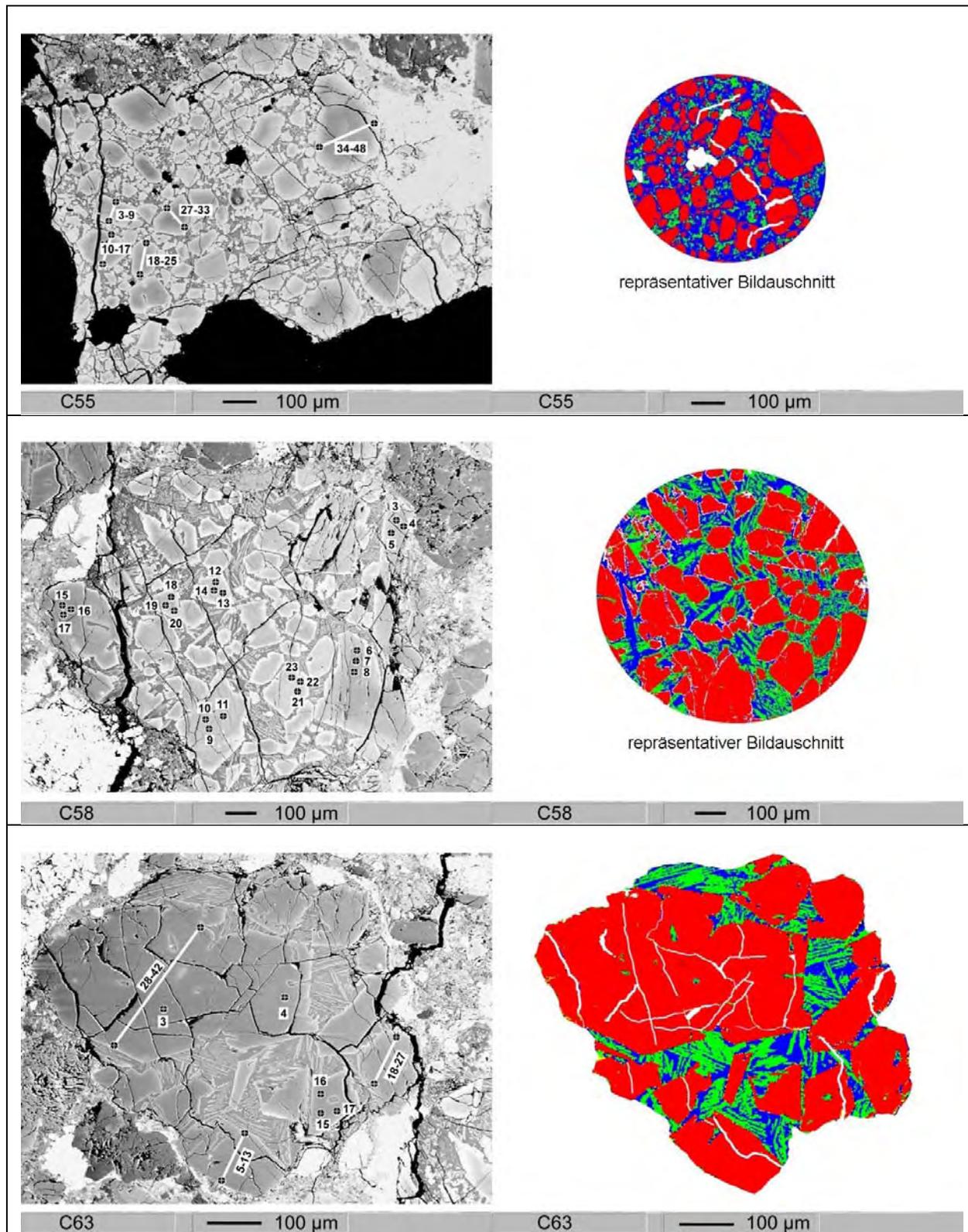


Abbildung 30: Rückstreuungsbilder (jeweils links) und Phasenverteilungsbilder (jeweils rechts) der Chondren C55, C58 und C63. Rot = Olivin, gelb = Opx, grün = Cpx und blau = Glas.

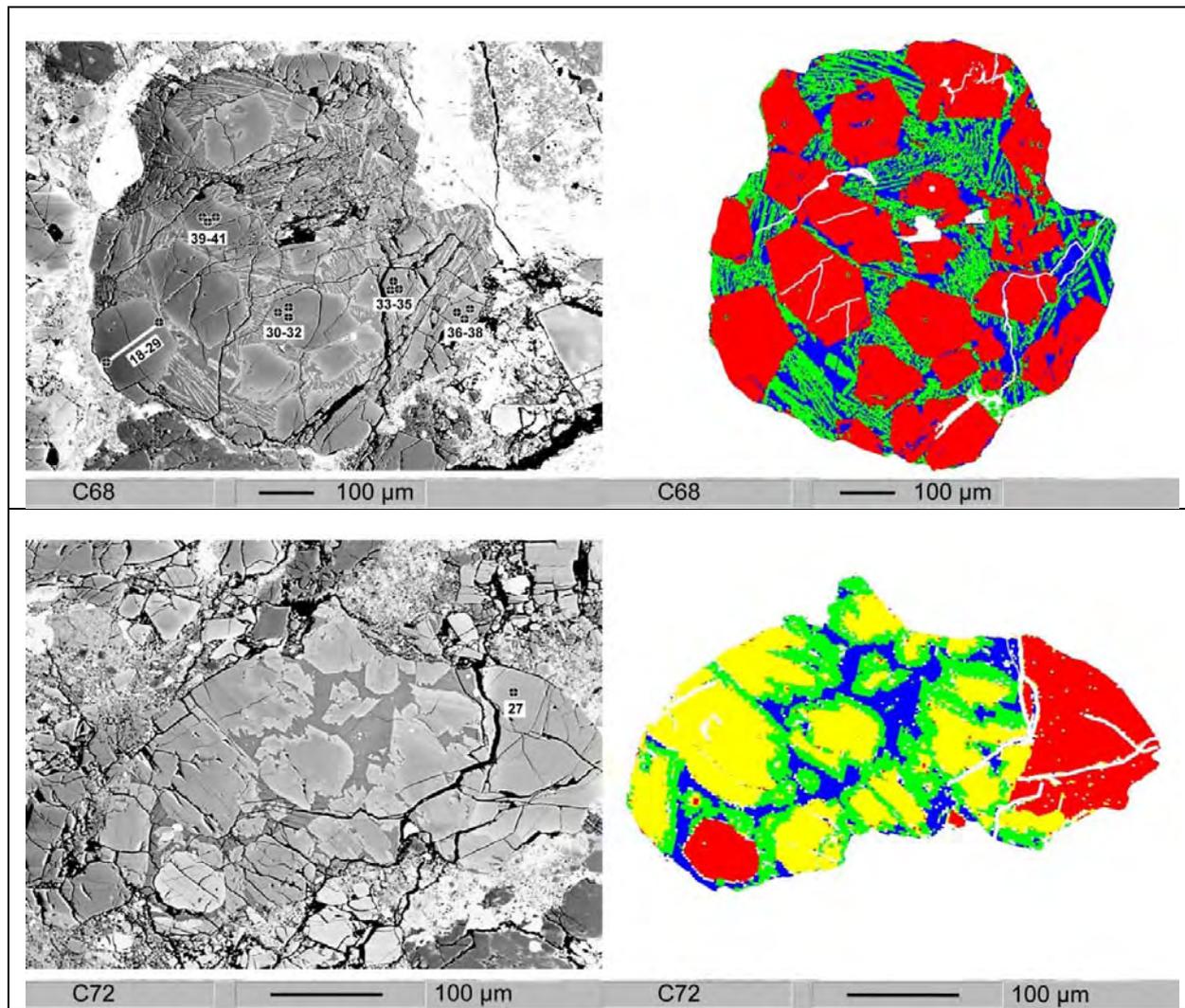


Abbildung 31: Rückstreuelektronenbilder (jeweils links) und Phasenverteilungsbilder (jeweils rechts) der Chondren C68 und C72. Rot = Olivin, gelb = Opx, grün = Cpx und blau = Glas.

3.3.2 Typ-I Chondren

a) Chondre C19, C38, C50 und C51

Die beiden Chondren C19 (Abbildung 26) und C50 (Abbildung 28) bestehen aus einem einzigen großen Olivinkristall (71 % bzw. 48 % Ol) mit Glaseinschlüssen von 7 % (C19) und 11 % (C50) und ist vollständig von einem dünnen Enstatit-Rand umgeben.

C38 (Abbildung 27) enthält Olivin und Enstatit etwa zu gleichen Teilen (je 46 %), wobei die Chondre von einem Olivinrand umgeben ist und das Innere eine BO-Textur aufweist. Pyroxen füllt die Zwischenräume zwischen den Olivinbalken.

C51 (Abbildung 29, Typ IB) enthält rund 8 % Olivin, die als porphyrische Kristalle in 82 % Enstatit eingebettet sind.

Diese vier Chondren weisen die geringsten FeO-Gesamtkonzentrationen (< 1.8 wt.% FeO_{bulk}) und die höchsten MgO-Werte (Mittelwert 42.7 wt.%) in der untersuchten Suite auf. Gleichzeitig haben diese Chondren auch die geringsten Natrium-Bulkkonzentrationen mit Werten < 0.22 wt.% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{bulk}}$. Die übrigen Bulk-Hauptelemente sind im Mittel vergleichbar mit allen anderen untersuchten Chondren: 51.2 wt.% SiO_2 , 0.15 wt.% MnO , 0.2 wt.% TiO_2 , 2.3 wt.% Al_2O_3 und 2.3 wt.% CaO .

Die Gläser der vier Chondren haben mit Mittelwerten von 56.5 wt.% SiO_2 , 0.55 wt.% FeO und 2.4 wt.% Na_2O die niedrigsten SiO_2 -, FeO - und Na_2O -Gehalte und mit Mittelwerten von 22.0 wt.% Al_2O_3 und 13.5 wt.% CaO die höchsten Gehalte dieser Elemente.

Der *fa*-Anteil der Olivine liegt bei allen vier Chondren bei unter 1 %. Diese Olivine haben auch die geringsten Na-Gehalte mit < 0.0015 wt.% Na_2O in Olivin (EMS). Nur bei C51 wurde zusätzlich eine Na-Messung mit SIMS im Olivin durchgeführt. Diese ergab 0.0005 wt.% Na_2O in Olivin. Leicht erhöht gegenüber den anderen Chondren sind dagegen die Gehalte von Ca, Ti und Al im Olivin mit Maximumwerten bei C19 von 0.38 wt.% CaO , 0.05 wt.% TiO_2 und 0.19 wt.% Al_2O_3 . Die Mittelwerte für Olivin in diesen vier Chondren liegen bei 0.29 wt.% CaO , 0.03 wt.% TiO_2 und 0.11 wt.% Al_2O_3 .

Aufgrund der geringen Konzentrationen von Natrium in Glas und Olivin und den damit verbundenen hohen relativen Fehlern sind diese Chondren für eine Berechnung des Verteilungskoeffizienten nur bedingt verwendbar. Bei Verwertung der C19- und C38-Daten ergeben sich unrealistisch hohe Werte von $D_{\text{Na}} = 0.031$ und 0.053 (vgl. Kap.3.2). Die C50-Daten erge-

ben $D_{\text{Na}} = 0.007$ und lediglich die C51-Daten (unter Verwendung der SIMS-Messung) ergeben mit $D_{\text{Na}} = 0.0028$ einen Wert, der vergleichbar mit bisher publizierten Werten (BORISOV et al., 2008; KROPF und PACK, 2008) ist.

Diese vier Chondren entsprechen der Typ-I-Definition nach ALEXANDER et al. (2008b) (< 1 wt.% FeO in Ol), gehören entsprechend aber auch zur Typ-I-Gruppe nach HEWINS (1997) (< 10 wt.% FeO in Ol). In dieser Arbeit erhält diese Gruppe von vier Chondren (nach den erhöhten Gehalten refraktärer Elemente) die Arbeitsbezeichnung Typ-I R.

b) Chondre C03, C25, C41, C44, C52, C54 und C68:

Chondre C68 (Abbildung 31, Typ IA, PO) besteht nur aus 61 wt.% idiomorphen Olivinkörnern, die in eine Mesostasis aus Glas und Klinopyroxen (als Abschreckphasen) eingebettet sind. Enstatit tritt nicht auf. Die Chondren C41 (Abbildung 28) und C52 (Abbildung 29) haben sind Px-dominierte Chondren, in der ein großes porphyrisches Olivinkorn in Enstatit (40 wt.% bei C41 bzw. 49 wt.% bei C52) eingebettet ist. Nur vereinzelt finden sich weitere, kleinere ($\ll 100 \mu\text{m}$) Olivinphasen. Der Enstatit ist an zahlreichen Stellen von Klinopyroxen umwachsen. C25 (Abbildung 27) ist ebenfalls Px-dominiert, doch tritt der Olivin gleichmäßiger verteilt in kleineren, idiomorphen Kristallen ($< 100 \mu\text{m}$) auf. C03 (Abbildung 25) und C44 (Abbildung 28) bestehen aus 45 wt.% (C03) bzw. 50 wt.% (C44) Olivin und 22 wt.% (C03) bzw. 36 wt.% (C44) Enstatit. Beide Phasen liegen in kleinen ($< 100 \mu\text{m}$), hypidiomorphen bis voll ausgebildeten Kristallen in einer Glasmesostasis vor. Chondre C54 (Abbildung 29) besteht aus 52 wt.% Olivin, der zunächst von Enstatit (19 wt.%) und abschließend von Klinopyroxen (21 wt.%) umwachsen ist. Die verbliebene Glasmenge beträgt 8 wt.%.

Der FeO Gesamtanteil in diesen sieben Chondren liegt zwischen 4.4 und 8.3 wt.% FeO_{bulk} (Mittelwert 6.1 wt.%), der MgO-Gehalt zwischen 31.5 und 41.2 wt.% MgO_{bulk} (Mittelwert 34.9 wt.% MgO_{bulk}) und der Na_2O -Gesamtanteil zwischen 0.4 und 2.4 wt.% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{bulk}}$ (Mittelwert 1.07 wt.%).

Die SiO_2 -, FeO- und Na_2O -Konzentrationen im Glas liegen deutlich höher als bei der zuvor beschriebenen Typ-I R-Vierergruppe: Die Mittelwerte für Glas betragen 66.0 wt.% SiO_2 , 3.6 wt.% FeO und 7.8 wt.% Na_2O (4.5 – 10.5 wt.%). Die Mittelwerte für Al_2O_3 und CaO liegen dagegen deutlich tiefer: 15.9 wt.% Al_2O_3 und 3.4 wt.% CaO.

Der FeO-Anteil im Olivin liegt zwischen 4.8 und 9.5 wt.%. Die Gehalte an refraktären Elementen im Olivin sind deutlich niedriger als bei der vorherigen Gruppe: Die Mittelwerte (hier ohne Unterscheidung Kern-Rand) sind 0.006 wt.% TiO₂, 0.02 wt.% Al₂O₃ und 0.12 wt.% CaO. Die Chondren gehören nach HEWINS (1997) zum Typ-I.

Ein direkter Vergleich zwischen korrespondierenden Na-Konzentrationen von EMS- und SIMS-Messungen, wie er bereits an den Referenzolivinen vorgenommen wurde, läßt sich auch an Olivinen aus acht Semarkona-Typ-I-Chondren vornehmen. Es sind die sieben Typ-I Chondren sowie eine Chondre Typ-I R. Die restlichen drei Typ-I R Chondren wurden nicht mit SIMS gemessen.

Die SIMS-Messungen wurden in Kernbereichen von Olivinkörnern durchgeführt, von wo es bereits EMS-Daten gibt. Das Diagramm (Abbildung 32) zeigt eine Übereinstimmung innerhalb des Fehlers.

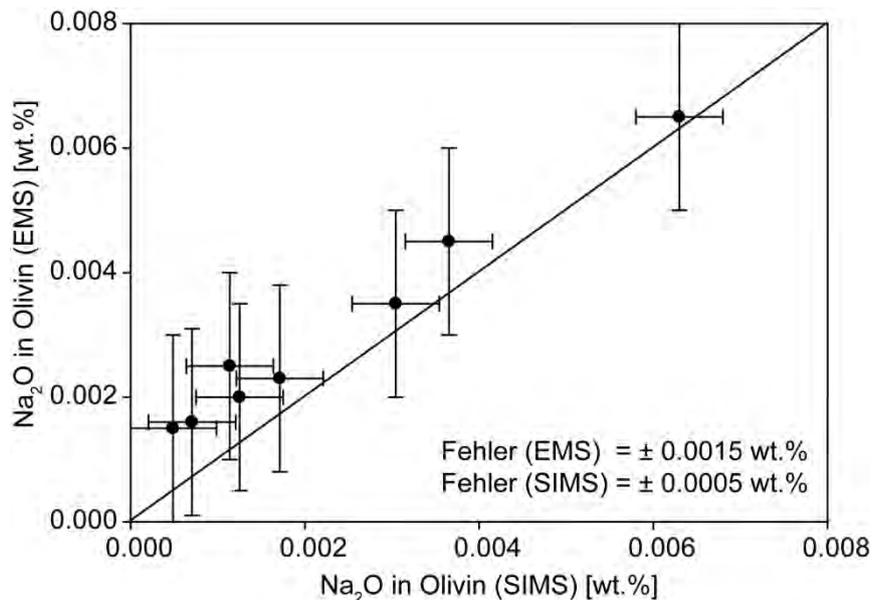


Abbildung 32: Plot von EMS- und korrespondierenden SIMS-Messungen an Olivinkernen in acht Semarkona-Typ-I-Chondren. Die Linie hat die Steigung eins.

Zur Ermittlung der Natriumverteilung zwischen Olivin und Schmelze wird zwischen Werten des Olivinkerns und des Olivinrandes unterschieden. Für die Kerndaten werden direkt die SIMS-Resultate verwendet. Zur Ermittlung der Randdaten werden alle Na-Konzentrationen im Olivin gegen ihren Abstand zum Olivinrand aufgetragen und der Verlauf zum Rand extrapoliert.

Im Kern der Olivine dieser acht Typ-I Chondren betragen die Natriumkonzentrationen zwischen 0.0007 und 0.0062 wt.% (Mittelwert 0.0025 wt.%) Na₂O in Olivin. Am Olivinrand erhöhen sich die Werte auf 0.0016 bis 0.0085 wt.% (Mittelwert 0.0050 wt.%) Na₂O in Olivin (Tabelle 7).

Tabelle 7: Na₂O-Konzentrationen in Typ-I Chondren (Olivinkern und -rand).

	Chondre	Na ₂ O [wt.%] Schmelze	Na ₂ O [wt.%] Olivin	Methode in Olivin
Kern	C03	1.83	0.0062	SIMS
Kern	C25	0.73	0.0011	SIMS
Kern	C41	1.09	0.0036	SIMS
Kern	C44	0.41	0.0007	SIMS
Kern	C51	0.18	0.0005	SIMS
Kern	C52	0.45	0.0017	SIMS
Kern	C54	0.61	0.0012	SIMS
Kern	C68	2.20	0.0030	SIMS
Rand	C03	3.30	0.0085	EMS-extrapol.
Rand	C25	1.07	0.0045	EMS-extrapol.
Rand	C41	1.66	0.0085	EMS-extrapol.
Rand	C44	0.81	0.0016	EMS-extrapol.
Rand	C51	0.19	0.0015	EMS-extrapol.
Rand	C52	0.59	0.0023	EMS-extrapol.
Rand	C54	0.93	0.0045	EMS-extrapol.
Rand	C68	5.59	0.0075	EMS-extrapol.

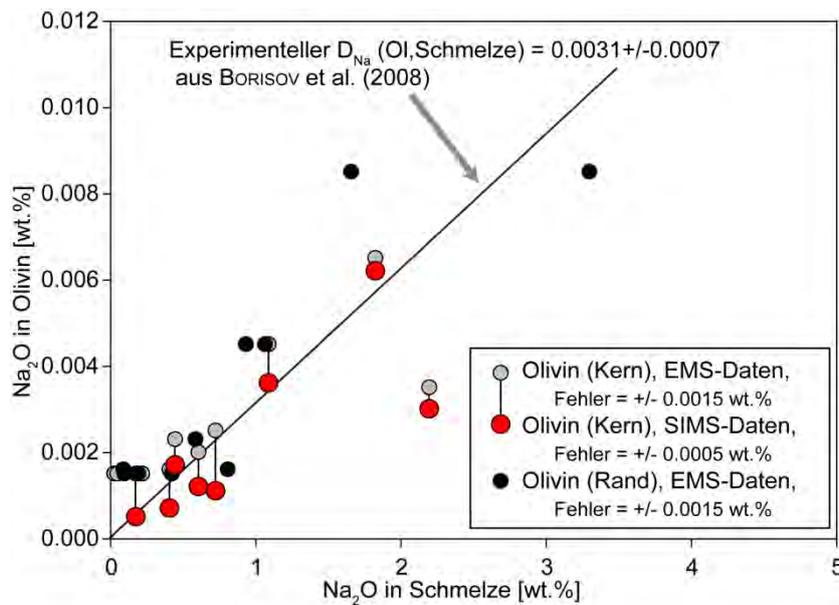


Abbildung 33: Verteilung von Natrium zwischen Olivin und Schmelze in Semarkona Typ-I Chondren.

Das Eintragen der Natriumdaten der Typ-I Chondren in ein Diagramm (Abbildung 33) zeigt eine Korrelation zwischen den Gehalten in Olivin und in der korrespondierenden Schmelze und eine Übereinstimmung mit dem experimentellen Verteilungskoeffizienten aus BORISOV et al., 2008.

3.3.3 Typ-II Chondren

Die Typ-IIA Chondren C01 (Abbildung 25), C15 (Abbildung 26), C55, C58 und C63 (alle Abbildung 30) eint die Tatsache, daß sie frei von Enstatit sind. In allen fünf PO-Chondren sind 63 – 83 wt.% Olivin in eine Mesostasis aus Glas und Klinopyroxen gebettet. In C15 liegt der Olivin sogar in reinem Glas. Allerdings enthält diese Chondre einen sehr großen, makroporphyrischen Olivin (ca. 500 µm), der etwa die Hälfte der (sichtbaren) Chondre ausfüllt, während die übrigen Olivinkristalle deutlich kleiner sind (< ca. 200 µm). C01 ist mit 1,7 mm Durchmesser die größte Chondre im untersuchten Semarkonastück.

C08 (Abbildung 25) besteht aus 29 wt.% Olivin, der erst von 22 wt.% Enstatit und anschließend etwa von der gleichen Menge Klinopyroxen umwachsen ist. Die verbleibende Glasmenge beträgt 25 wt.%. C09 (Abbildung 26) ist eine Px-dominierte Chondre, in der 13 wt.% Olivin und 41 wt.% Enstatit als leistenförmige Kristalle in einem intersertalen Gefüge vorliegen. Die Zwickel werden von einer Mesostasis aus Glas und Klinopyroxen ausgefüllt. C72 (Abbildung 31) ist mit 21 wt.% Olivin, 40 wt.% Enstatit und 28 wt.% Klinopyroxen, der den Enstatit umgibt, ebenfalls Px-dominiert. Die olivinreiche (75 wt.%) Chondre C33 (Abbildung 27) hat (ähnlich der Typ-I Chondre C38) einen Rand aus Olivin sowie eine schwach ausgeprägte interne Barrenstruktur. Die verbleibenden Zwischenräume werden von 20 wt.% Enstatit und Glas ausgefüllt.

Für die chemischen Daten muss C33 gesondert betrachtet werden. C33 hat den höchsten FeO- und den niedrigsten SiO₂-Bulkgehalt (17.3 wt.% bzw. 41.4 wt.%) der Typ-II Chondren. Die Ti-, Al- und Ca-Konzentrationen (Bulk) liegen im Bereich der übrigen Chondren. Die Na- und K-Konzentrationen (Bulk) sind gegenüber den anderen Typ-II Chondren auffallend gering mit (errechneten) 0.0044 wt.% Na₂O_{bulk} und 0.0007 wt.% K₂O_{bulk}. Bei der Betrachtung der Glaszusammensetzung hat C33 ebenfalls den geringsten SiO₂-Wert (45.7 wt.%), während die restlichen Typ-II Chondren bei 60.5 – 71 wt.% SiO₂ Glas deutlich höher liegen. Der FeO-

Gehalt im Glas beträgt lediglich 0.98 wt.% gegenüber Werten zwischen 5.9 und 9.9 wt.% FeO_{Glas} der weiteren Typ-II Chondren und die Na-Konzentration im Glas ist ebenfalls gering mit 0.09 wt.% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Glas}}$. Die Abweichungen zeigen sich auch bei den refraktären Elementen gegenüber dem Mittelwert der Typ-II Chondren ohne C33. TiO_2 ist mit 0.02 wt.% gegenüber 0.5 wt.% (Mittelwert) stark abgereichert, während Al_2O_3 mit 33.1 wt.% (gegenüber 12.2 wt.%) und CaO mit 20.0 wt.% (gegenüber 2.2 wt.%) stark angereichert sind.

Für die Daten der restlichen Typ-II Chondren ergeben sich Bulkwerte zwischen 9.1 und 15.8 wt.% FeO_{bulk} und 1.12 und 2.42 wt.% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{bulk}}$ (Mittelwert 1.60 wt.% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{bulk}}$). $\text{SiO}_2_{\text{bulk}}$ liegt zwischen 42.6 und 56.4 wt.%. Die Mittelwerte der übrigen Elemente sind 0.14 wt.% TiO_2 , 2.83 wt.% Al_2O_3 und 2.80 wt.% CaO.

Die Na_2O -Konzentrationen im Glas variieren zwischen 5.44 und 9.00 wt.% (Mittelwert ohne C33 bei 7.54 wt.%), TiO_2 variiert zwischen 0.44 – 0.61 wt.%, Al_2O_3 variiert zwischen 9.7 – 15.0 wt.% und die CaO-Werte liegen zwischen 0.35 – 6.55 wt.%, jeweils in Glas.

Die Auffälligkeiten von C33 spiegeln sich auch in der Olivin-Zusammensetzung wider. Deren Na_2O -Gehalt ist < 0.0015 wt.% (EMS-Messung), die Al_2O_3 - und CaO-Gehalte sind auf etwa das Doppelte der Mittelwerte (ohne C33) von 0.02 wt.% Al_2O_3 und 0.12 wt.% CaO angereichert, während TiO_2 gar auf das 10-fache gegenüber dem Mittelwert (ohne C33) von 0.0035 wt.% TiO_2 angereichert ist.

In den Olivinen der Typ-II Chondren ohne C33 variiert der FeO-Gehalt zwischen 9.7 und 19.2 wt.%. Der Na_2O -Gehalt der Olivine liegt in den Kernen zwischen 0.0035 und 0.0105 wt.% Na_2O und an den Rändern zwischen 0.0065 und 0.0280 wt.% Na_2O . Bei allen Typ-II Chondren wurde sowohl für Kern- als auch für Randdaten in Olivin die Extrapolationsmethode angewandt.

Ein Plot der korrespondierenden Datenpaare von Na_2O in Olivin und korrespondierender Schmelze zeigt eine Korrelation, die vergleichbar mit den Typ-I Daten und mit dem experimentellen Wert ist. Zur besseren Übersicht wurden Typ-I und -II Daten in ein gemeinsames Diagramm (Abbildung 34) gezeichnet.

Tabelle 8: Na₂O-Konzentrationen in Typ-II Chondren für Olivinkern und -rand.

	Chondre	Na ₂ O [wt.%] Schmelze	Na ₂ O [wt.%] Olivin
Kern	C01	2.08	0.0085
Kern	C08	1.94	0.0035
Kern	C09	2.42	0.0045
Kern	C15	1.41	0.0105
Kern	C33	0.00	0.0016
Kern	C55	2.15	0.0095
Kern	C58	1.93	0.0065
Kern	C63	1.32	0.0035
Kern	C72	1.12	0.0065
Rand	C01	5.68	0.0175
Rand	C08	2.73	0.0100
Rand	C09	2.79	0.0115
Rand	C15	8.27	0.0275
Rand	C33	0.02	0.0016
Rand	C55	5.38	0.0215
Rand	C58	5.02	0.0115
Rand	C63	5.37	0.0125
Rand	C72	1.41	0.0065

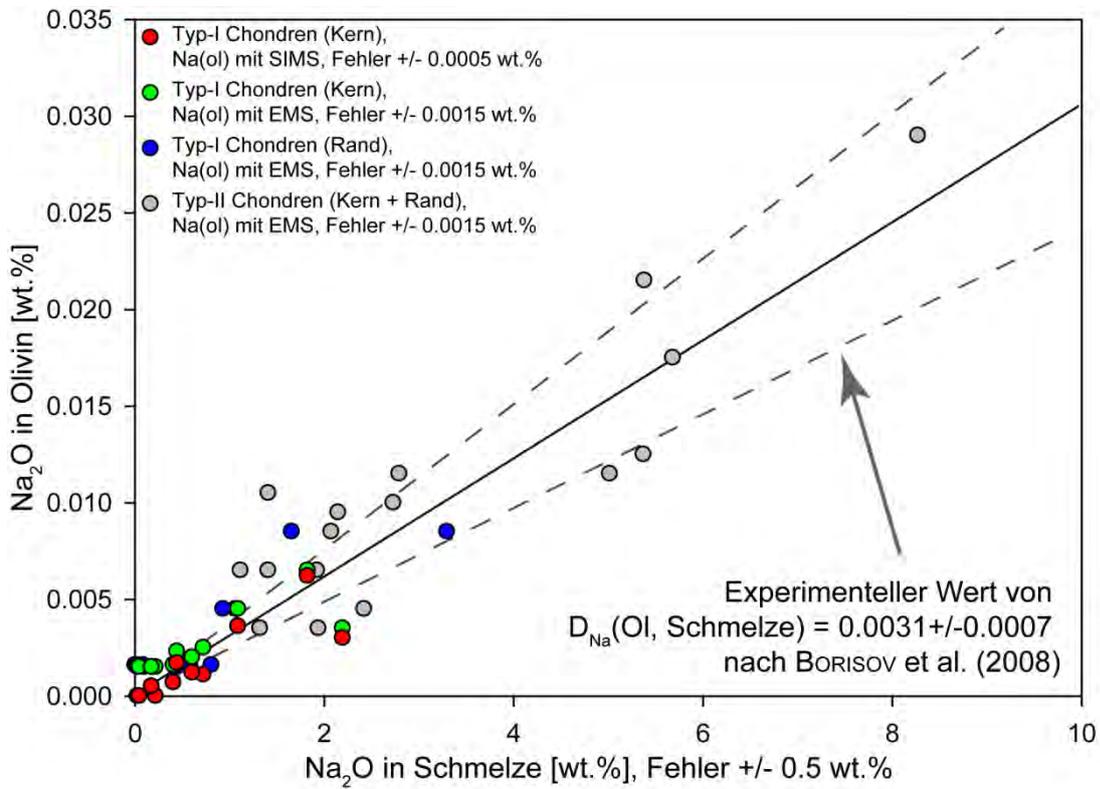


Abbildung 34: Verteilung von Natrium zwischen Olivin und Schmelze in 11 Typ-I und 9 Typ-II Chondren von Semarkona. Die Linien markieren den experimentellen Wert von BORISOV et al. (2008).

4. Diskussion

4.1 Experimentelle Bestimmung der Na-Verteilung im eisenfreien System

Da die CN01-Proben kein Natrium enthalten, werden hier lediglich die CN03- und CN04-Proben behandelt. Bei diesen Experimenten im CMAS-Na(-Ti)-System (Forsterit-Albit-Anorthit) ist Forsterit in einer Restschmelze auskristallisiert, deren Zusammensetzung von der Versuchstemperatur abhängt. Da sich bei reiner Fo-Präzipitation die relativen Albit- und Anorthit-Anteile nicht ändern, können die Zusammensetzungen im Fo-Ab-An-Phasendiagramm (Abbildung 35) auf dem Schnittpunkt mit der jeweiligen Isotherme des Versuches eingetragen werden. Aus dem Diagramm lassen die neu gebildeten Fo-Anteile ablesen.

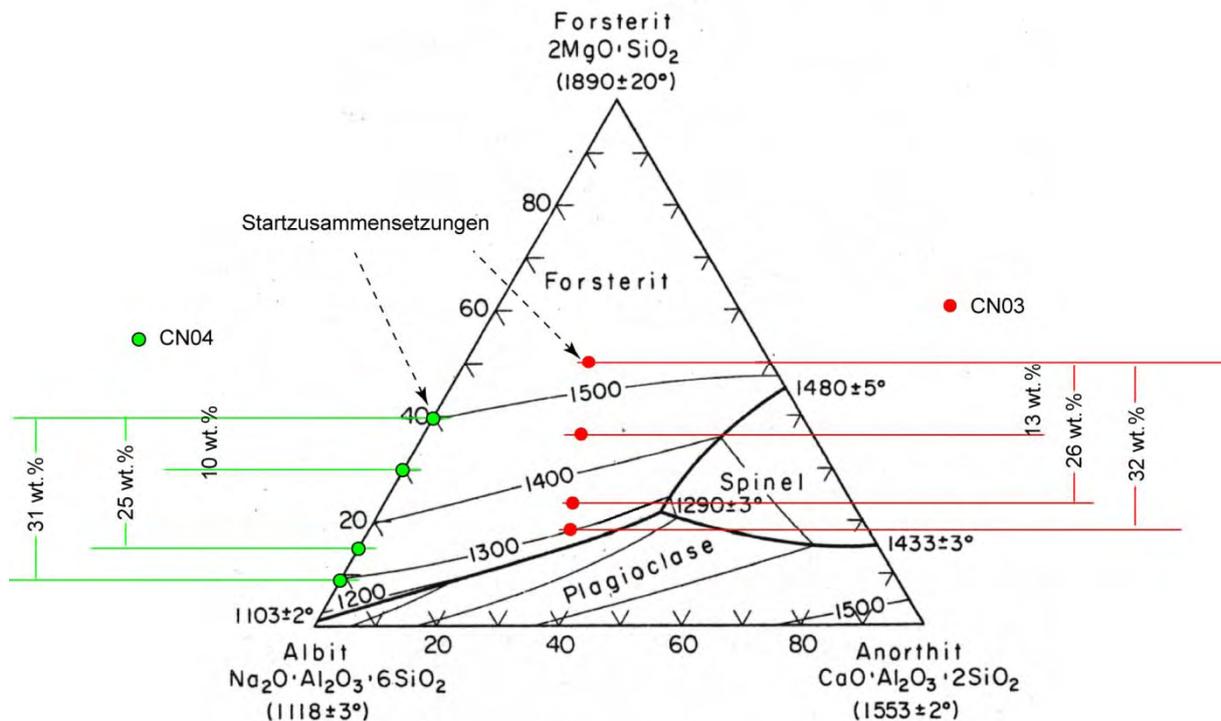


Abbildung 35: Fo-Ab-An-Phasendiagramm mit den Zusammensetzungen der CN03- und CN04-Proben. Konzentrationen und Anteile in wt.%, Temperaturen in °C.

Ein Vergleich der aus dem Phasendiagramm abgelesenen Fo-Anteile mit den Ergebnissen der SOLVER-Berechnungen zeigt in zwei Fällen (CN03 bei 1350°C und CN04 bei 1450°C) eine signifikante Differenz von 9 bzw. 7 wt.% Fo (Tabelle 9).

Da die SOLVER-Berechnungen auf den genaueren Analysen und auf den tatsächlichen Zusammensetzungen der Phasen beruhen, werden diese Zahlen weiter verwendet.

Tabelle 9: Vergleich der Fo-Anteile [wt.%] von dem Phasendiagramm und von den SOLVER-Berechnungen. Die Solver-Daten sind vollständig in Anhang 7 aufgeführt.

	Fo-Anteil [wt.%] mit SOLVER berechnet	Fo-Anteil [wt.%] aus Diagramm abgelesen
<u>CN03</u>		
1450°C	9.9	13
1350°C	35.2	26
1300°C	32.4	32
<u>CN04</u>		
1450°C	3.1	10
1350°C	27.8	25
1300°C	29.5	31

Durch die Olivin-Kristallisation werden die Elemente Na, Ca, Al und Ti passiv in der Restschmelze angereichert. Die Berechnung von $D_{Na} = c(\text{Na}_2\text{O im Olivin}) / c(\text{Na}_2\text{O in Schmelze})$ ergibt die Verteilungskoeffizienten, wie im Kapitel Ergebnisse aufgeführt.

Die Proben des 1450°C-Versuches haben deutlich geringere absolute Natriumgehalte in den Schmelzen. Dies ist auf die geringen Olivinmengen und somit auf die geringe passive Anreicherung der Elemente zurückzuführen, die nicht als Hauptelemente in Olivin eingebaut werden (z.B. Na). Allerdings weisen genau diese Proben auch die höchsten Natriumverluste aus dem Gesamtsystem auf (Abbildung 36 und Abbildung 37).

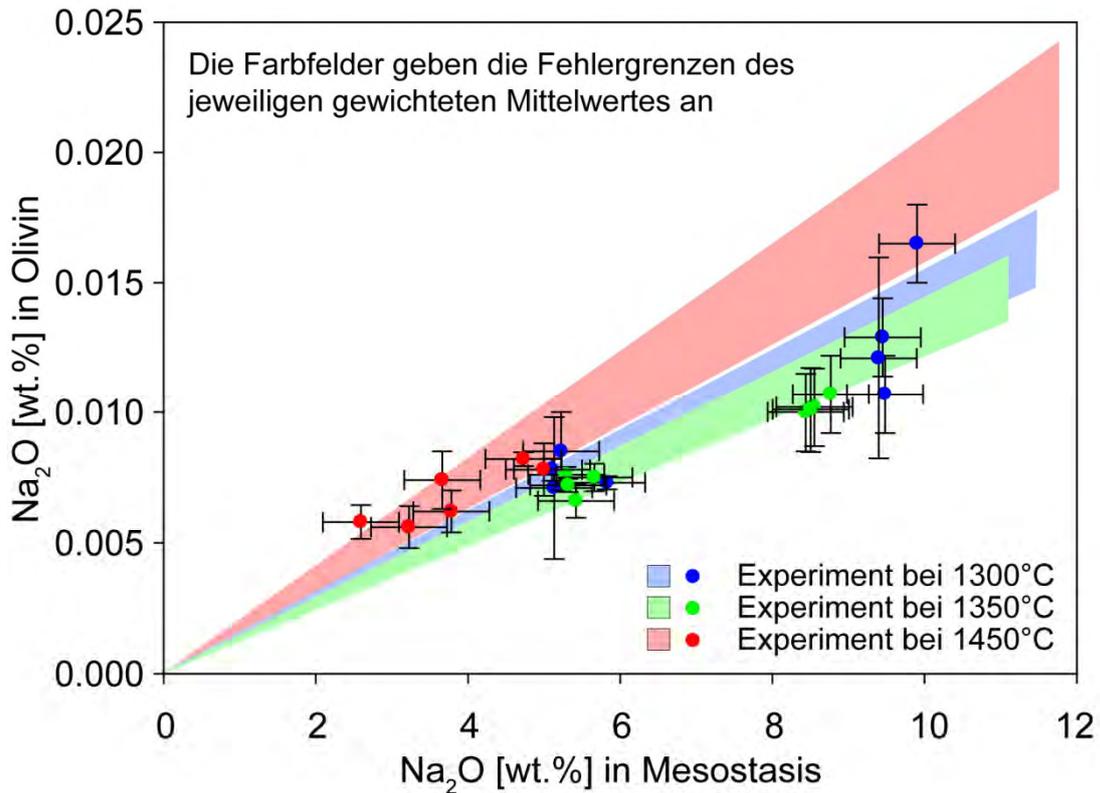


Abbildung 36: Gesamtvergleich der experimentellen Verteilungskoeffizienten von Natrium zwischen Olivin und Schmelze ohne Miteinbeziehung der Natriumverluste.

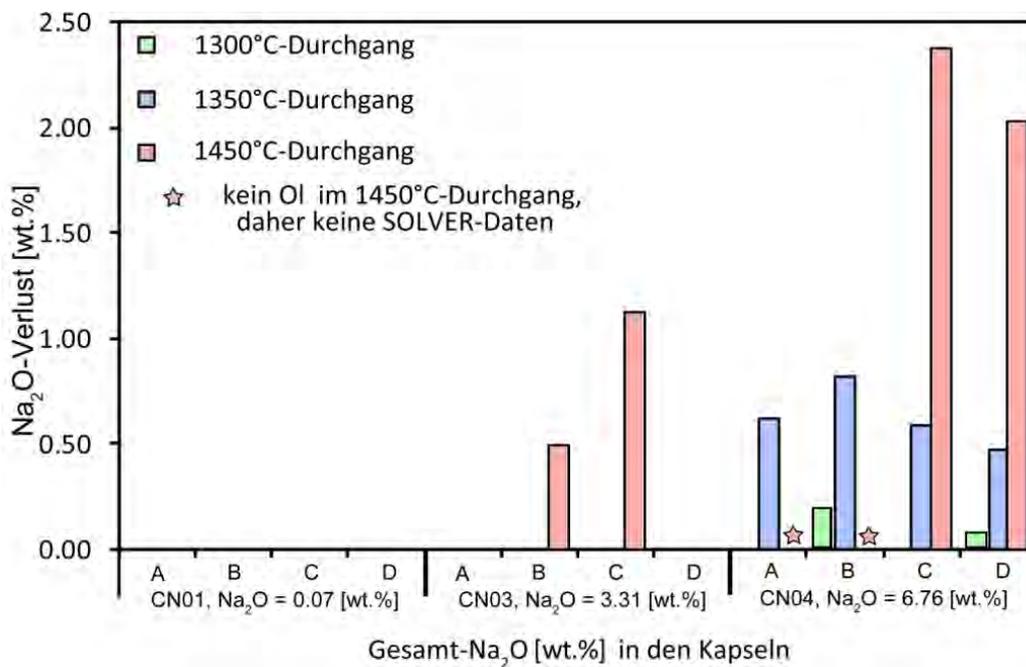


Abbildung 37: Übersicht über die Natriumverluste aus dem Gesamtsystem während der Experimente.

Die meisten Na-Verluste mit Werten von 2.0 - 2.4 wt.% Na₂O, bezogen auf das Gesamtsystem, ergeben sich in den CN04-Proben (mit 6.8 wt.% Na₂O-Anfangskonzentration) bei 1450°C. Fehlmengen in dieser Höhe würden sich signifikant auf die Verteilung von Natrium in Olivin auswirken, sofern das Natrium das System zu Beginn des Experimentes verlassen hätte. Fand der Verlust dagegen erst zum Ende des Versuches statt, würde die Verteilung des Natriums im Olivin nicht beeinträchtigt. Allerdings läßt sich dieser Zeitaspekt nicht rekonstruieren. In der Realität dürfte sich der Na-Verlust aber zwischen den beiden Extremen während des Experimentes über einen längeren Zeitraum hinweg vollzogen haben.

Aus diesem Grund werden zu den Na₂O-Schmelzkonzentrationen bei 1350°C und 1450°C die dazugehörigen signifikanten Verlustmengen addiert (Tabelle 10). Die Verluste bei 1300°C sind geringer als der Fehler der Na-Gehalte in der Mesostasis und daher vernachlässigbar. Mit den neuen Daten ergeben sich neue, gewichtete Mittelwerte (jeweils mit 2-sigma-Fehler) von $D_{Na}(1350^{\circ}C) = 0.00116 \pm 0.00008$ und $D_{Na}(1450^{\circ}C) = 0.00124 \pm 0.00025$.

Die zwei neuen Verteilungskoeffizienten für jeweils 1350°C und 1450°C entsprechen den beiden Extremfällen, daß sich einerseits der Verlust des Natriums vollständig zu Beginn der Versuche vollzogen hat und andererseits, daß das Natrium erst zum Ende der Versuche evaporiert ist. Es ergeben sich somit fünf gemittelte D_{Na} -Werte bei drei verschiedenen Versuchstemperaturen. Ein gemeinsamer Plot dieser Daten zeigt Abbildung 38.

Tabelle 10: Neue Werte für D_{Na} nach Addition der Na-Verluste zur Mesostasis.

1300°C	Verlust	Na ₂ O in Mesostasis		Na ₂ O in Olivin	D Na	1350°C	Verlust	Na ₂ O in Mesostasis		Na ₂ O in Olivin	D Na	1450°C	Verlust	Na ₂ O in Mesostasis		Na ₂ O in Olivin	D Na
4-B	0.18	9.63	0.0129	0.00134	4-A	0.62	9.06	0.0100	0.00110	3-B	0.50	3.72	0.0056	0.00150			
4-D	0.06	9.46	0.0121	0.00128	4-B	0.82	9.37	0.0102	0.00109	3-C	1.13	3.72	0.0058	0.00156			
					4-C	0.59	9.36	0.0107	0.00114	4-C	2.37	7.10	0.0082	0.00115			
					4-D	0.47	8.98	0.0101	0.00113	4-D	2.03	7.03	0.0078	0.00111			

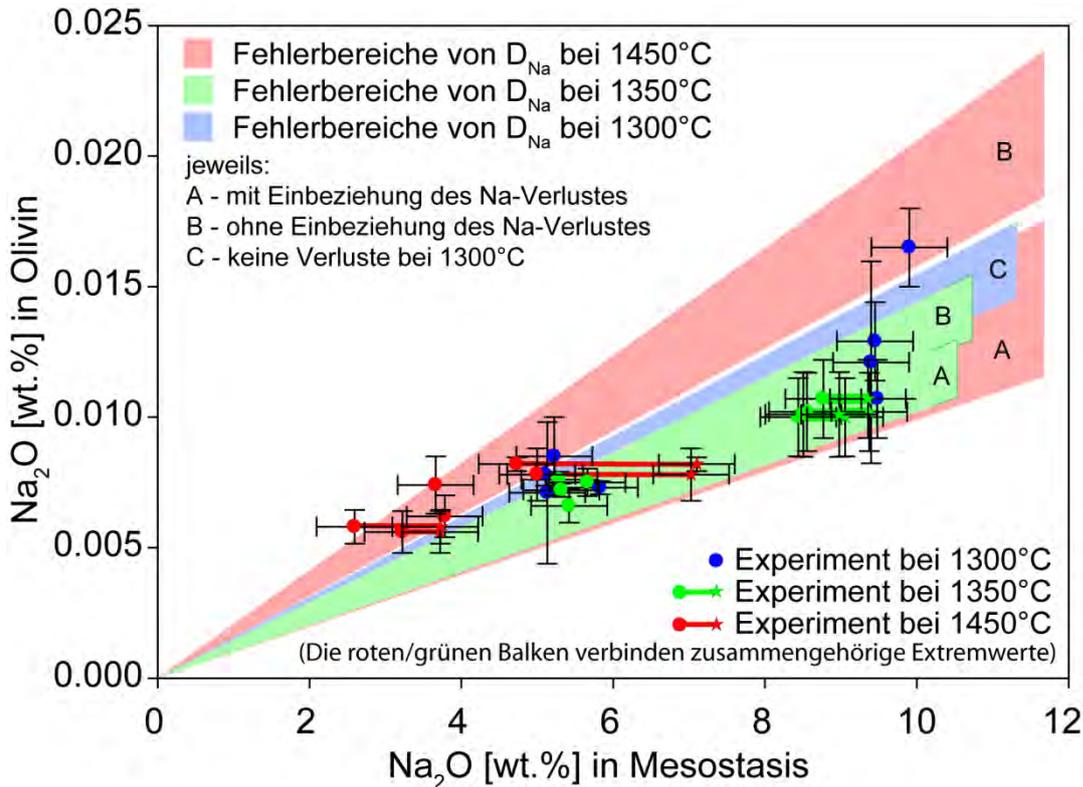


Abbildung 38: Gesamtvergleich der experimentellen Verteilungskoeffizienten von Natrium zwischen Olivin und Schmelze mit und ohne Einbeziehung der Natriumverluste.

Ein Gesamtvergleich der gemittelten Natrium-Verteilungskoeffizienten aller drei Experimente (siehe Kapitel 3.2 und Abbildung 36) zeigt, daß der Verteilungskoeffizient von Natrium zwischen Olivin und Schmelze des Versuches bei 1450°C einen deutlich höheren Wert (0.00181 ± 0.00024) hat als die Koeffizienten der Experimente bei 1300°C (0.00142 ± 0.00013) und bei 1350°C (0.00133 ± 0.00011). Allerdings ist der Wert bei 1300°C auch höher als der Wert bei 1350°C.

Die Arrhenius-Gleichung beschreibt die Relation zwischen der Geschwindigkeits- oder Verteilungskonstanten einer chemischen Reaktion und der Änderung der absoluten Temperatur (ATKINS and BERAN, 1996):

$$D_{Na} = c \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad \Leftrightarrow \quad \ln D_{Na} = \ln c \cdot -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

Durch natürliches Logarithmieren erhält man eine Geradengleichung von $\ln(D_{Na})$ in Abhängigkeit von $1/T$. Die Konstante R ist die molare Gaskonstante und der Frequenzfaktor c enthält z. B. Terme über die Zahl der Defekte im Kristall oder Distanzen zwischen Atompositionen (PUTNIS, 1992). Die Steigung der Geraden ist umso größer, je stärker die Reaktionsge-

schwindigkeit von der Temperatur abhängt. Eine nicht vorhandene Steigung bedeutet, daß keine thermale Abhängigkeit vorliegt (ATKINS and BERAN, 1996).

Die Mittelwerte der Verteilungskoeffizienten von jeweils CN03 und CN04 werden in einem Arrheniusplot (Abbildung 39) dargestellt. Hieraus ergibt sich, daß innerhalb der Fehler die Verteilungskoeffizienten von Na zwischen Olivin und Schmelze im Temperaturbereich zwischen 1300°C und 1450°C nicht signifikant von der Temperatur abhängig sind.

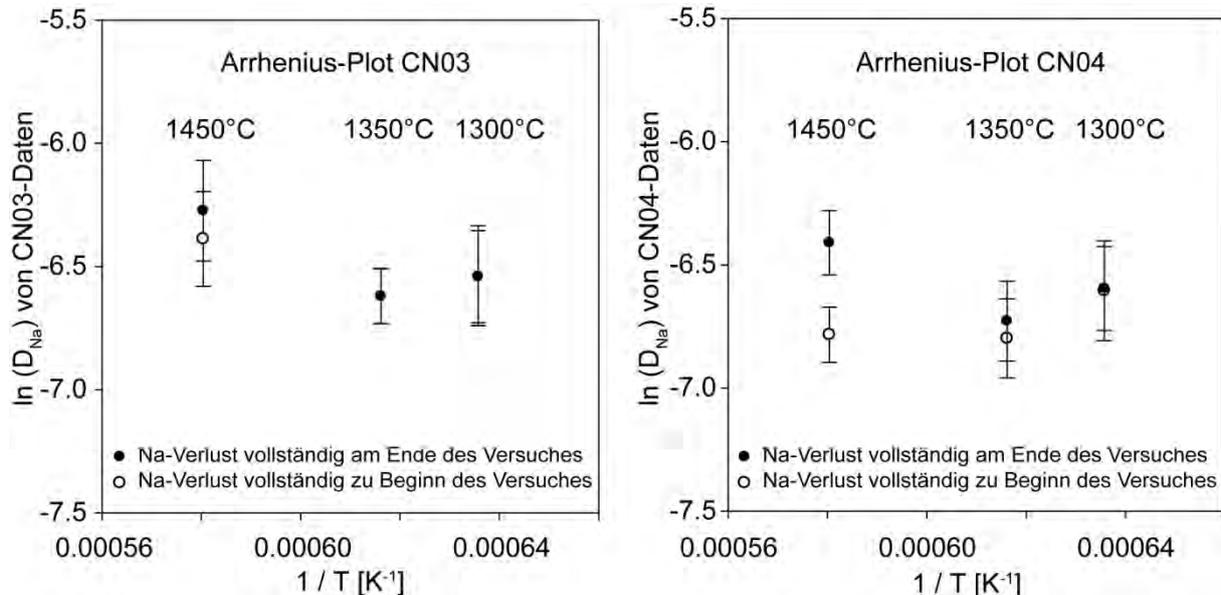


Abbildung 39: Arrheniusplots der natürlich logarithmierten D_{Na} von CN03 (links) und CN04 (rechts) gegen die reziproke Temperatur. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Fehlerfortpflanzung bei der Berechnung des D_{Na} -Wertes.

Nach der Feststellung, daß keine Temperaturabhängigkeit des D_{Na} im Fe-freien System vorliegt, wird ein gemeinsamer Verteilungskoeffizient von Natrium zwischen Forsterit und Schmelze berechnet. Dieser Mittelwert beträgt für eisenfreie Systeme $D_{Na} = 0.00139 \pm 0.00039$ und wurde mit der Software ISOPLOT (LUDWIG, 2003b) durch Gewichtung der Fehler errechnet.

4.2 Verhalten der Na-Verteilung in eisenhaltigen Systemen

Die Aufteilung der 20 Chondren in Typ-I und -II basiert auf dem FeO-Gehalt im Olivin der jeweiligen Chondre. Der gemittelte D_{Na} aller untersuchten Typ-II Chondren des Semarkona-Stückes ist höher ($= 0.00368$) als der Mittelwert aller Typ-I Chondren ($= 0.00305$). Bei Olivinkörnern, die sich in einer FeO-haltigen Schmelze gebildet haben, steigt der Fa-Anteil

des Olivins zum Rand hin an. Der gemittelte D_{Na} der untersuchten Olivine bei Typ-I Chondren ist dementsprechend im Kernbereich geringer ($= 0.00230$) als am Rand ($= 0.00316$) (Abbildung 40). Nur bei Typ-II Chondren ist der D_{Na} im Kernbereich geringfügig höher als am Rand. Der Wert für FeO-freie Systeme ist dagegen mit $D_{Na} = 0.00139$ am geringsten. Diese Daten lassen sich aus einem Zusammenhang des D_{Na} mit dem FeO-Gehalt im Olivin erklären.

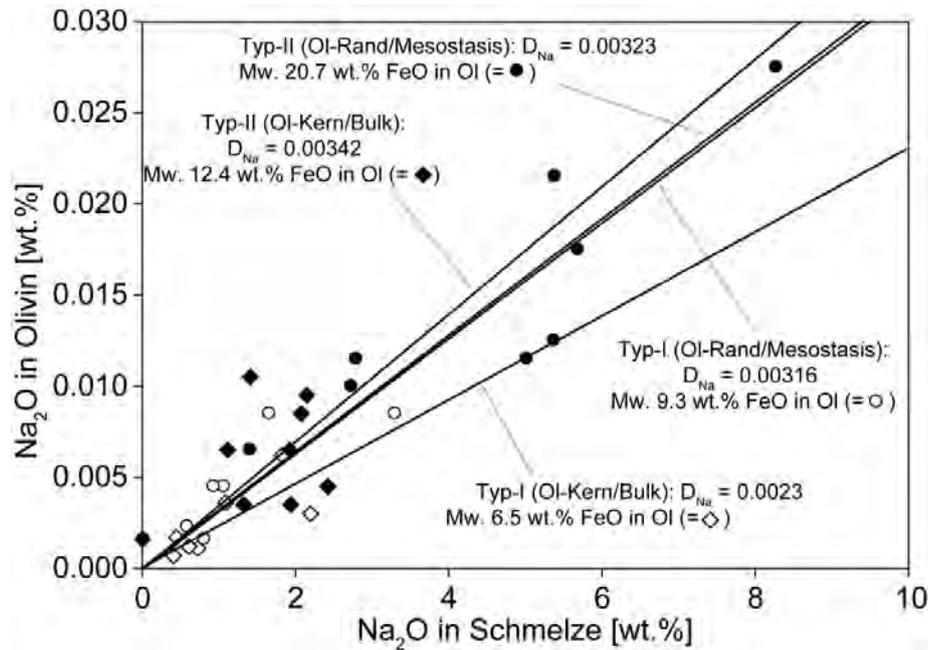


Abbildung 40: Na_2O im Olivin gegen Na_2O in der korrespondierenden Schmelze. Daten der Semarkona-Messungen, aufgeteilt nach Typ. Die Chondren C19, C33, C38 und C50 sind wegen zu geringer Na-Konzentrationen nicht aufgeführt.

BORISOV et al. (2008) unternahmen Natriumverteilungsexperimente mit der Loop-Technik im Gasmischungs-ofen (BORISOV et al., 2006) und geben einen gemittelten D_{Na} zwischen Olivin und Schmelze von 0.0031 ± 0.0007 an (Abbildung 42). Deren Proben enthalten zwischen 9.5 und 15.9 wt.% FeO im Glas und 6.6 und 12.9 wt.% FeO im Olivin ($f_{093} - f_{087}$). Im gleichen Artikel wird für drei Semarkona-Chondren (2 x Typ-II, 1 x Typ-I) ebenfalls ein Koeffizient mit $D_{Na} = 0.003$ grafisch aus einem $Na_{(ol)}/Na_{(melt)}$ -Diagramm ermittelt.

ALEXANDER et al. (2008b) untersuchen die Natriumverteilung zwischen Olivin und Schmelze an fünf Typ-IA/AB-, zwölf Typ-IIA- und neun Typ IIAB/B Chondren von Semarkona. Es wird 1 wt.% FeO in Ol als Grenzwert zur Typ-I-Definition verwendet. Bei den Analysen wird auch zwischen Kern und Rand der Olivinkörner unterschieden. Die Daten der Olivinkerne werden den Bulk-Daten, die Daten der Olivin-Ränder direkt den Messungen in Glas (Quenchphase) gegenüber gestellt.

Da aber in den pyroxenhaltigen Typ-IIAB/B Chondren die Rand-Daten von Olivinen direkt mit dem Glas (Quenchphase) verglichen werden, verwenden diese Autoren zu hohe Natriumkonzentrationen in der Schmelze zur Berechnung von D_{Na} . Weil die relativen Px-Anteile nicht angegeben sind, können die korrekten Na-Gehalte im Glas nicht nachträglich errechnet werden. Als Resultat ergeben sich deutlich zu niedrige Werte von D_{Na} . In Abbildung 41 ist der fehlende Zusammenhang offensichtlich. Als Folge wird in dieser Untersuchung nicht auf die Typ-IIAB-Chondren (Ol-Rand/Glas) aus ALEXANDER et al. (2008b) eingegangen.

Bei den Daten der Olivinkerne, die mit den Bulkwerten verglichen werden, spielt der Pyroxengehalt bei der Berechnung des D_{Na} keine Rolle. Dennoch ist weder bei den Typ-IIA noch bei den Typ-IIAB –Chondren eine Korrelation im $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{ol})}/\text{Na}_2\text{O}_{(\text{melt})}$ -Plot erkennbar. Auch ein Zusammenhang mit dem FeO-Gehalt ist nicht ersichtlich. Da die Ursache hierfür nicht bekannt ist (Meßungenauigkeiten?), werden die Kern/Bulk-Daten aller Typ-II-Chondren aus diesem Artikel ebenfalls nicht verwendet.

Die Daten (Ol-Rand/Glas) der Typ-IIA Chondren zeigen eine schwache Korrelation und plotten in zwei Bereichen, die durch unterschiedliche FeO-Anteile im Olivin gekennzeichnet sind (Abbildung 42). Vier Chondren mit ca. 17-18 wt.% FeO im Olivin(-rand) korrelieren und weisen einen D_{Na} auf, der mit dem Borisov-Wert nahezu gleich ist (0.0029 im Vergleich zu 0.0031). Acht weitere Chondren mit ca. 20-28 wt.% FeO im Olivin(-rand) liegen in einem Cluster mit einer schwachen Korrelation, die einen Na-Verteilungskoeffizienten von etwa 0.0053 ± 0.0013 wieder gibt (Abbildung 42).

Ein gemeinsamer Plot dieser Daten (Abbildung 42) zusammen mit den Werten der Experimente und von den 20 Semarkona-Chondren zeigt, daß höhere Eisengehalte im System offenbar höhere Verteilungskoeffizienten des Natriums bewirken als Olivin mit niedrigen FeO-Werten. Der D_{Na} steigt also mit zunehmendem FeO-Gehalt im Olivin an. Zur Quantifizierung werden die Mittelwerte der FeO-Gehalte der Olivine von den Proben dieser Arbeit, von den Daten von BORISOV et al. (2008) sowie von den Daten von ALEXANDER et al. (2008b) den entsprechenden D_{Na} -Werten gegenübergestellt (Tabelle 11, Abbildung 43). Die beiden Daten-gruppen von ALEXANDER et al. (2008b) werden dabei zusammengefasst.

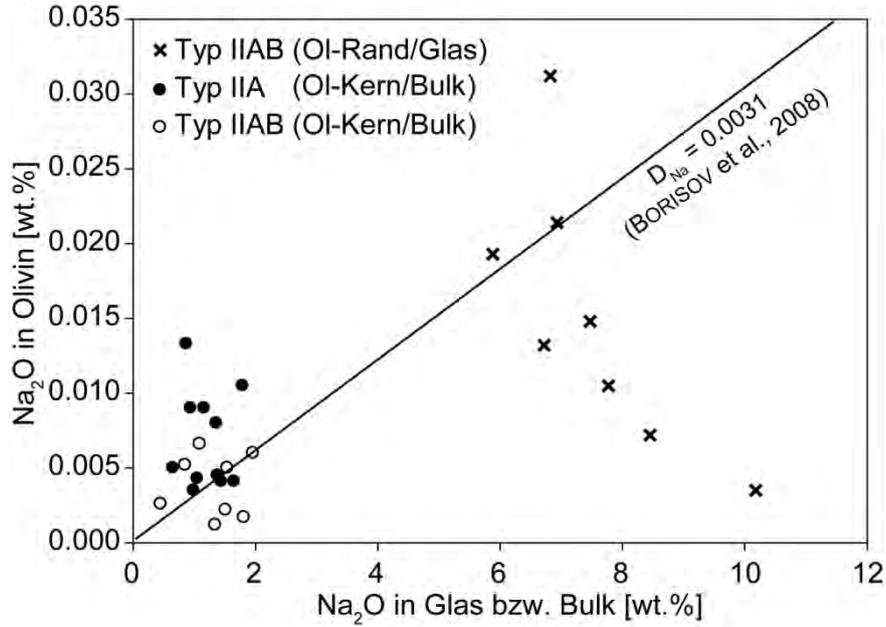


Abbildung 41: $\text{Na}_2\text{O}(\text{Olivin})/\text{Na}_2\text{O}(\text{Schmelze})$ -Plot der nicht korrelierenden Daten aus ALEXANDER et al. (2008b). Die Linie mit dem Borisov-Wert dient zur Orientierung.

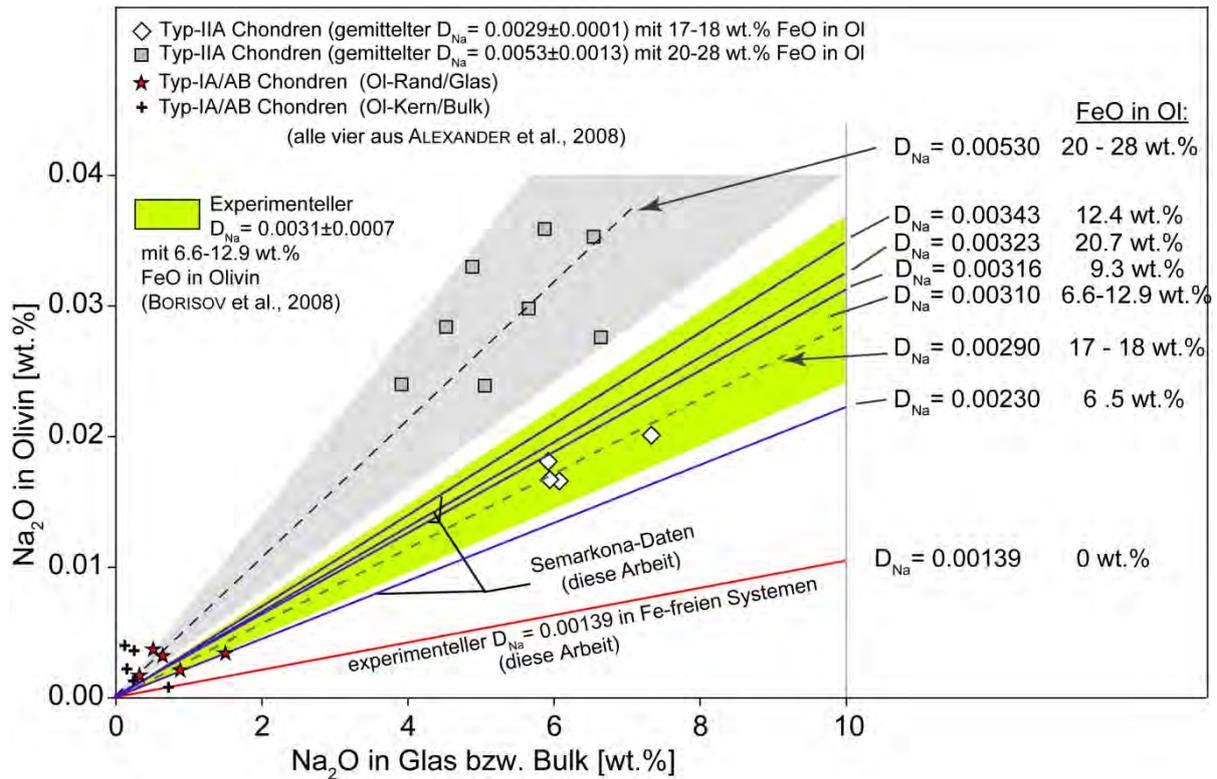


Abbildung 42: D_{Na} -Werte in Relation zum FeO-Gehalt in Olivin. Übersicht aus eigenen Daten und sowie Werten aus BORISOV et al. (2008) und ALEXANDER et al. (2008b).

Tabelle 11: Vergleich der FeO-Gehalten in Olivinen mit den korrespondierenden Na-Verteilungskoeffizienten.

		FeO in ol (wt.%)	Fehler (1s)	D_{Na}	Fehler	Art des Fehlers
Experimente CN03+CN04	n=21	0.00	0.00	0.00139	0.00040	Stand'abw. (1s)
Semarkona-Chondren Typ-I (Kern)	n=7	6.51	1.75	0.00230	0.00102	Stand'abw. (1s)
Semarkona-Chondren Typ-I (Rand)	n=7	9.35	2.53	0.00316	0.00125	Stand'abw. (1s)
Semarkona-Chondren Typ-II (Kern)	n=9	12.39	3.39	0.00342	0.00196	Stand'abw. (1s)
Semarkona-Chondren Typ-I (Rand)	n=9	19.55	5.97	0.00323	0.00084	Stand'abw. (1s)
BORISOV et al., 2008, Experimente	n=11	9.12	2.27	0.00310	0.00070	Literatur
ALEXANDER et al., 2008, Typ-IIA	n=12	22.17	4.16	0.00468	0.00153	Stand'abw. (1s)

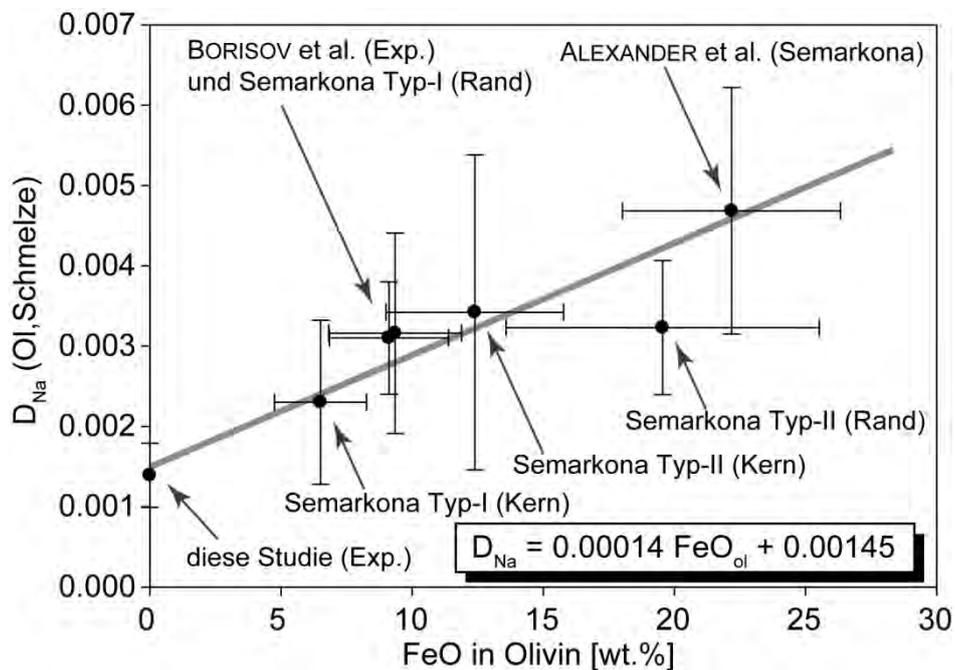


Abbildung 43: Funktion des D_{Na} in Abhängigkeit der FeO-Gehalte im Olivin. Die Regressionsgerade errechnet sich unter Einbeziehung der Gewichtung der Fehlerbalken. Die Fehlerbalken selbst repräsentieren die 1s-Abweichung der Daten bzw. Literaturangaben.

Aus Abbildung 43 ergibt sich ein empirischer Zusammenhang zwischen dem D_{Na} und dem FeO-Gehalt in Olivin im Wertebereich von 0 bis 30 wt.% FeO in Olivin (FeO_{ol}), der mit der linearen Gleichung

$$D_{Na(FeO_{ol})} = 0.00014(\pm 0.000095) \cdot FeO_{ol} + 0.00145(\pm 0.00075)$$

ausgedrückt werden kann. Diese Regressionsgerade wurde unter Einbeziehung der Gewichtung der Fehlerbalken ermittelt (LUDWIG, 2003a). Durch Umstellung der Gleichung läßt

sich die Änderung der Na₂O-Konzentration in der Restschmelze während eines Kristallisationsvorganges von Olivin aus dieser Schmelze berechnen.

$$Na_2O_{melt} = \frac{Na_2O_{ol}}{(0.00014 \cdot FeO_{ol} + 0.00145)}$$

Umgekehrt kann der Verlauf des Na₂O-Gehaltes eines kristallisierenden Olivinkorns unter Einbeziehung der FeO-Konzentration vom Kern zum Rand modelliert werden.

Der Einbau von Eisen in das Kristallgitter von Olivin erfolgt durch diadochen Austausch von Mg²⁺ durch Fe²⁺. Das Eisen wird dabei statistisch auf den beiden Oktaeder-Plätzen M1 und M2 verteilt. Das Ersetzen des kleineren Mg²⁺ - durch das größere Fe²⁺-Ion führt zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes, da die Kation-Sauerstoff-Bindungen bei größeren Ionenradien (aber gleicher Ladung) schwächer sind als bei kleineren Radien (DEER et al., 1992). Die Aufweitung der Oktaeder begünstigt den Einbau weiterer großer Ionen wie Na.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit besteht darin, eine verlässliche Temperaturangabe für einen bestimmten Zustand des Systems zu erhalten. Dies ist auf Grundlage der vorliegenden Daten nur für die Kristallisation der Kernbereiche der Olivine möglich, da diese das Einsetzen der Olivinbildung repräsentieren und deren korrespondierende Schmelze die Bulk-Zusammensetzung besitzt. Die Bildungstemperatur entspricht also der Liquidustemperatur des Systems. Diese Temperaturen wurden mit Hilfe der Software MELTS (ASIMOV and GHIORSO, 1998) anhand der Chondren Bulk-Zusammensetzungen berechnet und sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Die vier Typ-I-R Chondren wurden wegen ihrer geringen FeO-Gehalte (< 1 wt.%) nicht in die Kalkulation mit einbezogen. In einem Plot (Abbildung 44) der Liquidustemperaturen [in K] gegen die FeO-Gehalte aus den Kernbereichen der Olivine zeigt sich eine negative Korrelation (R²=0.84 für Typ-I und -II gemeinsam). Der Plot enthält allerdings auch drei Datenpunkte, die außerhalb der Korrelation plotten. Hierzu gehören Chondre C33, die sich aufgrund ihrer Zusammensetzung keiner Gruppe zuordnen läßt, sowie C15 und C63. Die beiden Chondren C15 und C63 besitzen jeweils einen sehr großen, makroporphyrischen Olivin. Diese Olivine zeigen zwar in Elementprofilen über das Korn (z. B. von Ca) keine Anzeichen für das Vorhandensein eines Reliktes, jedoch läßt sich nicht ausschließen, daß deren Kerne keine Stellen der Erstkristallisation sind. Dies würde die hohen Eisenhalte im Olivin bei hohen Temperaturen erklären.

Aus der Grafik ergibt sich ein empirischer Zusammenhang, der die Relation als lineare Funktion beschreibt:

$$\text{FeO}_{\text{ol}} = - 0.0609 (\pm 0.0130) * T_{\text{Liq}} [\text{K}] + 124.57 (\pm 26.62) .$$

Die Daten von ALEXANDER et al., 2008b lassen dagegen keine vergleichbare Korrelation erkennen. Es ist nicht ersichtlich, ob dies methodische Gründe wie eine abweichende Art der Berechnung der Liquidustemperatur zur Ursache hat.

Tabelle 12: Liquidustemperaturen der 20 Chondren in [°C] und [K]. Die Daten sind nach aufsteigendem Eisengehalt sortiert.

	Chondre	T [°C]	T [K]
Typ-I-R Chondren	C19	1798	2071
	C51	1671	1944
	C38	1755	2028
	C50	1727	2000
Typ-I Chondren	C44	1732	2005
	C25	1702	1975
	C68	1684	1957
	C03	1662	1935
	C52	1615	1888
	C54	1659	1932
	C41	1639	1912
Typ-II Chondren	C63	1726	1999
	C09	1531	1804
	C01	1655	1928
	C72	1561	1834
	C58	1618	1891
	C08	1551	1824
	C15	1729	2003
	C55	1594	1867
C33	1707	1980	

Während die Berechnung des D_{Na} in Abhängigkeit von FeO_{ol} (Abbildung 43) auf Daten aus verschiedenen Quellen beruht, basiert diese Gleichung ausnahmslos auf den Daten der zwanzig untersuchten Semarkona-Chondren. Es ist daher nicht möglich, diese Resultate der Temperaturabhängigkeit zur Modellierung genau dieser Chondren zu verwenden.

Die Natriumverteilung im Olivin hängt von weiteren Faktoren ab. In den Olivinen zahlreicher Chondren findet sich eine positive Korrelation zwischen dem Na_2O - und CaO -Gehalt. Dies ist vorwiegend auf die Anreicherung dieser für Olivin inkompatiblen Elemente in der Restschmelze zurückzuführen, wenngleich die ähnlich großen Ionenradien von 0.95 \AA (Na^+) bzw. 1.00 \AA (Ca^{2+}) eine Substitution auf den M-Plätzen im Olivin begünstigen.

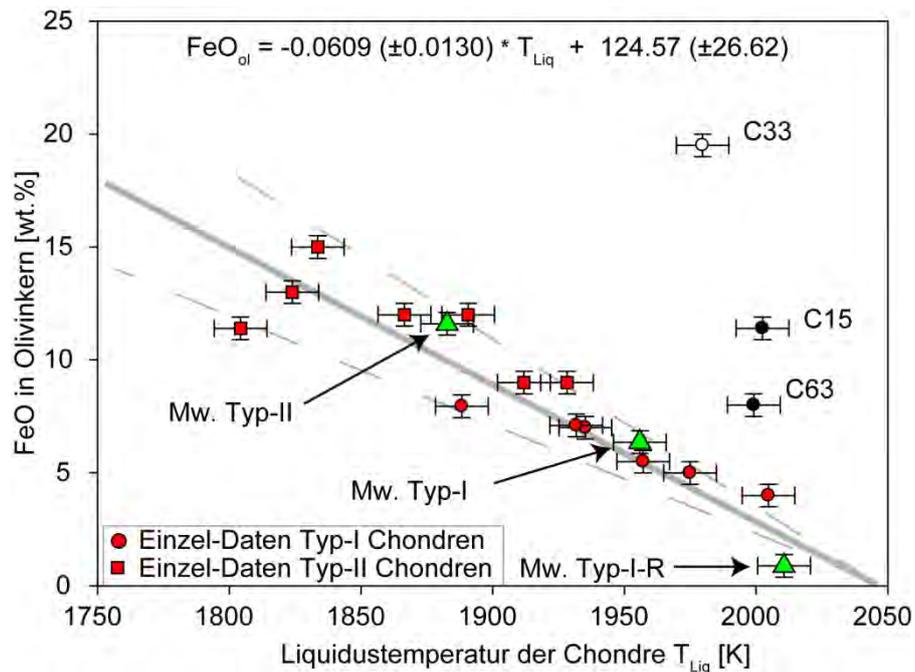


Abbildung 44: Zusammenhang zwischen FeO in Olivinkernen und Liquidustemperatur [K]. Die Mittelwerte wurden zur Berechnung nicht mit einbezogen. Zu C33, C15 und C63 siehe Text.

Allerdings lassen sich diese Zusammenhänge schwer erfassen, da möglicherweise Na, Ca und auch Fe ihre Aktivitäten in der Schmelze gegenseitig beeinflussen. CaO tritt in den Olivinen der Typ-I und -II Chondren mit Konzentrationen von 0.06 – 0.11 wt.% auf. Lediglich in den nahezu FeO-freien Typ-I-R Chondren (< 1 wt.% FeO in Ol) sind Gehalte bis 0.32 wt.% CaO in Ol gemessen. Durch diese geringe Wertespanne ist der Einfluß auf den Natrium-Verteilungskoeffizient wahrscheinlich nicht sehr groß und wird hier vernachlässigt. Es ist jedoch eine mögliche Fehlerquelle und sollte in einer nachfolgenden Arbeit geklärt werden.

Nachfolgend wird daher nur der FeO-abhängige Korrekturfaktor zur Berechnung des Na₂O-Gehaltes der Mesostasis und zur Modellierung der Na₂O-Gehalte im Olivin verwendet.

4.3 Modellierung von Na₂O-Konzentrationen in Chondrenolivinen

Die prinzipielle Annahme für das Modell ist das Vorhandensein eines Schmelztropfens mit einer chondrenähnlichen Zusammensetzung in einer gravitationsarmen/-freien Umgebung und bei einer Temperatur, die über der Liquidustemperatur des Systems liegt. Durch gedachte Abkühlung in konstanten Schritten kristallisiert eine Olivinphase, wodurch das Element Natrium in der verbleibenden Schmelze angereichert wird. Gleichzeitig wird Natrium als Spurenelement entsprechend des Verteilungskoeffizienten in den Olivin eingebaut. Diese aus der

Schmelze weggeführte Menge Natrium kann bei der Berechnung der Na-Anreicherung in der Schmelze jedoch vernachlässigt werden. Es wird ein geschlossenes System angenommen.

Die Kristallisation der Olivinkörner mit einer Kornanzahl n sei als Bildung modellhafter, kugelförmiger „Olivinkörner“ gedacht. Das Wachstum der Olivine sei durch schrittweises Ansteigen des Radius eines Kornes um einen stets konstanten Wert simuliert. Dieser Radius wird als relativer Wert gegenüber dem Radius der Gesamtchondre ($r_{\text{Olivin}}/r_{\text{Chondre}}$) angegeben und hat dimensionslose Werte zwischen null und eins. Es wird zunächst angenommen, daß alle Olivine gleich groß seien. Für den anwachsenden Radius eines Kornes gibt es einen Grenzwert, wenn sich das Olivinvolumen aller Körner entsprechend der gewählten Kornzahl n dem Maximum nähert.

Mit jedem Schritt errechnet sich ein Olivin-Gesamtvolumen, welches vom Gesamtvolumen der Chondre abgezogen wird. Die Differenz ist die Menge an verbliebener Restschmelze und der reziproker Wert des relativen Anteils entspricht der passiven Anreicherung der für Olivin inkompatiblen Elemente (z. B. Na) in der Restschmelze. Diese Anreicherung wird als Faktor in Relation zur Startkonzentration (Anreicherungsfaktor f) angegeben und hat den Wertebereich von eins bis (theoretisch) positiv unendlich.

$$f = \frac{1}{\frac{1}{100} \cdot x_{\text{Schmelze}} [\text{vol.}\%]} = \frac{1}{1 - (\frac{1}{100} \cdot x_{\text{Olivin}} [\text{vol.}\%])} .$$

In Chondren finden sich Anreicherungen bis zu einem Faktor von etwa zehn. Im Modell wird nun mit diesem Anreicherungsfaktor und der Bulk-Konzentration als Startwert zunächst der Na_2O -Gehalt der Schmelze und hieraus dann der hypothetische Na_2O -Gehalt im Olivin berechnet.

Zur Berechnung des Na_2O -Gehaltes im Olivin benötigt man auch den korrespondierenden FeO-Wert im Olivin für jeden einzelnen Rechenschritt. Diesen Wert erhält man mittels eines Plots der realen FeO-Messungen im Olivin gegen den normierten Radius. Ein Fit der Datenpunkte ergibt eine Funktion, die den Anstieg der FeO-Konzentration im Olivin beschreibt. Hieraus und aus dem Zusammenhang zwischen $\text{FeO}_{(\text{ol})}$, $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{Mesostasis})}$ und $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{ol})}$ kann für jeden Rechenschritt eine Kurve mit dem modellierten Na_2O -Gehalt im Olivin erstellt werden.

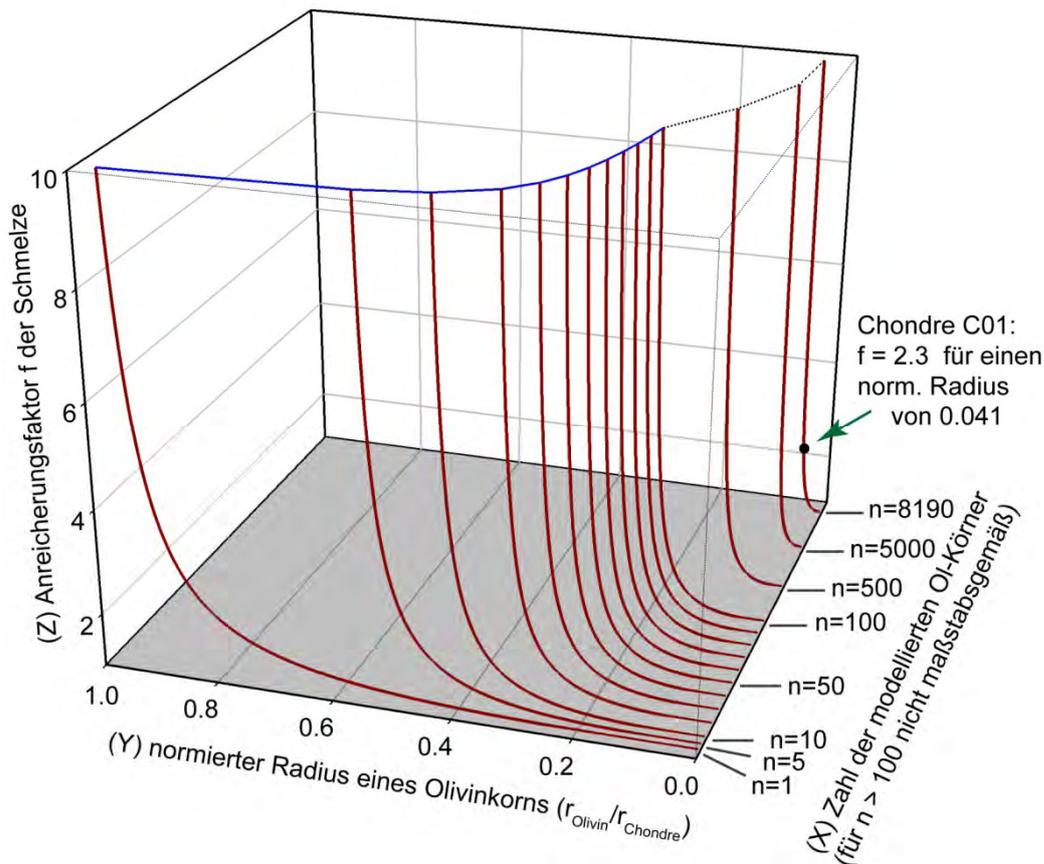


Abbildung 45: Allgemeine Modellierung der Anreicherung (f) der für Olivin inkompatiblen Elemente in Relation zur Größe der Olivinkörner und der Kornzahl. Die blaue Linie zeigt den Verlauf für den Fall von $f = 10$. Der Fall $n = 8190$ ist eine Anwendung des Modells für Chondre C01. Zur näheren Erläuterung siehe Text.

Abbildung 45 zeigt ein allgemeines Modell. Aufgetragen ist der Anreicherungsfaktor f (z-Achse im Wertebereich zwischen eins und zehn) in Relation zum normierten Radius eines einzelnen Olivins (y-Achse), jeweils für eine gegebene Kornzahl (x-Achse).

Der Betrag des Anreicherungsfaktors wächst mit ansteigendem normiertem Radius eines Olivinkorns exponentiell an. Der Radius nähert sich dabei einem Grenzwert, der die maximale Größe eines Olivinkorns reflektiert, sofern alle Körner die gleiche Größe haben. Für Kornzahlen im Bereich $n < 100$ hängt diese Maximalgröße signifikant von der Kornzahl ab, während der Wert mit weiter ansteigenden Kornzahlen geringere Änderungen erfährt.

Am Beispiel der PO-Chondre C01 (Typ-II A) soll dieses Modell nun angewandt werden. Von 150 einzelnen Olivinkörnern wie auch von der Chondre C01 selbst wurden das Volumen und der mittlere Radius bestimmt. Hierzu wurde jeweils der größte (=L), kleinste (=S) und ein mittlerer (=I) Durchmesser aus dem BSE-Bild gemessen und nach einer Formel nach

WADELL (1935) in das entsprechende Volumen umgerechnet. Betrachtet man dieses Volumen dann als Kugel, läßt sich ein idealisierter Radius des Körpers ermitteln. Die Formel für die näherungsweise Berechnung des Volumens eines unregelmäßigen Kornes lautet nach WADELL (1935):

$$\text{Kornvolumen} = \frac{L \cdot I \cdot S}{L^3} \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{L}{2}\right)^3 .$$

Für die Chondre C01 werden die folgenden Werte eingesetzt: $L = 1780 \mu\text{m}$, $I = 1400 \mu\text{m}$ und $S = 1240 \mu\text{m}$. Daraus ergibt sich ein Chondrenvolumen von $1617962100 \mu\text{m}^3$ und als Kugel betrachtet ein Radius von $730 \mu\text{m}$. Auf diese Zahl werden alle anderen (Olivin-)Radien dieser Chondre normiert.

Der relative Volumenanteil des Gesamtolivin in Chondre C01 beträgt nach der Modalanalyse $57.25 \text{ vol.}\%$. In Relation zum absoluten Chondrenvolumen ergibt sich ein absolutes Olivinvolumen von $926283305 \mu\text{m}^3$.

Für die 150 Olivinkörner errechnen sich Volumenwerte zwischen 576 und $26521850 \mu\text{m}^3$ bzw. Radien zwischen 5 und $185 \mu\text{m}$. Das Histogramm (Abbildung 46) zeigt eine unsymmetrische, aber unimodale Verteilung der Radien mit einem Maximum bei $30 \mu\text{m}$ (gerechneter Mittelwert $30.6 \mu\text{m}$). Dieser Radius entspricht wiederum einem Volumen von $113097 \mu\text{m}^3$. Es ist das durchschnittliche Volumen eines Olivinkorns in Chondre C01.

Teilt man das absolute Olivinvolumen durch das gemittelte Volumen des Olivinkorns, erhält man die Kornanzahl von $n = 8190$ identischen Olivinkörnern in Chondre C01. Deren Olivinradius von $30 \mu\text{m}$ entspricht zudem einem auf den Chondrenradius normierten Wert von 0.041 . Eingesetzt in die entsprechende Funktion ergibt sich ein Anreicherungsfaktor von 2.33 . Diese Zahl repräsentiert die Schmelzanreicherung nach Bildung von $57.25 \text{ vol.}\%$ Olivin.

Tatsächlich wurden die Profilmessungen in C01 jedoch an drei Olivinkörnern vorgenommen, deren Radius größer als $30 \mu\text{m}$ ist (Tabelle 13). Der größte Abstand eines Meßpunktes vom Olivinrand beträgt $65 \mu\text{m}$, der kleinste $5 \mu\text{m}$. Es wurde auch stets der Abstand zum nächstgelegenen Ol-Rand gemessen, da an realen Kristallen ein „Kernpunkt“ schwer festzulegen ist. Für die Meßpunkte muß der Abstand vom Rand in den Abstand vom Kern (des idealisierten Olivins) umgerechnet und ebenfalls normiert werden. Hier zeigt sich, daß ein Olivinradius von $30 \mu\text{m}$ nicht ausreicht. Beim Vergleich der Meßpunkte mit der oben beschriebenen

Modellkurve ($n = 8190$) ergeben sich zudem normierte Radien jenseits des Grenzwertes (Linie B in Abbildung 47). Daher ist dieses Modell nicht geeignet.

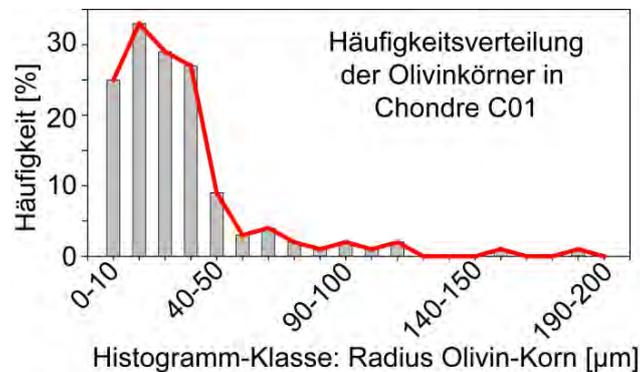


Abbildung 46: Korngrößenverteilung von 150 ausgemessenen Olivinkörnern in Chondre C01.

Tabelle 13: Maße der drei Olivinkörner in C01, von denen die Na-Profile stammen. Der idealisierte Radius ergibt sich bei Betrachtung der unregelmäßigen Körner als Kugel.

Volumen des Korns [µm ³]	idealisierter Radius [µm]
477062	48.5
1415430	69.7
5648760	110.5

Als Alternative wird ein Olivinradius von 65 µm gewählt, da dies die maximale Distanz zwischen einem Meßpunkt und dem Olivinrand ist. Er entspricht einem normierten Radius von 0.089 und bei gleicher Korngröße einer Kornzahl von 805 Olivinkörnern. Bei Erreichen dieses Radius sind ebenfalls 57.25 vol.% Olivin kristallisiert ($f = 2.33$).

Der Verlauf der modellierten Na₂O-Konzentration im C01-Olivin ist für $n = 805$ wachsende Olivinkörner in Abbildung 47 (Linie A) dargestellt. Auf der y-Achse ist die Na₂O-Konzentration in Olivin (in. wt.%) aufgetragen. Die x-Achse gibt den normierten Radius wieder. Der modellierten Kurve sind die konkreten Meßpunkte in Olivin mit unterschiedlichen Abständen vom gedachten Olivinkern (0 bis 60 µm) gegenübergestellt.

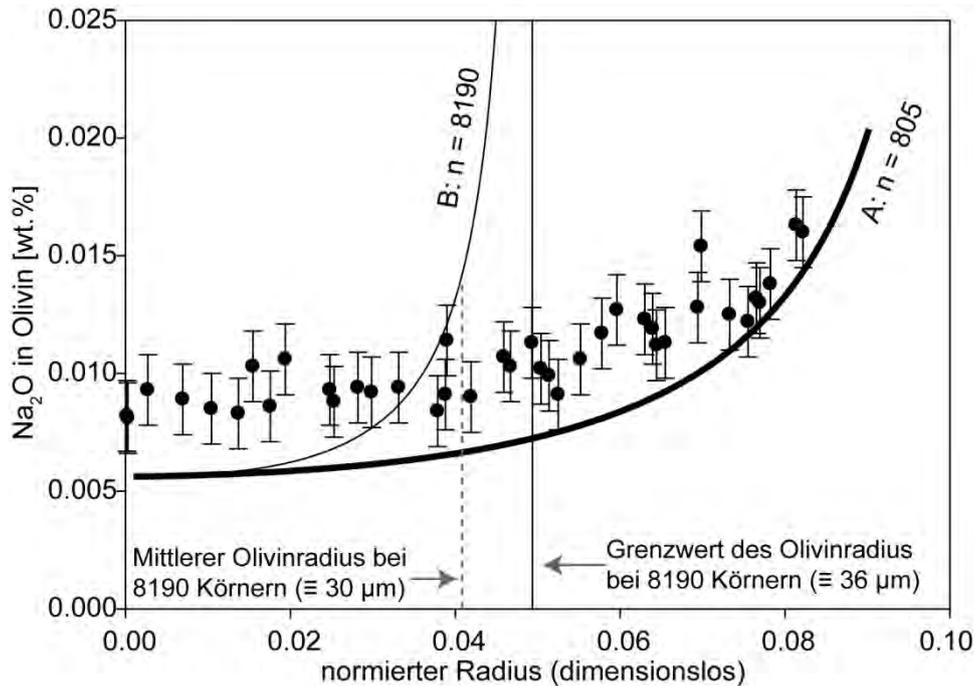


Abbildung 47: Vergleich der korrespondierenden Mesostasiskonzentrationen der Olivinmeßpunkte mit den Werten des theoretischen Modells. Linie A+B zeigen den Verlauf der Mesostasis-Anreicherung bei $n = 805$ Olivinkörnern für unterschiedliche Startkonzentrationen (siehe Text), Linie C zeigt den Verlauf bei $n = 8190$ Olivinkörnern. Alle Radius-Daten sind auf den Chondrenradius von $730 \mu\text{m}$ normiert.

Die korrespondierenden Na_2O -Konzentrationen der Olivinmeßpunkte und der Schmelze ergeben Werte, die zu Beginn der Kristallisation um den Faktor von etwa 1.5 höher liegen als die Voraussage des Modells. Mit fortschreitender Kristallisation (und zugleich Anreicherung der Schmelze) sinkt die Differenz kontinuierlich bis innerhalb der Fehlerbalken.

Die Natriumkonzentrationen in den Olivinen von Chondre C01 erfordern scheinbar deutlich höhere Na-Gehalte in der Mesostasis, als dies nur durch den Startwert (Bulk) und dessen Anreicherung zu erreichen wäre.

Es läßt sich durchaus eine modellierte Funktion mit dem Startwert von ca. $0.0080 \text{ wt.}\%$ Na_2O in Olivin finden, die auch den Verlauf der geplotteten Meßpunkte wiedergibt. Da aber die absoluten Distanzen der Meßpunkte untereinander nicht verändert werden dürfen, muß diese Funktion ein sehr großes Olivinkorn beschreiben, damit $65 \mu\text{m}$ vor dem Rand die korrespondierende Schmelze bereits auf das 1.5-fache angereichert wird. Tatsächlich ergibt die Berechnung eine Olivinanzahl von $n \approx 1.2$ und damit eine Größe, die der gesamten Chondre nahe kommt. Dies entspricht in etwa dem Fall $n = 1$ in Abbildung 45 und ist damit eine unrealistische Lösung.

Alternativ kann das Olivinvolumen, welches nötig ist, um die Na-Konzentration in der Mesostasis um den Faktor 1.5 zu erhöhen, auch durch frühe Bildung von Olivinen erreicht werden, welche entstehen, bevor die tatsächlich gemessenen Olivinkörner beginnen zu kristallisieren. Die sehr unterschiedliche Größe der Olivine sind ein Hinweis hierfür. Ob die tatsächlich gemessenen Olivinkörner erst so spät kristallisierten, ist jedoch wegen deren Größe im Vergleich zu den geringen Abmessungen der meisten übrigen Körner (Abbildung 46) zweifelhaft. Dieser Punkt kann anhand der vorliegenden Daten aber nicht abschließend beurteilt werden.

Bevor die Ergebnisse dieser Modellierung weiter diskutiert werden, sollen die Daten mit den Modellen von zwei weiteren Chondren verglichen werden. Die Berechnungen für die Typ-II Chondren C08 und C09 erfolgen auf die gleiche Art wie bei C01. Als Olivinradius wird jeweils der maximale Abstand eines Meßpunktes in Olivin von Olivinrand verwendet. Die Volumen der Körper werden wieder mit der Formel nach WADELL (1935) berechnet. Die Daten der Chondren sind (zusammen mit C01) in Tabelle 14 dargestellt, die Ergebnisse der Modellierungen in Abbildung 48

Tabelle 14: Parameter der Modellierungen der Chondren C01, C08 und C09.

	C01	C08	C09
Durchmesser L	1780 µm	603 µm	1110 µm
Durchmesser I	1400 µm	550 µm	980 µm
Durchmesser S	1240 µm	466 µm	890 µm
idealisierte Chondrenradius	730 µm	270 µm	495 µm
Olivinmenge [vol.%]	57.25 vol.%	24.3 vol.%	11.6 vol.%
Mesostasismenge [vol.%]	42.75 vol.%	75.7 vol.%	88.4 vol.%
mittlerer Olivinradius	65 µm	22 µm	25 µm
mittlerer Olivinradius (norm.)	0.089	0.111	0.061
mittlere Olivinanzahl (n)	805	173	520
gemessenes FeO im Olivinkern	9 wt.%	12.8 wt.%	11.5 wt.%
gemessenes Na ₂ O im Olivinkern	0.0081 wt.%	0.0035 wt.%	0.0045 wt.%
modelliertes Na ₂ O im Olivinkern	0.0056 wt.%	0.0064 wt.%	0.0073 wt.%
berechneter Na ₂ O-Gehalt der Mesostasis für den kernnahen Meßpunkt	3.13 wt.%	1.07 wt.%	1.47 wt.%
Na ₂ O-Gehalt Bulk	2.07 wt.%	1.93 wt.%	2.42 wt.%

Für den Moment der einsetzenden Kristallisation werden bei den Chondren C08 und C09 Werte von 0.0035 wt.% und 0.0045 wt.% Na₂O in Olivin modelliert. Die korrespondierenden Meßwerte in den Olivinkernen sind 0.0064 wt.% und 0.0073 wt.% Na₂O in Olivin (Tabelle 14). Die modellierten Na₂O-Konzentrationen im Olivin sind hier also (im Gegensatz zu Chondre C01) höher als die real gemessenen Werte. Mit fortschreitender Olivinbildung nä-

hern sich die Meßpunkte aber auch der zugehörigen, modellierten Kurve an (Tabelle 14, Abbildung 48).

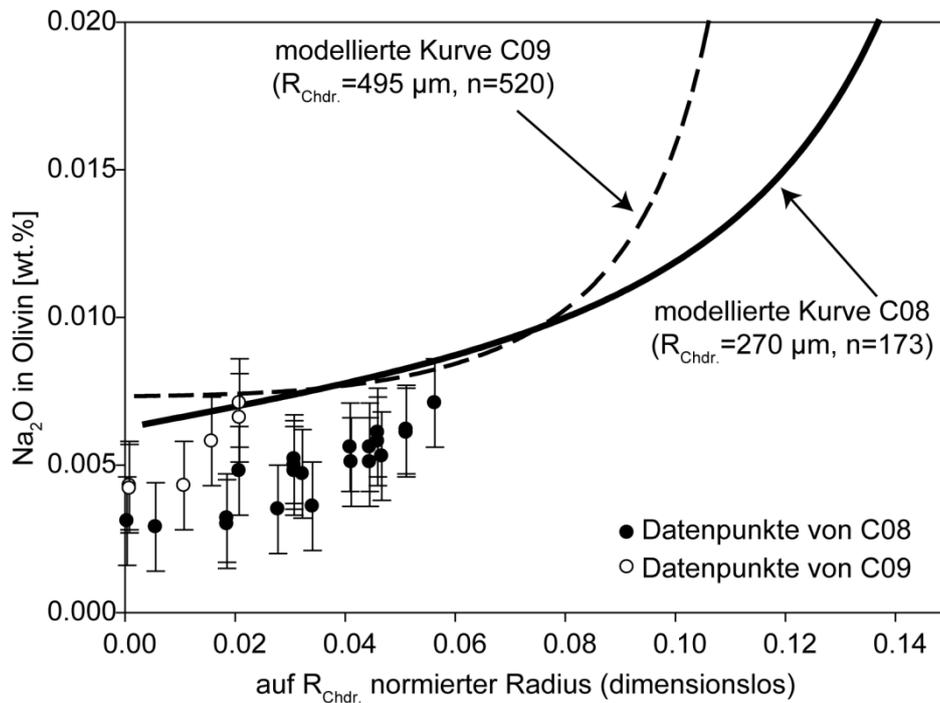


Abbildung 48: Vergleich der modellierten Na_2O -Kurven in Olivin und der realen Meßwerte für C08 und C09.

Der steilere Anstieg der modellierten Na_2O -Werte der C08-Kurve ist eine direkte Folge eines hohen FeO-Gradienten in den Olivinen.

Bei allen drei Modellen unterscheidet sich der berechnete Startwert signifikant von den Meßdaten des Olivinkerns. Eine generelle Erklärung für die Diskrepanzen zwischen Modell und Messung von etwa 50 % wäre schlicht ein falscher Startwert für die Modellierung. Der Startwert errechnet sich aus der FeO-Konzentration im Olivinkern und aus dem Na_2O -Bulkwert. Für den FeO-Gehalt im Olivin (EMS-Hauptelementmessung) wird üblicherweise ein relativer Fehler von 2 % verwendet. Die Bulkkonzentration errechnen sich aus dem entsprechenden Phasenverteilungsbild durch Multiplikation des Mesostasisanteils mit dem Na_2O -Gehalt der jeweiligen Mesostasis. Die Genauigkeit der Angaben der relativen Phasenanteile ist durch Verwendung von Bildern mit hoher Auflösung (mehrere 10^6 Pixel/Bild) sehr genau. Die finale Mesostasis wurde mittels EMS und einem auf 30 μm aufgeweiteten Strahl gemessen. Der Meßfehler wird für diese Technik konservativ auf ± 0.5 wt.% Na_2O geschätzt, was bei Ergebnissen zwischen 5.5 und 6.5 wt.% (angereicherte Mesostasis) einem relativen

Fehler von ca. 8-9 % entspricht. Durch Fehlerfortpflanzung errechnet sich ein relativer Gesamtfehler, der je nach Meßdaten bei etwa 8-10 % und somit deutlich unter den notwendigen 50 % liegt.

In allen drei Fällen nähern sich die Meßpunkte in Olivin der Kurve mit den modellierten Na_2O -Konzentrationen an, ohne diese zu überqueren. Dieser Verlauf ist nachvollziehbar, da die modellierten Kurven von der Höhe des Startwertes (Bulk) abhängen. Dieser Wert errechnet sich unter anderem aus der Zusammensetzung der Mesostasis. Die korrespondierende Schmelze zum Ende der Olivinbildung wird ebenfalls aus der Rest-Mesostasis durch Addition der übrigen Pyroxenphasen entsprechend ihres Anteils gebildet. Zum Ende der Olivinkristallisation stimmen die berechneten Konzentrationen mit Werten des theoretischen Modells, welche nur durch passive Anreicherung erlangt werden können, überein. Die Modelle geben den realen Zustand nach vollständiger Olivinkristallisation hinreichend genau wieder.

Als wahrscheinlichste Erklärung für die Differenzen liegt nahe, daß zu Beginn der Olivin- (und Chondren-) Bildung je nach Chondre tatsächlich mehr oder weniger Na_2O in der Schmelze vorhanden gewesen sein muß, als es der heutige Bulkwert angibt. Diese Differenzen kann man nur durch die Prozesse der Evaporation und Rekondensation erklären. Während bei C01 eine Evaporation von Natrium notwendig ist, muß bei C08 und C09 eine Zufuhr von Natrium in die Chondre eine Anpassung der Schmelzkonzentration auf den heutigen Wert verursachen.

Es liegen nur für wenige Chondren Profile über Olivinkörner vor, jedoch ist davon auszugehen, daß die Annäherung von Meßdaten an das jeweilige Modell mit andauernder Olivinbildung bei allen Chondren auftreten würde. Zur Quantifizierung der Differenzen reicht es daher, nur die Startpunkte der Modelle zu betrachten. Ferner wurden die Olivindaten in Mesostasisdaten umgerechnet, da aus diesen Zahlen die Na_2O -Veränderungen der Chondre direkt abgelesen werden können.

Werden die modellierten Natriumgehalte der Olivinkerne in Mesostasisdaten umgerechnet und gegen die korrespondierenden, heutigen Bulkdaten normalisiert (Abbildung 49), zeigen sich bei Typ-I Chondren Variationen zwischen 0.6 und 1.5. Bei Typ-II Chondren variieren die Verhältnisse zwischen 0.6 und 2.4.

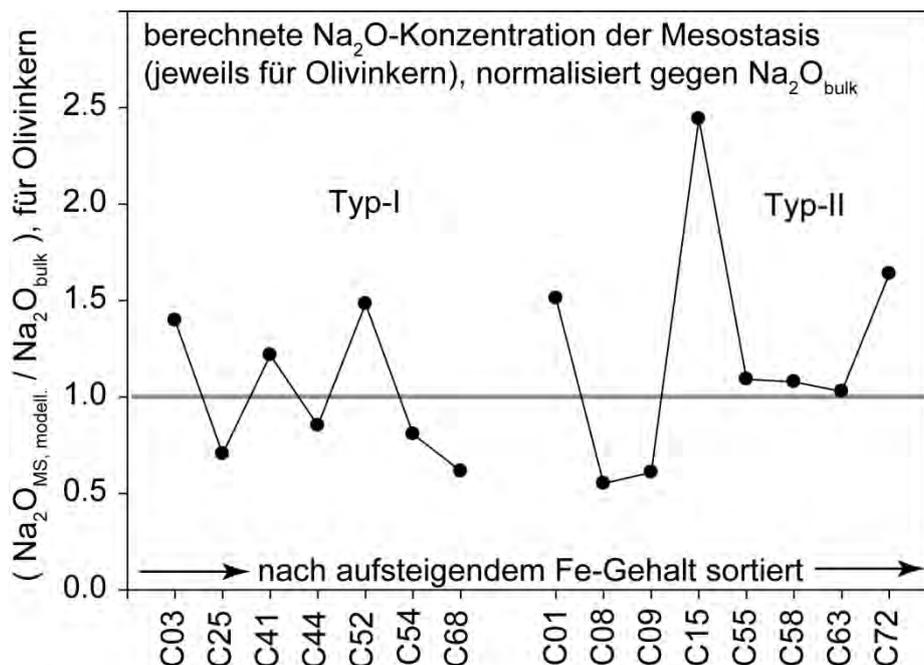


Abbildung 49: Relative An- und Abreicherungen von Na_2O bei beginnender Olivinkristallisation gegenüber dem heutigen Bulkwert. Chondren mit einem normierten Wert > 1 haben Na während der Olivinkristallisation verloren, Werte < 1 repräsentieren einen Na-Gewinn.

Dies bedeutet, daß bei Chondren, die anfänglich höhere Bulkwerte besaßen, maximal ca. 1/3 des Na-Gehaltes evaporiert ist, also ca. 66 % des Natriums einer Chondre primärer Natur sind (Daten in Anhang 11 und Abbildung 49).

Die überdurchschnittlich hohe Anreicherung von C15 (Abbildung 49) könnte durch einen Relikt kern des makroporphyrischen Olivinkorns erklärt werden, obwohl es hierfür, z. B. durch Ca-Profile, keine Hinweise gibt. Wären dessen Na-Werte aber zu hoch, würde dies auch in einem zu hohen modellierten Natrium-Mesostasiswert resultieren. Ansonsten wären nur bei dieser Chondre 40 % des Natriums primär.

Im Falle der Chondren, deren Bulkwerte ursprünglich niedriger waren, mußten maximal 40 % des heutigen Na-Gehaltes nachträglich hinzugefügt werden, um den heutigen Bulkwert zu erreichen.

Von diesen Rechnungen ausgenommen sind lediglich die fünf Chondren, die weniger als 0.05 wt.% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{bulk}}$ besitzen (C19, C38, C50, C51 und C33) und an denen keine Profile erstellt werden können.

Zusammenfassung der Modellierung:

Es wurde ein Modell zur Berechnung der Na₂O-Zonierung in Olivinkörnern bei deren Kristallisation aus einer chondritischen Schmelze erstellt. Diese Daten errechnen sich aus der Na₂O-Anreicherung in der Restschmelze und dem FeO-Gehalt der sich bildenden Olivine. Diesen Daten wurden entsprechende Na₂O-Konzentrationen aus Messungen von realen Olivinen in Chondren gegenübergestellt. Die Startwerte der Modelle entsprechen den aktuellen Na₂O-Bulkkonzentrationen.

Die realen Na₂O-Messwerte in Olivin beziehungsweise deren korrespondierenden Mesostasiswerte bei der beginnenden Olivinbildung sind jedoch entweder um den Faktor ab 0.6 zu niedrig oder um einen Faktor von maximal 1.5 zu hoch. Diese Abweichungen werden mit fortschreitender Kristallisation kleiner und nähern sich dem Modell an. Da diese Daten um den Wert 1 streuen, kann dies auf Meßungenauigkeiten zurückzuführen sein. In diesem Fall sind die Chondren als vollständig geschlossene Systeme zu betrachten.

Alternativ können nur Prozesse der Evaporation und Kondensation für die Unterschiede verantwortlich sein. Dies bedeutet, daß diese Chondren zu Beginn ihrer Bildung einen anderen Na-Bulkwert hatten als zum Zeitpunkt der endgültigen Erstarrung. Wenn diese frühen Differenzen durch Evaporations- oder Kondensationsprozesse verursacht wurden, sind mindestens 60 % des Natriums jeder untersuchten Chondre von primärer Natur und maximal 40 % des heutigen Wertes sind rekondensiert.

Die magmatische Entwicklung der Chondre spiegelt sich in jedem Fall in der Zonierung der Natriumkonzentrationen in Kern-Rand-Profilen von Olivinen wieder. Daher kann die Chondrenbildung im wesentlichen als ein Prozess in einem geschlossenen System verstanden werden.

4.4 Zonierte Chondren

Etwa 15 % der Chondren in Semarkona weisen in ihrer Mesostasis eine Zonierung verschiedener Elemente wie Na oder Si auf (GROSSMAN et al., 2002). In der hier untersuchten Semarkona-Suite von zwanzig Chondren weisen die Mesostasen von zwei Chondren (C19 und C51) einen Anstieg von Na₂O vom Kern zum Rand und zwei weitere Chondren (C08 und C15) einen Anstieg von Na₂O vom Rand zum Kern auf. Diese mehr oder weniger deutlich

ausgeprägten Zonierungen in der Mesostasis (Diagramme in Anhang 13) weisen Beträge von maximal 2 wt.% Na₂O in Mesostasis auf.

GROSSMAN et al. (2000), GROSSMAN et al. (2002), GROSSMAN und BREARLEY (2003) sowie GROSSMAN und BREARLEY (2005) untersuchen zonierte Chondren in gewöhnlichen Chondriten aller drei Gruppen (H, L, LL) und propagieren sekundäre Alteration bzw. Metasomatose auf dem Mutterkörper als verantwortlicher Prozess für alle chondrenrandliche Zonierungen. Sie konzentrieren sich dabei vorwiegend auf sehr feinkörnige bis kryptokristalline und auf radialstrahlige Chondren („bleached chondrules“). In ihrer Argumentation dehnen sie diese Erklärung aber ebenso auf die viel häufigeren porphyrische Chondren aus. Die Natriumverteilung im Olivin und die Übereinstimmung mit dem Anreicherungsmodell bei PO-Chondren kann jedoch durch Alterationsprozesse nicht erklärt werden. Bei den „bleached chondrules“ kann dieser Prozess nicht überprüft werden, da aufgrund der Textur es nicht möglich ist, Verteilungskoeffizienten und Na-Verteilungen in Olivin oder Pyroxen zu bestimmen. Ein weitläufiger Alterationsprozess hätte alle Chondren statistisch gleich erfassen müssen. Dies gilt insbesondere für solche mit größeren Glasmengen, die zudem häufig mechanisch fragmentiert sind. Planetare Alteration war kein signifikanter Prozess in den Chondren.

Bei EMS-Elementverteilungsbildern von Natrium in zonierten Chondren zeigt sich, daß die Bereiche maximaler Konzentration (grüne Farbe und Markierung „B“ in Abbildung 50) nicht in den großflächigen Glasbereichen, sondern in kleinen, engen Ecken und Zwickeln zwischen Olivin- oder Pyroxenkörnern auftreten. Wäre Natrium durch Bewegungsprozesse wie Evaporation, Kondensation oder vielleicht auch Alteration mobilisiert worden, wäre zu erwarten, daß vor allem in Bereichen hoher Bewegungsfreiheit (also in den großen Glasregionen, Markierung „A“ in Abbildung 50) erhöhte Gehalte zu finden wären. Eine mögliche Erklärung sei, daß bei einer sehr schnellen Kristallisation von Na-armen Phasen (wie Olivin) in einer Na-reicheren Schmelze ein Konzentrationsgefälle dieses Elementes unmittelbar vor der Kristallfront entstehen kann, da durch die Viskosität der Schmelze ein paralleler Ausgleich nicht stattfinden kann. Die Chondre bzw. die verbliebene Mesostasis ist dann erstarrt und hat diesen Zustand eingefroren.

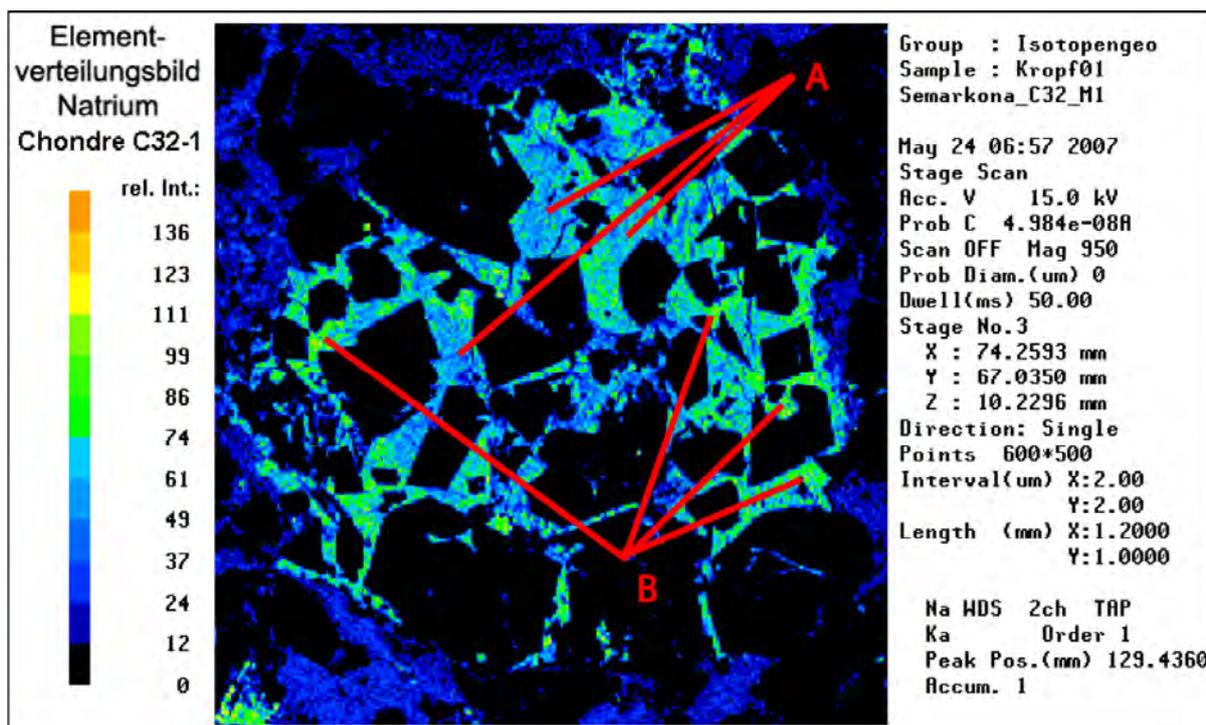


Abbildung 50: Elementverteilungsbild Natrium von Chondre C32-1. Diese Chondre wurde nicht punktuell gemessen, daher sind keine Absolutkonzentrationen verfügbar.

Alternativ kann auch argumentiert werden, daß ein geschmolzenes System an der Phasengrenze beginnt, zu kristallisieren. Dies ist der kühlere Rand der Chondren. Durch frühere Kristallbildung findet dort eine höhere Anreicherung in der Schmelze statt. Dabei bleibt es im Kernbereich der Chondre länger heiß, was durch freiwerdende Kristallisationsenergie verstärkt wird. Die höhere Bewegungsenergie der Atome im Kern wird dadurch ausgeglichen, daß ein Transport der Teilchen vom Kern zum Rand stattfindet. Ein Einfrieren des Systems zeigt dann eine zonierte Chondre. Das Vorhandensein von Zonierungen in Chondrenmesostasen ist kein zwingendes Argument für einen Alterationsprozess. Dieser erklärt auch nicht die Zonierungen von Spurenelementen in Olivinkörnern als Reflektion der magmatischen Entwicklung.

4.5 Kogenetische Bildung von Olivin und Schmelze

LIBOUREL und KROT (2006), LIBOUREL und KROT (2007), LIBOUREL et al. (2006a) und LIBOUREL et al. (2006b) untersuchen die Veränderung der Restschmelze während der Bildung von Typ-I Chondren. Sie analysieren den relativen Verlauf von Al_2O_3 und CaO in Relation zu SiO_2 in der Schmelze. Dabei werden mögliche Subtraktionspfade während der Olivinbildung

für verschiedene Startkompositionen modelliert und die Resultate geplottet. Diese Plots werden anschließend mit den Daten aus realen Analysen von Chondrenmesostasen verglichen (Abbildung 51).

Deren Modelle (schwarze Linien in Abbildung 51) ergeben, daß die Al_2O_3 - und SiO_2 -Konzentrationen während der Olivinbildung sich derart verändern, daß eine positive Korrelation auftritt. Die Endpunkte der Modellierungen plotten entlang einer Linie. Die Olivine sollen einem olivin-dominiertem Mantelmaterial aus einer früheren Generation von differenzierten Planetesimalen entstammen (LIBOUREL and KROT, 2006; LIBOUREL and KROT, 2007; LIBOUREL et al., 2006a).

Die Analysen der Mesostasen von verschiedenen Chondren (u.a. auch Semarkona) zeigen eine hohe negative Korrelation dieser Oxide. Ferner plotten diese außerhalb des Olivin- und Enstatit-Stabilitätsfeldes im CMAS-Diagramm.

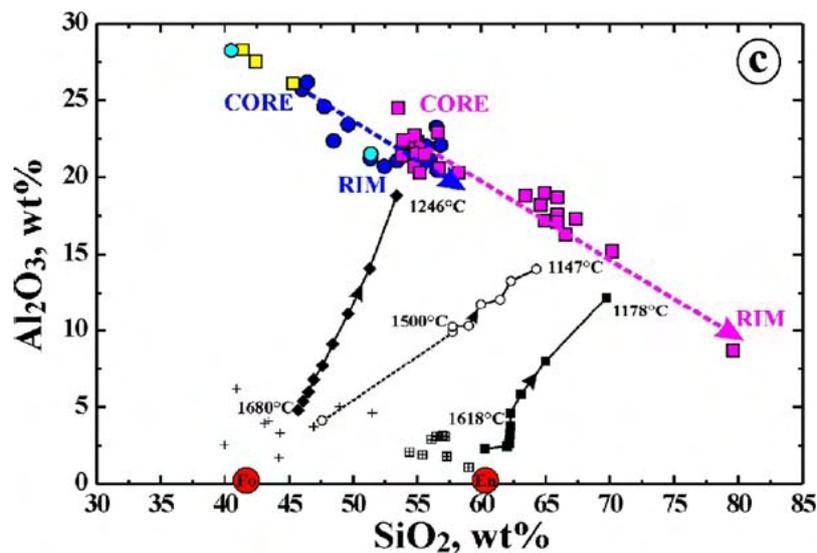


Abbildung 51: Plot der Al_2O_3 - gegen die SiO_2 -Konzentrationen im Glas [wt.%] von zwei chemisch zonierten Chondren (Semarkona und PCA91082(CR)). Die schwarzen Linien geben den modellierten Verlauf während der Olivinbildung wieder. Unveränderte Darstellung aus LIBOUREL and KROT (2006). Die Bezeichnungen ‚CORE‘ und ‚RIM‘ beziehen sich auf die Mesostasis der gesamten Chondre.

Hieraus wird geschlossen, daß Olivinbildung und Mesostasiszusammensetzungen nicht miteinander verknüpft seien. Stattdessen seien die Schmelzen das Resultat eines Hochtemperatur-Austausches von SiO_2 zwischen nebulaem Gas und Schmelze (LIBOUREL et al., 2003; LIBOUREL et al., 2006c), wobei die Chondrenbildung als geschlossenes System nicht möglich sei.

Mantelolivine bilden sich jedoch unter equilibrierten Bedingungen im Gleichgewicht und sind demnach allgemein nicht zoniert. Desweiteren könnten Mantelolivine aus planetesimaler Herkunft nicht die magmatische Entwicklung genau der Chondre reflektieren, in der sie stecken. Die hohe Korrelation zwischen den Na_2O -Gehalten der Olivine und der korrespondierenden Mesostasis zeigt, daß diese Olivine genau da entstanden sind, wo sie sich befinden - in den Chondren.

Bezüglich der Korrelationen der CaO -, Al_2O_3 - und SiO_2 -Konzentrationen in Chondrengläsern wird die Bildung von Cpx nicht ausreichend berücksichtigt bzw. die Modellierung zu früh beendet. Eigene Modellierungen mit der Software *MELTS* (LUDWIG, 2003a) zeigen, daß der Wechsel von positiver zu negativer Korrelation mit dem Beginn der Cpx-Kristallisation übereinstimmt. Mit *MELTS* wurde der gesamte Kristallisationsverlauf der zwanzig untersuchten Semarkona-Chondren simuliert. Eingangsdaten waren insbesondere die Bulkzusammensetzungen der Systeme, die Starttemperatur ($>$ Liquidustemperatur) sowie ein Temperaturintervall, welches die fortschreitende Abkühlung wiedergibt. Hierfür wurde in allen Fällen $\Delta T = 5 \text{ K}$ gewählt. Die Software liefert in Listenform die Massenanteile, Dichten und chemischen Zusammensetzungen der gebildeten Phasen wie auch der Restschmelze.

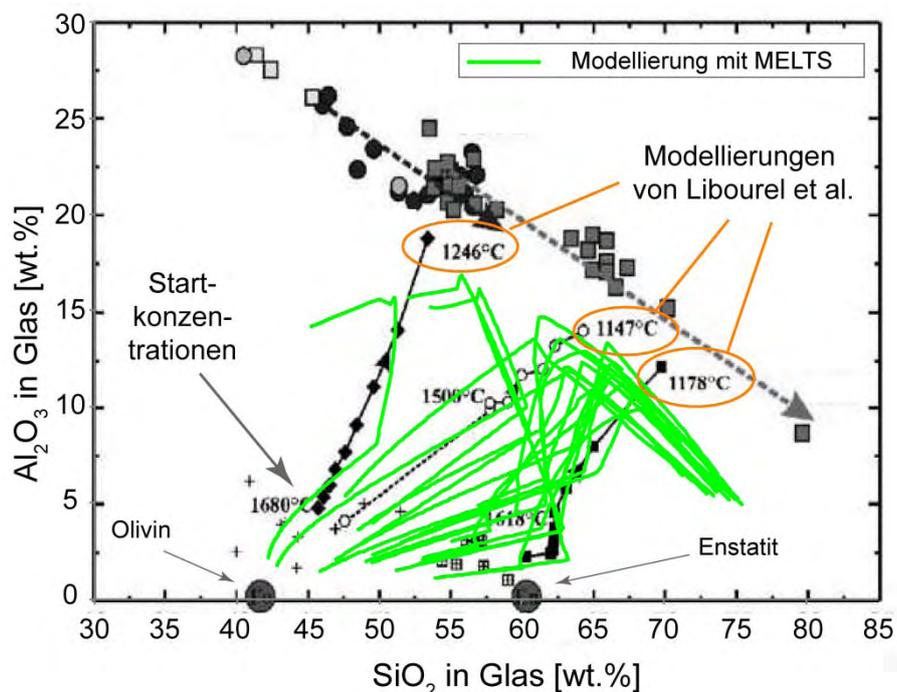


Abbildung 52: Vergleich der eigenen MELTS-Modellierungen für Al_2O_3 und SiO_2 mit den Libourel-Daten

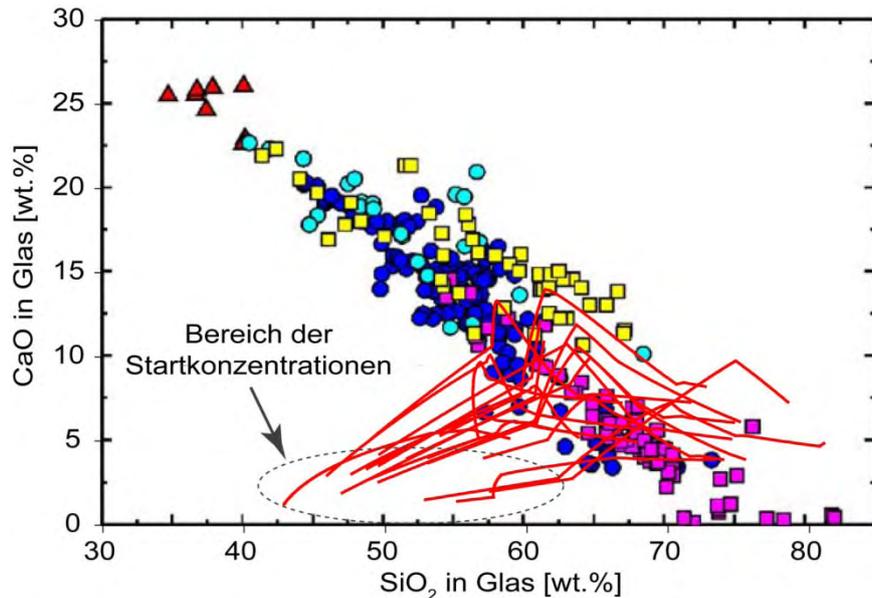


Abbildung 53: Vergleich der eigenen MELTS-Modellierungen für CaO und SiO₂ mit den Libourel-Daten

Es wurde als fraktionierte Bildung im geschlossenem System modelliert. In Abbildung 52 und Abbildung 53 sind die Al₂O₃/SiO₂- und CaO/SiO₂-Plots der *MELTS*-Daten vor den Hintergrund der Libourel-Abbildungen dargestellt. Da für ein geschlossenes System modelliert wurde, zeigen die Abbildungen klar, daß der „Richtungswechsel“ des Subtraktionspfades durchaus unter Verwendung der vorhandenen Komponenten, also ohne weitere Zufuhr von SiO₂, zustande kommen kann. Dies gilt sowohl für Al₂O₃ als auch für CaO.

Olivin und Mesostasis von Chondren sind kogenetisch entstanden und gehören zusammen. Durch die Verwendung von Olivin als „Informationsspeicher“ der Na₂O-Konzentration kann die magmatische Entwicklung einer Chondre während der ersten Bildungsphase nachvollzogen werden. Gerade durch die Arbeit von LIBOUREL et al., 2003, in der ein Natrium-Verteilungskoeffizient zwischen Klinopyroxen und Schmelze bestimmt wurde, kann diese Aussage auch für späte Bildungsphasen (kurz vor der endgültigen Erstarrung der Chondre) getroffen werden. Dadurch ist es möglich, die gesamte magmatische Entwicklung einer Chondre nachzuvollziehen.

Inwieweit im Umfeld möglicher Natriumevaporation und –kondensation tatsächlich auch ein Austausch von SiO₂ zwischen Schmelze und Gasphase stattfand, müssen weitere Untersuchungen über Natriumaktivitäten in silikatischen Schmelzen zeigen. Die Eigenschaften der Mesostasis lassen sich auch ohne weitere Zufuhr erklären.

4.6 Implikationen für den Chondrenbildungsprozess

Bei Experimenten unter Bedingungen, wie sie für den solaren Nebel vermutet werden (Gesamtdruck $P_{\text{tot}} < 10^{-4}$ bar, vorwiegend H_2 -Zusammensetzung, BELL et al., 1997), wurde festgestellt, daß eine Aufheizung von Proben mit chondrentypischer Zusammensetzung auf Temperaturen, die über deren Liquiduswert liegen, zu einem Verlust des Großteils ($> 50\%$) ihres Natrium innerhalb weniger Minuten führt. In Abbildung 54 sind die Ergebnisse der Evaporationsexperimente von TSUCHIYAMA et al. (1981), YU et al. (2003) und SHIMAOKA und NAKAMURA (1989) zusammengefasst dargestellt. Die dazugehörigen Zahlen finden sich in Anhang 12.

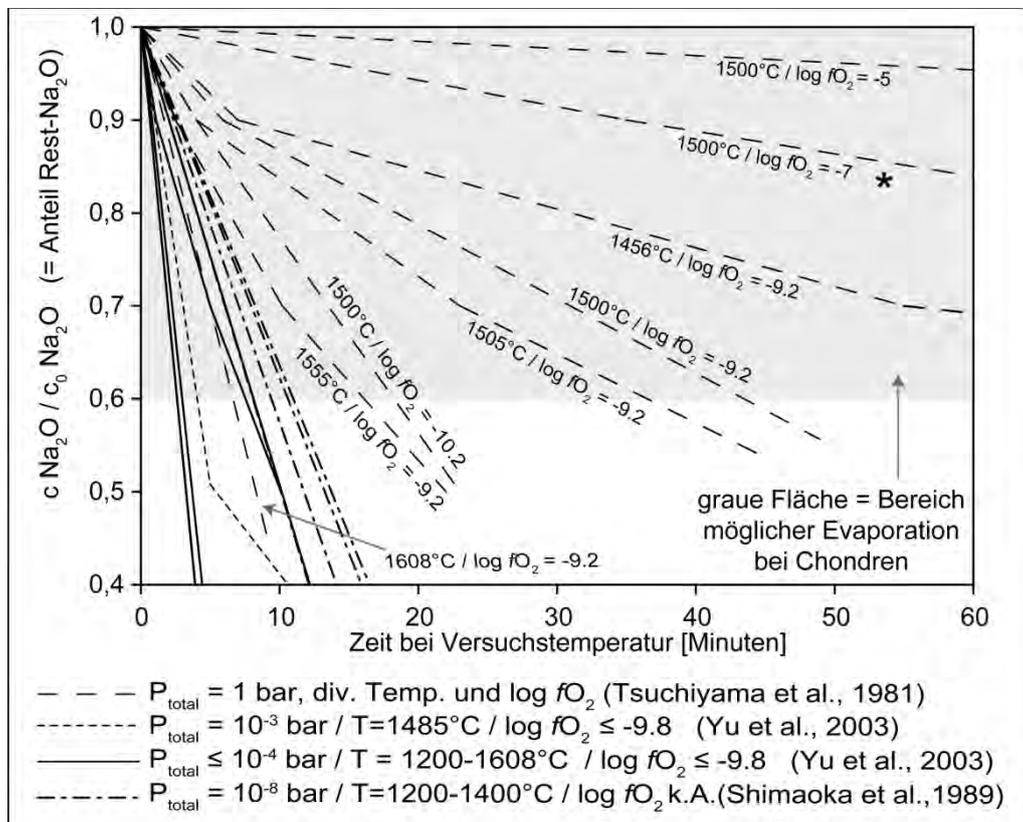


Abbildung 54: Zusammenfassende Darstellung verschiedener Evaporationsexperimente der angegebenen Autoren. Aufgetragen ist der Restanteil Natrium gegen die Versuchszeit. Zur Markierung (*) siehe Text.

Die Startkonzentrationen der Versuche dieser Autoren sind mit 1.3 bis 2.75 wt.% Na_2O angegeben und entsprechen in etwa Chondren-Bulkwerten. Lediglich die Shimaoka-Daten beginnen mit Konzentrationen < 0.5 wt.% Na_2O . Dargestellt ist der Anteil an Rest-Natrium gegen die Zeit im geschmolzenen Zustand. Hierbei wird zwischen verschiedenen Gesamtdrücken (hier angegeben in bar), Sauerstoff-Partialdrücken (ausgedrückt als log $f\text{O}_2$) und Temperaturen (in $^\circ\text{C}$) unterschieden.

Das Diagramm zeigt, daß für alle Versuche, die bei Gesamtdrücken von $P_{\text{tot}} < 10^{-4}$ bar durchgeführt wurden, der Anteil an Rest-Natrium in ca. 10 Minuten auf 60 % gesunken ist. Dies impliziert nach dem kanonischen Chondrenbildungsmodell (ZANDA, 2004), daß bei der Aufschmelzung über die Liquidustemperaturen die gesamte, eventuell in der Chondre vorhandene Na_2O -Menge evaporiert. Durch Anreicherung des Natriumpartialdruckes in der Umgebung der Chondren rekondensiert das Na in die Chondre während der Abkühlung.

Nach dieser Vorstellung dürfte man jedoch nur Chondren finden, deren Olivine ausschließlich eine Natrium-Zufuhr in die Chondre reflektieren. Die Kerne der Olivine müßten generell sehr Na_2O -arm sein, weswegen Olivin-Kernkonzentrationen von 0.0060 – 0.0080 wt.% Na_2O (z.B. Chondre C01, C55 oder C58) und Startkonzentrationen von < 2.4 wt.% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{bulk}}$ nicht möglich wären.

Angewendet auf die Ergebnisse der Analysen und Modellierungen der Semarkona-Chondren bedeutet dies, daß unter den angenommenen Bedingungen des solaren Nebels die Aufheizung und Abkühlung der Chondren nur wenige Minuten gedauert haben sollte, um 60 % des Natrium vor dem Verdampfen zu bewahren.

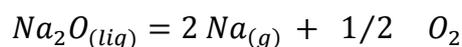
Dies ist jedoch aufgrund der erforderlichen geringeren Abkühlungsraten, welche man durch die Analysen der Texturen von Chondren erhält, nicht möglich (CONNOLLY and DESCH, 2004).

Porphyrische Olivin-Chondren als häufigste Art besitzen einen Hauptkristallisations-Temperaturbereich, der zwischen der Liquidustemperatur des Systems und etwa 1200°C liegt (CONNOLLY and DESCH, 2004). Auch die Modellierungen des Kristallisationsverläufe der zwanzig untersuchten Semarkona-Chondren mit *MELTS* (ASIMOV and GHIORSO, 1998) haben bei Temperaturen zwischen 1000 und 1200°C abgebrochen. Dies bedeutet, daß zur Abkühlung und Erstarrung der Chondren ein Temperaturintervall von etwa 1000 K passiert werden muß. Nach den Verdampfungs-Experimenten solle dies etwa 10 Minuten dauern und entspräche somit einer Abkühlungsrate von rund 6000 K/h. Dieser Wert ist nach Analysen von Chondrentexturen zu hoch. Die unterschiedlichen Texturen der Chondren reflektieren verschiedene Temperaturverläufe. In petrologisch-experimentellen Arbeiten wurde versucht, die verschiedenen Texturen der Chondren zu reproduzieren, um die Abkühlungsraten zu bestimmen. Für die häufigen eisenreichen PO-Typ-IIA Chondren wurden beispielsweise Abkühlungsraten von $5 - 100$ K/h ermittelt (DESCH and CONNOLLY, 2002; JONES and LOFGREN,

1993). Für Balkentexturen (BO-Chondren) wurden deutlich höhere Abkühlungsraten berechnet, die zwischen 500 und 3000 K/h liegen (DESCH and CONNOLLY, 2002) und dem geforderten Wert nahe kommen. Allerdings tritt diese Form der Chondre deutlich seltener auf und reflektiert bestenfalls einen Extremfall. Ebenfalls seltene nicht-porphyrische Chondren mit gläsernen oder radialstrahligen Texturen entstanden aus Schmelzen, die (bei unbekanntem Abkühlungsraten) stark unterkühlt wurden und dann innerhalb von Sekunden erstarrt sind (CONNOLLY and HEWINS, 1995). TACHIBANA (2006) gibt an, daß die freie Abkühlzeit eines Schmelztropfens im solaren Nebel mit 10^6 K/h geschätzt wird. Dies bedeutet, daß es in jedem Fall auch einen Mechanismus geben muss, der die Abkühlung kontrolliert.

Unter Verwendung der höchsten ermittelten Abkühlungsrate für PO-Chondren von 100 K/h ergebe dies noch Erstarrungszeiten von mehreren Stunden. Selbst in dem Fall, daß zwischen einer relativ niedrigen Liquidustemperatur von 1600°C und einer Erstarrung bei 1200°C nur ein Intervall von $\Delta T = 400\text{K}$ vorliegt, beträgt die notwendige Zeit vier Stunden. Im Diagramm in Abbildung 54 könnte beispielsweise die mit (*) markierte Funktion mit den Eigenschaften $P_{\text{tot}}=1$ bar, $\log fO_2 = -7$ und $T = 1500^\circ\text{C}$ nach vier Stunden die 60 %-Grenze erreichen. Ein vergleichsweise hoher Gesamt- und Sauerstoffpartialdruck sind die wesentlichen Parameter dieser Funktion.

Zur Einschätzung der Verdampfung von Natrium aus einer silikatischen Schmelze in eine Gasphase spielt jedoch auch der Natriumpartialdruck P_{Na} eine Rolle (MATHIEU et al., 2008). Insbesondere sind P_{O_2} und P_{Na} über die Reaktionsgleichung



miteinander verknüpft (ALEXANDER et al., 2008b; MATHIEU et al., 2008). Dies bedeutet, daß ein ansteigender P_{O_2} den P_{Na} erniedrigt. Reduzierende Verhältnisse begünstigen also die Evaporation von Na.

Unter Verwendung des bekannten absoluten Volumens der Chondre (Vol_{Chondre}), der relativen Volumenanteile der Phasen Olivin, Opx, Cpx und Glas (rel. Vol_{Phase} [in vol.%]) und deren Dichten (ρ_{Phase} in $[\text{g}/\text{cm}^3]$) kann das absolute Volumen der Phasen (abs. Vol_{Phase}) und damit das absolute Gesamtgewicht jeder Chondre (m_{Chondre}) sowie die absoluten Massen bzw. Stoffmengen des Na_2O -Verlustes oder -Zugewinns errechnet werden. Hintergrund der Kalkulation ist es, die Veränderungen der Natrium-Partialdrücke (P_{Na}) in den Gasphasen um die geschmolzenen Chondren abzuschätzen.

$$abs.Vol_{Phase} = \frac{1}{100} \cdot rel.Vol_{Ph} \cdot Vol_{Chondre}$$

$$m_{Chondre} = \Sigma (abs.Vol_{Phase} \cdot \rho_{Phase})$$

Für die Dichten von Opx und Cpx wurde der Wert 3.2 g/cm³, für Olivin 3.3 g/cm³ und für Glas 2.3 g/cm³ verwendet. Insbesondere die Dichte von Olivin variiert aber je nach Zusammensetzung zwischen 3.214 und 4.393 g/cm³ (LODDERS and FEGLEY, 1998). Die Dichte von Glas wird von der Software *MELTS* für alle untersuchten Chondrenzusammensetzungen mit zunehmender Abkühlung an den Wert 2.3 g/cm³ angenähert. Da jedoch bereits die Volumenberechnung der Chondre mit einer Annäherungsformel erfolgte, kann das Ergebnis maximal die Qualität einer guten Näherung erhalten, weshalb auch die Verwendung konstanter Werte für die Dichten vertretbar ist. Intension ist es, eine Vorstellung über die Größenordnungen der Daten zu erhalten und Vergleiche mit dem solaren Nebel zu ermöglichen.

Die Berechnungen (Anhang 11) ergeben für die Chondrenmassen Werte zwischen 26 µg und 4900 µg (Mittelwert 960 µg). Chondren, deren Na-Gehalt erhöht wurde, verzeichnen einen Zuwachs von 0.01 bis 11.25 µg Na, das etwa 3.00*10¹⁴ bis 2.95*10¹⁷ Atomen (= 5*10⁻¹⁰ mol – 5*10⁻⁷ mol) entspricht.

Die Na-Verluste weisen Beträge von 0.13 bis 38.72 µg Na pro Chondre und damit 3.32*10¹⁵ und 1.01*10¹⁸ Teilchen pro Chondre (= 5*10⁻⁹ mol – 1.6*10⁻⁶ mol) auf. Ein Histogramm der Verteilung in den zwanzig Chondren (Anhang 11, Abbildung 55) zeigt, daß die Beträge der positiven und negativen Veränderungen pro Chondre ein Maximum bei ca. 10¹⁷ Teilchen (Mittelwert 1.27*10¹⁷ = 2.1*10⁻⁷ mol Na) aufweisen. Dies entspricht einer mittleren Masse von 4.86 µg Na pro Chondre.

Für den solaren Nebel wird ein Gesamtdruck von etwa 10⁻⁷ bis 10⁻⁴ bar vermutet (BELL et al., 1997). Unter Verwendung der Gleichung für ideale Gase für den solaren Nebel (WEIGERT et al., 2005) lassen sich für Temperaturen von z. B. 650 K (Temperatur vor einer Aufheizungsphase, RUBIN et al., 1999) die Teilchendichte pro Kubikmeter errechnen.

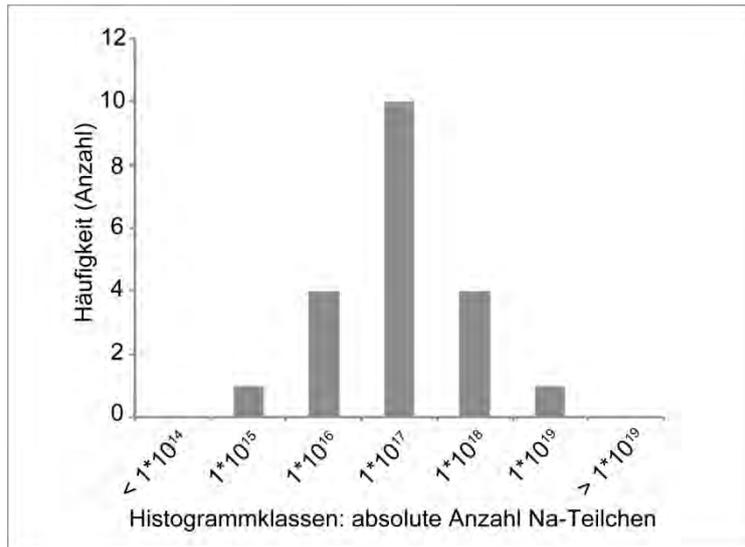


Abbildung 55: Verteilung der Beträge der geänderten Na-Teilchenzahlen pro Chondre bei Verlust oder Zugewinn an Na. Die Daten wurden aus Absolutwerten von Volumen und Massen de Chondren und aus gemittelten Dichten errechnet und sind daher als Näherungswerte zu betrachten.

$$PV = nRT \Leftrightarrow PV = N k_B T \Leftrightarrow N = \frac{PV}{k_B T}$$

(mit $N =$ absolute Teilchenzahl, $k_B =$ Boltzmann-Konstante, $T =$ absolute Temperatur, $P =$ Druck [$\text{Pa} = 10^{-5}$ bar], $n =$ Stoffmenge [mol])

Bei einem angenommenem Gesamtdruck von 10^{-5} bar ergibt dies für 650 K eine Teilchendichte von etwa $1.115 \cdot 10^{20}$ Teilchen pro Kubikmeter. Eine Erhöhung der Temperatur auf 2000 K bewirkt bei gleichbleibender Teilchenzahl pro Kubikmeter (adiabatische Zustandsänderung) ein Anstieg des Gesamtdruckes auf $3.077 \cdot 10^{-5}$ bar.

Befindet sich zusätzlich gerade eine durchschnittliche Chondre in diesem Volumen, käme es zu einer Ab- oder Zufuhr von 10^{17} Teilchen im gleichen Volumen, was einer Änderung von etwa einem Tausendstel entspricht. Nach der Gasgleichung entspräche diese Menge unter den angegebenen Bedingungen und bei gleichmäßiger Verteilung einem Natrium-Partialdruck von $P_{\text{Na}} = 2.7 \cdot 10^{-8}$ bar.

ALEXANDER et al., 2008b bestimmten ebenfalls die Verteilung von Natrium zwischen Olivin und Schmelze, jedoch ohne den Einfluß von Eisen adäquat mit einzubeziehen. Sie erhalten dadurch einen wesentlich höheren Verteilungskoeffizienten von $D_{\text{Na}} = 0.0053$. Sie folgern auf ein geschlossenes System und daß sehr viel höhere Feststoff-zu-Gas-Verhältnisse erforderlich seien, um die Evaporation von Natrium bei Liquidustemperaturen zu unterdrücken.

Als Ergebnis wird eine Dichte im solaren Nebel von zehn Gramm chondritischen Materials pro Kubikmeter solarer Nebel angegeben.

Unter Verwendung gemittelter Chondrenwerte aus den obigen Ergebnissen (Chondrenradius $300\mu\text{m}$, Dichte 3 g/cm^3) errechnet sich für die Masse von zehn Gramm Materie jedoch eine Zahl von 29500 Chondren pro Kubikmeter. Würden diese Chondren die oben ermittelte, durchschnittliche Menge von 10^{17} Na-Atomen abgeben, würde sich die Teilchenzahl auf $2.95 \cdot 10^{21}$ Atome pro Kubikmeter und der Natrium-Partialdruck $P_{\text{Na}} = 8.1 \cdot 10^{-4}$ bar erhöhen. Der Gesamtdruck erhöht sich also um etwa das 30-fache.

Auch die Zahl von rund 30000 Chondren pro Kubikmeter ist insbesondere bei Liquidustemperaturen problematisch hoch, da sehr häufig Kollisionen der Chondren untereinander wahrscheinlich wären. GOODING and KEIL, 1981 und WASSON et al., 1995 leiten aus der kinetischen Gastheorie eine Formel zur Berechnung einer Kollisionsfrequenz z ab:

$$z = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot v \cdot n$$

($d = \text{Chondrendurchmesser [m]}$, $v = \text{Geschwindigkeit [m/s]}$, $n = \text{Partikeldichte [1/m}^3\text{]}$)

Diese liefert die Häufigkeit von Kollisionen beziehungsweise die Zeit zwischen zwei Kollisionen. Als Partikelgeschwindigkeit wird von den genannten Autoren der Wert $v = 1\text{ m/s}$ verwendet, wobei jedoch nicht angegeben wird, auf welche Temperatur sich dieser bezieht. Da aber dieser Wert sowie die von ihnen verwendete Partikeldichte aus Berechnungen der Verhältnisse der Mittelebene der protoplanetaren Scheibe stammen, dürfte diese Geschwindigkeit eher im unteren Temperatur-Bereich, zumindest nicht zum Zeitpunkt eines Aufheizereignisses, anzusiedeln sein. Da er aber als realistischer Betrag erscheint, wird der Wert hier ebenfalls verwendet. Mit Einsetzen von $d = 0.0006\text{ m}$ ($= 600\ \mu\text{m}$) und $n = 30000$ errechnet sich eine Frequenz von $z = 4.8 \cdot 10^{-2}\text{ Hz}$ bzw. eine mittlere Zeit zwischen Kollisionen von 20.8 Sekunden. Die Teilchengeschwindigkeit ist sicherlich zur Temperatur proportional, weswegen sich bei höheren Temperaturen die Frequenz noch erhöht beziehungsweise die Zeit verkürzt. Bei derart häufigen Kollisionen ist zu erwarten, daß die chondritischen Strukturen zum größten Teil zerstört würden, bevor es zur Akkretion zu einem größeren Körper kommt.

Zusammenfassung der möglichen Bedingungen der Chondrenbildung

Durch den nachgewiesenen Erhalt wesentlicher Teile des Natriums bei der Chondrenbildung können die Ergebnisse der Na-Verdampfungsexperimente (Abbildung 54) verschiedener Autoren verwendet werden, um die Bildungsbedingungen der Chondrenbildung einzugrenzen.

Das kanonische Bildungsmodell geht von einem niedrigen Gesamtdruck im solaren Nebel von $P_{\text{tot}} = 10^{-6}$ bis 10^{-4} bar aus. In diesem Fall wäre das Natrium ungeachtet aller möglicher Na- oder O_2 -Partialdrücke in Minuten vollständig evaporiert. Ein Aufheizereignis von wenigen Minuten Dauer zur Vermeidung der Verdampfung kann dabei wegen des Widerspruches zu den Chondrentexturen ausgeschlossen werden. Eine vollständig sekundäre Wiederzufuhr des gemessenen Natriums, wie es aus dem kanonischen Modell zu erwarten wäre, kann wegen der Zonierungsprofile in den Olivinen ebenfalls ausgeschlossen werden.

Als Alternative bleibt eine Bildung bei höheren Drücken. Bei einem konstanten Gesamtdruck von $P_{\text{tot}} = 1$ bar variiert die Zeit bis zur vollständigen Na-Evaporation von wenigen Minuten bis zu vielen Stunden und Tagen. Aus Abbildung 54 ist ersichtlich, daß in den Experimenten offenbar der P_{O_2} als signifikanter Parameter die Evaporation unterdrückt. Während bei einem P_{O_2} von etwa 10^{-11} bar (als typischer Wert des solaren Nebels) ebenfalls bereits nach zwanzig Minuten nur noch 60 % Natrium vorhanden sind, kann erst ein sehr stark erhöhter Wert von $P_{O_2} = 10^{-7}$ bar eine Mehrheit des Natriums für eine Dauer von einigen Stunden erhalten.

Aufgrund des chemischen Gleichgewichtes $Na_2O_{(liq)} = 2 Na_{(g)} + 1/2 O_2$ bedeutet dies, daß entweder der Natriumpartialdruck oder der Sauerstoffanteil des Nebels das Gleichgewicht derart verschiebt, daß eine signifikante Evaporation wirksam verhindert wird.

Zur Erhöhung des Natriumpartialdruckes ist jedoch auch eine sehr hohe Materiedichte notwendig. Diese kann aber nicht durch einen überproportionalen Anstieg der Chondrenzahlen erreicht werden, da dies zu vermehrten Kollisionen und wahrscheinlich zu früher Zerstörung der Chondrentexturen führen würde. Als Möglichkeit bleibt eine Erhöhung des Sauerstoffanteils durch hohe Konzentrationen von Wassermolekülen oder Eis.

4.7 Schlußfolgerungen

- 1.) Natrium als Spurenelement in Olivin kann mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bei hohen Meßströmen bis zu einer Meßuntergrenze von 0.0015 wt.% Na₂O in Olivin hinreichend genau gemessen werden. Die Ergebnisse sind mittels SIMS verifiziert und innerhalb der Fehler identisch.
- 2.) Der Verteilungskoeffizient von Natrium zwischen Olivin und silikatischer Schmelze hat in eisenfreien Systemen einen Wert von $D_{\text{Na}} = 0.00139 \pm 0.00039$ und ist nicht signifikant temperaturabhängig. In eisenhaltigen Systemen ist dieser Verteilungskoeffizient auch linear vom FeO-Gehalt der Olivine abhängig. Diese Abhängigkeit kann durch die empirische Formel: $D_{\text{Na}} = 0.00014 (\pm 0.000095) * \text{FeO}_{\text{Ol}} + 0.00145 (\pm 0.00075)$ ausgedrückt werden. Für FeO-Konzentrationen in Olivin zwischen 0 und 25 wt.% hat der Verteilungskoeffizient einen Wert von $0.0014 < D_{\text{Na}} < 0.0050$.
- 3.) In chondritischen Systemen besteht zwischen dem Na₂O-Gehalt in Olivinen und der Na₂O-Konzentration der korrespondierenden Schmelzen wie auch dem FeO-Gehalt der Olivine ein Zusammenhang. Ein Vergleich der rezenten Na₂O-Gesamtkonzentrationen der Chondren mit theoretischen Werten, die aus den Olivinkernen berechnet wurden und den Beginn der Olivinbildung repräsentieren, zeigt Abweichungen zwischen -40 % bis + 50 % der heutigen Bulkdaten. In diesem Fall sind dennoch stets mindestens 60 % des Natriums einer Chondre primärer Natur. Die magmatische Entwicklung der Chondre spiegelt sich in jedem Fall in der Zonierung der Natriumkonzentrationen in Kern-Rand-Profilen von Olivinen wieder. Dadurch ist die Bildung der Olivine in den Chondren selbst nachgewiesen und die Chondrenbildung kann im wesentlichen als ein Prozess in einem geschlossenen System verstanden werden.
- 4.) Die Bildung der Chondren kann nicht bei den nach dem kanonischen Modell erwarteten, niedrigen Drücken geschehen sein. Auch eine Bildung bei hohen Materiedichten ist wegen zu hoher erforderlicher Chondrenzahlen unwahrscheinlich. Aus dem gleichen Grund sind hohe Na-Partialdrücke nicht geeignet, da diese ebenfalls hohe Chondrenzahlen erfordern. Als wahrscheinlich verantwortlicher Parameter zur Kontrolle der Na-Evaporation wird der Sauerstoff-Partialdruck in Kombination mit dem Gesamtdruck angesehen.

5. Anhang

Anhang 1: Ergebnisse: Experiment 1300°C: Zusammensetzung Mesostasis.

Anhang 2: Ergebnisse: Experiment 1300°C: Zusammensetzung Olivin.

Anhang 3: Ergebnisse: Experiment 1350°C: Zusammensetzung Mesostasis.

Anhang 4: Ergebnisse: Experiment 1350°C: Zusammensetzung Olivin.

Anhang 5: Ergebnisse: Experiment 1450°C: Zusammensetzung Mesostasis

Anhang 6: Ergebnisse: Experiment 1450°C: Zusammensetzung Olivin.

Anhang 7: Ergebnisse: Experimente: Resultate der SOLVER-Berechnungen.

Anhang 8: Bulk-Zusammensetzungen der 20 Chondren.

Anhang 9: Glas-Zusammensetzungen der 20 Chondren.

Anhang 10: Phasen-Modalbestand der 20 Chondren.

Anhang 11: Ergebnisse der Berechnung der Na-Verluste und -Zugewinne.

Anhang 12: Übersicht: Natrium-Evaporationsexperimente anderer Autoren

Anhang 13: Na- und K-Profile der Mesostasis über die Distanz zum Chondrenrand.

Anhang 14: Profile von FeO in Olivin gegen den normierten Radius des Olivinkorns in den Chondren C01, C08 und C09.

Anhang 1: Ergebnisse: Experiment 1300°C: Zusammensetzung Mesostasis.

Probe: n:	1-A	SD	1-B	SD	1-C	SD	1-D	SD
		31		32		21		25
SiO ₂	54.03	0.25	53.65	0.27	53.77	0.28	53.77	0.25
TiO ₂	1.43	0.04	1.51	0.05	1.57	0.05	1.49	0.05
Al ₂ O ₃	12.73	0.15	12.89	0.17	12.67	0.17	12.66	0.11
MgO	15.22	0.27	15.22	0.39	15.03	0.50	15.17	0.27
CaO	13.37	0.22	13.27	0.29	13.81	0.33	13.42	0.25
Na ₂ O	0.11	0.04	0.11	0.04	0.09	0.04	0.10	0.03
REE	2.52		2.62		2.24		2.41	
total	99.41		99.27		99.18		99.02	

Probe: n:	3-A	SD	3-B	SD	3-C	SD	3-D	SD
		23		22		16		11
SiO ₂	53.11	0.37	53.09	0.37	53.06	0.46	54.58	0.44
TiO ₂	1.47	0.04	1.55	0.03	1.63	0.05	1.57	0.03
Al ₂ O ₃	19.50	0.28	19.37	0.18	19.37	0.28	18.76	0.25
MgO	11.10	0.23	11.44	0.31	11.03	0.52	10.56	0.28
CaO	6.25	0.19	5.90	0.18	6.46	0.14	5.16	0.20
Na ₂ O	5.13	0.15	5.10	0.18	5.22	0.18	5.83	0.14
REE	2.75		2.85		2.51		2.54	
total	99.30		99.31		99.29		99.01	

Probe: n:	4-A	SD	4-B	SD	4-C	SD	4-D	SD
		26		25		12		14
SiO ₂	62.24	0.77	63.23	1.14	63.19	1.10	63.15	0.77
TiO ₂	1.35	0.04	1.44	0.04	1.66	0.08	1.50	0.06
Al ₂ O ₃	17.48	0.59	16.43	0.71	15.99	0.94	16.35	0.69
MgO	6.18	0.19	5.97	0.26	6.00	0.16	6.08	0.51
CaO	0.04	0.02	0.04	0.03	0.02	0.02	0.04	0.03
Na ₂ O	9.48	0.22	9.45	0.25	9.90	0.28	9.40	0.23
REE	2.63		2.73		2.35		2.51	
total	99.40		99.28		99.12		99.03	

Anhang 2: Ergebnisse: Experiment 1300°C: Zusammensetzung Olivin. keine Angabe der Standardabweichung (SD) bei 1 oder 2 Meßpunkten.

Probe: n:	1-A 1	no SD	1-B 4	SD	1-C 4	SD	1-D 4	SD
SiO ₂	43.2035		42.9243	0.2027	43.0351	0.2540	43.2074	0.2360
TiO ₂	0.0064		0.0170	0.0098	0.0078	0.0022	0.0169	0.0029
Al ₂ O ₃	0.0314		0.0525	0.0212	0.0303	0.0047	0.0519	0.0065
MgO	57.21121		57.5288	0.0791	57.4614	0.2179	57.3134	0.1481
CaO	0.2718		0.2605	0.0024	0.2522	0.0063	0.2556	0.0053
Na ₂ O	0.0029		0.0023	0.0016	0.0021	0.0004	0.0019	0.0007
total	100.7		100.7		100.7		100.8	

Probe: n:	3-A 4	SD	3-B 4	SD	3-C 2	no SD	3-D 3	SD
SiO ₂	43.0004	0.1228	42.9922	0.1738	43.0183		43.2054	0.1620
TiO ₂	0.0276	0.0066	0.0304	0.0132	0.0340		0.0183	0.0038
Al ₂ O ₃	0.1299	0.0314	0.1080	0.0389	0.1431		0.0641	0.0024
MgO	57.3459	0.1016	57.5185	0.1600	57.3560		57.4027	0.1763
CaO	0.1520	0.0109	0.1321	0.0067	0.1499		0.1226	0.0051
Na ₂ O	0.0071	0.0027	0.0078	0.0004	0.0085		0.0073	0.0003
total	100.6		100.7		100.7		100.8	

Probe: n:	4-A 1	no SD	4-B 1	no SD	4-C 2	no SD	4-D 3	SD
SiO ₂	42.9731		43.1329		43.2786		42.9401	0.2072
TiO ₂	0.0301		0.0276		0.0349		0.0240	0.0047
Al ₂ O ₃	0.0682		0.0402		0.0543		0.0453	0.0049
MgO	57.6009		57.4941		57.3291		57.5129	0.2006
CaO	0.0161		0.0154		0.0161		0.0115	0.0018
Na ₂ O	0.0107		0.0129		0.0165		0.0121	0.0039
total	100.6		100.7		100.7		100.5	

Anhang 3: Ergebnisse: Experiment 1350°C: Zusammensetzung Mesostasis.

Probe: n:	1-A 6	SD	1-B 4	SD	1-C 3	SD	1-D 3	SD
SiO ₂	56.62	0.81	56.08	0.62	56.46	0.53	56.77	1.16
TiO ₂	1.48	0.12	1.53	0.10	1.57	0.07	1.35	0.07
Al ₂ O ₃	12.41	0.69	12.37	0.54	12.54	0.13	12.11	0.68
MgO	16.34	2.88	17.85	2.72	17.02	0.19	18.64	2.17
CaO	13.05	0.62	12.51	1.56	13.13	0.09	11.60	0.48
Na ₂ O	0.10	0.04	0.08	0.03	0.09	0.03	0.09	0.02
REE	1.85		1.90		1.65		1.80	
total	101.84		102.32		102.46		102.36	

Probe: n:	3-A 6	SD	3-B 6	SD	3-C 6	SD	3-D 6	SD
SiO ₂	55.03	1.09	54.50	0.73	55.32	1.89	54.77	0.66
TiO ₂	1.68	0.11	1.64	0.19	1.66	0.07	1.62	0.12
Al ₂ O ₃	21.82	1.23	20.79	1.18	22.01	1.78	19.79	0.69
MgO	7.27	4.70	9.06	4.13	7.63	4.94	11.48	1.97
CaO	7.49	1.06	6.97	0.88	6.78	0.66	5.72	0.50
Na ₂ O	5.42	0.39	5.29	0.39	5.66	0.62	5.32	0.25
REE	1.85		1.90		1.65		1.80	
total	100.55		100.15		100.72		100.51	

Probe: n:	4-A 5	SD	4-B 6	SD	4-C 10	SD	4-D 11	SD
SiO ₂	64.27	0.87	64.02	0.45	64.08	1.43	63.98	0.62
TiO ₂	1.46	0.09	1.47	0.09	1.61	0.08	1.52	0.07
Al ₂ O ₃	16.55	0.22	17.14	0.38	17.31	0.75	16.11	0.25
MgO	7.58	1.11	6.53	1.18	7.10	2.42	8.32	0.50
CaO	0.02	0.01	0.02	0.03	0.06	0.04	0.04	0.03
Na ₂ O	8.44	0.53	8.55	0.37	8.77	0.54	8.50	0.36
REE	1.85		1.90		1.65		1.80	
total	100.17		99.63		100.58		100.26	

Anhang 4: Ergebnisse: Experiment 1350°C: Zusammensetzung Olivin.

Probe:	1-A	SD	1-B	SD	1-C	SD	1-D	SD
n:	5		10		3		4	
SiO ₂	43.2577	0.1537	43.3576	0.1846	43.1940	0.1856	43.1476	0.1404
Al ₂ O ₃	0.0265	0.0066	0.0351	0.0217	0.0495	0.0165	0.0437	0.0185
TiO ₂	0.0144	0.0058	0.0123	0.0053	0.0164	0.0041	0.0113	0.0027
MgO	57.3744	0.1112	57.2527	0.1295	57.3089	0.0994	57.3836	0.1718
CaO	0.2496	0.0280	0.2361	0.0132	0.2398	0.0083	0.2312	0.0102
Na ₂ O	0.0002	0.0005	0.0020	0.0006	0.0006	0.0009	0.0019	0.0006
total	100.9228		100.8938		100.8092		100.8193	

Probe:	3-A	SD	3-B	SD	3-C	SD	3-D	SD
n:	6		3		4		4	
SiO ₂	43.2807	0.1392	42.9610	0.2665	43.1367	0.1095	43.1706	0.1615
Al ₂ O ₃	0.0763	0.0142	0.0711	0.0038	0.0764	0.0099	0.0800	0.0254
TiO ₂	0.0173	0.0040	0.0175	0.0010	0.0167	0.0034	0.0200	0.0094
MgO	57.2790	0.1337	57.5595	0.2605	57.4041	0.1192	57.2939	0.1528
CaO	0.1371	0.0052	0.1292	0.0024	0.1357	0.0041	0.1267	0.0044
Na ₂ O	0.0052	0.0006	0.0061	0.0003	0.0060	0.0005	0.0057	0.0003
total	100.7956		100.7443		100.7755		100.6969	

Probe:	4-A	no SD	4-B	no SD	4-C	no SD	4-D	SD
n:	2		1		2		4	
SiO ₂	43.4185		43.2445		43.3750		43.1110	0.0339
Al ₂ O ₃	0.0467		0.0471		0.0461		0.0527	0.0099
TiO ₂	0.0259		0.0288		0.0266		0.0306	0.0087
MgO	57.2831		57.2025		57.2702		57.3174	0.0898
CaO	0.0223		0.0360		0.0033		0.0139	0.0172
Na ₂ O	0.0085		0.0087		0.0092		0.0086	0.0016
total	100.8048		100.5676		100.7304		100.5341	

Anhang 5: Ergebnisse: Experiment 1450°C: Zusammensetzung Mesostasis

Probe: n:	1-A 3	SD	1-B	SD	1-C 3	SD	1-D 3	SD
SiO ₂	52.01	0.33	no data (bad capsule)		51.84	0.18	52.27	0.36
TiO ₂	1.06	0.00			1.12	0.02	1.02	0.02
Al ₂ O ₃	9.18	0.07			9.02	0.13	9.13	0.13
MgO	25.22	0.20			25.08	0.17	25.16	0.07
CaO	9.61	0.09			9.62	0.25	9.71	0.10
Na ₂ O	0.16	0.01			0.15	0.00	0.08	0.02
REE (final)	1.92				1.71		1.84	
total	99.16			98.54		99.21		

Probe: n:	3-A 3	SD	3-B 3	SD	3-C 3	SD	3-D 3	SD
SiO ₂	50.66	0.25	50.55	0.63	51.08	0.24	50.89	0.21
TiO ₂	1.11	0.02	1.21	0.03	1.10	0.05	1.19	0.01
Al ₂ O ₃	14.98	0.26	14.62	0.14	15.02	0.07	14.04	0.13
MgO	22.20	0.30	22.86	0.19	23.54	0.18	22.19	0.29
CaO	4.54	0.08	4.49	0.10	4.39	0.15	4.34	0.15
Na ₂ O	3.78	0.05	3.23	0.11	2.59	0.07	3.66	0.05
REE (final)	2.09		2.16		1.87		1.91	
total	99.36		99.13		99.60		98.23	

Probe: n:	4-A 3	SD	4-B 3	SD	4-C 6	SD	4-D 4	SD
SiO ₂	59.99	0.23	61.01	0.19	59.12	1.38	58.28	0.09
TiO ₂	0.98	0.01	0.98	0.02	1.10	0.05	1.13	0.03
Al ₂ O ₃	11.44	0.02	9.61	0.02	11.12	1.05	12.33	0.21
MgO	21.18	0.07	21.37	0.30	20.42	0.30	20.05	0.22
CaO	0.03	0.00	0.02	0.03	0.01	0.02	0.00	0.02
Na ₂ O	3.08	0.07	3.98	0.20	4.73	0.24	5.00	0.14
REE (final)	1.85		1.90		1.76		1.89	
total	98.55		98.86		98.26		98.68	

Anhang 6: Ergebnisse: Experiment 1450°C: Zusammensetzung Olivin. Keine Angabe der Standardabweichung (SD) bei 1 oder 2 Meßpunkten.

Probe: n:	1-A 3	SD	1-B 0	1-C 3	SD	1-D 3	SD
SiO2	43.2115	0.0941	no data (bad capsule)	43.1400	0.3077	42.8024	0.0849
TiO2	0.0037	0.0007		0.0048	0.0003	0.0042	0.0010
Al2O3	0.0417	0.0016		0.0419	0.0017	0.0393	0.0009
MgO	57.1137	0.1270		56.9441	0.2073	57.0446	0.1035
CaO	0.2123	0.0066		0.2203	0.0076	0.2305	0.0225
Na2O	0.0000	0.0006		0.0007	0.0003	0.0000	0.0005
total	100.5971			100.3250		100.1141	

Probe: n:	3-A 2	no SD	3-B 2	no SD	3-C 3	SD	3-D 4	SD
SiO2	42.3604		42.1217		42.8835	0.2158	42.1014	0.3405
TiO2	0.0201		0.0173		0.0102	0.0018	0.0105	0.0029
Al2O3	0.1521		0.1290		0.0943	0.0040	0.0862	0.0093
MgO	57.4181		57.4847		57.4107	0.2063	57.5201	0.1661
CaO	0.1080		0.1039		0.0977	0.0017	0.1066	0.0032
Na2O	0.0047		0.0041		0.0043	0.0006	0.0059	0.0011
total	100.0956		99.8822		100.5194		99.8489	

Probe: n:	4-A 0		4-B 0		4-C 3	SD	4-D 3	SD
SiO2	no olivine		no olivine		42.7966	0.2023	42.9817	0.0730
TiO2					0.0139	0.0015	0.0214	0.0083
Al2O3					0.0495	0.0045	0.0680	0.0177
MgO					57.8372	0.2018	57.4673	0.1926
CaO					0.0017	0.0008	0.0035	0.0015
Na2O					0.0067	0.0003	0.0063	0.0010
total					100.7248		100.5729	

Anhang 7: Ergebnisse: Experimente: Resultate der SOLVER-Berechnungen.

Probe:	errechnete Ergebnisse			Anreicherungs- faktor (= 1/Glas)	Na ₂ O der Startzusammen- setzungen [wt.%]	berechnete Na ₂ O-Konz. in Glas [wt.%]	analysierte Na ₂ O-Konz. in Glas/MS [wt.%]	analysierte Na ₂ O-Konz. in Olivin [wt.%]	errechneter Verteilungs- koeffizient D _{Na}
	Glas anteil [wt.%]	Olivin anteil [wt.%]	Na-Verlust [wt.%]						
1300°C									
1-A	73.35	26.65	0.00	1.36330	0.07	0.10	0.11	0.0029	0.0264
1-B	72.47	27.53	0.00	1.37985	0.07	0.10	0.11	0.0023	0.0209
1-C	73.70	26.30	0.00	1.35678	0.07	0.09	0.09	0.0021	0.0233
1-D	74.57	25.43	0.00	1.34103	0.06	0.08	0.10	0.0019	0.0190
3-A	67.33	32.67	0.00	1.48516	3.24	4.81	5.13	0.0071	0.0014
3-B	66.66	33.34	0.00	1.50006	3.33	4.99	5.10	0.0078	0.0015
3-C	65.75	34.25	0.00	1.52088	3.42	5.20	5.22	0.0085	0.0016
3-D	70.76	29.24	0.00	1.41323	3.26	4.61	5.83	0.0073	0.0013
4-A	70.33	29.67	0.00	1.42196	6.64	9.45	9.48	0.0107	0.0011
4-B	69.67	30.14	0.18	1.43524	6.77	9.72	9.45	0.0129	0.0014
4-C	70.17	29.83	0.00	1.42519	6.82	9.72	9.90	0.0165	0.0017
4-D	71.67	28.27	0.06	1.39525	6.80	9.48	9.40	0.0121	0.0013
1350°C									
1-A	75.48	24.52	0.00	1.3248	0.07	0.09	0.10	0.0017	0.0170
1-B	77.12	22.88	0.00	1.2966	0.07	0.09	0.08	0.0020	0.0250
1-C	77.25	22.75	0.00	1.2945	0.07	0.09	0.09	0.0021	0.0233
1-D	81.30	18.70	0.00	1.2300	0.06	0.07	0.09	0.0034	0.0378
3-A	62.17	37.83	0.00	1.6085	3.24	5.21	5.42	0.0066	0.0012
3-B	63.42	36.58	0.00	1.5768	3.33	5.25	5.29	0.0076	0.0014
3-C	61.31	38.69	0.00	1.6309	3.42	5.57	5.66	0.0075	0.0013
3-D	72.10	27.90	0.00	1.3870	3.26	4.53	5.32	0.0072	0.0014
4-A	71.41	27.97	0.62	1.4003	6.64	8.44	8.44	0.0100	0.0012
4-B	69.57	29.61	0.82	1.4375	6.77	8.56	8.55	0.0102	0.0012
4-C	71.00	28.41	0.59	1.4084	6.82	8.77	8.77	0.0107	0.0012
4-D	74.34	25.19	0.47	1.3452	6.80	8.51	8.50	0.0101	0.0012
1450°C									
1-A	96.34	3.66	0.00	1.0380	0.07	0.07	0.16	0.0013	0.0081
1-C	96.51	3.49	0.00	1.0362	0.07	0.07	0.15	0.0022	0.0147
1-D	97.72	2.28	0.00	1.0233	0.06	0.06	0.08	0.0005	0.0063
3-A	88.67	11.33	0.00	1.1278	3.24	3.65	3.78	0.0062	0.0016
3-B	87.81	11.70	0.50	1.1389	3.33	3.23	3.23	0.0056	0.0017
3-C	88.21	10.66	1.13	1.1337	3.42	2.59	2.59	0.0058	0.0022
3-D	94.15	5.85	0.00	1.0621	3.26	3.47	3.66	0.0074	0.0020
4-C	93.94	3.69	2.37	1.0645	6.82	4.73	4.73	0.0082	0.0017
4-D	95.37	2.60	2.03	1.0485	6.80	5.00	5.00	0.0078	0.0016

Bei 1450°C keine Daten für die Proben 1-B, 4-A and 4-B

Anhang 8: Bulk-Zusammensetzungen der 20 Chondren.

Chondren-Nr	Typ	SiO ₂	FeO	MgO	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Summe
C19	I	46.94	0.71	48.16	0.03	0.05	0.15	2.08	1.92	0.01	100.04
C51	I	56.82	1.76	36.32	0.18	0.30	0.17	1.48	1.98	0.03	99.04
C38	I	51.24	0.80	44.67	0.05	0.10	0.14	1.55	1.60	0.00	100.14
C50	I	49.74	0.77	41.69	0.22	0.17	0.28	3.98	3.56	0.00	100.41
Mittelwert		51.19	1.01	42.71	0.12	0.15	0.18	2.27	2.26	0.01	
C44	I	49.89	4.42	41.18	0.41	0.25	0.10	1.93	2.58	0.01	100.76
C25	I	53.09	4.65	37.63	0.73	0.45	0.10	1.86	1.52	0.06	100.09
C68	I	51.52	5.79	34.27	2.40	0.41	0.13	3.18	2.45	0.29	100.46
C03	I	51.07	5.52	33.46	1.83	0.29	0.11	2.93	3.93	0.17	99.32
C52	I	53.91	7.24	31.48	0.45	0.48	0.06	1.10	5.33	0.06	100.10
C54	I	48.87	8.33	34.12	0.61	0.35	0.07	1.94	5.14	0.09	99.52
C41	I	52.86	7.03	32.12	1.09	0.54	0.08	2.17	3.69	0.14	99.72
Mittelwert		51.60	6.14	34.89	1.07	0.40	0.10	2.16	3.52	0.12	
C63	II	45.77	9.14	37.14	1.32	0.39	0.10	1.90	1.90	0.14	97.80
C09	II	56.37	7.87	22.74	2.42	0.60	0.21	4.81	3.94	0.23	99.20
C01	II	47.67	10.20	31.34	2.08	0.36	0.16	2.83	3.28	0.22	98.13
C72	II	52.98	13.12	25.99	1.12	0.47	0.15	2.07	4.00	0.10	100.00
C58	II	46.57	15.17	28.30	1.93	0.33	0.12	2.72	3.63	0.22	98.99
C08	II	54.51	13.72	23.70	1.94	0.57	0.15	2.98	1.40	0.23	99.21
C15	II	42.61	16.76	35.60	1.41	0.34	0.08	1.72	1.26	0.10	99.88
C55	II	45.45	15.76	26.75	2.15	0.31	0.18	4.26	3.67	0.16	98.68
C33	II	41.44	17.33	34.70	0.00	0.30	0.09	2.13	2.13	0.00	98.13
Mittelwert		48.15	13.23	29.58	1.60	0.41	0.14	2.83	2.80	0.16	

Die Daten [wt. %] sind Mittelwerte pro Chondre und nach aufsteigendem FeO-Gehalt sortiert.

Anhang 9: Glas-Zusammensetzungen der 20 Chondren.

Chondren-Nr.		Typ	SiO ₂	FeO	MgO	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	total
C19	n=6	I	57.59	0.32	5.08	0.38	0.01	0.89	21.87	15.34	0.02	101.49
C51	n=8	I	58.15	1.10	3.47	5.72	0.83	0.57	20.45	10.03	0.32	100.65
C38	n=2	I	54.38	0.44	5.78	1.40	0.05	0.32	23.80	14.31	0.02	100.51
C50	n=15	I	55.71	0.32	5.20	1.99	0.22	0.51	21.87	14.32	0.04	100.19
Mittelwert			56.46	0.55	4.88	2.38	0.28	0.58	22.00	13.50	0.10	100.71
C44	n=8	I	55.62	4.34	4.71	4.52	0.58	0.72	18.18	12.07	0.09	100.83
C25	n=8	I	62.38	3.35	1.64	8.70	0.63	0.63	18.69	4.05	0.76	100.83
C68	n=3	I	72.68	3.89	2.49	7.71	0.29	0.35	10.88	0.40	0.97	99.67
C03	n=7	I	65.26	2.72	1.40	10.54	0.08	0.58	16.69	2.03	0.97	100.27
C52	n=1	I	68.99	2.79	1.73	6.47	0.21	0.60	14.34	3.98	0.90	100.03
C54	n=2	I	69.01	5.47	0.51	7.21	0.23	0.50	15.14	0.67	1.06	99.81
C41	n=11	I	67.84	2.69	1.18	9.21	0.29	0.55	17.64	0.63	1.12	101.15
Mittelwert			65.97	3.61	1.95	7.77	0.33	0.56	15.94	3.40	0.84	100.37
C63	n=3	II	69.68	8.22	1.33	7.73	0.40	0.44	10.77	0.35	0.80	99.71
C09		II	keine Glas-		daten							
C01	n=3	II	65.90	8.58	2.87	7.24	0.25	0.48	9.71	1.60	0.72	97.36
C72	n=3	II	64.23	7.72	0.73	9.00	0.24	0.52	14.63	0.62	0.91	98.60
C58	n=4	II	69.16	5.93	0.28	7.60	0.11	0.48	14.16	0.86	0.94	99.52
C08	n=13	II	70.99	8.25	0.62	7.47	0.17	0.47	11.22	0.65	0.92	100.77
C15	n=29	II	60.55	9.89	2.86	8.27	0.31	0.46	10.04	6.55	0.58	99.53
C55	n=2	II	61.44	7.68	1.39	5.44	0.24	0.61	14.98	5.05	0.75	97.56
C33	n=3	II	45.65	0.98	0.66	0.09	-0.03	0.02	33.16	19.97	0.00	100.51
Mittelwert			63.45	7.16	1.34	6.61	0.21	0.43	14.84	4.46	0.70	

Die Daten [wt. %] sind Mittelwerte pro Chondre und nach aufsteigendem FeO-Gehalt sortiert.

**Anhang 10: Phasen-Modalbestand der 20 Chondren. Zahlen in [wt.%],
normiert auf 100 %.**

Chondre	Olivin	Opx	Cpx	Glas	Summe
C01	63.6	0.0	18.2	18.2	100
C03	44.7	22.2	15.8	17.3	100
C08	29.0	22.4	23.6	25.0	100
C09	13.3	41.4	41.4	3.9	100
C15	83.1	0.0	0.0	16.9	100
C19	71.3	19.3	2.5	6.9	100
C25	32.0	52.3	7.7	8.0	100
C33	75.1	20.1	0.0	4.8	100
C38	45.8	46.4	4.4	3.4	100
C41	34.3	39.4	14.6	11.7	100
C44	49.5	35.6	5.9	9.0	100
C50	48.1	36.9	4.0	11.0	100
C51	8.5	81.6	7.1	2.9	100
C52	24.0	48.8	20.6	6.6	100
C54	52.1	18.6	21.1	8.2	100
C55	60.2	0.0	8.6	31.2	100
C58	61.7	0.0	21.3	17.0	100
C63	75.4	0.0	9.4	15.2	100
C68	60.7	0.0	24.2	15.1	100
C72	20.9	40.4	28.1	10.7	100

**Anhang 11: Ergebnisse der Berechnung der Na-Verluste und -Zugewinne.
Aufgrund der Normierung der Modell-/Bulkwerte entsprechen negative Zahlen einer
Na-Zufuhr, positive Zahlen einem Na-Verlust**

	aktueller Na2O-Bulkgehalt [wt.%]	errechneter Na2O-Mesostasisgehalt [wt.%]	Verhältnis Modell / Bulk (= Abbildung 49)	Differenz Modell – Bulk [wt.%]	Chondrenradius [µm]	Chondrenvolumen [µm ³]	Chondren-Gesamtmasse [µg]	neg. Zahlen = Na-Zufuhr pos. Zahlen = Na-Verlust (siehe Abbildung 49)	absoluter Verlust / Zugewinn an Na2O [µg]	absoluter Verlust / Zugewinn an Na [µg]	n=m / M [mol]	Anzahl der Na-Teilchen
C01	2.08	3.14	1.51	1.06	728	1617962105	4922	Verlust	52.20	38.72	1.6843E-06	1.0139E+18
C03	1.83	2.55	1.40	0.73	276	88460966	269	Verlust	1.95	1.44	6.2839E-08	3.7829E+16
C08	1.94	1.07	0.55	-0.87	268	80921615	238	Zugewinn	-2.07	-1.53	-6.6699E-08	-4.0153E+16
C09	2.42	1.48	0.61	-0.95	495	506917966	1604	Zugewinn	-15.17	-11.25	-4.8955E-07	-2.9471E+17
C15	1.41	3.45	2.44	2.04	436	347435015	1068	Verlust	21.74	16.13	7.0141E-07	4.2225E+17
C19	0.03	0.97	34.42	0.94	421	313254696	997	Verlust	9.39	6.96	3.0293E-07	1.8236E+17
C25	0.73	0.51	0.71	-0.21	313	128821007	404	Zugewinn	-0.86	-0.64	-2.7878E-08	-1.6783E+16
C33	0.00	0.38	86.99	0.38	453	389859632	1253	Verlust	4.74	3.52	1.5296E-07	9.2081E+16
C38	0.05	0.95	19.27	0.90	230	51205950	164	Verlust	1.47	1.09	4.7453E-08	2.8566E+16
C41	1.09	1.33	1.22	0.24	220	44715335	138	Verlust	0.33	0.24	1.0578E-08	6.3677E+15
C44	0.41	0.35	0.85	-0.06	125	8171282	26	Zugewinn	-0.02	-0.01	-4.991E-10	-3.0046E+14
C50	0.22	0.94	4.28	0.72	309	123612246	385	Verlust	2.78	2.06	8.9558E-08	5.3914E+16
C51	0.18	0.32	1.80	0.14	209	38208521	121	Verlust	0.17	0.13	5.5112E-09	3.3178E+15
C52	0.45	0.66	1.48	0.22	498	516017065	1621	Verlust	3.50	2.60	1.1305E-07	6.8058E+16
C54	0.61	0.49	0.81	-0.12	454	390959582	1231	Verlust	-1.44	-1.07	-4.6536E-08	-2.8015E+16
C55	2.15	2.35	1.09	0.20	470	433869653	1258	Verlust	2.48	1.84	8.0074E-08	4.8204E+16
C58	1.93	2.08	1.08	0.15	558	729317781	2227	Verlust	3.34	2.48	1.0792E-07	6.4967E+16
C63	1.32	1.36	1.03	0.04	348	176808835	546	Verlust	0.21	0.15	6.7013E-09	4.0342E+15
C68	2.40	1.35	0.62	-1.04	370	212019805	652	Zugewinn	-6.81	-5.05	-2.1971E-07	-1.3227E+17
C72	1.12	1.83	1.64	0.71	156	15827344	49	Verlust	0.35	0.26	1.1269E-08	6.7837E+15
	aktueller Na2O-Bulkgehalt [wt.%]	errechneter Na2O-Mesostasisgehalt [wt.%]	Verhältnis Modell / Bulk (= Abbildung 49)	Differenz Modell – Bulk [wt.%]	Chondrenradius [µm]	Chondrenvolumen [µm ³]	Chondren-Gesamtmasse [µg]	neg. Zahlen = Na-Zufuhr pos. Zahlen = Na-Verlust (siehe Abbildung 49)	absoluter Verlust / Zugewinn an Na2O [µg]	absoluter Verlust / Zugewinn an Na [µg]	n=m / M [mol]	Anzahl der Na-Teilchen

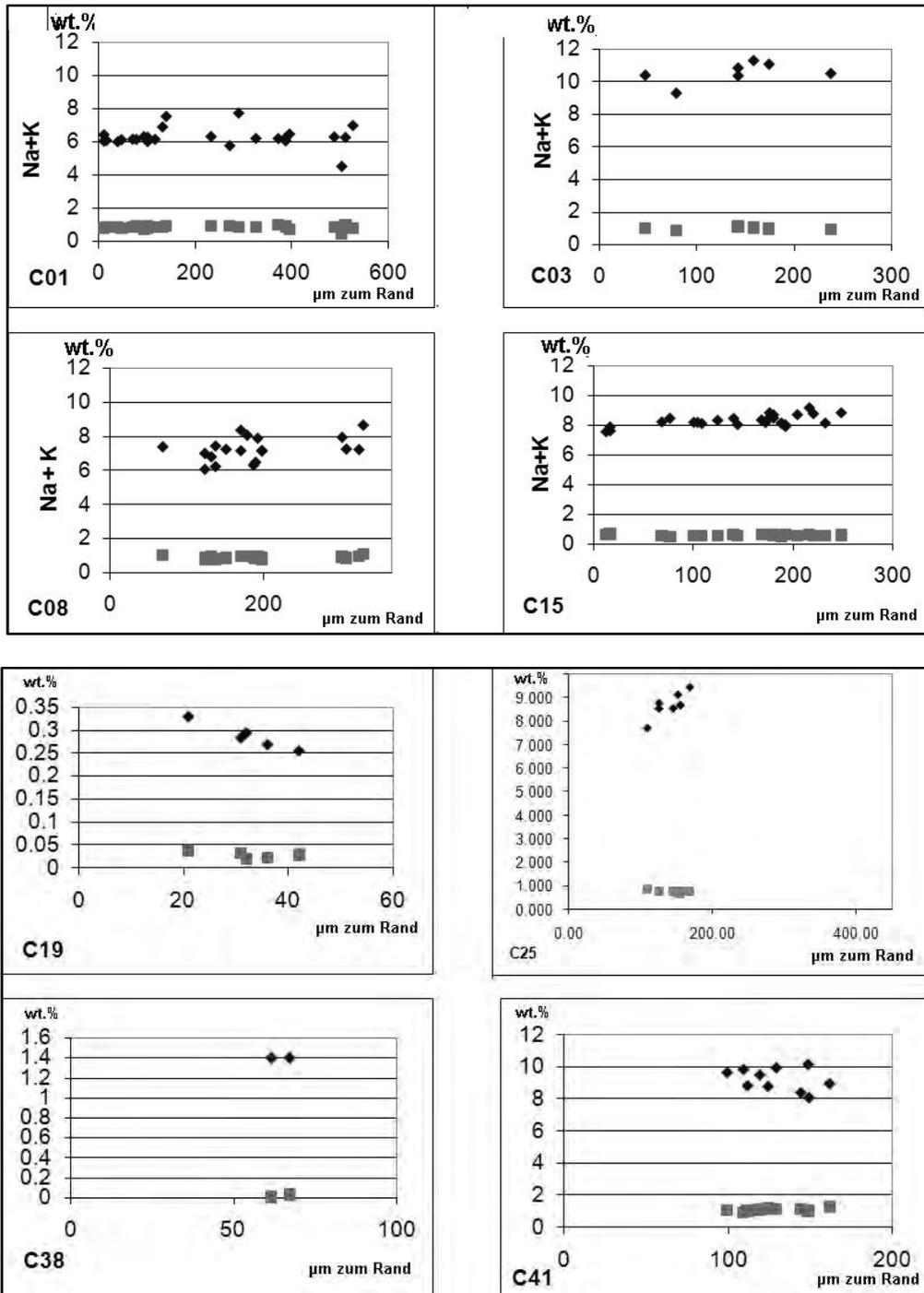
Anhang 12: Übersicht: Natrium-Evaporationsexperimente anderer Autoren

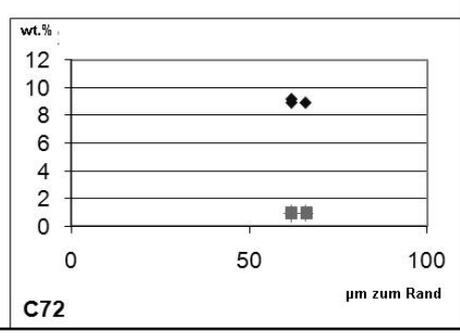
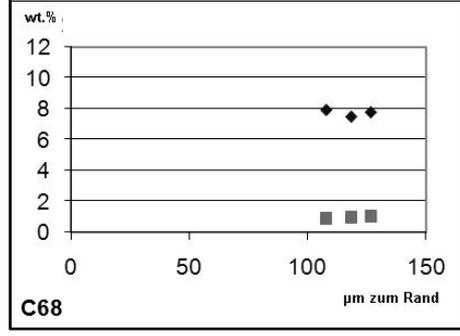
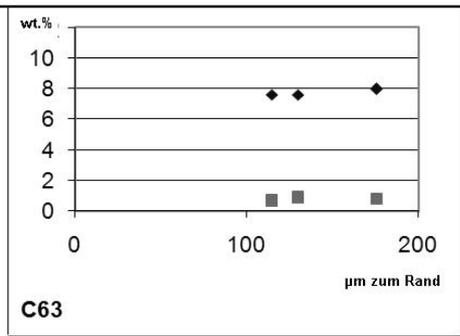
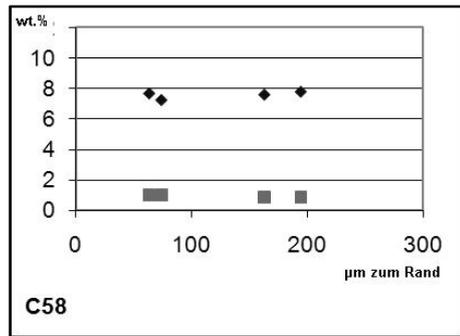
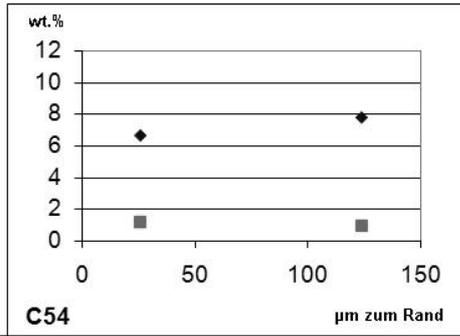
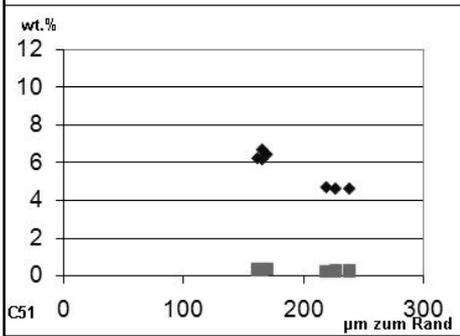
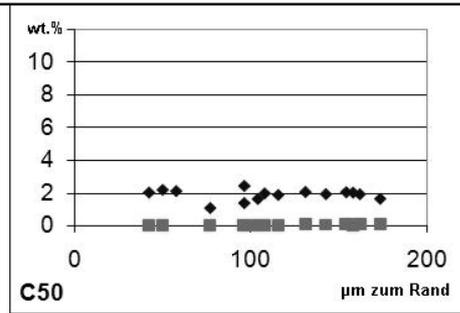
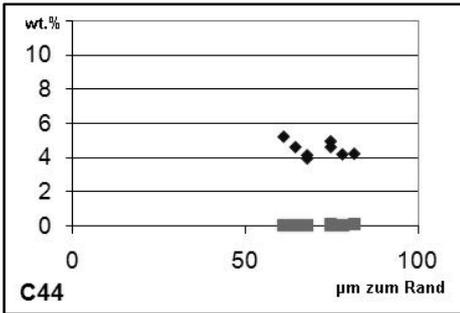
Nr.	Quelle	Temp./°C	Temp./K	t/min	Na ₂ O-Startkonz.	Na ₂ O-Endkonz.	Rest-Na ₂ O (c/c ₀)	fO ₂ / bar	= log fO ₂	P _{tot} / bar
1	Tsuchiyama '81	1456	1729	7	2.45	2.21	0.9	6.3E-10	-9.2E+00	1.0E+00
		1456	1729	55	2.45	1.72	0.7	6.3E-10	-9.2E+00	1.0E+00
		1456	1729	180	2.45	1.23	0.5	6.3E-10	-9.2E+00	1.0E+00
2	Tsuchiyama '81	1505	1778	4	2.45	2.21	0.9	6.3E-10	-9.2E+00	1.0E+00
		1505	1778	23	2.45	1.72	0.7	6.3E-10	-9.2E+00	1.0E+00
		1505	1778	50	2.45	1.23	0.5	6.3E-10	-9.2E+00	1.0E+00
3	Tsuchiyama '81	1555	1828	2.5	2.45	2.21	0.9	6.3E-10	-9.2E+00	1.0E+00
		1555	1828	10.2	2.45	1.72	0.7	6.3E-10	-9.2E+00	1.0E+00
		1555	1828	22	2.45	1.23	0.5	6.3E-10	-9.2E+00	1.0E+00
4	Tsuchiyama '81	1608	1881	1.1	2.45	2.21	0.9	6.3E-10	-9.2E+00	1.0E+00
		1608	1881	5	2.45	1.72	0.7	6.3E-10	-9.2E+00	1.0E+00
		1608	1881	10.1	2.45	1.23	0.5	6.3E-10	-9.2E+00	1.0E+00
5	Tsuchiyama '81	1500	1773	4	2.45	2.21	0.9	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E+00
		1500	1773	23	2.45	1.23	0.5	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E+00
6	Tsuchiyama '81	1500	1773	5.9	2.45	2.21	0.9	6.3E-10	-9.2E+00	1.0E+00
		1500	1773	56	2.45	1.23	0.5	6.3E-10	-9.2E+00	1.0E+00
7	Tsuchiyama '81	1500	1773	35	2.45	2.21	0.9	1.0E-07	-7.0E+00	1.0E+00
		1500	1773	200	2.45	1.23	0.5	1.0E-07	-7.0E+00	1.0E+00
8	Tsuchiyama '81	1500	1773	130	2.45	2.21	0.9	1.0E-05	-5.0E+00	1.0E+00
		1500	1773	795	2.45	1.23	0.5	1.0E-05	-5.0E+00	1.0E+00
9	Yu et al, 2003	1450	1723	0.1	2.75	2.75	1.00	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E-05
		1450	1723	5	2.75	0.88	0.32	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E-05
		1450	1723	5	2.75	0.80	0.29	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E-05
		1450	1723	5	2.75	0.80	0.29	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E-05
		1450	1723	10	2.75	0.44	0.16	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E-05
		1450	1723	10	2.75	0.41	0.15	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E-05
		1450	1723	15	2.75	0.23	0.08	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E-05
		1450	1723	15	2.75	0.22	0.08	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E-05
		1450	1723	15	2.75	0.22	0.08	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E-05
		1450	1723	20	2.75	0.11	0.04	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E-05
		1450	1723	30	2.75	0.03	0.01	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E-05
		1450	1723	30	2.75	0.03	0.01	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E-05
		1450	1723	48	2.75	0.02	0.01	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E-05
1450	1723	40	2.75	0.01	0.00	6.3E-11	-1.0E+01	1.0E-05		

- Seite 2 -

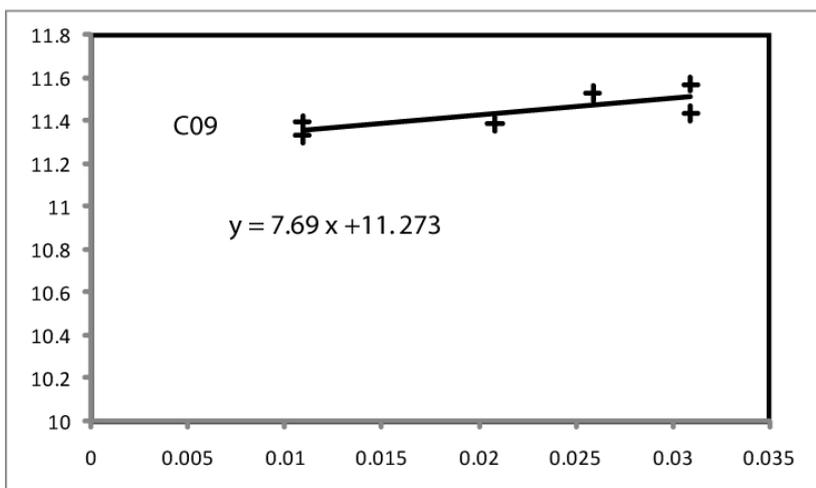
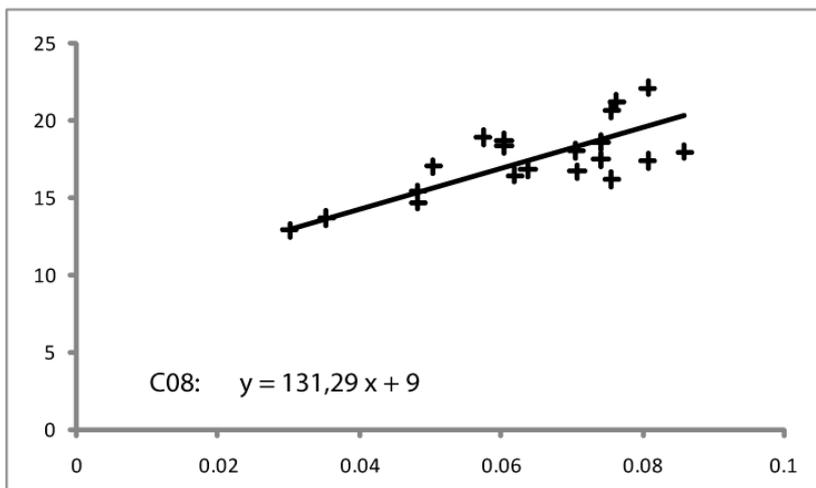
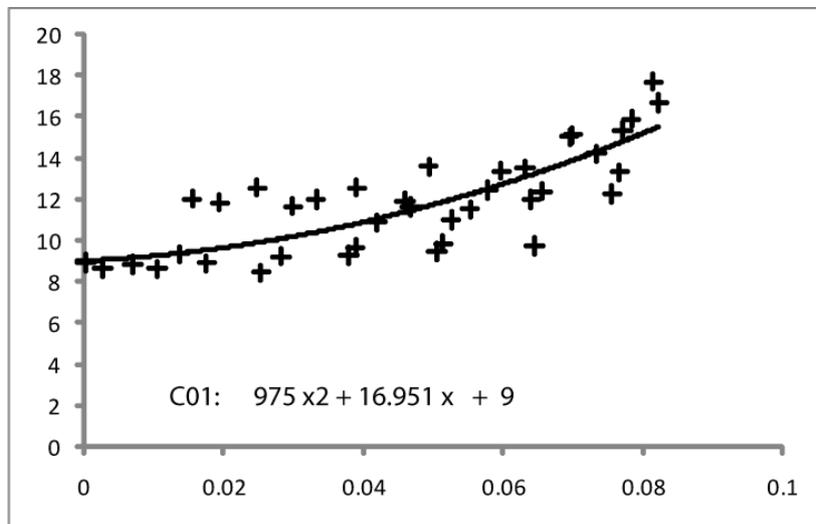
Nr.	Quelle	Temp./°C	Temp./K	t/min	Na ₂ O-Startkonz.	Na ₂ O-Endkonz.	Rest-Na ₂ O (c/c0)	fO ₂ / bar	= log fO ₂	P _{tot} / bar
10	Yu et al, 2003	1485	1758	5	1.31	0.31	0.24	1.6E-10	-9.8E+00	1.8E-05
		1485	1758	20	1.31	0.02	0.02	1.6E-10	-9.8E+00	1.8E-05
		1485	1758	40	1.31	0.01	0.01	1.6E-10	-9.8E+00	1.8E-05
11	Yu et al, 2003	1485	1758	5	1.31	0.31	0.23	1.6E-10	-9.8E+00	1.8E-04
		1485	1758	20	1.31	0.03	0.02	1.6E-10	-9.8E+00	1.8E-04
		1485	1758	40	1.31	0.02	0.01	1.6E-10	-9.8E+00	1.8E-04
12	Yu et al, 2003	1485	1758	5	1.31	0.67	0.51	1.6E-10	-9.8E+00	1.8E-03
		1485	1758	20	1.31	0.29	0.22	1.6E-10	-9.8E+00	1.8E-03
		1485	1758	40	1.31	0.12	0.09	1.6E-10	-9.8E+00	1.8E-03
13	Shimaoka '89	1200	1473	0	0.40	0.40	1.00	k.A.	k.A.	1.0E-08
		1200	1473	20	0.40	0.11	0.27	k.A.	k.A.	1.0E-08
		1200	1473	40	0.40	0.09	0.21	k.A.	k.A.	1.0E-08
		1200	1473	60	0.40	0.06	0.14	k.A.	k.A.	1.0E-08
		1200	1473	80	0.40	0.05	0.13	k.A.	k.A.	1.0E-08
14	Shimaoka '89	1250	1523	0	0.37	0.37	1.00	k.A.	k.A.	1.0E-08
		1250	1523	20	0.37	0.09	0.25	k.A.	k.A.	1.0E-08
		1250	1523	40	0.37	0.02	0.06	k.A.	k.A.	1.0E-08
		1250	1523	60	0.37	0.01	0.02	k.A.	k.A.	1.0E-08
15	Shimaoka '89	1300	1573	0	0.43	0.43	1.00	k.A.	k.A.	1.0E-08
		1300	1573	20	0.43	0.06	0.15	k.A.	k.A.	1.0E-08
		1300	1573	40	0.43	0.01	0.02	k.A.	k.A.	1.0E-08
		1300	1573	60	0.43	0.00	0.00	k.A.	k.A.	1.0E-08
16	Shimaoka '89	1330	1603	0	0.29	0.29	1.00	k.A.	k.A.	1.0E-08
		1330	1603	20	0.29	0.00	0.02	k.A.	k.A.	1.0E-08
		1330	1603	40	0.29	0.00	0.01	k.A.	k.A.	1.0E-08
17	Shimaoka '89	1400	1673	0	0.15	0.15	1.00	k.A.	k.A.	1.0E-08
		1400	1673	20	0.15	0.00	0.01	k.A.	k.A.	1.0E-08
		1400	1673	40	0.15	0.00	0.00	k.A.	k.A.	1.0E-08
nicht im Diagramm:										
18a	aus Yu & Hewins '89	1530	1803	10	2.09	1.11	0.53	3.2E-10	-9.5E+00	1.0E-05
18b	aus Yu & Hewins '89	1530	1803	10	1.32	0.41	0.31	3.2E-10	-9.5E+00	1.0E-05
18c	aus Yu & Hewins '89	1530	1803	10	2.00	1.40	0.70	3.2E-10	-9.5E+00	1.0E-05
18d	aus Yu & Hewins '89	1530	1803	10	2.00	1.00	0.50	1.0E-11	-1.1E+01	1.0E-05
19	aus Yu & Hewins '89	1300	1573	180	2.00	1.04	0.52	3.2E-13	-1.3E+01	1.0E-05

Anhang 13: Na- und K-Profile der Mesostasis über die Distanz zum Chondrenrand.
 Werte der Y-Achse in [wt.-%] Na₂O (schwarze Diamanten) oder K₂O (graue Rechtecke)
 in Glas, X-Achse zeigt Entfernung zum Chondrenrand in [µm]. Die Chondren C09, C52,
 C33 und C55 sind mangels Messungen in reinem Glas nicht aufgeführt.





Anhang 14: Profile von FeO in Olivin gegen den normierten Radius des Olivinkorns in den Chondren C01, C08 und C09.



6. Literaturverzeichnis

- Alexander, C. M. O., Ebel, D. S., Ciesla, F. J., and Grossman, J. N., 2008a. Reassessing the conditions of chondrule formation *39th Lunar and Planetary Science Conference, A2440.* , Houston/Tx.
- Alexander, C. M. O., Grossman, J., and Ebel, D., 2007. Do we need to reassess the formation conditions of chondrules? *LPS*.
- Alexander, C. M. O. and Grossman, J. N., 2005. Alkali elemental and potassium isotopic compositions of Semarkona chondrules. *Meteorit Planet Sci* **40**, 541-556.
- Alexander, C. M. O., Grossman, J. N., Ebel, D. S., and Ciesla, F. J., 2008b. The formation conditions of chondrules and chondrites. *Science* **320**, 1617-1619.
- Alexander, C. M. O., Grossman, J. N., Wang, J., Zanda, B., Bourot-Denise, M., and Hewins, R. H., 2000a. The lack of potassium-isotopic fractionation in Bishunpur chondrules. *Meteorit Planet Sci* **35**, 859-868.
- Alexander, C. M. O. D., Grossman, J. N., Wang, J., Zanda, B., Bourot-Denise, M., and Hewins, R. H., 2000b. The lack of potassium-isotope fractionation in Bishunpur chondrules. *Meteorit Planet Sci* **35**, 859-868.
- Amelin, Y., Krot, A. N., Hutcheon, I. D., and Ulyanov, A. A., 2001. Lead isotope ages of chondrules and calcium-aluminum-rich inclusions. *Science* **297**, 1678-1683.
- Asimov, P. D. and Ghiorso, M. S., 1998. Algorithmic modifications extending MELTS to calculate sub-solidus phase relations. *American Mineralogist* **83**, 1127-1131.
- Asimow, P. D. and Ghiorso, M. S., 1998. Algorithmic Modifications Extending MELTS to Calculate Sub-solidus Phase Relations. *American Mineralogist* **83**, 1127-1131.
- Atkins, P. W. and Beran, J. A., 1996. *Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- Bell, K. R., Cassen, P. M., Klahr, H. H., and Henning, T., 1997. The structure and appearance of protostellar accretion disks: limits on disk flaring. . *The Astrophysical Journal* **486**, 372-387.
- Benninghoven, A., 1994. Surface analysis by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS). *Surf Sci* **299-300**, 246-260.
- Bogard, D. D. and Johnson, P., 1983. Martian Gases in an Antarctic Meteorite? *Science* **221**, 651-654.
- Borisov, A., Lahaye, Y., and Palme, H., 2006. The effect of sodium on the solubilities of metals in silicate melts. *American Mineralogist* **91**, 762-771.
- Borisov, A., Pack, A., Kropf, A., and Palme, H., 2008. Partitioning of sodium between olivine and melt: an experimental study with application to the formation of meteoritic Na-rich chondrule glass and refractory forsterites. *Geochim Cosmochim Ac* **72**, 5558-5573
- Boss, A. P., 2000. Possible rapid gas giant planet formation in the solar nebula and other protoplanetary disks. *Astrophys J* **536**, L101-L104.
- Boss, A. P. and Durisen, R. H., 2005a. Chondrule-forming shock fronts in the solar nebula: A possible unified scenario for planet and chondrite formation. *Astrophys J* **621**, L137-L140.
- Boss, A. P. and Durisen, R. H., 2005b. Sources of shock waves in the protoplanetary disk. In: Krot, A., Scott, D. R., and Reipurth, B. Eds.), *Chondrules and the protoplanetary disk*. Astron. Soc. of the Pacific, San Francisco.
- Boss, A. P. and Graham, J. A., 1993. Clumpy Disk Accretion and Chondrule Formation. *Icarus* **106**, 168-178.
- Brearley, A. J. and Jones, R. H., 1998. Chondritic Meteorites. In: Papike, J. J. (Ed.), *Rev Mineral*. The Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Burbine, T. H., Buchanan, P. C., Binzel, R. P., Bus, S. J., Hiroi, T., Hinrichs, J. L., Meibom, A., and McCoy, T. J., 2001. Vesta, Vestoids, and the howardite, eucrite, diogenite group: Relationships and the origin of spectral differences. *MAPS* **36**, 761-781.
- Burbine, T. H., McCoy, T. J., Meibom, A., Gladman, B., and Keil, K., 2002. Meteoritic Parent Bodies - Their number and identification. , *Asteroids III*. Univ. of Arizona Press.

- Chladni, E. F. F., 1794. Über den Ursprung der von Pallas gefundenen und anderer ihr ähnlicher Eisenmassen, und über damit in Verbindung stehende Naturerscheinungen.
- Ciesla, F. J., 2005. Chondrule forming processes - an overview. In: Krot, A., Scott, E. R. D., and Reipurth, B. Eds.), *Chondrules and the protoplanetary disk*. Astron. Soc. of the Pacific, San Francisco.
- Ciesla, F. J., Hood, L. L., and Weidenschilling, S. J., 2004. Evaluating planetesimal bow shocks as sites for chondrule formation. *Meteorit Planet Sci* **39**, 1809-1821.
- Clayton, R. N. and Mayeda, T. K., 1996. Oxygen isotope studies of achondrites. *Geochim Cosmochim Acta* **60**, 1999-2017.
- Cohen, B. A., Hewins, R. H., and Alexander, C. M. O., 2004. The formation of chondrules by open-system melting of nebular condensates. *Geochim Cosmochim Acta* **68**, 1661-1675.
- Cohen, B. A., Hewins, R. H., and Yu, Y., 2000. Evaporation in the young solar nebula as the origin of 'just-right' melting of chondrules. *Nature* **406**, 600-602.
- Connolly, H. C. and Desch, S. J., 2004. On the origin of the "kleine Kügelchen" called chondrules. *Chemie der Erde* **64**, 95-125.
- Connolly, H. C. and Hewins, R. H., 1995. Chondrules as Products of Dust Collisions with Totally Molten Droplets within a Dust-Rich Nebular Environment - an Experimental Investigation. *Geochim Cosmochim Acta* **59**, 3231-3246.
- Connolly Jr, H. C. and Hewins, R. H., 1991. The influence of bulk composition and dynamic melting conditions on olivine chondrule textures. *Geochim Cosmochim Acta* **55**, 2943-2945, 2947, 2949-2950.
- Cuzzi, J. N. and Alexander, C. M. O., 2006. Chondrule formation in particle-rich nebular regions at least hundreds of kilometres across. *Nature* **441**, 483-485.
- Deer, W. A., Howie, R. A., and Zussman, J., 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, Longman, London.
- Desch, S. J. and Connolly, H. C., 2002. A model of the thermal processing of particles in solar nebula shocks: Application to the cooling rates of chondrules. *Meteorit Planet Sci* **37**, 183-207.
- Durda, D. D. and Dermott, S. F., 1997. The Collisional Evolution of the Asteroid Belt and Its Contribution to the Zodiacal Cloud. *Icarus* **130**, 140-164.
- Fox, G. E. and Hewins, R. H., 2005. Chondrule reheating experiments and relict olivine. *Geochim Cosmochim Acta* **69**, 2441-2449.
- Gooding, J. L. and Keil, K., 1981. Relative Abundances of Chondrule Primary Textural Types in Ordinary Chondrites and Their Bearing on Conditions of Chondrule Formation. *Meteoritics* **16**, 17-43.
- Goodrich, C. A., 1992. Urelites: a critical review. *Meteoritics* **27**, 327-352.
- Grady, M. M., 2007. Catalogue of Meteorites - online edition. In: Grady, M. M. (Ed.). Natural History Museum, London, London.
- Grossman, J. N., Alexander, C. M. O., Wang, J. H., and Brearley, A. J., 2000. Bleached chondrules: Evidence for widespread aqueous processes on the parent asteroids of ordinary chondrites. *Meteorit Planet Sci* **35**, 467-486.
- Grossman, J. N., Alexander, C. M. O., Wang, J. H., and Brearley, A. J., 2002. Zoned chondrules in Semarkona: Evidence for high- and low-temperature processing. *Meteorit Planet Sci* **37**, 49-73.
- Grossman, J. N. and Brearley, A., 2003. Cryptic metamorphic effects in chondrules from highly unequilibrium ordinary chondrites: An insidious parent body process. *LPS*.
- Grossman, J. N. and Brearley, A. J., 2005. The onset of metamorphism in ordinary and carbonaceous chondrites. *Meteorit Planet Sci* **40**, 87-122.
- Hewins, R., Connolly Jr., H. C., Lofgren, G. E., and Libourel, G., 2005. Experimental Constraints on Chondrule Formation. In: Krot, A., Scott, E. R. D., and Reipurth, B. Eds.), *Chondrites and the Protoplanetary Disk*. Astron. Soc. of the Pacific.
- Hewins, R., H., 1997. Chondrules. *Annu Rev Earth Pl Sc* **25**, 61-83.
- Hewins, R. H., 1991. Retention of Sodium During Chondrule Melting. *Geochim Cosmochim Acta* **55**, 935-942.

- Hewins, R. H. and Fox, G. E., 2004. Chondrule textures and precursor grain size: an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 917-926.
- Hood, L. L., 1998. Thermal processing of chondrule and CAI precursors in planetesimal bow shocks. *Meteorit Planet Sci* **33**, 97-107.
- Hood, L. L. and Horanyi, M., 1993. The nebular shock wave model for chondrule formation - one-dimensional calculations. *Icarus* **106**, 179-189.
- Howard, E., 1802. Experiments and observations on certain stony substances, which at different times are said to have fallen on the earth; also on various kinds of native iron. *Phil. Trans. Royal Soc. London* **92**, 168-212.
- Huang, S., Lu, J., Prinz, M., Weisberg, M. K., Benoit, P. H., and Sears, D. W. G., 1996. Chondrules - their diversity and the role of open system processes during their formation. *Icarus* **122**, 316-346.
- Humayun, M. and Clayton, R. N., 1995. Potassium Isotope Cosmochemistry - Genetic Implications of Volatile Element Depletion. *Geochim Cosmochim Acta* **59**, 2131-2148.
- Jochum, K. P., Stoll, B., Herwig, K., Willbold, M., and Hofmann, A. W., 2006. MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **7**, 1-44.
- Jones, R. H. and Danielson, L. R., 1997. A chondrule origin for dusty relict olivine in unequilibrated chondrites. *Meteorit Planet Sci* **32**, 753-760.
- Jones, R. H., Grossman, J. N., and Rubin, A. E., 2005. Chemical, mineralogical and isotopic properties of chondrules: clues to their origin. In: Krot, A., Scott, D. R., and Reipurth, B. Eds.), *Chondrites and the protoplanetary disk - ASP Conf. Series*, San Francisco.
- Jones, R. H. and Lofgren, G. E., 1993. A Comparison of Feo-Rich, Porphyritic Olivine Chondrules in Unequilibrated Chondrites and Experimental Analogs. *Meteoritics* **28**, 213-221.
- Jones, R. H. and Scott, E. R. D., 1988. Petrology and thermal history of type 1A chondrules in the Semarkona (LL3.0) chondrite *LPSC XIX*, Houston/Tx. pp523-536.
- Kallemeyn, G. W., Rubin, A. E., Wang, D., and Wasson, J. T., 1989. Ordinary chondrites: Bulk compositions, classification, lithophile-element fractionations and composition-petrographic type relationships. *Geochim Cosmochim Acta* **53**, 2747-2767.
- Kallemeyn, G. W. and Wasson, J. T., 1986. Compositions of enstatite (EH3, EH4,5 and EL6) chondrites: Implications regarding their formation. *Geochim Cosmochim Acta* **50**, 2153-2164.
- Keil, K., 2000. Thermal alteration of asteroids: evidence from meteorites. *Planet Space Sci* **48**, 887-903.
- Keil, K., 2002. *Geological History of Asteroid 4 Vesta: The "Smallest Terrestrial Planet"* Asteroids III, Univ. of Arizona Press.
- Klerner, S., 2003. Materie im frühen Sonnensystem: Die Entstehung von Chondren, Matrix und refraktären Forsteriten. , Universität Köln.
- Kropf, A. and Pack, A., 2007. Primordial alkalis in chondrules. *Geochim Cosmochim Acta* **71(15)**, Conference Abstract A526.
- Kropf, A. and Pack, A., 2008. Closed system behavior of chondrules – new constraints for the chondrule forming process. *39th Lunar and Planetary Science Conference, A2222*. , Houston, Tx/USA.
- Krot, A. N., McKeegan, K. D., Huss, G. R., Liffman, K., Sahijpal, S., Hutcheon, I. D., Srinivasan, G., Bischoff, A., and Keil, K., 2006. Aluminum-magnesium and oxygen isotope study of relict Ca-Al-rich inclusions in chondrules. *Astrophys J* **639**, 1227-1237.
- Krot, A. N. and Wasson, J. T., 1995. Igneous rims on low-FeO and high-FeO chondrules in ordinary chondrites. *Geochim Cosmochim Acta* **59**, 4951-4966.
- Larimer, J. W. and Barholomay, M., 1979. The role of carbon and oxygen in cosmic gases: some applications to the chemistry and the mineralogy of enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 1455-1466.
- Libourel, G., Krot, A., and Tissandier, L., 2003. Evidence for high temperature condensation of moderately volatile elements during chondrule formation *34th Lun. Plan. Sci. Conf.*, Houston, Tx.

- Libourel, G. and Krot, A. N., 2006. Origin of olivines in type I chondrules: petrologic and chemical constraints *Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Libourel, G. and Krot, A. N., 2007. Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. *Earth Planet Sc Lett* **254**, 1-8.
- Libourel, G., Krot, A. N., and Chaussidon, M., 2006a. Olivines in magnesian porphyritic chondrules: Mantle material of earlier generations of differentiated planetesimals? *Meteorit Planet Sci* **41**, A106-A106.
- Libourel, G., Krot, A. N., and Chaussidon, M., 2006b. Presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules. *Geochim Cosmochim Acta* **70**, A356-A356.
- Libourel, G., Krot, A. N., and Tissandier, L., 2006c. Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth Planet Sc Lett* **251**, 232-240.
- Lodders, K., 1998. A survey of SNC meteorites whole-rock composition. *Meteorit Planet Sci* **33**, A183-A190.
- Lodders, K., 2003. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *Astrophys J* **591**, 1220-1247.
- Lodders, K. and Fegley, B., 1998. *The Planetary Scientists Companion*, Oxford University Press, Oxford.
- Longair, M. S., 2007. *Galaxy Formation*, Springer, Berlin, 2nd ed.
- Longhi, J., 1999. Phase equilibrium constraints on aegirite petrogenesis. *Geochim Cosmochim Acta* **63**, 573-585.
- Ludwig, K. R., 2003a. Isoplot/Ex version 3.00, a geochronological toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center Special Publ.* **4**, 71 pp.
- Ludwig, K. R., 2003b. User's manual for Isoplot 3.00: a geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publication, Berkeley.
- Mathieu, R., Khedim, H., Libourel, G., Podor, R., Tissandier, L., Deloule, E., Faure, F., Rapin, C., and Vilasi, M., 2008. Control of alkali-metal oxide activity in molten silicates. *J Non-Cryst Solids* **354**, 5079-5083.
- McCord, T. B. and Sotin, C., 2005. Ceres: Evolution and current state. *Journal Geophysical Research* **110**.
- McCoy, T. J., Keil, K., Muenow, D. W., and Wilson, L., 1997. Partial melting and melt migration in the acapulcoite-lodranite parent body. *Geochim Cosmochim Acta* **61**, 639-650.
- McSween, H. Y., Jr., 1977. Chemical and petrographic constraints on the origin of chondrules and inclusions in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 1843-1845.
- McSween Jr., H. Y. and Richardson, S. M., 1977. The composition of carbonaceous chondrite matrix. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 1145-1161.
- McSween Jr., H. Y. and Treiman, A., 1998. Planetary Materials: Martian Meteorites. In: Papike, J. (Ed.), *Reviews in Mineralogy, Vol.36*. Mineralogical Society of America.
- Messenger, S., Keller, L. P., Stadermann, F. J., Walker, R. M., and Zinner, E., 2003. Samples of Stars Beyond the Solar System: Silicate Grains in Interplanetary Dust. *Science* **300**, 105-108.
- Nittler, L. R., 2003. Presolar stardust in meteorites: recent advances and scientific frontiers. *Earth Planet Sc Lett* **209**, 259-273.
- Noweski, C., 2003. Exp. Untersuchung der Verteilung von refraktär lithophilen Elementen (...) zwischen Forsterit und Silikatschmelze als Fkt. der Temp. und der Na-Konz im System CMAS-Na., unveröff. Diplomarbeit, Köln.
- Okada, A., Keil, K., Taylor, G. J., and Newsom, H., 1988. Igneous history of the aubrite parent asteroid - evidence from the Norton County enstatite achondrite. *Meteoritics ; Vol/Issue: 23*, Pages: 59-74.
- Otto, J., 1992. New meteorite finds from the Algerian Sahara Desert. *Chemie der Erde* **52**, 33-40.
- Palme, H. and Jones, A., 2005. Solar System Abundances of the Elements. In: Davis, A. M. (Ed.), *Meteorites, Comets and Planets*. Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Petaev, M. I. and Wood, J. A., 2005. Meteoritic constraints on temperatures, pressures, cooling rates, chemical compositions and modes of condensation in the Solar nebula. In: Krot, A., Scott, D.

- R., and Reipurth, B. Eds.), *Chondrites and the Protoplanetary disk*. Astronomical Society of the Pacific, San Francisco.
- Potts, P. J., Bowles, J. F. W., Reed, S. J. B., and Cave, M. R., 1995. *Microprobe Techniques in the Earth Sciences*, The Mineralogical Society Series.
- Putnis, A., 1992. *Introduction to Mineral Sciences*, Cambridge University Press.
- Reed, S. J. B., 1993. *Electron Microprobe Analyses*, University Press, Cambridge.
- Rose, G., 1864. *Beschreibung und Eintheilung der Meteoriten aufgrund der Sammlung im Mineralogischen Museum zu Berlin.*, Berlin, Germany.
- Rubin, A. E., 1990. Kamacite and olivine in ordinary chondrites: Intergroup and intragroup relationships. *Geochim Cosmochim Acta* **54**, 1217-1232.
- Rubin, A. E., 2000. Petrologic, geochemical and experimental constraints on models of chondrule formation. *Earth-Science Reviews* **50**, 3-27.
- Rubin, A. E., Sailer, A. L., and Wasson, J. T., 1999. Troilite in the chondrules of type-3 ordinary chondrites: Implications for chondrule formation. *Geochim Cosmochim Acta* **63**, 2281-2298.
- Russell, S. S., Krot, A. N., Huss, G. R., Keil, K., Itoh, S., Yurimoto, H., and MacPherson, G. J., 2005. The genetic relationship between inclusions and chondrules. . In: Krot, A. N., Scott, E. R. D., and Reipurth, B. Eds.), *Chondrites and the protoplanetary disk*. . ASP Conf. Series, Vol 341.
- Ruzmaikina, T. V. and Ip, W., 1994. Chondrule formation in radiative shock. . *Icarus* **112**, 437-447. .
- Schmidt, B. E., Thomas, P. C., Bauer, J. M., Li, J.-Y., McFadden, L. A., Parker, J. M., Rivkin, A. S., Russell, C. T., and Stern, S. A., 2008. Hubble takes a look at Pallas: shape, size and surface *Lunar Planetary Science Conference XXXIX*, Houston, Tx.
- Schulz, N., 2005. *From Dust to Stars*, Springer-Verlag, Berlin.
- Scott, E. R. D. and Krot, A. N., 2005. Chondritic meteorites and the High-Temperature nebular origins of their components. In: Krot, A. N., Scott, E. R. D., and Reipurth, B. Eds.), *Chondrites and the protoplanetary disk*. Astron.Soc. Pac. Conf. Series, Vol. 341. , San Francisco.
- Sears, D. W., Kallemeyn, G. W., and Wasson, J. T., 1982. The compositional classification of chondrites; II, The enstatite chondrite groups. *Geochim Cosmochim Acta* **46**, 597-608.
- Shimaoka, T., Miyano, N., Baba, T., Yamamoto, K., and Nakamura, N., 1994. Volatilization of alkali metals from the heated Murchinson (CM2) meteorite. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites* **7**, 164-177.
- Shimaoka, T. and Nakamura, N., 1989. Vaporization of sodium from a partially molten chondritic material. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites* **2**, 252-267.
- Sorby, H., 1877. On the structure and origin of meteorites. *Nature* **15**, 495-498.
- Stöffler, D., Keil, K., and Edward R.D, S., 1991. Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim Cosmochim Acta* **55**, 3845-3867.
- Swindle, T. D., Davis, A. M., Hohenberg, C. M., MacPherson, G. J., and Nyquist, L. E., 1996. Formation times of chondrules and Ca-Al-rich inclusions: constraints from short-lived radionuclides. In: Hewins, R. H., Jones, R. H., and Scott, E. R. D. Eds.), *Chondrules and the protoplanetary disk*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Tachibana, S., 2006. Chondrule formation and evolution of the early solar system. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* **101**, 37-47.
- Tissandier, L., Libourel, G., and Robert, F., 2002. Gas-melt interactions and their bearing on chondrule formation. *Meteorit Planet Sci* **37**, 1377-1389.
- Trieloff, M., Jessberger, E. K., Herrwerth, I., Hopp, J., Fieni, C., Ghelis, M., Bourot-Denise, M., and Pellas, P., 2003. Structure and thermal history of the H-chondrite parent asteroid revealed by thermochronometry. *Nature* **422**, 502-506.
- Tschemak, G., 1885. *Die mikroskopische Beschaffenheit der Meteoriten*, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- Tsuchiyama, A., Nagahara, H., and Kushiro, I., 1981. Volatilization of Sodium from Silicate Melt Spheres and Its Application to the Formation of Chondrules. *Geochim Cosmochim Acta* **45**, 1357-1367.

- Van Schmus, W. R. and Wood, J. A., 1967. A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 747-765. .
- Varela, M. E., Kurat, G., Hoppe, P., and Brandstatter, F., 2002. Chemistry of glass inclusions in olivines of the CR chondrites Renazzo, Acfer 182, and El Djouf 001. *Geochim Cosmochim Ac* **66**, 1663-1679.
- Wadell, H., 1935. Volume, Shape and Roundness of Quartz Particles. *J Geol* **43**, 250-280.
- Walker, D. and Grove, T. L., 1993. Ureilite smelting. *Meteoritics* **28**, 629-636.
- Warren, P. H., Taylor, G. J., and Keil, K., 1983. Regolith breccia Allan Hills A81005: Evidence of lunar origin and petrography of pristine and nonpristine clasts. *Geophys Res Lett* **10**, 779-782.
- Wasson, J. T. and Kallemeyn, G. W., 1988. Compositions of chondrites. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **A325**, 535-544. .
- Wasson, J. T., Krot, A. N., Lee, M. S., and Rubin, A. E., 1995. Compound chondrules. *Geochim Cosmochim Ac* **59**, 1847-1869.
- Wasson, J. T. and Rubin, A. E., 2003. Ubiquitous low-FeO relict grains in type II chondrules and limited overgrowths on phenocrysts following the final melting event. *Geochim Cosmochim Ac* **67**, 2239-2250.
- Weidenschilling, S. J., Marzari, F., and Hood, L. L., 1998. The origin of chondrules at Jovian resonances. *Science* **279**, 681-684.
- Weigert, A., Wendker, H. J., and Wisotzki, L., 2005. *Astronomie und Astrophysik - Ein Grundkurs* WILEY-VCH Vlg. GmbH, Weinheim.
- Weisberg, M., Prinz, M., Clayton, R. N., Mayeda, T. K., Sugiura, N., Zashu, S., and Ebihara, M., 2001. A new metal-rich chondrite grouplet. *Meteorit Planet Sci* **36**, 401-418. .
- Wood, J. A., 1964. The cooling rates and parent planets of several iron meteorites. *Icarus* **3**, 429-459.
- wood, J. A., 1984. On the formation of meteoritic chondrules by aerodynamic drag heating in the solar nebular. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **70**, 11-26.
- Wood, J. A., 1996. Processing of chondritic and planetary material in spiral density waves in the nebula. *Meteorit Planet Sci* **31**, 641-645.
- Yu, Y. and Hewins, R. H., 1998. Transient heating and chondrule formation: Evidence from sodium loss in flash heating simulation experiments. *Geochim Cosmochim Ac* **62**, 159-172.
- Yu, Y., Hewins, R. H., Alexander, C. M. O., and Wang, J., 2003. Experimental study of evaporation and isotopic mass fractionation of potassium in silicate melts. *Geochim Cosmochim Ac* **67**, 773-786.
- Zanda, B., 2004. Chondrules. *Earth Planet Sc Lett* **224**, 1-17.

7. Eigene / mitgewirkte Publikationen zum Dissertationsthema

- KROPF, A., HUSS, G. R., KROT, A. N., PACK, A. (2009) Closed System behavior of alkalis in type-I chondrules – understanding chondrules as igneous systems. *40th Lunar and Planetary Science Conference*, Houston, Tx/USA.
- BORISOV, A., PACK, A., KROPF, A., and PALME, H. (2008) Partitioning of sodium between olivine and melt: an experimental study with application to the formation of meteoritic Na-rich chondrule glass and refractory forsterites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 5558-5573.
- KROPF, A. and PACK, A., 2008. Closed system behavior of chondrules – new constraints for the chondrule forming process. *39th Lunar and Planetary Science Conference*, Houston, Tx/USA.
- KROPF, A. and PACK, A., 2008. Closed system formation of chondrules. *PANETH-Colloquium - Conf. abstract*, Noerdlingen/Germany.
- KROPF, A. and PACK, A., 2008. Time constraints for chondrule melting - high-P solar nebular gas or extremely short melting? - abstract *Heraeus Physics Winter-School: The Early Phase of Planet Formation*. W.E.Heraeus Foundation, Bad Honnef / Ger.
- KROPF, A. and PACK, A. (2007) Primordial alkalis in chondrules. *Geochim Cosmochim Acta* **71(15)**, A526.
- PACK, A. and KROPF, A. (2006) Dynamic crystallization experiments with application to phase relations in Na-rich (low-FeO) chondrules - conference abstract. *Beih. z. European Journal of Mineralogy* **18(1)** A1243.
- KROPF, A. and PACK, A. (2006) Phase relations in Na-rich chondrules. *Meteorit Planet Sci* **41-S**, A101.

CLOSED SYSTEM BEHAVIOR OF ALKALIS IN TYPE-I CHONDRULES – UNDERSTANDING CHONDRULES AS IGNEOUS SYSTEMS. A. Kropf^{1,2}, G. R. Huss³, A. N. Krot³, and A. Pack¹.

¹Geowissenschaftliches Zentrum (Abteilung Isotopengeologie), Georg-August-Universität, Goldschmidtstrasse 1, 37073 Göttingen, Germany; ²CRPG/CRNS, 15, rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre lès Nancy, France; ³Hawai'i Institute of Geophysics and Planetology, University of Hawai'i at Mānoa, Honolulu, HI 96822, USA.

Introduction: Chondrules are 0.1 – 1 mm spherules composed of olivine, pyroxene, Fe,Ni-metal, sulphide, and glassy mesostasis. They are the major constituents of chondrites [1,2]. Chondrule textures and rounded shapes suggest heating to near or above liquidus temperatures (T_{liq} , ~1800 – 2200 K) followed by fast cooling with rates between ~10 and 1000 K hr⁻¹ [3]. Chondrules contain variable concentrations of moderately volatile elements, including alkalis (Na, K) [3–6], that are hosted by interstitial glassy mesostasis. It has been demonstrated experimentally [e.g., 7] that chondrules should have lost ~80% of their Na within minutes during melting in a low pressure (<10⁻³ bar), reducing environment ($fO_2 < IW$). Loss of Na, however, would necessarily be accompanied by loss of K, resulting in elevated ⁴¹K/³⁹K ratios. No mass-dependent fractionation of K isotopes, however, is observed in chondrules [8, 9]. Alexander et al. [10] first suggested a closed system behavior of chondrule melts based on Na zoning profiles in Semarkona chondrule olivine. Kropf and co-workers [4,5] compared Na contents in Semarkona chondrule olivine with Na content in the coexisting melts and also suggested a closed system behavior of chondrule melts with respect to alkalis. Alexander et al. [11,12] suggested that high solid/gas ratios in the solar nebula were responsible for Na retention in chondrules. Borisov et al. [6] experimentally determined partition coefficient of Na between olivine and melt; the obtained value, $D_{Na} = 0.0031 \pm 0.007$, matches the apparent olivine/melt partition data from Semarkona type-II chondrules reported by [4,5,12]. Sodium data for olivine and mesostasis from type-I chondrules are limited: data of only one type-IA and one type-IAB chondrule were measured by [12].

Here, we report secondary ion mass spectrometer (SIMS) and high current electron microprobe analyses (EMPA) of Na content in Semarkona type-I chondrule olivine in order to assess if type-I chondrules behaved as chemically closed systems with respect to alkalis.

Analytical methods: Sodium content in olivine was measured using the University of Hawai'i Cameca ims 1280. We determined the intensity of ²³Na with normalization on ²⁸Si or ³⁰Si (SiO₂ from EMPA). MPI-Ding glasses GOR128-G and StHs6/80-G [13] were used for calibration. Major element concentrations in the respective chondrules were determined by the University of Göttingen JEOL JXA8900 electron microprobe. SIMS analyses were cross-checked by high-current EMPA of olivine with variable fayalite (Fa) content from terrestrial igneous rocks (Mt. Overlord, Antarctica

(Fa₂₀); Pulvermaar, Eifel (Fa₁₂); San Carlos (Fa₁₀) (Fig. 1). EMPA were done before SIMS measurements; both analyses were done in the same spots.

Results: Measurements of terrestrial olivine give 0.0050 – 0.011 wt.% Na₂O (Fig. 1). EMPA and SIMS give, within analytical uncertainty, identical results (Fig. 1). The data show that different matrices (Fa_{10–20}) do not affect the measurements.

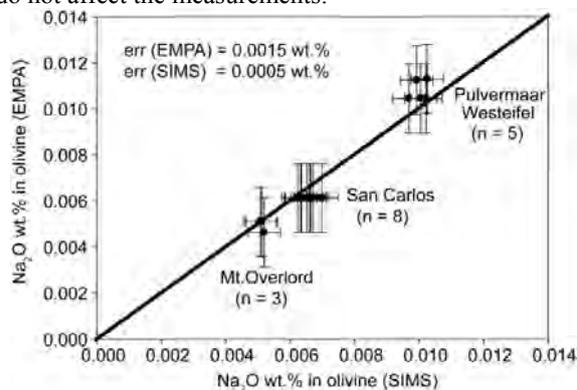


Fig. 1: Plot of Na₂O (wt.%) from EMPA vs. Na₂O (wt.%) from SIMS of terrestrial olivine. A slope-1 line is shown.

Measurements in Semarkona type-IA and type-IAB chondrule olivine grain cores using SIMS and EMPA give 0.0016 – 0.0063 wt.% Na₂O; again, within error, the SIMS and EMPA data are in agreement (Fig. 2).

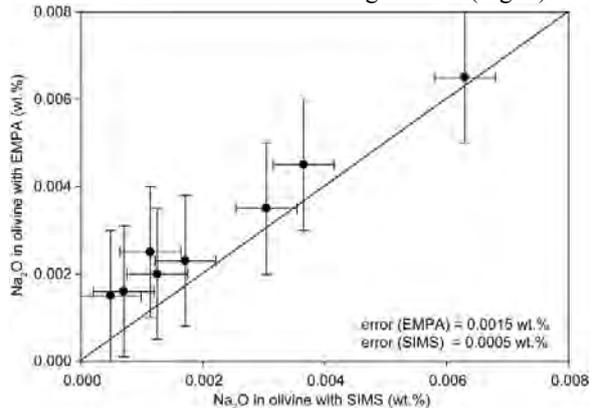


Fig. 2: Plot of Na₂O (EPMS) vs. Na₂O (SIMS) of olivine cores from Semarkona chondrules.

Figure 3 shows Na₂O concentration data from type-I chondrule olivines along with the Na₂O concentrations of coexisting melt (olivine core → bulk chondrule; olivine rim → mesostasis [+pyroxene]). Data from 7 type-I chondrules fall, within uncertainty, on the trendline that

is defined by the experimental D_{Na} [6] with only one chondrule showing elevated bulk Na in comparison to olivine.

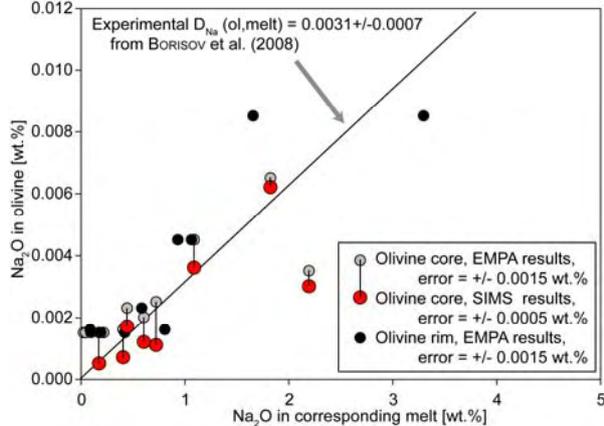


Fig. 3: Plot of Na₂O (wt.%) in 8 Semarkona type-I chondrule olivine (SIMS and high-current EPMA) vs. Na₂O (wt.%) in co-existing melt. The line shows the experimental D_{Na} from [6]. Corresponding EMPA- and SIMS data are connected.

Discussion: Our SIMS and high-current EPMA show that type-I chondrules largely behaved as chemically closed systems with respect to Na. Closed-system behavior of Na in chondrule melts may explain the lack of K isotope fractionation in chondrules [7, 9]. Our data (Fig. 3) show that, for type-I chondrules, no or only little gain or loss of Na during olivine crystallization has occurred and that type-I chondrules contained Na even when olivine started to crystallize at $T_{liq.}$. In addition, data on chondrule clinopyroxene and mesostasis [14] show that no Na metasomatism occurred at lower T after olivine crystallization ceased, i.e. chondrules were chemically closed systems with respect to alkalis during their entire igneous history. With respect to alkali-retention, no difference is apparent between type-I (this study) and type-II chondrules [12].

An origin of type-I chondrule olivine from mantle material of early differentiated planetesimals has been recently suggested [15]. This model implies a relict origin of chondrule olivine and thus is in disagreement with a model of an igneous history of olivine in chondrules. The observed close chemical relation between bulk chondrule and olivine compositions, however, suggests that chondrules represent relatively simple igneous objects (see also [16]).

Prevention of Na loss from molten type-I chondrules requires either a very short-timed (<10 min) chondrule formation events [4–6], chondrule melting at very high gas pressures [e.g. 17] or formation in an environment with high dust/gas-ratio [12].

Textures, namely of PO chondrules, suggest that chondrules formed in time intervals >10 min. Experiments [18] show that, at 1 bar total pressure, Na can only be prevented from evaporation at high f_{O_2} ($IW > 1$).

Such high oxygen fugacity, however, is in disagreement with the presence of Fe,Ni-metal and low-FeO olivine in type-I chondrules. A high dust density, as suggested by [12] might therefore be responsible for the prevention of alkali loss not only of type-II, but also of type-I chondrules.

Similar closed-system behavior with respect to alkalis of type-I and -II chondrules implies that evaporation of alkalis was prevented in both reservoirs. Prevention of alkali-loss during chondrule melting and cooling hence is inherent in the chondrule-formation process.

Conclusions: New SIMS and high-current EPMA data on type-I chondrules from Semarkona show that they behaved as chemically closed systems during melting and olivine crystallization. With respect to alkalis, the similar behavior of type-I and type-II chondrules is suggested. Lack of evaporative loss of alkalis during type-I (this study) and type-II chondrule formation may be related to high dust density during chondrule melting events [12].

References: [1] Brearley, A.J. and Jones, R.H. (1998) in: *Rev. in Min.*, **36**, 1-370. [2] Scott, E.R.D. and Krot, A.N. (2005) *ASP Conf. Ser.*, **341**, 15. [3] Hewins, R. et al. (2005) *ASP Conf. Ser.*, **341**, 286. [4] Kropf, A. and Pack, A. (2007) *GCA*, **71**, #526. [5] Kropf, A. and Pack, A. (2008) *LPSC*, **39**, #2222. [6] Borisov et al. (2008) *GCA*, **72**, 5558. [7] Yu, Y. et al. (2003) *GCA*, **67**, 773. [8] Alexander, C.M.O'D. et al. (2000) *MAPS*, **35**, 859. [9] Humayun, M. and Clayton, R.N. (1995) *GCA*, **59**, 2131. [10] Alexander, C.M.O'D. et al. (2007) *MAPS*, **42**, A12. [11] Alexander, C.M.O'D. et al. (2008) *LPSC*, **39**, #2440. [12] Alexander, C.M.O'D. et al. (2008) *Science*, **320**, 1617. [13] Jochum, K.P. et al. (2006) *GGG*, **7**, 1. [14] Libourel, G. et al. (2003) *LPSC*, **34**, #1558. [15] Libourel, G. et al. (2006) *EPSL*, **251**, 232. [16] Jones, R.H. & Scott, E.R.D. (1989) *LPSC*, **19**, 523. [17] Galy, A. et al. (2000) *Science*, **290**, 1751. [18] Tsuchiyama, A. et al. (1981) *GCA*, **45**, 1357-1367.

Der folgende Artikel darf zur Wahrung des Copyrights nicht online publiziert werden und wurde daher aus dem Manuskript entfernt.



Available online at www.sciencedirect.com



Geochimica et Cosmochimica Acta 72 (2008) 5558–5573

**Geochimica et
Cosmochimica
Acta**

www.elsevier.com/locate/gca

Partitioning of Na between olivine and melt: An experimental study with application to the formation of meteoritic Na₂O-rich chondrule glass and refractory forsterite grains

Alexander Borisov^{a,d,*}, Andreas Pack^{b,c}, Andreas Kropf^{b,c}, Herbert Palme^d

^a *Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Staromonety 35, 109017 Moscow, Russia*

^b *Leibniz Universität Hannover, Institut für Mineralogie, Callinstraße 3, 30167 Hannover, Germany*

^c *Georg-August-Universität Göttingen, Geowissenschaftliches Zentrum, Goldschmidtstraße 1, 37077 Göttingen, Germany*

^d *Universität zu Köln, Institut für Geologie und Mineralogie, Zùlpicher Straße 49b, 50674 Köln, Germany*

Received 16 January 2008; accepted in revised form 13 August 2008; available online 26 August 2008

Abstract

We report experimentally determined 1 atm olivine/melt D_{Na} partitioning data for low f_{O_2} , a variety of melt compositions and a temperature range of 1325–1522 °C. We demonstrated that high-current electron microprobe analyses (EPMA, $I = 500$ nA, 600 s on the peak) allow quantitative determination of Na₂O in olivine down to ~10 µg/g. The mean olivine/melt D_{Na} from 12 experimental runs is 0.0031 ± 0.0007 (1σ). This is the recommended value for low pressures and a wide range of natural compositions.

This result is applied to the problem of the origin of alkalis in chondrules and the formation of chondritic refractory forsterite grains. The data on Semarkona (LL3.0) chondrules show that Na₂O is primordial and was present during olivine crystallization. For refractory forsterite grains from Murchison (CM2), we demonstrate that high CaO contents are not a result of equilibration with Na₂O-rich melts, but require high activities of CaO during their formation.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

CLOSED SYSTEM BEHAVIOR OF CHONDRULES – NEW CONSTRAINTS FOR THE CHONDRULE FORMING PROCESS

A. Kropf and A. Pack, Universität Göttingen, Geowissenschaftliches Zentrum, Abt. 4 Isotopengeologie, Goldschmidtstrasse 1, D-37077 Göttingen, Germany, e-mail: akropf@geo.uni-goettingen.de

Introduction: Chondrules are typically 0.1 – 1 mm in diameter and consist of olivine, pyroxene, sulfide, metal and glass/feldspar. They are major constituents (up to 80 vol.%) of 96% of all meteorites (excluding lunar and martian meteorites) [1]. This implies that a major fraction of material of the asteroid belt has been processed in chondrules; making the chondrule formation process one of the most important, albeit little understood, processes of the early solar system.

Mainly based on their often spherical shape and characteristic barred olivine structure, chondrules were suggested to have formed by a brief but very intense heating event ($t_{\max} \approx 1850^\circ\text{C}$) in a solar nebular environment [2, 3].

Recently, solar nebular shock wave heating has been favoured as origin of the transient heat for chondrule melting [4]. Alternatively, planetary impacts [5] or nebular flash heating [6] have been proposed as heat sources for the melting of chondrules.

Bulk chondrules from one of the least altered chondrite Semarkona (LL3.0 [7]) contain up to 2.5 wt.% Na_2O [this study]. Evaporation experiments with chondrite-like material [8-11] have shown, however, that chondrules ($P_{\text{total}} < 10^{-3}$ bar, $\log f_{\text{O}_2} < -8$, $t \approx 1200 - 1600^\circ\text{C}$) would lose 50 wt.% of their Na within 15 minutes of melting (**Fig. 1**). Massive loss of alkalis would be accompanied by K/Na-fractionation [10].

Methods: Major and minor elements in olivine, pyroxene and mesostasis were determined by standard EPMA (JEOL 8900 RL). Na trace element analyses were conducted by high-current EPMA ($I = 300$ nA, 600 s on the peak and 2×300 s on the backgrounds, focussed beam). The detection limit was at $15 \mu\text{g/g}$ Na_2O . The modal compositions of chondrules were determined on base of Mg, Si, Ca and Fe element distribution maps. Olivine grains with relictic cores were identified by calcium profiles and maps and were not used.

Results: All chondrules have, within analytical error, a solar K/Na-ratio (**Fig. 2**). The Na_2O contents of bulk chondrules were calculated on base of the phase and modal compositions to $< 0.1 - 2.5$ wt.%. The mesostasis glasses contain between $< 0.1 - 10$ wt.%. The Na_2O concentrations in olivine vary between $\leq 15 \mu\text{g/g}$ and $250 \mu\text{g/g}$.

Discussion: Unfractionated K/Na-ratios in Semarkona chondrules (**Fig. 2**) indicate the absence or only a negligible parent body alteration of alkalis [12].

This finding is in agreement to previous analyses of Semarkona chondrules [13].

The Na concentration of olivine is compared to the Na concentration of the coexisting liquid during olivine crystallization. The cores of the olivine grains are compared with the bulk Na concentration of the respective chondrules. In cases where chondrules contain olivine and mesostasis only, olivine rim Na concentrations are compared with the Na concentration in the mesostasis. For chondrules that contain olivine and pyroxene, Na concentrations in olivine rims are compared to a calculated melt composition. These melts were calculated by combining the modal abundances of mesostasis and low- and high-Ca pyroxene and the respective phase compositions.

Olivine is the liquidus phase for all studied chondrules, as indicated by petrography and thermodynamic calculations using MELTS [14]. The liquidus temperatures were calculated to range between 1535°C and 1800°C .

The data are displayed in **Fig. 3**. The correlation between Na in olivine and Na in the coexisting melts suggest that Na was present in the liquid chondrules at temperatures above 1500°C and during the entire olivine crystallization. The olivine/melt partitioning coefficient derived from our chondrule data is, within error, identical to the experimental $D_{\text{Na}} = 0.003$ by Borisov et al. [in preparation] (**Fig. 3**).

We conclude that Na in chondrules is primordial.

The conclusion that alkalis in chondrules are primordial fully explains the lack of K isotope fractionation, which seems inevitable when evaporation occurs [11, 15]. Complex models that explain the presence of Na in chondrules by means of recondensation (e.g. [16]) are not required.

If chondrules formed in the solar nebula at low pressure ($\leq 10^{-3}$ bar) and low f_{O_2} , heating and melting must have occurred within a time interval as short as ≤ 15 min to maintain a Na-loss of 50%, see **Fig. 1**. Most chondrules have liquidus temperatures ($1535 - 1800^\circ\text{C}$) that are actually higher than the experimental temperatures shown in **Fig. 1** [8-11]. This limits the duration of chondrule melting to < 10 min.

Alternatively, a high-pressure and/or high- f_{O_2} solar nebular gas would explain Na retention in the molten chondrules. In such a case ($p = 1$ bar), chondrule melting could have persisted for several tens of minutes (**Fig. 1**).

We suggest that the presence of Na during olivine crystallization has to be considered when studying phase relations in chondrules [17]. For example, Na₂O considerably extends the olivine stability field in CMAS systems towards very MgO-poor compositions.

Conclusions: Our measurements on Semarkona chondrules show that Na was present when they were molten. The absence of evaporative alkali loss explains the lack of K isotope fractionation in chondrules. Chondrule formation must have occurred on time scales in the range of 10 min. Alternatively, a high pressure/high *f*O₂ nebular environment is required.

Variations of alkali contents in different chondrules reflect the composition of the precursor material. Phase relation studies in chondrules must consider the effect of Na₂O, namely on the stability field of olivine.

References:

- [1] Grady M. M., *Catalogue of Meteorites - online edition*, Grady M. M., Editor. 2007, Natural History Museum, London: London.
- [2] Hewins R. et al. (2005) in *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, Krot A. et al. (eds.), Astron. Soc. of the Pacific, 286-316.
- [3] Scott E. R. D. (2007) *Ann. Rev. EPSL*, 35, 577-620.
- [4] Boss A. P. (2004) *Nature*, 432, 957-958.
- [5] Sanders I. S. and Taylor G. J. (2005) in *Chondrites and the Protoplanetary Disk 341*, 915-932
- [6] Desch S. J. and Cuzzi J. N. (2000) *Icarus*, 143, 87-105.
- [7] Grossman J. N. and Brearley A. J. (2005) *MAPS*, 40, 87-122.
- [8] Tsuchiyama A. et al. (1981) *GCA*, 45, 1357-1367.
- [9] Shimaoka T. and Nakamura N. (1989) *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites*, 2, 252-267.
- [10] Shimaoka T. et al. (1994) *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites*, 7, 164-177.
- [11] Yu Y. et al. (2003) *GCA*, 67, 773-786.
- [12] Grossman J. N. and Brearley A. (2003) in *LPS XXXIV*, A1584
- [13] Jones R. H. (1994) *GCA*, 58, 5325-5340.
- [14] Asimow P. D. and Ghiorso M. S. (1998) *American Mineralogist*, 83, 1127-1131.
- [15] Humayun M. and Clayton R. N. (1995) *GCA*, 59, 2131-2148.
- [16] Cuzzi J. N. and Alexander C. M. O. (2006) *Nature*, 441, 483-485.
- [17] Libourel G. et al. (2006) *EPSL*, 251, 232-240.

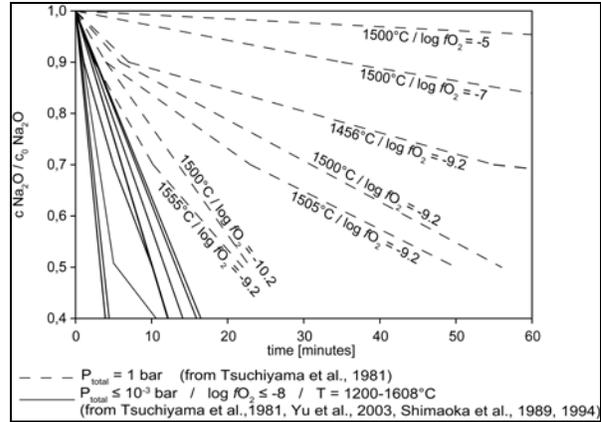


Fig. 1

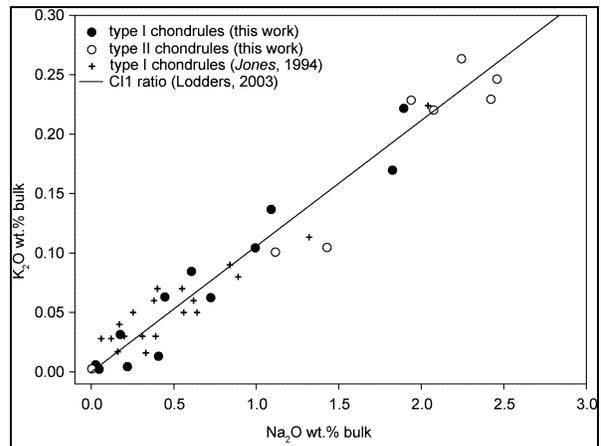


Fig. 2

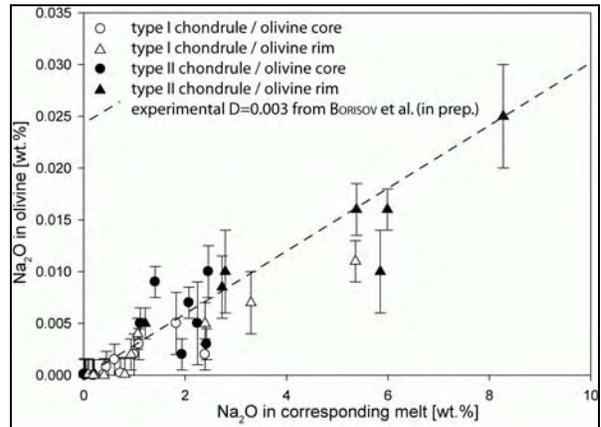


Fig. 3

Closed system formation of chondrules

Kropf, A.*, Pack, A. Universität Göttingen, Geowiss. Zentrum, Goldschmidtstr. 1, 37077 Göttingen, akropf@geo.uni-goettingen.de.

Chondrules are igneous spherules that formed by a short but intensive melting event at near-liquidus temperatures (~1400-1900°C), followed by a fast cooling. In most cases, olivine (ol) is the first phase to crystallize. Chondrule of unequilibrated chondrites may contain significant amounts of Na and K. Evaporation experiments [1-3], however, show that alkalis should have evaporated within minutes, i.e. chondrules should be Na- and K-free. In order to address the problem of alkalis in chondrules, we have analyzed Na in chondrule olivine and mesostasis. The data are compared with experimentally determined ol/melt Na partitioning data.

Chondrule ol contains between 0 and 270 ppm Na₂O. The fact that chondrule ol contains Na suggests that Na was present during ol crystallization. The experimentally determined D_{Na} is ~0.003 [4]. The observed Na contents and Na distribution within ol phenocrysts can only be understood in terms of an entirely closed system behavior of chondrules. This means that Na did not evaporate during melting [5-8]. The conclusion is in agreement to the observed lack of K isotope fractionation in chondrules [9, 10]. It has been suggested [8] that chondrule formation must have occurred in regions with very high dust/chondrule density.

- [1] R. H. Hewins, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1991. **55**(4): p. 935-942.
- [2] A. Tsuchiyama, et al., *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1981. **45**(8): p. 1357-1367.
- [3] R. Hewins, et al., *Experimental Constraints on Chondrule Formation*, in *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, A. Krot, et al., Editors. 2005, Astron. Soc. of the Pacific. p. 286-316.
- [4] A. Borisov, et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta* (in press) doi:10.1016/j.gca.2008.08.009, 2008.
- [5] A. Kropf and A. Pack. *39th Lunar and Planetary Science Conference*. 2008. Houston, Tx.
- [6] A. Kropf and A. Pack, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2007. **71**(15): p. A526-A526.
- [7] C. M. O. D. Alexander, et al., *Meteoritics & Planetary Science*, 2007. **42**: p. A12-A12.
- [8] C. M. O. Alexander, et al., *Science*, 2008. **320**(5883): p. 1617-1619.
- [9] M. Humayun and R. N. Clayton, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1995. **59**(10): p. 2131-2148.
- [10] Y. Yu, et al., *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2003. **67**(4): p. 773-786.

Time constraints for chondrule formation – high-P solar nebular gas or extremely short melting ?

A. KROPF and A. PACK, Universität Göttingen, Geowissenschaftliches Zentrum,
Abt. 4 Isotopengeologie, Goldschmidtstrasse 1, D-37077 Göttingen, Germany,
e-mail: akropf@geo.uni-goettingen.de

Chondrules are small (0.1-2 mm), siliceous spherules and represent the major constituents (up to 80 vol.%) of 96% of all meteorites (excluding lunar and martian meteorites) [1]. This implies that a major fraction of material of the asteroid belt has been processed in chondrules; making the chondrule formation process one of the most important processes of the early solar system. Mainly based on their often spherical shape and characteristic barred olivine structure, chondrules were suggested to have formed by a brief but very intense heating event ($t_{\max} \approx 1850^{\circ}\text{C}$) in a solar nebular environment [2]. Solar nebular shock wave heating, or alternatively, a planetary impact [3] or nebular flash heating [4] has been favoured as origin of the transient heat for chondrule melting [5]. Bulk chondrules from one of the least altered chondrite Semarkona (LL3.0) contain up to 2.5 wt.% Na_2O [this study]. Evaporation experiments with chondrite-like material have shown, however, that chondrules would lose 50 wt.% of their Na within 15 minutes of melting in an early solar nebular environment. Chondrules should have lost their entire sodium content during melting. Some workers explain the observed sodium concentrations as a result of secondary alteration processes [6]. In our approach, we study Na in chondrule olivine (=liquidus phase) in order to address the question of Na contents (primordial/secondary) of chondrules.

All analyzed chondrules have, within analytical error, a solar K/Na-ratio that indicates the absence or only a negligible parent body alteration of alkalis. The Na_2O contents of bulk chondrules were calculated on base of the phase and modal compositions to <0.1 – 2.5 wt.%. The mesostasis glasses contain between <0.1 – 10 wt.%. The Na_2O concentrations in olivine vary between $\leq 15 \mu\text{g/g}$ (olivine core) and $250 \mu\text{g/g}$ (olivine rim).

Sodium in olivine (core/rim) correlates with sodium in the coexisting melt. The correlation suggests that Na was present in the liquid chondrules during the entire olivine crystallization. The olivine/melt partitioning coefficient derived from our chondrule data is, within error, identical to the experimental $D_{\text{Na}} = 0.003$ by BORISOV et al. [in preparation].

We conclude that Na in chondrules is primordial. This fully explains the lack of K isotope fractionation, which seems inevitable when evaporation occurs [7,8]. Complex models that explain the presence of Na in chondrules by means of recondensation are not required [9]. Variations of alkali contents in different chondrules reflect the composition of the precursor material. Chondrule formation must have occurred on time scales in the range of 10 min. Alternatively, a high pressure ($P_{\text{total}} \approx 1 \text{ bar}$) / high $f\text{O}_2$ nebular environment would be required.

References: [1] GRADY M. M., *Catalogue of Meteorites - online edition*, Grady M. M., Editor. 2007, Natural History Museum, London: London. [2] SCOTT E. R. D. (2007) *Ann. Rev. EPSL*, 35, 577-620. [3] SANDERS I. S. and TAYLOR G. J. (2005) in *Chondrites and the Protoplanetary Disk 341*, 915-932. [4] DESCH S. J. and CUZZI J. N. (2000) *Icarus*, 143, 87-105. [5] BOSS A. P. (2004) *Nature*, 432, 957-958. [6] GROSSMAN J. N. and BREARLEY A. (2003) in *LPS XXXIV*, A1584. [7] HUMAYUN M. and CLAYTON R. N. (1995) *GCA*, 59, 2131-2148. [8] YU Y. et al. (2003) *GCA*, 67, 773-786. [9] CUZZI J. N. and ALEXANDER C. M. O. (2006) *Nature*, 441, 483-485.

Kropf, A. and Pack, A. (2007) Primordial alkalis in chondrules. *Geochim Cosmochim Acta* **71(15)**, Conference Abstract A526.

Primordial alkalis in chondrules

A. KROPF & A. PACK

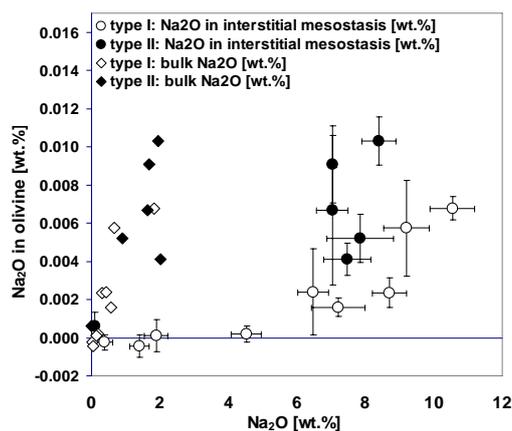
Universität Göttingen, Geowissenschaftliches Zentrum
Goldschmidtstr. 1, 37077 Göttingen, Germany

Chondrules are believed to have formed in a high temperature event in the early solar system. High temperature in combination with low fO_2 should lead to rapid loss of Na from the molten chondrules (YU et al., 2003). Existence of Na-rich chondrules in unequilibrated chondrites can be explained by nebular and/or parent body metasomatism or by the absence of Na loss during melting (HUMAYUN & CLAYTON, 1995).

We used EMPA to measure sodium in olivine and glass in type I and II chondrules of UOC Semarkona (LL3.0). Goal of our study is to show whether alkalis were present in the liquid during olivine crystallization. Na in olivine was analyzed with a beam current of 300 nA for 600 s on the peak and 2 x 300 s on the background. The detection limit was determined to be $\sim 10 \mu\text{g/g}$.

Na_2O -concentrations in mesostasis vary in the range of 0-12 wt.%. Na_2O in olivine in chondrules varies in the range of 0-68 $\mu\text{g/g}$ (type I) and 40-110 $\mu\text{g/g}$ (type II).

Our data show that Na was present in chondrules during olivine crystallization. The apparent D_{Na} (ol/mesostasis) is 0.0005 for type I and 0.001 for type II chondrules, respectively. Calculating the D_{Na} between olivine and bulk gives a D_{Na} of 0.005 for type I and II. BORISOV et al. (in prep.) give a D_{Na} (ol/melt) of ~ 0.003 . This value is in agreement with our data. Absence of loss of alkalis requires either high alkali partial pressures and/or a very rapid heating and cooling of chondrules. Our interpretation of the presence of Na in chondrule olivine explains the absence of K-isotope fractionation in chondrules in the way that evaporation did not take place during chondrule melting.



Yu et al. (2003), *Geochim Cosmochim Acta* **67**: 773-786.

Humayun & Clayton (1995), *Geochim Cosmochim Acta* **59**: 2131-2148.

Pack, A. and Kropf, A. (2006) Dynamic crystallization experiments with application to phase relations in Na-rich (low-FeO) chondrules - conference abstract. *Beih. z. European Journal of Mineralogy* **18(1)** A1243.

Dynamic crystallization experiments with application to phase relations in Na-rich (low-FeO) chondrules

Chondrules are believed to have formed by a brief but intense heating and melting event in the early solar system. Some Na- and Al-rich ol-chondrules (low-FeO) have very low MgO (<1 wt.%) in interstitial mesostasis glass, which is accompanied by low Ca in the bulk chondrules [2,4]. We described two Na- and Al-rich chondrules [1] from UOCs Dar al Gani 369 and 378 [2,3], which contain ol and glassy mesostasis with <1 wt.% MgO and CaO and ~10 wt.% Na₂O. Both chondrules are low in FeO [2,4].

Crystallization of fo as only liquidus phase in CMAS causes depletion of MgO in the residual melt [7]. Ol crystallization can only deplete MgO down to ~12 wt.% in the residual melt. Therefore fo crystallization alone cannot lead to MgO-contents of <1 wt.% as observed in Na-rich ol-chondrule mesostases [4].

Addition of Na₂O to the CMAS system expands the fo stability field towards lower MgO-concentrations and can explain low MgO in alkali-rich mesostases. The low MgO values, however, could also be explained by metastable ol crystallization into the fsp or px stability fields or by a combination of presence of alkalis and rapid crystallization.

Low Ca in the chondrules (<1 wt.%) may be explained in terms of a precursor that was mainly composed of fo and ab, which would be in agreement with presence of alkalis during chondrule melting and initial chondrule compositions close to the fo-ab eutectic composition.

In order to quantify the effect of metastable ol crystallization we will conduct dynamic crystallization experiments. For these experiments sample material of different CMAS-Na-compositions is enclosed in platinum capsules and melted in a vertical tube furnace. In this tube exists a vertical temperature gradient with a hot zone (1600°C) in the center. Raising or lowering of the sample inside of the vertical furnace tube allows to vary the temperature between 400 and 1600°C within less than a minute.

We heat our samples according to modelled thermal histories of chondrules [8,9,10]. Our dynamic crystallization experiments will demonstrate if low MgO can be due to metastable fo-crystallization in the fo-ab-an-system.

If the experiments suggest that Na must have been present at time of crystallization of olivine, it requires a very brief melting event and/or an environment with high alkali activity. The alkali-rich and Ca-depleted precursor component may have formed by fractional condensation of alkali feldspar at <1000 K [5] or by recycling of Na-rich mesostasis from a previous generation of chondrules [6].

References: [1] A. Bischoff & K. Keil (1984) *GCA* 48, 693–709. [2] A. Pack et al. (2004) *Science* 303, 997–1000. [3] A. Pack et al. (2005) *GCA* 12, 3159–3182. [4] A. Pack & D. Hezel (2006) *LPSC XXXVII*, abstract #1353. [5] K. Lodders (2003) *ApJ* 591, 1220–1247. [6] A. Bischoff et al. (1989) *EPSL* 93, 170–180. [7] H. S. Yoder, Jr. & C. E. Tilley (1962) *J. Petrol.* 3, 342–532. [8] Desch & Conolly (2002) *MetPlanetSci* 37, 183–207. [9] Ciesla & Hood (2002) *Icarus* 158, 281. [10] Conolly & Desch (2004) *Chem. Erde* 64, 95–125.

KROPF A. and PACK A. (2006) Phase relations in Na-rich chondrules. *Meteoritics & Planetary Science*, A101.

PHASE RELATIONS IN NA-RICH CHONDRULES.

A. Kropf* & A. Pack, Institut für Mineralogie, Universität Hannover, Callinstrasse 3, D-30167 Hannover, Germany, *E-mail: a.kropf@mineralogie.uni-hannover.de.

Introduction: Chondrules are believed to have formed by a brief but intense heating and melting event in the early solar system. We describe two Na- and Al-rich chondrules [1] from UOCs Dar al Gani 369 and 378 [2,3]. Both chondrules contain *ol* and glassy mesostasis with <1 wt.% MgO and CaO, ~10 wt.% Na₂O. Both chondrules are low in FeO [2,4]. We discuss phase relations and with implications for concepts of chondrule precursors and nebular and parent body metasomatism.

Results and Discussion: Crystallization of *fo* as only liquidus phase in CMAS decreases the MgO-content of the residual melt [7], but can only occur in melts containing >12 wt.% MgO. Therefore *fo* crystallization cannot lead to MgO-contents of <1 wt.% as observed in the Na-rich *ol*-chondrules [4]. Addition of Na₂O to the CMAS system expands the *fo* stability field towards lower MgO-concentrations in the residual liquid and can explain low MgO in alkali-rich mesostasis. The low MgO values could also be explained by metastable *ol* crystallization into the *fsp* or *px* stability fields or by a combination of presence of alkalis and rapid crystallization.

Dynamic crystallization experiments will be conducted in order to show if metastable *fo*-crystallization in the *fo-ab-an*-system can account for the observed low MgO contents.

Low Ca in the chondrules (<1 wt.%) may be explained in terms of a precursor that was mainly composed of *fo* and *ab*, which would be in agreement with presence of alkalis during chondrule melting and initial chondrule compositions close to the *fo-ab* eutectic composition. This implies a very brief melting event and/or an environment with high alkali activity. The alkali-rich and Ca-depleted precursor component may have formed by fractional condensation of alkali feldspar at <1000 K [5] or by recycling of Na-rich mesostasis from a previous generation of chondrules [6].

References: [1] A. Bischoff & K. Keil (1984) *GCA* 48, 693–709. [2] A. Pack et al. (2004) *Science* 303, 997–1000. [3] A. Pack et al. (2005) *GCA* 12, 3159–3182. [4] A. Pack & D. Hezel (2006) *LPSC XXXVII*, abstract #1353. [5] K. Lodders (2003) *ApJ* 591, 1220–1247. [6] A. Bischoff et al. (1989) *EPSL* 93, 170–180. [7] H. S. Yoder, Jr. & C. E. Tilley (1962) *J. Petrol.* 3, 342–532.

8. Lebenslauf

Andreas Kropf
aus Mannheim

geboren am 09.06.1973
Staatsangehörigkeit: deutsch

- | | |
|-------------|---|
| bis 2004 | Studium der Geologie, Universität Greifswald, Abschluß mit Diplom,
Thema der Diplomarbeit:
„Alteration und Stoffaustausch mit Meerwasser an Ozeanplateau-
basalten des Hikurangi-Plateaus (östlich Neuseeland).“ |
| 2006 –2007 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Institut für Mineralogie, Universität Hannover |
| 2007 - 2008 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
GZG, Abt. Isotopengeologie, Universität Göttingen |
| seit 2008 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques
(C.R.P.G. / C.R.N.S.) Nancy/Frankreich |