

**Experimentelle Bestimmung der Benetzungswinkel silikatischer  
Schmelzen auf Mineraloberflächen in Abhängigkeit von der  
kristallographischen Orientierung**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt

von

FRANK NICOLAUS SCHÄFER

aus

Kassel

Göttingen 2000

D7

Referent: Priv. Doz. Dr. Stephen F. Foley

Korreferent: Prof. Dr. Karl-Heinz Nitsch

Tag der mündlichen Prüfung: 27.04.2000

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung .....	1
1. Einleitung .....	3
1.1 Zielsetzung und Überblick .....	3
1.2 Theoretische Grundlagen .....	5
1.3 Petrologischer Rahmen .....	15
2. Experimentelles .....	21
2.1 Einleitung .....	21
2.2 Probenauswahl und Präparation .....	22
2.2.1 Verwendete Minerale .....	22
2.2.2 Orientierung und Präparation der Kristalle .....	25
2.2.3 Verwendete Schmelzgemische .....	33
2.2.4 Herstellung der Schmelzgemische .....	34
2.3 Versuchsaufbau .....	37
2.3.1 Probenführung .....	38
2.3.2 Hochtemperaturofen .....	39
2.3.3 Thermoelemente .....	40
2.3.4 Sauerstoff-Fugazität .....	41
2.3.5 Gasmischapparatur .....	44
2.4 Versuchsbedingungen und Durchführung .....	46
3. Analytik .....	48
3.1 Einleitung .....	48
3.2 EBSP-Verfahren .....	49
3.3 Elektronenstrahl-Mikrosonde .....	52
3.4 Interferenzmikroskopie .....	54
4. Ergebnisse .....	57
5. Diskussion .....	61
5.1 Das Ausmaß der Anisotropie von $\gamma_{SL}$ .....	61
5.2 Theoretische Abschätzung von Oberflächenenergien .....	63
5.3 Bevorzugte Wagsamkeiten von Partialschmelzen .....	66
5.4 Die Auswirkung von Deformationen auf die Schmelzverteilung .....	70
5.5 Der Einfluß von Schmelzfilmen auf die Durchlässigkeit .....	72
5.6 Schlußbetrachtung .....	73
6. Danksagung .....	75
7. Literatur .....	76
Lebenslauf	

## Zusammenfassung

Um grundsätzliche Informationen über die anisotropen Benetzungseigenschaften der Matrixminerale von Mantelgesteinen mit Silikatschmelzen zu erhalten und damit die Datenbasis für theoretische Modelle zu erweitern, welche sich mit dem Einfluß der Kristallanisotropie auf die Morphologie von Partialschmelzen beschäftigen, wurden die Benetzungswinkel von Tropfen synthetischer Silikatschmelzen auf entsprechend präparierten Kristalloberflächen bei 1 bar Druck für die vor allem im Oberen Mantel anzutreffenden Minerale Spinell, Enstatit, Diopsid und zum Vergleich Forsterit experimentell bestimmt. Die Abhängigkeit dieses Winkels von der kristallographischen Orientierung der Kristallflächen war dabei im Hinblick auf die Verteilung der Schmelze innerhalb der Gesteinsmatrix von besonderem Interesse, da die Beschreibung der Schmelzmorphologie eine elementare Bedeutung für das Verständnis sowohl der Beweglichkeit und Extraktion von Partialschmelzen, als auch von metasomatischen Vorgängen und physikalischen Eigenschaften des Mantels hat. Dabei dürfen die hier untersuchten Benetzungswinkel  $\psi$  nicht mit dem dihedralen Winkel  $\theta$  verwechselt werden, welcher in der Literatur verbreitet zur Charakterisierung der Schmelzmorphologie Verwendung findet. Während  $\theta$  durch das Verhältnis der beiden Grenzflächenenergien  $\frac{\gamma_{SS}}{2 \cdot \gamma_{SL}} = \cos \frac{\theta}{2}$  definiert wird, gilt für  $\cos \psi = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$  und damit ein grundsätzlich anderer Zusammenhang.

Die Experimente fanden in einem Hochtemperaturofen bei geeigneter Temperatur und Sauerstoff-Fugazität statt. Das Probenmaterial wurde horizontal in den Ofen eingeführt und dort solange belassen, bis sich eine im Gleichgewicht befindliche Form des Schmelztropfens eingestellt hatte. Anschließend wurde die Probenkombination in den kalten Bereich der Anordnung gezogen, um den Schmelztropfen abzuschrecken und so seine Form zu konservieren. Die Bestimmung des Benetzungswinkels erfolgte schließlich an den entnommenen Proben entweder indirekt, durch optische Interferenzmikroskopie, oder durch das seitliche Anschleifen der Probe und direkte Messung. Für die schon im Vorfeld vorgenommene Orientierung der Einkristalle, welche für eine Präparation der Mineralscheibchen entlang definierter kristallographischer Flächen nötig war, kam das EBSP-Verfahren am FE-REM zum Einsatz. Ferner wurde mit Hilfe einer EMS die Grenzfläche zwischen Mineral und Schmelze auf chemische Reaktionen hin überprüft. Dabei wurden bis auf Enstatit keine auffallenden Veränderungen festgestellt, so daß für Spinell, Diopsid und Forsterit von einem Gleichgewicht zwischen den Schmelze/Kristallpaaren ausgegangen werden kann. Auf Enstatit waren dagegen deutliche Reaktionserscheinungen in Form von Lösungsmulden im Bereich der Schmelztropfen zu beobachten, so daß die hierfür ermittelten Werte mit einer großen Unsicherheit behaftet sind.

Auf den unterschiedlichen Kristallflächen der Minerale konnten so die folgenden Benetzungswinkel  $\psi$  bestimmt und mit denen des Forsterits verglichen werden, wobei die Werte für Enstatit aufgrund der erwähnten Reaktionen wahrscheinlich zu groß sind:

$y$	<i>Spinell</i>	<i>(Enstatit)*</i>	<i>Diopsid</i>	<i>Forsterit</i>
(100)	wie (001)	15°	24°	22°
(010)	wie (001)	6°	2°	2,5°
(001)	35°	16°	8°	3,8°
(110)	42°	–	14°	–
(210)	–	14°	–	–
(111)	37°	–	–	–
$P_{W(\tilde{A}\gamma_{SL})}$	0,0075	0,0152	0,0728	0,0574

\* aufgrund einer chemischen Reaktion zw. Schmelze und Kristall sind die angegebenen Winkel nur bedingt verwendbar, wahrscheinlich zu groß!

Die Beziehung des Benetzungswinkels  $\psi$  zu der zwischen Schmelze und Mineral wirkenden Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  wurde hergeleitet, woraus sich für das Ausmaß der Anisotropie bezüglich  $\gamma_{SL}$  ( $\tilde{A}\gamma_{SL}$ ) der Proportionalwert

$$P_{W(\tilde{A}\gamma_{SL})} = \left| \cos \psi (\max) - \cos \psi (\min) \right| \sim \tilde{A}\gamma_{SL}$$

ergibt. Um die einzelnen Werte dabei auch direkt miteinander vergleichen zu können, wurden die jeweils kleinsten Benetzungswinkel mit  $\cos 0 = 1$  gleichgesetzt und von dort die Differenz zu den maximalen Winkeln gezählt. Der so gewonnene Proportionalwert läßt Aussagen über den Einfluß der untersuchten Minerale auf die Morphologie von Schmelzkanälen, bzw. -taschen in einer peridotitischen Gesteinsmatrix zu, was wiederum bedeutsam für den Grad der Durchlässigkeit und Konnektivität ist. Im Vergleich mit Forsterit fanden sich für Spinell und Enstatit deutlich geringere Werte von  $\tilde{A}\gamma_{SL}$ , was zumindest für Enstatit auf keine erhöhte Durchlässigkeit entlang von Korngrenzen hindeutet, an denen dieses Mineral beteiligt ist. Der  $P_{W(\tilde{A}\gamma_{SL})}$  von Diopsid liegt dagegen höher als bei Forsterit, so daß hier mit einem positiven Einfluß auf die Durchlässigkeit gerechnet werden kann. Das gilt ebenso für den Spinell, da seine vergleichsweise sehr großen Benetzungswinkel auf hohe Oberflächenenergien schließen lassen, welche die geringe Anisotropie bezüglich der Durchlässigkeit ausgleichen. Zugleich dürfte die Grenzflächenenergie  $\gamma_{SS}$  an Korngrenzen zwischen Olivin und Spinell recht hoch sein, was für die Schmelze eine bevorzugte Wegsamkeit bedeutet. Denn je höher  $\gamma_{SS}$  ausgebildet ist, um so eher wird sich eine entsprechende Korngrenze benetzen, falls sie auf diese Weise ihre Grenzflächenenergie zu erniedrigen vermag. Es wird angenommen, daß sich die Grenzflächenenergie annähernd aus dem Kontrast der Oberflächenenergien von beiden beteiligten Mineralflächen ergibt. Für einen Teil der untersuchten Kristallflächen sind die Oberflächenenergien theoretisch berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen worden, wobei eine grundsätzliche Übereinstimmung festzustellen war.

# 1. Einleitung

## 1.1 Zielsetzung und Überblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, grundsätzliche Informationen über die anisotropen Benetzungseigenschaften der Matrixminerale von Mantelgesteinen mit Silikatschmelzen zu erhalten und damit die Datenbasis für theoretische Modelle zu erweitern, welche sich mit dem Einfluß der Kristallanisotropie auf die Morphologie von Partialschmelzen beschäftigen. Denn die Beschreibung der Schmelzmorphologie hat eine elementare Bedeutung für das Verständnis sowohl der Beweglichkeit und Extraktion von Partialschmelzen, als auch von metasomatischen Vorgängen und physikalischen Eigenschaften des Mantels (z.B. BULAU & WAFF, 1979; WAFF & BULAU, 1979; MCKENZIE, 1985; BUSSOD & CHRISTIE, 1991; LAPORTE & WATSON, 1995).

Zu diesem Zweck soll der Benetzungswinkel von Tropfen synthetischer Schmelzen auf entsprechend präparierten Kristalloberflächen bei 1 bar Druck experimentell bestimmt werden. Als Benetzungswinkel ist dabei derjenige Winkel zu verstehen, welcher sich zwischen einer ebenen Kristallfläche und der Oberfläche eines Flüssigkeitstropfens an deren äußerstem Berührungspunkt aufspannt (s. Abb. 1.1). Die Abhängigkeit dieses Winkels von der kristallographischen Orientierung der Kristallflächen ist dabei im Hinblick auf die Verteilung der Schmelze innerhalb der Gesteinsmatrix von besonderem Interesse und steht deshalb im Mittelpunkt der Untersuchung.

Das speziell für den Oberen Mantel bedeutendste Mineral Olivin war in diesem Zusammenhang bereits Gegenstand mehrerer Untersuchungen (z.B. WANAMAKER & KOHLSTEDT, 1991; WAFF & FAUL, 1992; JUNG & WAFF 1998) und soll deswegen hier nur am Rande betrachtet werden. Gänzlich unberücksichtigt bleiben dagegen die Amphibol- und Granatgruppe, da sie unter den hier verwendeten Druck-Temperaturbedingungen nicht stabil sind (s.a. Kap. 2.2.1).

Wie die von WANAMAKER & KOHLSTEDT (1991) durchgeführten Experimente gezeigt haben, unterscheidet sich der Benetzungswinkel  $\psi$  bei konstanter Schmelzzusammensetzung auf den drei Elementarflächen des Olivins im Verhältnis  $(010) \leq (001) < (100)$ , wobei sich für die Differenz  $|\cos \psi(\max) - \cos \psi(\min)| = 0,0574$  ergibt, wenn für den kleineren Winkel 0, und den größeren die entsprechende Differenz eingesetzt wird (s. Kap. 5.1). Entsprechende Beziehungen sollen in der vorliegenden Arbeit für die im Oberen Mantel bedeutsamen Minerale Spinell, Enstatit und Diopsid experimentell bestimmt und mit theoretischen Abschätzungen verglichen werden.

Für die Durchführung des Vorhabens ergibt sich im einzelnen der folgende Ablauf: Nachdem in einem Hochtemperaturofen die geeignete Temperatur und Sauerstoff-Fugazität

erreicht ist, wird das Probenmaterial horizontal eingeführt und dort solange belassen, bis sich eine im Gleichgewicht befindliche Form des Schmelztropfens eingestellt hat. Anschließend wird die Probenkombination in den kalten Bereich der Anordnung gezogen, um den Schmelztropfen abzuschrecken und so seine Form zu konservieren. Die entsprechende Versuchsanordnung sowie alle weiteren experimentellen Details werden in Kapitel 2 behandelt.

Die Bestimmung des Benetzungswinkels erfolgt an den entnommenen Proben entweder indirekt, durch optische Interferenzmikroskopie, oder durch das seitliche Anschleifen der Probe und direkte Messung. Für die schon im Vorfeld vorgenommene Orientierung der Einkristalle, welche für eine Präparation der Mineralscheibchen entlang definierter kristallographischer Flächen nötig ist, kommt das EBSP-Verfahren (Electron-Back-Scattered-Pattern) am Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) zum Einsatz. Ferner soll mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS) die Grenzfläche zwischen Mineral und Schmelze auf chemische Reaktionen hin überprüft werden. Mit den genannten Analysemethoden beschäftigt sich Kapitel 3. Die gewonnenen Ergebnisse werden schließlich in Kapitel 4 dargestellt und in Kapitel 5 im Hinblick auf die Beweglichkeit von Partialschmelzen in ultramafischen Gesteinen diskutiert.

## 1.2 Theoretische Grundlagen

Kommt es bei der Berührung eines Festkörpers mit einer Flüssigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht zur Ausbildung einer Grenzfläche zwischen den beiden Phasen, wird dieser Vorgang Benetzung genannt. Für die Benetzung von Kristallflächen durch silikatische Schmelzen haben die beiden physikalischen Größen Kohäsion und Adhäsion eine fundamentale Bedeutung. Als Kohäsion bezeichnet man dabei die zwischen den Teilchen eines Stoffes auftretenden Anziehungskräfte, als Adhäsion die in der Grenzflächenschicht zwischen zwei verschiedenen Stoffen wirkenden Anziehungskräfte (BISCHOF & POSSART, 1983). Verantwortlich für Kohäsion und Adhäsion von Kristallen sind Bindungskräfte, die zwischen sämtlichen Partikeln, sowohl Atomen, als auch Ionen oder Molekülen wirksam sind (z.B. ionare-, kovalente-, metallische und van-der-Waals-Bindungskräfte) und sich dabei meist überlagern (KLEBER, 1998). Letztlich sind alle diese Bindungskräfte elektrostatischer Natur und beruhen auf dem Coulombschen Gesetz, wonach sich ungleiche Ladungen anziehen, gleiche jedoch abstoßen (MOORE & HUMMEL, 1986; GERTHSEN et al., 1989). Ihre Reichweite erstreckt sich nur über einen sehr geringen Wirkungsbereich von 0,1 - 0,2 nm (BISCHOF & POSSART, 1983).

Bei der Benetzung findet eine Wechselwirkung zwischen den Teilchen des Kristalls und denen der Schmelze entlang ihrer Grenzfläche statt. Der Unterschied von Kohäsion zu Adhäsion bestimmt dabei das Ausmaß des Benetzungswinkels  $\psi$ , der sich am Berührungspunkt zwischen der ebenen Kristallfläche und der Spannungsfläche des Schmelztropfens aufspannt (Abb. 1.1).

Eine detaillierte Betrachtung der an der Grenzfläche stattfindenden Vorgänge soll die Wechselwirkung der beteiligten zwischenmolekularen Kräfte und ihre Nomenklatur verdeutlichen. Als Ausgangspunkt bietet sich dazu der allgemeine Fall einer homogenen Phase im thermodynamischen Sinn an. Ein Teilchen im Inneren dieser Phase wird aufgrund von Kohäsionskräften durch alle benachbarten Teilchen angezogen, so daß die daraus resultierende Kraft Null wird. An der Phasengrenze jedoch fehlen im Extremfall (Vakuum) die Anziehungskräfte auf einer Seite, und es resultiert eine Kraft in Richtung des Phaseninneren, die Oberflächenenergie, bzw. -spannung ( $\gamma$ ). Thermodynamisch wird die Oberflächenenergie als

$$\gamma_i = \left( \frac{\partial G}{\partial A_i} \right)_{T,P,n}, \quad (1.1)$$

definiert, was der bei Bildung von neuer Oberfläche auftretenden Veränderung der GIBBSschen freien Energie ( $G$ ) entspricht, wobei  $A_i$  die Fläche der Oberfläche  $i$  bezeichnet,  $\gamma_i$  deren Oberflächenenergie,  $T$  die Temperatur,  $P$  den Druck und  $n$  die Molzahl der Teilchensorte (WEDLER, 1987; PHILPOTTS, 1990; BREZESINSKI & MÖGEL, 1993). Sie hat die Maßeinheit einer Energie pro Fläche  $[\gamma] = \text{Jm}^{-2}$ .



Befindet sich die eben betrachtete Phase nicht im Vakuum, sondern wird von einer oder mehreren anderen Phasen ( $j$ ) begrenzt, kommt es entlang der Phasengrenzen zu Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der sich berührenden Phasen, d.h. es wird dort eine Grenzflächenenergie, bzw. -spannung ( $\gamma_{ij}$ ) wirksam (BREZESINSKI & MÖGEL, 1993), für welche dieselbe thermodynamische Definition und Maßeinheit gilt, wie bei der Oberflächenenergie. Die Grenzflächenenergie  $\gamma_{ij}$  wird immer dann als Oberflächenenergie  $\gamma$  bezeichnet, wenn es sich um eine Phasengrenze zwischen einer soliden Phase und einem Gas handelt (vergl. BREZESINSKI & MÖGEL, 1993).

In der vorliegenden Arbeit werden die drei Phasen Festkörper (Kristall), Flüssigkeit (Schmelze) und Gas miteinander in Berührung gebracht, was bei entsprechenden Bedingungen zu der Benetzung des Festkörpers durch die Flüssigkeit führt.

Damit nun eine Schmelze die Oberfläche eines Kristalls benetzen kann, muß die Adhäsion des Kristalls größer sein als die Kohäsion der Schmelze. In diesem Fall wird der Benetzungswinkel  $\psi$  kleiner als  $90^\circ$  sein. Bei nicht benetzenden Flüssigkeiten ist dementsprechend die Adhäsion kleiner als die Kohäsion der Flüssigkeit und  $\psi > 90^\circ$  (WEDLER, 1987; PHILPOTTS, 1990).

Abbildung 1.1 zeigt das Profil eines benetzenden Schmelztropfens auf einer ebenen Kristalloberfläche und die drei dabei auftretenden Grenzflächenenergien:  $\gamma_{SL}$  für die Grenzfläche Kristall/Schmelze,  $\gamma_{SV}$  für die Grenzfläche Kristall/Gas und  $\gamma_{LV}$  für die Grenzfläche Schmelze/Gas.

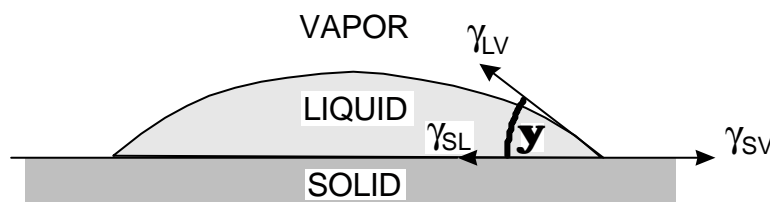


Abb. 1.1 Schematische Profildarstellung eines Schmelztropfens auf einer Kristalloberfläche und die am Berührungspunkt der drei Phasen wirkenden Grenzflächenspannungen, die den Benetzungswinkel  $\psi$  aufspannen.

Werden nun diese Grenzflächenenergien als Spannungen aufgefaßt, die an dem Berührungspunkt der drei beteiligten Phasen ziehen, liegt es nahe, ihre Größen und Richtungen als Vektoren darzustellen. Dies ist in Abb. 1.1 bereits geschehen. Es ist dabei anzunehmen, daß sich der Tripelpunkt frei bewegen kann, um einen Gleichgewichtszustand erreichen zu können. Wenn im Gleichgewicht die Schmelze mit der Kristalloberfläche schließlich den Winkel  $\psi$  umschließt, bildet die Grenzflächenspannung  $\gamma_{LV} \cdot \cos\psi$  eine Kraftkomponente aus, die in derselben Richtung wirkt, wie  $\gamma_{SL}$ . Die Summe dieser beiden Kräfte muß im Gleichgewicht die entgegengesetzte Grenzflächenspannung zwischen Kristall und Gas  $\gamma_{SV}$  ausgleichen. Es gilt die YOUNG'sche Gleichung (BISCHOF & POSSART, 1983; LEE, 1991; BREZESINSKI & MÖGEL, 1993):

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \psi = \gamma_{SV}$$

oder umgeformt

$$\cos \psi = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.2)$$

Daraus folgt für  $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} \Rightarrow \psi = 90^\circ$ . Wenn  $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$ , dann ist  $\cos \psi < 0$  und  $\psi > 90^\circ$ . In diesem Fall würde, wie schon oben erwähnt, die Schmelze nicht dazu neigen, die Kristallfläche zu benetzen. In Abb. 1.1 ist der umgekehrte Fall dargestellt. Dort ist  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$  und damit  $\cos \psi > 0$ , bzw.  $\psi < 90^\circ$ . Der Schmelztropfen tendiert dazu den Kristall zu benetzen.

Das Beispiel zeigt, daß sich diese Methode zwar zur Bestimmung des Benetzungswinkels eignet, sich umgekehrt jedoch mit dem Benetzungswinkel allein keine Möglichkeit zur Quantifizierung der jeweiligen Grenzflächenenergien ergibt. Es können auf diese Weise also lediglich relative Aussagen zu den Benetzungseigenschaften des betrachteten Systems getroffen werden. Zudem geht aus Gleichung (1.2) klar hervor, daß der Benetzungswinkel eine Funktion aller drei Grenzflächenenergien darstellt von denen er in gleichem Maße beeinflußt wird. Eine Variation des Benetzungswinkels  $\psi$  auf kristallographisch unterschiedlich orientierten Flächen eines Kristalls hängt demgegenüber bei gleichbleibender Schmelzzusammensetzung und Gasphase allein von der Differenz  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$  ab und läßt so Aussagen über diese Grenzflächenenergien zu. Dies wird bei Betrachtung der Abbildung 1.2 deutlich, welche schematisch die entlang der Grenzflächen des Kristalls zu den beiden anderen Phasen wirkenden Kräfte zeigt.

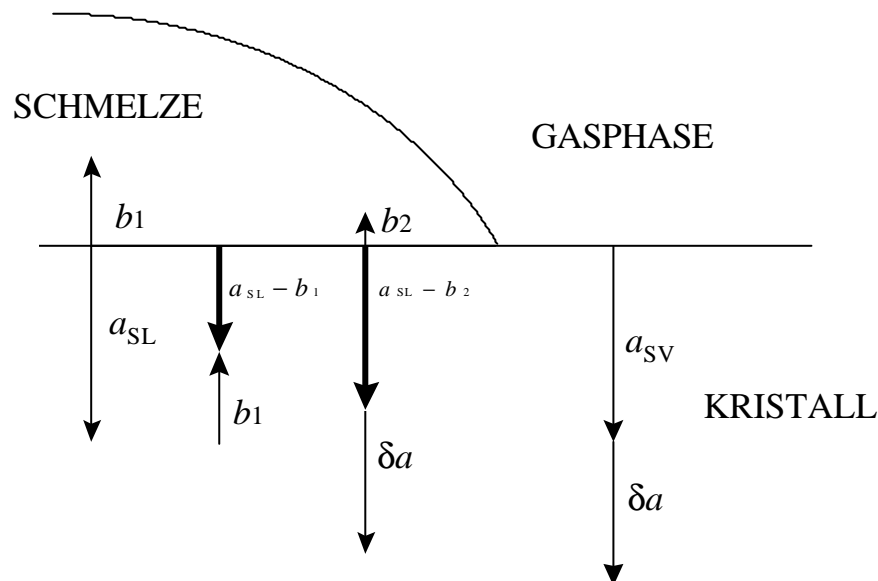


Abb. 1.2 Schematische Darstellungen der im Bereich der Grenzflächen von Schmelze, Kristall und Gasphase wirkenden Oberflächenkräfte, für den Fall, daß sich bei Zunahme von  $a$  um  $\delta a$ ,  $b_1$  auf  $b_2$  verringert. Erläuterung siehe Text.

Dabei wurde der Fall einer Zunahme der Oberflächenenergie des Kristalls um  $\delta a$  bei abnehmendem Wert von  $b$  gewählt, weil die Ergebnisse der von WANAMAKER & KOHLSTEDT (1991) durchgeführten Experimente auf ein entsprechendes Verhalten hinweisen.

Die Oberflächenenergie des Kristalls bewirkt eine nach unten, in Richtung des Kristallkörpers weisende, Kraftkomponente  $a_{SL}$ , welche die Schmelzpartikel entlang der Grenzfläche  $GF_{SL}$  anzieht. Die Schmelzpartikel selbst üben ihrerseits ebenso eine Kraftkomponente  $b_1$  in entgegengesetzter Richtung auf die dort befindlichen Kristallpartikel aus. Dadurch vermindert sich die Oberflächenenergie  $a_{SL}$  des Kristalls um den Betrag  $b_1$ , so daß

$$\gamma_{SL} = a_{SL} - b_1 \quad \text{gegenüber} \quad \gamma_{SV} = a_{SV} . \quad (1.3)$$

Die Kraftkomponente, welche die Gasphase auf die beiden begrenzenden Phasen ausübt, müsste streng genommen miteinbezogen werden, soll aber aufgrund ihrer Geringfügigkeit im Vergleich zu  $a$  und  $b$  vernachlässigbar sein. Ändert sich nun die Oberflächenenergie der Kristallfläche, so daß sich  $a_{SV}$  und  $a_{SL}$  jeweils um denselben Betrag  $\delta a$  vergrößert oder verkleinert, erfährt gleichzeitig der Wert von  $\gamma_{SL2} = a_{SL} - b_2$  eine Veränderung derselben Größe und die Differenz zwischen  $\gamma_{SV2}$  und  $\gamma_{SL2}$  würde unter der Voraussetzung, daß  $b = \text{konst.}$ , gleich bleiben. Weil sich  $b_1$  jedoch bei positivem Vorzeichen von  $\delta a$  auf  $b_2$  verringert\*, was die bei WANAMAKER & KOHLSTEDT (1991) zu beobachtende Proportionalität zwischen Benetzungswinkel und Oberflächenenergie verdeutlicht, wird auch die Differenz zwischen  $\gamma_{SV2}$  und  $\gamma_{SL2}$  kleiner.

$$a_{SV} - (a_{SL} - b_1) = \gamma_{SV1} - \gamma_{SL1} \quad (1.4)$$

$$(a_{SV} \pm \delta a) - (a_{SL} \pm \delta a - b_2) = \gamma_{SV2} - \gamma_{SL2} < \gamma_{SV1} - \gamma_{SL1} \quad (1.5)$$

Da bei vernachlässigbarem Einfluß der Gasphase auf die Oberflächenenergie des Kristalls

$$a_{SV} = a_{SL}$$

und deshalb

$$b_1 = \gamma_{SV1} - \gamma_{SL1}, \quad \text{bzw.} \quad b_2 = \gamma_{SV2} - \gamma_{SL2}, \quad (1.6)$$

folgt daraus, daß ein unterschiedliches Ergebnis dieser Differenzen von dem Wert  $\delta b$  abhängt, welcher sich aus

$$\delta b = b_1 - b_2 \quad (1.7)$$

---

\* Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß es aufgrund der geringeren Packungsdichte auf Kristallflächen mit hoher Oberflächenenergie (SPRY, 1969) zu weniger Teilchenkontakten pro Flächeneinheit kommt, so daß dort weniger Kraft von den Schmelzteilchen übertragen werden kann.

ergibt. Da sich  $\delta b$ , und damit die Variation von  $\gamma_{SL}$ , bei unveränderter Schmelzzusammensetzung jedoch nur in Zusammenhang mit dem Wert  $\delta a$  verändert, der für die Variation von  $\gamma_{SV}$  steht

$$\gamma_{SV2} - \gamma_{SV1} = \delta a, \quad (1.8)$$

was durch

$$\gamma_{SL2} - \gamma_{SL1} = \delta b + \delta a \quad (1.9)$$

zum Ausdruck kommt, bestimmen diese beiden Größen entsprechend Gl. (1.2) gleichermaßen die Veränderung des Benetzungswinkels:

$$(\gamma_{SV2} - \gamma_{SV1}) - (\gamma_{SL2} - \gamma_{SL1}) = \cos \psi_2 \cdot \gamma_{LV} - \cos \psi_1 \cdot \gamma_{LV} \quad (1.10)$$

Aufgrund der bereits erwähnten, unveränderten Zusammensetzung von Schmelze und Gasphase gilt hierbei

$$\gamma_{LV} = \text{konst.}$$

Durch Einsetzen von 1 für den konstanten Wert  $\gamma_{LV}$ , der keinen Einfluß auf eine Änderung von  $\cos \psi$  hat, vereinfacht sich Gleichung (1.10) zu

$$(\gamma_{SV2} - \gamma_{SV1}) - (\gamma_{SL2} - \gamma_{SL1}) = \cos \psi_2 - \cos \psi_1 \quad (1.11)$$

Wie im folgenden Kapitel noch zu begründen sein wird, ist im Hinblick auf die Anwendbarkeit der hier gewonnenen Ergebnisse auf natürliche, partiell geschmolzene Systeme vor allem die Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  für die Schmelzmorphologie bedeutsam, so daß dem Einfluß von  $\gamma_{SV}$  auf den Benetzungswinkel nicht weiter nachgegangen werden soll. Um deshalb nun die Abhängigkeit des Benetzungswinkels von der Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  zu zeigen, wird die Gleichung (1.11) umgeformt, so daß

$$(\gamma_{SL2} - \gamma_{SL1}) = (\gamma_{SV2} - \gamma_{SV1}) - \cos \psi_2 + \cos \psi_1. \quad (1.12)$$

Durch Einsetzen entsprechend den Gl. (1.3), (1.4) und (1.5), kann für Gl. (1.12) geschrieben werden

$$(a - b_2 \pm \delta a) - (a - b_1) = (a \pm \delta a - a) - (\cos \psi_2 - \cos \psi_1), \quad (1.13)$$

was durch Auflösen der Klammern zu

$$b_1 - b_2 = \delta b = \cos \psi_1 - \cos \psi_2 \quad (1.14)$$

führt. Ein Vergleich mit Gl. (1.9) sowie Abb. 1.2 zeigt, daß sich

$$|b_1 - b_2| \sim |\gamma_{\text{SL}2} - \gamma_{\text{SL}1}|$$

verhält, und deshalb

$$|\gamma_{\text{SL}2} - \gamma_{\text{SL}1}| \sim |\cos \psi_1 - \cos \psi_2|. \quad (1.15)$$

Die in (1.15) dargestellte Proportionalität verdeutlicht das Abhängigkeitsverhältnis des Benetzungswinkels zu der Grenzflächenenergie  $\gamma_{\text{SL}}$ . Mit zunehmender Oberflächenenergie einer Kristallfläche wird demnach auch die Größe des Benetzungswinkels  $\psi$  auf dieser Fläche steigen, was mit den Beobachtungen von WANAMAKER & KOHLSTEDT (1991) übereinstimmt. Im folgenden sollen nun weitere Merkmale der Oberflächenenergie betrachtet werden.

### Weitere Eigenschaften der Oberflächenenergie

Aus der Form der Gleichung (1.1) ist zu erkennen, daß es sich bei der Grenzflächenenergie  $\gamma$  um einen partiellen Differentialquotienten handelt. Dies drückt die Abhängigkeit dieses Parameters von den thermodynamischen Einflußgrößen Temperatur, Druck und Teilchenanzahl aus. So verringert sich nach SALMANG & SCHOLZE (1982), BARROW (1984) und BREZESINSKI & MÖGEL (1993) die Oberflächenspannung der meisten Flüssigkeiten, bzw. silikatischen Schmelzen bei konstantem Druck mit wachsender Temperatur, d.h.  $d\gamma/dT$  ist negativ (HOLNESS, 1997), wohingegen der Druck nur eine geringe Wirkung auf den Wert der Oberflächenspannung ausübt. Die Abnahme der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur wird SCHOLZE (1988) zufolge durch schwächer werdende Bindungen verursacht. Ausnahmen bilden hierbei allerdings Schmelzen, deren Oberflächenspannung durch die Anreicherung einer bestimmten Komponente in der Oberfläche stark erniedrigt ist, wie z.B.  $\text{B}_2\text{O}_3$ -,  $\text{PbO}$ - oder  $\text{K}_2\text{O}$ -haltige Schmelzen (SALMANG & SCHOLZE, 1982). Mit zunehmender Temperatur wird die Beweglichkeit der Komponenten der Schmelze größer, so daß die Orientierung der für die geringe Oberflächenspannung maßgebenden Komponente gestört wird und so den Anstieg der Oberflächenspannung erklärt (SCHOLZE, 1988). Die chemische Zusammensetzung einer Schmelze wirkt sich demnach auf den Wert ihrer Oberflächenspannung und damit letztendlich auf den Benetzungswinkel aus (vergl. WANAMAKER & KOHLSTEDT, 1991). Für die vorliegende Arbeit muß sie jedoch aus meßtechnischen und letztendlich thermodynamischen Gründen sehr eng umgrenzt werden. Die Anforderungen, die an die Schmelzzusammensetzung gestellt werden, verdeutlichen das. Neben einem silikatischen Charakter ist es notwendig, daß die Schmelze sich mit dem Mineral im Gleichgewicht befindet. Denn nur so kann gewährleistet werden, daß die zu untersuchenden Oberflächen der jeweiligen Minerale im Idealfall keine chemischen Veränderungen erfahren und somit nur die spezifischen Mineraleigenschaften in die Ergebnisse miteinfließen.

Auch die Rauigkeit der Festkörperoberfläche übt einen Einfluß auf den Benetzungswinkel aus (SALMANG & SCHOLZE, 1982; BISCHOF & POSSART, 1983). Das Verhältnis von geometrisch ebener Oberfläche  $A'$  und wahrer Oberfläche  $A$  steht mit dem Quotienten aus gemessenem und wahren Benetzungswinkel ( $\psi'$  bzw.  $\psi$ ) in der Beziehung:

$$\frac{A}{A'} = \frac{\cos \psi'}{\cos \psi} \quad (1.16)$$

Demnach zeigen Flüssigkeiten mit  $\psi < 90^\circ$  eine scheinbar bessere Benetzung auf rauhen als auf glatten Oberflächen, wogegen sich die Verhältnisse bei  $\psi > 90^\circ$  umkehren (BISCHOF & POSSART, 1983). Dieser Umstand kann bei der Fehlerbetrachtung im Fall der vorliegenden Arbeit aufgrund der hier durchgeführten, aufwendigen Präparation der Probenoberflächen (Kap. 2.2.2) vernachlässigt werden.

### **Oberflächenenergie und Kristallmorphologie**

Die Größe der Adhäsionskräfte und damit die Oberflächenenergie einer bestimmten Kristallfläche ist im Idealfall von der atomaren Besetzung der entsprechenden Netzebenen abhängig (SPRY, 1969; SALMANG & SCHOLZE, 1982; WAFF & FAUL, 1992; BREZESINSKI & MÖGEL, 1993). Sämtliche Flächen eines Kristalls haben einen unterschiedlichen atomaren Besetzungszustand (HELLWEGE, 1981), worauf letztlich auch die Variation der Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  zurückzuführen ist (s. Fußnote S. 6). Da sich voraussichtlich die Größe der dazugehörigen Oberflächenkräfte für jedes anisotrope Mineral zwischen zwei Extremwerten bewegen wird, wäre die Erfassung des Benetzungswinkels auf denjenigen Flächen, für welche diese extremen Besetzungsmuster verwirklicht sind, von besonderem Interesse. Dabei werden die Flächen mit geringster Oberflächenenergie, bedingt durch die ursprünglich nach symmetrischen Gesichtspunkten erfolgte Auswahl einer Elementarzelle zur Beschreibung der Kristallstruktur (s. hierzu KLEBER et al., 1998: 20ff.), häufig mit den Elementarflächen ((100), (010), (001)) der Kristalle übereinstimmen, da diese meist die höchste Besetzungsdichte aufweisen (vergl. SPRY, 1969; KLEBER et al. 1998; s.u.). Doch gestaltet sich die Voraussage von Netzebenenbesetzungen, die besonders hohe Oberflächenenergien erzeugen, gerade für Mineralgruppen mit komplexer Struktur, wie besonders den Granaten, Amphibolen und Pyroxenen, aufgrund der zahlreichen freien, variierbaren Parameter als problematisch. Die Bestimmung der Oberflächenenergien beliebiger Mineralflächen würde neben der exakten Kenntnis der Koordinaten der einzelnen Atome in der Elementarzelle, vor allem auch deren jeweiligen Beitrag zur Oberflächenenergie der fraglichen Netzebene (Fläche) voraussetzen. Der hierfür benötigte mathematisch-physikalische Ansatz, sowie dessen Umsetzung mittels geeigneter Datensätze fällt in den Bereich der theoretischen Festkörperphysik bzw. Materialwissenschaften und würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen (s. zu dieser Thematik SUNAGAWA, 1987).

Einen im Vergleich dazu recht leicht zu erkennenden Hinweis auf die relative Höhe der Oberflächenenergien von Kristallflächen eines Minerals wird durch das WULFFsche

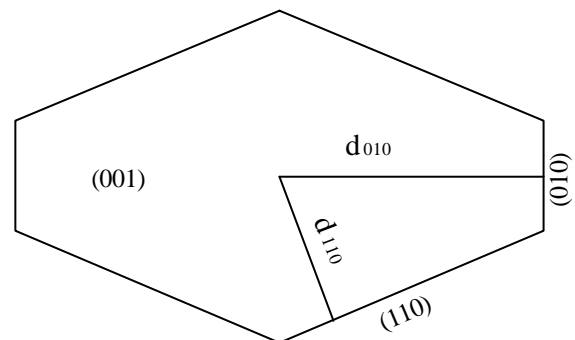
Theorem (PHILPOTTS, 1990) gegeben, welches auf thermodynamischen Überlegungen basiert (KERN, 1987). Demzufolge gilt für Kristalle, die ihre Oberflächenenergie minimiert haben, daß der senkrechte Abstand einer Kristallfläche vom Zentrum des Kristalls ( $d_i$ ), geteilt durch die Oberflächenenergie dieser Fläche konstant ist (Abb. 1.3):

$$\frac{d_1}{\gamma_1} = \frac{d_2}{\gamma_2} = \dots = \frac{d_n}{\gamma_n} = \text{konstant} \quad (1.17)$$

Das bedeutet, daß mit zunehmender Größe ihrer Oberflächenenergie, sich eine Kristallfläche immer weiter vom Zentrum entfernt befindet, und deshalb aus geometrischen Gründen kleiner sein muß, als Flächen mit niedrigerer Oberflächenenergie (PHILPOTTS, 1990).

Natürlich hängt die Gleichgewichtsform eines Kristalls im Gesteinsverband im wesentlichen von den Umfeldbedingungen und vor allem von den Oberflächenenergien der begrenzenden Phasen ab (SHELLEY, 1993; Kristalloblastische Serie, vergl. PHILPOTTS, 1990: 229), so daß die oben geschilderten Beziehungen lediglich für den Fall gelten, daß der Kristall ungestört wachsen kann. Gleichwohl können aus der äußeren Form von idiomorphen Einkristallen auf diese Weise zumindest Informationen über Flächen mit geringer Oberflächenenergie gewonnen werden. Denn durch das Bestreben des Kristalls, seine Oberflächenenergie zu minimieren, werden solche

Abb. 1.3 Querschnitt durch einen idiomorphen Kristall mit unterschiedlich groß ausgebildeten Kristallflächen. Die kleinere Größe der (010) Fläche läßt auf eine höhere Oberflächenenergie im Vergleich mit der (110) Fläche schließen, was durch das Längenverhältnis der Linien  $d_{010}$  und  $d_{110}$  angezeigt wird. Nach PHILPOTTS (1990).



Flächen bevorzugt ausgebildet (KERN, 1987; BUSSOD & CHRISTIE, 1991; LAPORTE & WATSON, 1995; KLEBER et al., 1998), so daß sich im Idealfall aus der Gleichgewichtsform eines Minerals die relative Verteilung der minimalen Oberflächenenergien auf den ausgebildeten Kristallflächen ergeben würde (vergl. Kap. 5.4).

Auf Flächen mit geringer Oberflächenenergie deutet zudem eine deutlich ausgeprägte Spaltbarkeit hin. So begründet MATTHES (1990) z.B. die sehr gut ausgebildete Spaltbarkeit von Amphibol und Pyroxen mit den schwachen seitlichen Bindungskräften ihrer  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})$ -Doppelketten, bzw.  $(\text{Si}_2\text{O}_6)$ -Ketten, die jeweils parallel der c-Achse verlaufen. KLEBER et al. (1998) führen die Spaltbarkeit ebenfalls auf minimale Kohäsion zwischen den

entsprechenden Netzebenen zurück und nennen als Ursache, daß die am dichtesten besetzten Netzebenen einer Struktur den relativ größten Abstand voneinander haben.

Den vorangegangenen Ausführungen entsprechend empfiehlt es sich also, für die drei zu untersuchenden Minerale zunächst ihre Elementarflächen zu benutzen und zusätzlich solche Flächen mit einzubeziehen, deren Oberflächenenergien geringste Werte vermuten lassen. Davon ausgehend ergeben sich für die einzelnen Minerale folgende Überlegungen, welche zudem für die Pyroxene auch noch weitere, für die Untersuchungen bedeutsame Eigenschaften aufzeigen.

### Die untersuchten Minerale

Der **Spinell** gehört dem kubischen Kristallsystem an, so daß sich die atomaren Besetzungszustände seiner Elementarflächen entsprechen. Deutliche Unterschiede in der Besetzung ergeben sich bei diesem Mineral jedoch für die Flächen (111) und (110), die folglich mit (001) als repräsentativer Elementarfläche verglichen werden. Während sich in der (111)-Fläche die Sauerstoffatome mit den Kationen lagenweise abwechseln, liegen sie in der (001)-Fläche nebeneinander vor. Auch in der (110)-Fläche liegen Sauerstoffatome und Kationen nebeneinander vor, hier jedoch in einem anderen Verhältnis.

Der orthorhombische **Enstatit** besitzt entlang von {210} eine bevorzugte Spaltbarkeit (DEER, et al., 1995) und auch die atomaren Besetzungsmuster der Elementarflächen sind bei ihm im Gegensatz zum Spinell verschieden. Das wird durch die stark voneinander abweichenden Seitenlängen seiner Elementarzelle angezeigt und ist z.B. auch in Darstellungen seiner Elementarzellenstruktur erkennbar (z.B. CAMERON & PAPIKE, 1980; DEER et al., 1995). Die Elementarflächen eignen sich deshalb zusammen mit der (210)-Fläche für die Untersuchung. Enstatit wandelt sich unter Atmosphärendruck bei Temperaturen von mehr als ca. 1000°C in seine Hochtemperaturform Protoenstatit um (DEER et al., 1995). Diese polymorphe  $MgSiO_3$  Modifikation ist wahrscheinlich bis zum inkongruenten Schmelzpunkt bei 1559°C stabil (DEER et al., 1995). Protoenstatit unterscheidet sich strukturell von Enstatit durch die anisotrope Änderung der Abmessungen seiner Elementarzelle, hierbei vor allem durch eine deutlich größere Länge der c-Seite, die im Vergleich zu 5,180Å für Enstatit (DEER et al., 1995), bei 1080°C auf 5,349Å und bei 1360°C auf 5,361Å (MURAKAMI et al., 1984) anwächst. In der Natur tritt Protoenstatit nicht auf und ist zudem bei Raumtemperatur instabil, so daß er beim Abkühlen in ein Gemenge aus Enstatit und Klinoenstatit zerfällt (MATSUI & PRICE, 1992). Klinoenstatit bildet die dritte polymorphe Form des Enstatit, welche unterhalb von 630°C stabil ist (SCHRADER et al., 1990; IISHI & KITAYAMA, 1995, und Lit. darin) und dem monoklinen Kristallsystem angehört. Laut MATTHES (1990) kommt er in der Natur nur sehr selten, z.B. in vulkanischen Gesteinen vor. Der Fundort der verwendeten Kristalle in regionalmetamorph (amphibolitfaziell) überprägten Einheiten der Lepontischen Alpen (alte Brücke von Semione, nordöstlich Biasca) läßt aufgrund der in Abbildung 1.4 dargestellten Phasenbeziehungen vermuten, daß Klinoenstatit bei ihnen eine Rolle spielen könnte. So



findet sich in der Arbeit von EVANS & TROMMSDORFF (1974: 279) tatsächlich ein Hinweis für das Auftreten von Klinoenstatit in diesem Bereich. Eine dahingehende petrographische Untersuchung an einem Dünnschliff des Probenmaterials konnte diese Vermutung jedoch nicht bestätigen. Es konnten in beiden Kristallen keine Protoenstatitlamellen beobachtet werden.

Das Mineral **Diopsid** ist dagegen nicht von Polymorphismus betroffen und gehört dem monoklinen Kristallsystem an, bei dem die c- mit der a-Achse den Winkel  $\beta$  einschließt, der eine Materialkonstante darstellt (KLEBER, 1998). Für  $\beta$  variieren die in der Literatur angegebenen Werte zwischen  $105,63^\circ$  (SMYTH & BISH, 1988),  $105,75^\circ$  (TRÖGER, 1971),  $105,83^\circ$  (DEER et al., 1995) und  $105,90^\circ$  (BRUNO et al., 1982), wovon in der vorliegenden Arbeit der letztere verwendet wird (siehe Kap. 2.2.2). Ähnlich wie beim Enstatit ist auch das atomare Besetzungsmuster der Elementarflächen von Diopsid unterschiedlich ausgeprägt. Eine gute Spaltbarkeit weist er im Gegensatz zum Enstatit jedoch entlang von  $\{110\}$  auf.

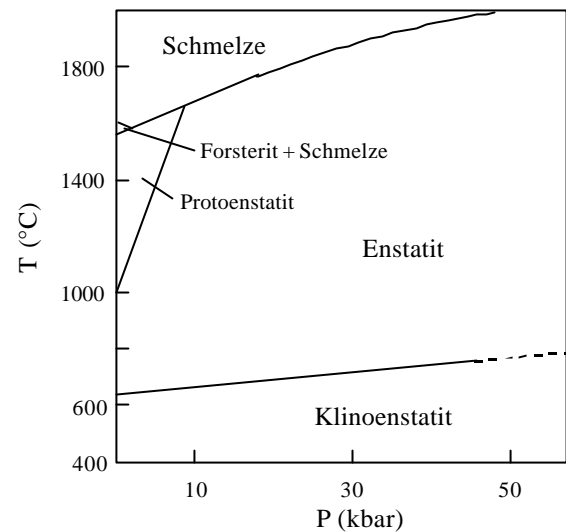


Abb. 1.4 Phasenbeziehungen der polymorphen Modifikationen von Enstatit. Aus DEER et al. (1995: 156).

**Die ausgewählten Kristallflächen**

In Tabelle 1.1 sind für die einzelnen Minerale die Flächen zusammengefaßt, die aufgrund der bisherigen Ausführungen bei der Untersuchung berücksichtigt wurden.

Tab. 1.1 Die zu untersuchenden Flächen der verwendeten Minerale.

	(100)	(010)	(001)	(111)	(110)	(210)
<i>Spinell</i>	–	–	×	×	×	–
<i>Enstatit</i>	×	×	×	–	–	×
<i>Diopsid</i>	×	×	×	–	×	–

### 1.3 Petrologischer Rahmen

Die bei initialen Aufschmelzprozessen im Oberen Mantel gebildeten Partialschmelzen sind nicht nur für zahlreiche physikalische Eigenschaften des Mantels bedeutsam, sondern sie können auch als Ursprung von Primärmagmen betrachtet werden, aus denen sich eine ganze Reihe von mafischen und ultramafischen Gesteinen entwickeln. Die Bildung solcher Partialschmelzen findet im Bereich der Korngrenzen statt, wobei Schmelzfraktionen von  $\leq 3\%$  für die meisten partiell geschmolzenen Mantelbereiche angenommen werden (FAUL, 1997). Nach MCKENZIE (1985, 1989) können bei entsprechend geringer Viskosität bereits Schmelzanteile von  $\leq 1\%$  extrahiert werden (s.a. KOHLSTEDT, 1992), was von ihm sowohl mit metasomatischen und geochemischen Vorgängen, als auch mit der Entstehung von ultramafischen und insbesondere K-reichen Gesteinen (z.B. Lamproite, Kimberlite) in Verbindung gebracht wurde. Letztlich hängt die Zusammensetzung und damit auch weitere Entwicklung primärer Mantelschmelzen neben dem Ausgangsmaterial im wesentlichen von dem Umstand ab, wann und wie schnell sie extrahiert werden können (vergl. MCKENZIE, 1985; WILSON, 1989).

Grundlegende Voraussetzung für die Extraktion der Schmelze aus ihrem Bildungsbereich und anschließende weiträumige Schmelzmigrationen ist dabei vor allem die Beweglichkeit der Schmelze im Bereich der Einzelkörner. Diese hängt entscheidend von der Permeabilität der Gesteinsmatrix, bzw. der Verteilung der Schmelze darin ab (z.B. BULAU & WAFF, 1979; WAFF & BULAU, 1979; NICOLAS, 1986; BUSSOD & CHRISTIE, 1991; KOHLSTEDT, 1992; HARTE et al., 1993; LAPORTE & WATSON, 1995; DRURY & FITZ GERALD, 1996; FAUL, 1997; CMIRAL et al., 1998; LUPULESCU & WATSON, 1999), wird zusätzlich aber auch von der relativen Orientierung benachbarter Mineralkörner beeinflusst (FAUL, 1997). Als Konsequenz ergibt sich daraus im Fall der angesprochenen, sehr geringen Aufschmelzgrade, daß die Schmelze entlang der Korngrenzen vernetzt sein muß, um sich bewegen, bzw. aufsteigen zu können. Als Ursache der Aufstiegsbewegungen wirken dabei Auftriebskräfte, die durch den Dichteunterschied zwischen Schmelze und Matrix erzeugt werden (z.B. SCOTT & STEVENSON, 1986; MCKENZIE, 1985, 1989; TURCOTTE & PHIPPS MORGAN, 1992).

Um zunächst genauer auf die Morphologie und damit Verteilung der Schmelze eingehen zu können, bietet es sich an, vereinfachte Bedingungen vorzusetzen. Wenn also bei konstantem Druck und Temperatur die Auftriebskräfte und Druckgradienten vernachlässigbar sind, wird die Verteilung der Schmelze im Bereich der Korngrenzen von dem Bestreben des Systems bestimmt, seine Grenzflächenenergie zu vermindern (WATSON, 1982; LAPORTE & WATSON, 1995). Die Oberflächen der begrenzenden, festen Phasen neigen dabei dazu, ihre Oberflächenenergie durch Benetzung mit der Schmelze zu erniedrigen (WATSON, 1982). Im texturellen Gleichgewicht ist deshalb die geometrische Verteilung der Schmelze von dem relativen Verhältnis der Grenzflächenenergien abhängig, die zwischen Schmelze und solider Phase ( $\gamma_{SL}$ ) auf der einen, und zwei soliden Phasen ( $\gamma_{SS}$ ) auf der anderen Seite auftreten (HARTE et al., 1993). Diese Grenzflächenenergien bestimmen folglich auch hauptsächlich die Form der Schmelzsporen entlang der

Korngrenzen, was durch den dihedralen Winkel  $\theta$  zum Ausdruck kommt, der sich zwischen den Grenzflächen des von Schmelze ausgefüllten Bereiches mit den beiden begrenzenden, soliden Phasen aufspannt (Abb. 1.5; z.B. KOHLSTEDT, 1992; LAPORTE & WATSON, 1995).

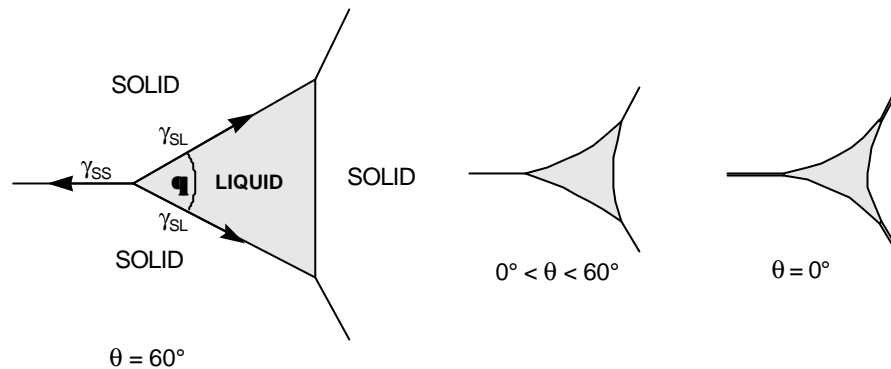


Abb. 1.5 Querprofil von Schmelzporen mit dem dihedralen Winkel  $\theta$ , der von den Grenzflächenenergien der beteiligten Phasen abhängig ist. Bei kleineren Werten als  $60^\circ$  für  $\theta$  ist die Grenzfläche zwischen Schmelze und Kristall konvex in den Schmelzbereich ausgebildet. Modifiziert nach BULAU & WAFF (1979).

Der dihedrale Winkel  $\theta$  steht nach BULAU & WAFF (1979), WATSON (1982) und PHILPOTTS, (1990) in folgender Beziehung zu den Grenzflächenenergien (zur Herleitung siehe PHILPOTTS, 1990: 230):

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\gamma_{SS}}{2 \cdot \gamma_{SL}} \quad (1.18)$$

Diese Gleichung gilt für den Fall, daß sich das in Abb. 1.5 dargestellte System im chemischen und texturellen Gleichgewicht befindet und es sich bei den die Schmelzspore umschließenden soliden Phasen um identisches, isotropes Material (isotrope Kristalle) handelt. Eine entsprechende Anordnung, in welcher sich drei derartige Phasen entlang einer Linie berühren, kann typischerweise in natürlichen, polykristallinen Materialien beobachtet werden und stellt dort den Normalzustand dar. Auf die Instabilität von Systemen, in denen mehr als drei Phasen entlang einer Linie Kontakt haben, wurde bereits von BULAU & WAFF (1979) hingewiesen, die dabei zugleich zeigten, daß sich in einem Punkt nicht mehr als vier derartige Phasen dauerhaft berühren können.

Ausgehend von Gleichung (1.18) können drei grundsätzlich unterschiedliche Schmelzverteilungen bestimmt werden (KOHLSTEDT, 1992). Wenn zunächst vorausgesetzt wird, daß  $\gamma_{SS}$  im Vergleich zu  $\gamma_{SL}$  groß ist (z.B.  $\gamma_{SS} \geq 2\gamma_{SL}$ ), so daß schmelzfreie Kristallflächen energetisch ungünstig sind, tendiert  $\theta$  gegen  $0^\circ$ . In diesem Fall füllt die Schmelze nicht nur die Kanäle entlang von Drei-, bzw. Vierkorngrenzen, sondern bildet dünne Schmelzfilme, welche die Körner vollständig umhüllen. Gilt als nächstes  $\sqrt{3}\gamma_{SL} < \gamma_{SS} \leq 2\gamma_{SL}$ , so daß  $0^\circ < \theta \leq 60^\circ$ , wird die Schmelze ein zusammenhängendes Netzwerk entlang der Drei- und Vierkorngrenzen bilden, das dem in Abb. 1.6 dargestellten ähnelt. Wenn dann schließlich für den dritten Fall gilt, daß  $\gamma_{SS}$  kleiner als  $\gamma_{SL}$  ist (z.B.  $\gamma_{SS} < \sqrt{3}\gamma_{SL}$ ), werden schmelzfreie Flächen energetisch günstiger und daher  $\theta > 60^\circ$ . Unter diesen Bedingungen

bleibt die Schmelze in Form von isolierten Taschen an den Vierkorngrenzen gefangen, außer wenn der Schmelzanteil groß genug ist. Dies bedeutet nach VON BARGEN & WAFF (1986) für  $\theta = 65^\circ$  ca. 2 vol%, und für  $\theta = 75^\circ$  ca. 4 vol% Schmelze. Ein entsprechend „überschüssiger“ Schmelzanteil hat dann die Möglichkeit das Gestein zu verlassen. Sobald daraufhin das Schmelzvolumen unter die kritischen Werte fällt, werden sich wiederum isolierte Schmelztaschen ausbilden (KOHLESTEDT, 1992). Geringe Schmelzanteile können sich dementsprechend bei  $\theta$ -Werten von mehr als  $60^\circ$  nicht vernetzen und verbleiben, selbst unter Einwirkung von Auftriebskräften, im Gesteinsverband gefangen (Abb. 1.7; FAUL, 1997).

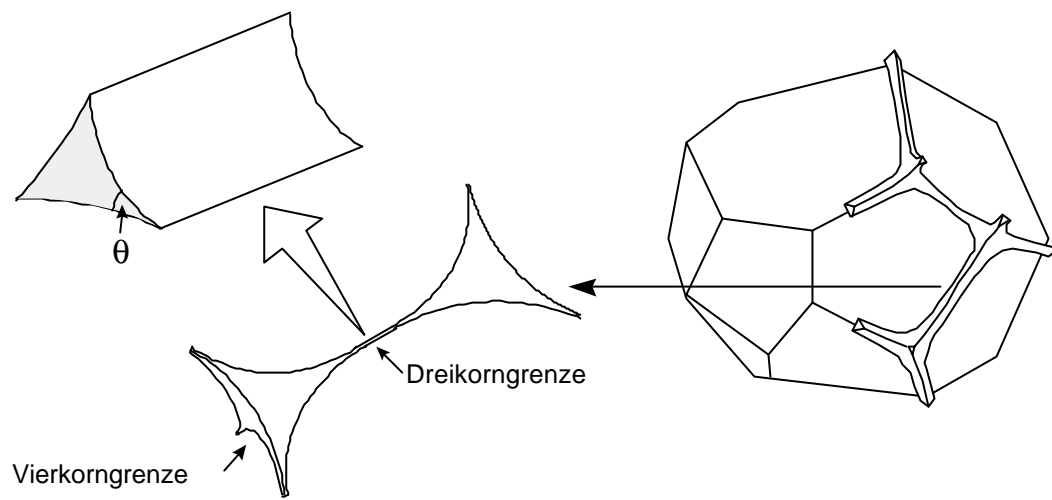


Abb. 1.6 Perspektivische Darstellung der Schmelzverteilung an Drei-, bzw. Vierkorngrenzen und der Vernetzung an Kornecken und -kanten für den Fall  $\theta < 60^\circ$ . Modifiziert nach BULAU & WAFF (1979), sowie WATSON & BRENNAN (1987).

Aus der Gleichung (1.18) folgt ferner, daß das Verhältnis von  $\gamma_{SS}$  zu  $\gamma_{SL}$  direkt den dihedralen Winkel  $\theta$  bestimmt. Nach WATSON (1982) würde also allein die Kenntnis von  $\theta$  genügen, um die Tendenz einer Schmelze vorherzusagen, extrahiert zu werden, bzw. in die sie umgebende Kornmatrix einzudringen und sie zu durchsetzen, oder nicht. Dies schließt gleichzeitig Schmelzmigrationen entlang der Korngrenzen mit ein (WATSON & BRENNAN, 1987). Bemerkenswert ist dabei der Umstand, daß es lediglich einer Änderung des Verhältnisses der Grenzflächenenergien von rund 15% bedarf, um vom Zustand völliger Benetzung ( $\theta = 0^\circ$ ) zu isolierten Schmelztaschen ( $\theta = 60^\circ$ ) zu gelangen (WAFF & FAUL, 1992).

Im Unterschied zum bisher Betrachteten ist für partiell geschmolzene Systeme, die von geologischem Interesse sind, die Annahme von einheitlichen Werten für  $\gamma_{SL}$  und  $\gamma_{SS}$  unzutreffend (z.B. WANAMAKER & KOHLSTEDT, 1991; KOHLSTEDT, 1992; WAFF & FAUL, 1992; LAPORTE & WATSON, 1995; LAPORTE et al., 1997). In einem natürlichen Gestein, das im thermodynamischen Sinn einem polymineralischen Aggregat entspricht, hängt  $\gamma_{SS}$  zunächst von der Beschaffenheit der beiden, sich an der Korngrenze berührenden Phasen (Kristalle) ab. Für ein vorgegebenes Kristallpaar ergeben sich die unterschiedlichen Werte

für  $\gamma_{SS}$  aus dem Grad der Mißorientierung der beiden Kristallgitter (vor allem bei identischen Kristallen), was aus der schon in Kap. 1.3 angesprochenen Abhängigkeit der Grenzflächenenergie von den kristallographischen Orientierungen der beteiligten Mineralkörner deutlich wird (WATSON et al., 1990; WAFF & FAUL, 1992; LAPORTE & WATSON, 1995). Demgegenüber ist die Variation der Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  allein von der kristallographischen Orientierung der benetzten Mineralfläche abhängig, da die Oberflächenenergie der Schmelze isotrop ist.

Damit wird klar, daß die Vorstellung von einheitlichen dihedralen Winkeln, welche als spezifische Größen für bestimmte Gesteine oder Minerale die Gleichung (1.18) erfüllen, unhaltbar ist (WAFF & FAUL, 1992; LAPORTE & WATSON, 1995; FAUL, 1997).

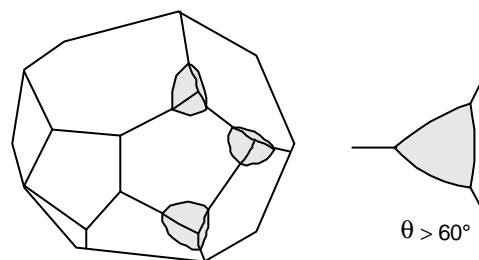


Abb. 1.7 Perspektivische Darstellung der Schmelzverteilung an Kornecken und -kanten für den Fall  $\theta > 60^\circ$ . Modifiziert nach WATSON & BRENAN (1987).

Die Schmelzverteilung in natürlichen Gesteinen muß vielmehr aufgrund der anisotropen Kristallstrukturen als heterogen angenommen werden und hängt daher in starkem Maß von der Textur der Matrix ab (WAFF & FAUL, 1992; LAPORTE & WATSON, 1995). Die Bedeutung von Kristallflächen, deren Oberflächenenergie minimal ist, wurde dabei am Beispiel des Olivin von WAFF & FAUL (1992) dargestellt. Die Autoren verwenden für solche in natürlichen und experimentellen Proben häufig zu beobachtenden Flächen die Bezeichnung F-Flächen („Flat-faces“), da sie aufgrund ihrer geringen Oberflächenenergie auch in Anwesenheit von Schmelze ihre ebene (flache) Form beibehalten. Auf die Permeabilität wirken sich die F-Flächen in folgender Weise aus: Die Querschnittsfläche der Schmelzporen, die sich entlang von Dreikorngrenzen erstrecken, wird durch die Beteiligung einer F-Fläche deutlich erhöht, so daß auch die Permeabilität an einer solchen Stelle zunimmt (Abb. 1.8). Wenn im

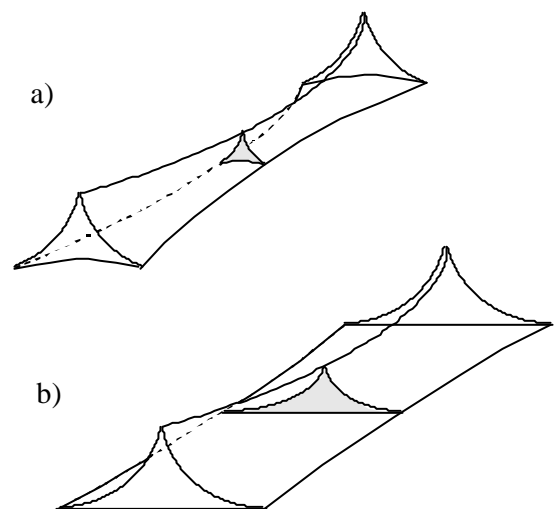


Abb. 1.8 Darstellung einer Schmelzpore entlang einer Dreikorngrenze, a) deren Grenzflächen gewölbt sind und b) mit einer F-Fläche als Begrenzung. Die gepunktet markierte Querschnittsfläche der Pore ist im Fall b) deutlich größer als in a). Erläuterungen siehe Text. Aus WAFF & FAUL (1992).

umgekehrten Fall die F-Fläche eines Kornes nicht im Kontakt mit Schmelze steht, sondern selbst eine Korngrenze darstellt, welche die Fläche des angrenzenden Kornes dazu zwingt, ebenfalls eine ebene Form anzunehmen, bedeutet das für die Grenzflächenenergie  $\gamma_{SS}$  einen Anstieg, da der Energiekontrast zwischen den beiden Flächen groß ist (s. Kap. 5.3). Eine solche Grenzfläche wird bestrebt sein, ihre Grenzflächenenergie durch Benetzung mit Schmelze zu erniedrigen, was die Infiltration erleichtert. Treffen dagegen zwei F-Flächen mit ähnlich geringer Oberflächenenergie aufeinander, was zu einem kleineren Wert von  $\gamma_{SS}$  führt, scheint die Möglichkeit einer Benetzung ihrer Grenzfläche sehr viel geringer zu sein und die Schmelze wird energetisch günstigere Wegsamkeiten vorziehen. Als anschauliches Beispiel dafür mögen die von LAPORTE & WATSON (1995) angestellten Folgerungen hinsichtlich der Durchlässigkeit von biotitreichen Melanosomen dienen, welche auf experimentellen Untersuchungen der textuellen Beziehungen zwischen Biotit, Amphibol und Silikatschmelze basieren. Demnach ist senkrecht zur Foliationsebene der Biotitlagen mit einer minimalen Permeabilität zu rechnen, da die Schmelzkanäle von den F-Flächen [(001)] der Biotitkristalle abgeschnitten werden und daher nicht vernetzt sind. Eine Biotitlage in der Mineralmatrix würde sich daher den beiden Autoren zufolge als Barriere auf Schmelzbewegungen auswirken, die normal zu deren Vorzugsrichtung verlaufen. Die Bedeutung von F-Flächen für die Schmelzverteilung in Olivin-Basalt Aggregaten wurde durch die Ergebnisse neuerer Arbeiten von CMIRAL et al. (1998) und JUNG & WAFF (1998) bestätigt und damit zugleich weitere Hinweise geliefert, daß für eine Beschreibung der Schmelzgeometrie das einfache Modell des dihedralen Winkels  $\theta$  bei weitem nicht ausreicht.

Während in den weiter oben besprochenen, idealisierten Systemen die Grenzflächen zwischen Kristall und Schmelze für  $\theta < 60^\circ$  aufgrund der dort angenommenen isotropen Oberflächenenergien gewölbte Formen annehmen (Abb. 1.5), um so die Oberflächenenergie des gesamten Mineralkorns zu verringern, können in natürlichen, partiell geschmolzenen Systemen gewölbte und ebene Grenzflächen (F-Flächen) häufig nebeneinander beobachtet werden (WAFF & FAUL, 1992; LAPORTE & WATSON, 1995; CMIRAL et al., 1998). Die Tendenz zur Ausbildung von F-Flächen entlang der schmelzgefüllten Bereiche hängt dabei weitgehend von der Höhe der Anisotropie bezüglich  $\gamma_{SL}$  ab (vergl. LAPORTE & PROVOST, 1993; RIGNAULT et al., 1996; HOLNESS, 1997; CMIRAL et al., 1998). Je ausgeprägter diese Anisotropie entwickelt ist, um so stärker wird demnach ein Mineral dazu tendieren, im Kontakt mit Schmelze seine Oberflächenenergie durch Bildung von F-Flächen zu verringern. Aus den von WAFF & FAUL (1992) gebrachten Überlegungen hinsichtlich einer Zunahme der Durchlässigkeit entlang der von F-Flächen begrenzten Schmelzkanäle kann gefolgert werden, daß sich der Einfluß bestimmter Minerale auf die Durchlässigkeit aus dem Maß ihrer Anisotropie bezüglich  $\gamma_{SL}$  ( $\tilde{A}\gamma_{SL}$ ) ableiten läßt.  $\tilde{A}\gamma_{SL}$  kann dabei als die Differenz definiert werden, welche die am stärksten voneinander abweichenden Werte der Grenzflächenenergien  $\gamma_{SL}$  auf den verschiedenen Kristallflächen miteinander bilden.

$$\tilde{A}\gamma_{SL} = \gamma_{SL}(\max) - \gamma_{SL}(\min) \quad (1.19)$$

Die Beziehung des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Benetzungswinkels  $\psi$ , welcher nicht mit dem dihedralen Winkel  $\theta$  verwechselt werden darf, zu  $\tilde{A}\gamma_{SL}$  wird durch Anwendung von der in Kapitel 1.3 hergeleiteten Proportionalität (1.15) auf Gl. (1.19) offensichtlich (vergl. auch WANAMAKER & KOHLSTEDT, 1991):

$$\tilde{A}\gamma_{SL} \sim |\cos \psi(\max) - \cos \psi(\min)| = P_{W(\tilde{A}\gamma_{SL})} \quad (1.20)$$

Daraus ergibt sich theoretisch ein maximaler Proportionalitätswert ( $P_W$ ) von 2 und ein minimaler  $P_W$  von 0. Für benetzende Schmelzen ist  $P_W$  auf einen Bereich zwischen 0, was isotrope Verhältnisse bedeuten würde, und 1, was dem anderen Extrem, nämlich maximaler Anisotropie entspräche, beschränkt. Je größer der Wert von  $P_W$  ausfällt, desto größer wird also auch  $\tilde{A}\gamma_{SL}$  des entsprechenden Minerals sein.

Nach LAPORTE & WATSON (1995) ist davon auszugehen, daß der minimale Schmelzanteil  $f_C$ , der für eine Vernetzung benötigt wird (Konnektivitätsschwelle), in anisotropen Systemen gleichermaßen vom Verhältnis  $\gamma_{SS}/\gamma_{SL}$  abhängt, wie in idealisierten Systemen (siehe Gl. (1.18)). Im Gegensatz zum isotropen Fall dürfte den Autoren zufolge in anisotropen Systemen jedoch  $f_C \neq 0\%$  sein, da bei genügend großem  $\tilde{A}\gamma_{SL}$  die Grenzflächen der Mineralkörner, welche die Schmelze an Vierkorn Grenzen umgeben, nicht wie in Abb. 1.5 gewölbte, sondern ebene Flächen (F-Flächen) bilden. Das Volumen solcher Schmelztaschen ist aus geometrischen Gründen größer, so daß bei gleichbleibendem Verhältnis  $\gamma_{SS}/\gamma_{SL}$  ein größerer Schmelzanteil isoliert vorliegen kann, als in isotropen Systemen. Die Morphologie der Schmelztaschen in natürlichen Systemen und damit auch der Wert von  $f_C$  wird also ebenfalls von  $\tilde{A}\gamma_{SL}$  kontrolliert.

Der Mangel an Daten, welche  $\tilde{A}\gamma_{SL}$  von weniger häufigen Mantelmineralen berücksichtigen, verdeutlicht den Bedarf an den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

## 2. Experimentelles

### 2.1 Einleitung

Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits dargelegt wurde, steht im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit die Absicht, einige Minerale bezüglich ihrer Anisotropie zu untersuchen, um so Hinweise auf die räumliche Schmelzverteilung in ihrer Umgebung zu erhalten. Zur Bildung einer entsprechenden Datenbasis, welche das anisotrope Ausmaß der Grenzflächenenergie  $\gamma_{SL}$  beschreibt, sind Experimente erforderlich, welche die Wechselwirkung zwischen einer Schmelze und Kristallflächen mit unterschiedlicher Orientierung erfassen können.

Die Anforderungen, die sich für einen entsprechenden Versuchsaufbau ergeben, sind vielfältig. Neben einer Temperatur von ca. 1200-1400°C muß der Raum, in dem sich die Probe befindet, gasdicht abgeschlossen sein, um eine Atmosphäre mit definierter Sauerstoff-Fugazität erzeugen zu können. Weiterhin muß sich die Probe selbst, innerhalb der kontrollierten Atmosphäre, aus dem heißen Bereich in die kalte Zone bewegen lassen, ohne daß sie dabei zu starken Erschütterungen ausgesetzt wird, welche die Form des Schmelztropfens beeinflussen könnten. Dieser Bewegungsvorgang darf zudem nicht zu langsam geschehen, da die Schmelze sonst mit ihrer Kristallisation beginnen kann. Sowohl die Temperatur, als auch die Sauerstoff-Fugazität müssen natürlich meß- und einstellbar sein.

Zusätzlich zu den Anforderungen an den Versuchsaufbau, ergeben sich auch für die Proben bestimmte Anforderungen, welche eine entsprechend aufwendige Präparation voraussetzen. Von vornherein eignen sich als Probenmaterial nur weitgehend homogene Einkristalle mit einer Mindestgröße von ca. 100 mm<sup>3</sup>, deren Zusammensetzung möglichst dicht an die jeweiligen Endglieder heranreicht, um so die Anzahl der Einflußparameter gering zu halten. Aus diesen Kristallen sind dünne (1-2 mm) Scheibchen herauszusägen, deren Oberfläche im Idealfall einer definierten kristallographischen Netzebene entspricht und frei von Störungen des Kristallgitters durch mechanische Politur ist. Bei der Herstellung des Schmelzpulvers ist darauf zu achten, daß es sich mit dem jeweiligen Mineral im Gleichgewicht befindet, da sonst an der Grenzfläche Reaktionen stattfinden, welche den Benetzungswinkel beeinflussen könnten.

Sämtliche angesprochenen Anforderungen sind unter Verwendung des Versuchsaufbaus, sowie geeigneter Präparationsmethoden umgesetzt worden, worauf in den folgenden Kapiteln näher eingegangen wird.



## 2.2 Probenauswahl und Präparation

Das verwendete Probenmaterial läßt sich zwei Gruppen zuordnen. Die erste Gruppe besteht aus den orientierten Mineralscheibchen, auf welche die zweite Probengruppe, nämlich die jeweils dazu passenden synthetischen Schmelzgemische in Form von kleinen Glasscherben oder als Pulver, aufgebracht werden. Während die Herstellung der Schmelzgemische einen relativ geringen Zeitaufwand erforderte, gestaltete sich die Präparation der Mineralscheibchen als sehr viel aufwendiger. Die einzelnen Arbeitsschritte hierbei verlangten zudem ein hohes Maß an Präzision.

### 2.2.1 Verwendete Minerale

Wie in Kap. 1.2 schon begründet, sind für die vorliegende Arbeit die im lithosphärischen Mantel verbreiteten Minerale, mit Ausnahme des Olivins, von Interesse. Untersucht wurden jedoch nur die Minerale Spinell, Enstatit und Diopsid, da sie innerhalb des betrachteten Temperaturbereiches thermodynamisch stabile Systeme darstellen (siehe aber zu Enstatit Kap. 1.3). Andere typische Mantelminerale wie z.B. Granat und Amphibol würden unter den

Tab. 2.1 Zusammenstellung der wichtigsten Daten aller verwendeten Minerale.

Mineral	<b>Spinell 4,60ct</b>	<b>Spinell 4,63ct</b>	<b>Spinell 5,21ct</b>	<b>Enstatit</b>	<b>Diopsid</b>	<b>Forsterit</b>
Provenienz	<u>Sri Lanka</u> Radnapura Tal	<u>Sri Lanka</u> Radnapura Tal	<u>Sri Lanka</u> Radnapura Tal	<u>Lepontiner Alpen</u> alte Brücke von Semione (Biasca)	<u>Ost- Sibirien</u> Inagli	<u>Arizona (USA)</u> San Carlos
n*	10	8	8	10	10	10
Zusammen- setzung						
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
SiO <sub>2</sub>	0.03	0.02	0.04	57.64	56.09	41.63
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.04	0.02	0.03	0.07	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70.11	70.81	70.51	0.04	0.20	0.03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.10	0.01	0.05	0.56	0.04
FeO	1.24	0.67	0.91	8.90	1.07	8.56
MnO	0.02	0.05	0.03	0.10	0.05	0.13
MgO	27.33	27.61	27.69	33.65	17.88	51.33
CaO	0.01	0.01	0.00	0.07	25.14	0.10
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.01	0.01	0.32	0.02
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Summe	98.77	99.32	99.20	100.48	101.39	101.85

\* Anzahl der Punktanalysen.

hier anzuwendenden Hochtemperaturbedingungen bei Atmosphärendruck aufgrund ihres metastabilen Zustandes eine Phasenumwandlung erfahren, so daß möglicherweise dennoch

zu gewinnende Ergebnisse keine Aussagekraft besitzen würden. Darum mußte auf eine Einbeziehung dieser Minerale verzichtet werden.

Um die untersuchten Systeme einfach zu halten, wurden, soweit möglich, jeweils entsprechende Endglieder gewählt. Aus Tabelle 2.1 können die Herkunft und Zusammensetzung der verwendeten Minerale entnommen werden. Die Zusammensetzung der Minerale wurde dafür anhand von jeweils mehreren Punktanalysen mit Hilfe der Mikrosonde des Geochemischen Institutes bestimmt, welche weiter unten aufgelistet sind (Tab. 2.2). Auch die Homogenität der Kristalle wurde mit der EMS überprüft.

Für Vorversuche, welche die Funktion des Versuchsaufbaus im Hinblick auf prinzipiell ähnliche, von WANAMAKER & KOHLSTEDT (1991) durchgeführte Experimente überprüfen sollten, wurden zusätzlich Olivine derselben Herkunft (San Carlos, Arizona) und Zusammensetzung ( $Fe_{0.1}$ ) benutzt. Die Analysedaten der entsprechenden Mikrosondenmessung sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tab. 2.2 EMS-Analysen der verwendeten Minerale, aus welchen die in Tab. 2.1 angegebenen Durchschnittswerte berechnet wurden.

wt%	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Summe
<i>Spinell</i>											
<i>4,6ct</i>											
1	0.02	0.01	70.15	0.02	1.25	0.00	27.38	0.02	0.00	0.00	98.84
2	0.02	0.01	70.11	0.00	1.23	0.03	27.42	0.02	0.00	0.01	98.85
3	0.02	0.02	70.08	0.01	1.23	0.02	27.12	0.00	0.01	0.00	98.51
4	0.00	0.02	70.10	0.03	1.25	0.01	27.60	0.00	0.00	0.00	99.01
5	0.03	0.00	70.10	0.00	1.30	0.02	27.52	0.00	0.00	0.00	98.97
6	0.08	0.01	70.06	0.03	1.16	0.03	27.10	0.01	0.00	0.01	98.49
7	0.03	0.00	70.17	0.00	1.25	0.03	27.36	0.00	0.00	0.00	98.84
8	0.02	0.01	70.10	0.00	1.26	0.03	27.33	0.00	0.03	0.00	98.77
9	0.03	0.04	69.96	0.01	1.23	0.04	27.40	0.00	0.00	0.01	98.72
10	0.01	0.00	70.31	0.00	1.28	0.03	27.10	0.02	0.00	0.01	98.76
<i>Spinell</i>											
<i>4,63ct</i>											
1	0.00	0.02	70.88	0.10	0.66	0.05	27.79	0.01	0.00	0.00	99.51
2	0.03	0.02	71.17	0.09	0.70	0.06	27.87	0.02	0.00	0.00	99.94
3	0.02	0.06	71.01	0.12	0.68	0.02	27.60	0.00	0.00	0.00	99.51
4	0.04	0.04	70.93	0.12	0.63	0.05	27.53	0.00	0.00	0.00	99.34
5	0.01	0.03	70.65	0.07	0.72	0.11	27.76	0.01	0.00	0.02	99.38
6	0.00	0.07	70.90	0.11	0.67	0.06	27.95	0.00	0.02	0.00	99.77
7	0.00	0.07	70.52	0.13	0.68	0.01	27.51	0.02	0.00	0.01	98.94
8	0.04	0.03	70.39	0.09	0.65	0.08	26.87	0.01	0.00	0.00	98.16

Tab. 2.2 Fortsetzung.

wt%	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Summe
<b>Spinell</b>											
5,21ct											
1	0.06	0.04	70.49	0.00	1.00	0.04	27.78	0.01	0.01	0.00	99.43
2	0.01	0.00	70.51	0.00	0.92	0.04	27.84	0.01	0.00	0.01	99.34
3	0.03	0.01	70.60	0.04	0.86	0.00	27.93	0.00	0.00	0.01	99.49
4	0.05	0.04	70.55	0.00	0.82	0.03	27.60	0.02	0.01	0.00	99.11
5	0.03	0.00	70.30	0.00	0.94	0.01	27.54	0.00	0.00	0.01	98.84
6	0.05	0.03	70.91	0.01	0.85	0.03	27.73	0.00	0.02	0.01	99.64
7	0.04	0.00	70.16	0.00	0.90	0.07	27.46	0.00	0.00	0.00	98.62
8	0.01	0.01	70.53	0.00	0.95	0.00	27.66	0.00	0.01	0.00	99.17
<b>Enstatit</b>											
1	56.43	0.09	0.05	0.04	8.64	0.05	32.87	0.06	0.00	0.00	98.24
2	57.55	0.01	0.04	0.04	9.00	0.17	33.30	0.04	0.00	0.02	100.17
3	57.84	0.03	0.07	0.07	8.70	0.10	33.70	0.03	0.00	0.03	100.56
4	57.68	0.08	0.05	0.06	9.01	0.08	33.47	0.08	0.01	0.00	100.52
5	57.42	0.01	0.00	0.06	8.65	0.10	33.65	0.08	0.00	0.02	100.00
6	57.65	0.03	0.03	0.02	8.82	0.08	34.08	0.06	0.03	0.00	100.80
7	57.87	0.02	0.01	0.05	9.01	0.10	33.93	0.07	0.00	0.01	101.07
8	57.88	0.00	0.04	0.07	8.81	0.14	33.85	0.09	0.00	0.00	100.87
9	58.11	0.00	0.06	0.06	9.23	0.12	33.63	0.07	0.02	0.00	101.29
10	58.00	0.04	0.02	0.04	9.14	0.04	33.97	0.08	0.00	0.00	101.32
<b>Diopsid</b>											
1	56.35	0.08	0.18	0.59	1.07	0.04	17.91	25.07	0.32	0.01	101.61
2	56.05	0.08	0.17	0.60	1.13	0.05	17.78	25.11	0.30	0.01	101.28
3	56.26	0.08	0.25	0.52	1.06	0.07	17.76	25.10	0.32	0.01	101.41
4	55.91	0.09	0.20	0.58	1.05	0.04	18.01	25.17	0.33	0.02	101.41
5	55.99	0.02	0.19	0.53	1.12	0.08	17.85	25.13	0.31	0.01	101.24
6	56.37	0.08	0.18	0.64	1.04	0.06	17.90	24.99	0.32	0.00	101.57
7	55.95	0.11	0.20	0.53	1.12	0.06	17.76	25.06	0.31	0.00	101.10
8	55.75	0.06	0.20	0.58	1.07	0.02	17.88	25.10	0.31	0.00	100.96
9	56.01	0.01	0.20	0.53	1.03	0.02	17.90	25.37	0.36	0.02	101.44
10	56.23	0.10	0.22	0.53	1.04	0.09	18.08	25.26	0.31	0.00	101.86
<b>Olivin</b>											
1	41.58	0.02	0.02	0.03	8.68	0.15	51.34	0.11	0.02	0.02	101.97
2	41.67	0.02	0.01	0.04	8.49	0.13	51.30	0.10	0.02	0.01	101.79
3	41.59	0.00	0.03	0.04	8.59	0.12	51.47	0.10	0.03	0.00	101.97
4	41.44	0.00	0.03	0.03	8.55	0.14	51.56	0.07	0.02	0.00	101.84
5	41.85	0.03	0.03	0.07	8.55	0.14	51.03	0.11	0.01	0.00	101.82
6	41.60	0.02	0.03	0.05	8.53	0.11	51.53	0.09	0.02	0.01	102.00
7	41.57	0.00	0.02	0.03	8.67	0.11	51.07	0.08	0.02	0.01	101.58
8	41.73	0.01	0.03	0.05	8.45	0.13	51.37	0.11	0.03	0.02	101.91
9	41.57	0.01	0.04	0.01	8.60	0.14	51.40	0.09	0.00	0.00	101.86
10	41.69	0.03	0.04	0.05	8.44	0.16	51.23	0.12	0.00	0.00	101.76

### 2.2.2 Orientierung und Präparation der Kristalle

Da die meisten Kristalle nicht in idiomorpher Gestalt vorlagen und teilweise auch nur wenige Kristallflächen ausgebildet waren, mußte die jeweilige Lage der Kristallachsen bestimmt werden, um so die gewünschten Netzebenen definieren zu können. Dazu wurden die Kristalle in willkürlicher Lage in einen Würfel aus Epoxyharz (Epo-Tek 301) eingegossen, dessen Kanten gleichzeitig als Referenzrahmen dienten. Nach Aushärtung des Harzes wurde der an einer Außenfläche des Würfels befindliche Kristallbereich mechanisch hochpoliert und daraufhin eine Spezialpolitur mit basischem Silikasol vorgenommen. Dabei handelt es sich um eine in FYNN & POWELL (1988: 188) beschriebene Methode, bei welcher eine kolloiddisperse Suspension von  $\text{SiO}_2$  in einem basischen Elektrolyt als Poliermittel (Markenbezeichnung SYTON HT 40) dient, dessen pH-Wert etwa 10,5 beträgt. Dies ist notwendig, da das Kristallgitter durch die Beanspruchung der mechanischen Politur gestört wird. Die Ablösung des gestörten Bereiches (bis zu  $1\mu$ ; mündl. Mtlg. T. HEINRICHS, 1999) auf einer MULTIPOL 2 Poliermaschine (MAVERN INSTRUMENTS, England) ermöglicht die anschließend erfolgende Orientierung des Kristalls mittels des EBSP-Verfahrens (siehe Kap. 3.2). Als Ergebnis der Orientierung werden drei Eulerwinkel  $\varphi_1$ ,  $\phi$  und  $\varphi_2$  erhalten (BUNGE, 1985), welche die Orientierung des Kristallkoordinatensystems in bezug auf das Koordinatensystem des Referenzrahmens (Harzwürfel) beschreiben. Die aus mehreren Einzelmessungen gemittelten Eulerwinkel der Kristalle können der Tab. 2.3 entnommen werden.

Tab. 2.3 Aus jeweils mehreren ( $n$ ) Messungen gemittelte Eulerwinkel der in Epoxyharz eingegossenen Kristalle. Erläuterung siehe Text.

	<i>Spinell 5,21ct</i>	<i>Sp 4,6ct</i>	<i>Sp 4,63ct</i>	<i>Enstatit 1</i>	<i>Enstatit 2</i>	<i>Diopsid 1</i>	<i>Diopsid 2</i>	<i>Forsterit</i>
n	5	5	4	5	5	5	6	6
$\varphi_1$	207,4°	262,0	82,2°	158,9°	139,2°	164,8°	88,4°	158,4°
$\phi$	36,6°	25,6°	36,0°	178,7°	88,6°	56,6°	89,8°	89,9°
$\varphi_2$	80,1°	78,1°	60,7°	37,3°	111,6°	178,8°	133,8°	165,7°

Um schließlich Scheibchen von 1-2mm Dicke aus dem eingegossenen Kristall herauszugesägen zu können, müssen auf dem Referenzrahmen Schnittbahnen markiert werden, die sich parallel zu den gewünschten Netzebenen erstrecken. Hierfür mußten sowohl Verfahren der analytischen Geometrie und Vektorrechnung, als auch trigonometrische Berechnungen durchgeführt werden, welche die beiden angesprochenen Koordinatensysteme in Beziehung zueinander setzten. Als Muster wird im folgenden die Vorgehensweise für den Spinellkristall 4,6ct beschrieben, sowie als Ergebnis eine fertige Sägevorlagenskizze dargestellt.

#### Beispielrechnung

Während die Elementarflächen des Spinellkristalls jeweils mit einer seiner Achsen einen Winkel von  $90^\circ$  bilden, wird die (111)-Fläche von allen drei Kristallachsen durchstoßen,

mit denen sie im Einheitswürfel jeweils einen Winkel von  $\arctan\left(\frac{1}{2}\sqrt{2}\right) = 35,264^\circ$  umschließt (Abb. 2.1a). Entsprechend gilt für die Winkel zwischen der x- und y-Achse und der (110)-Fläche  $\arctan 1 = 45^\circ$ , wobei die von den beiden Achsen aufgespannte xy-Ebene einen rechten Winkel mit (110) bildet (Abb. 2.1b).

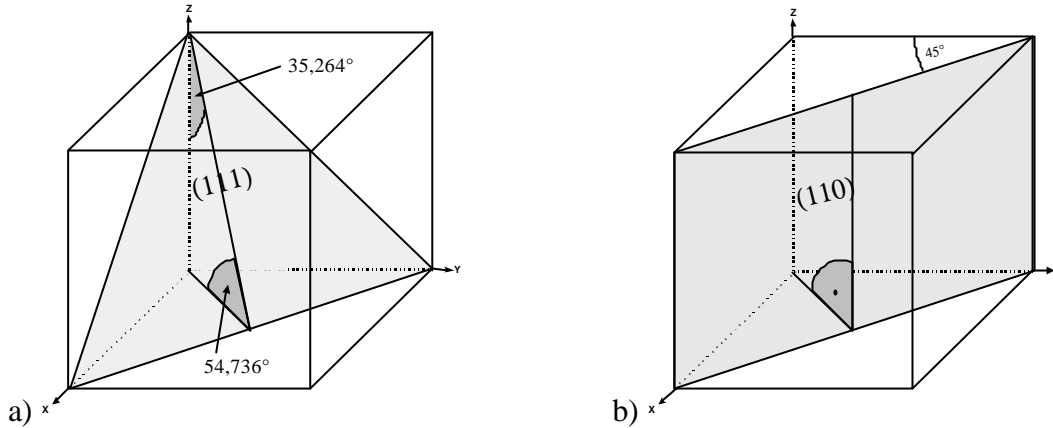
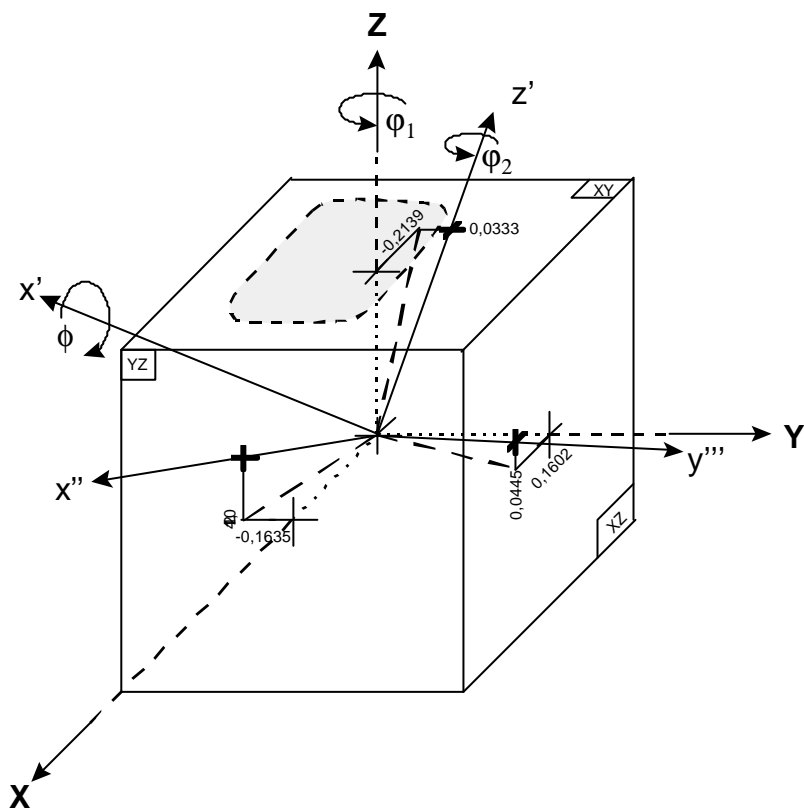


Abb. 2.1 Lage der gewünschten Flächen (111) und (110) in Bezug zum Kristallkoordinatensystem. a) Schnittwinkel von (111) mit der z-Achse und der (001)-Fläche, b) Schnittwinkel von (110) mit den Würfelachsen.

Nachdem so die Beziehung der gewünschten Flächen zum Kristallkoordinatensystem feststeht, kann mit der Umsetzung der drei Eulerwinkel begonnen werden.

Abb. 2.2 Schematische Darstellung des Referenzrahmens von Spinell 4,6ct mit dem angedeuteten Umriß der Kristallposition in der XY-Ebene. Neben dem ursprünglichen Achsenkreuz X-Y-Z sind die durch Rotationen um die Eulerwinkel (Definition s. BUNGE, 1985) entstandenen Kristallachsen z'-x''-y''', sowie deren Orientierung in Relation zum Referenzrahmen zu erkennen. Die Abstandsangaben von den benachbarten Würfelachsen liefern die Standard-komponenten der Vektoren  $\vec{z}'$ ,  $\vec{x}''$ ,  $\vec{y}'''$  (Kantenlänge des Würfels =1; Erläuterung siehe Text).



Dazu erfolgt konventionsgemäß (BUNGE, 1985) als erster Schritt eine Rotation um  $\phi_1 = 262,0^\circ$  gegen den Uhrzeigersinn um die Z-Achse des Referenzrahmens. Die neu

entstandenen Achsen  $x'$  und  $y'$  liegen zu diesem Zeitpunkt noch in der XY-Ebene. Als nächstes wird nun wieder nach links um die  $x'$ -Achse der Winkel  $\phi = 25,6^\circ$  rotiert, so daß die Achsen  $z'$  und  $y''$  entstehen. Daran schließt sich im gleiche Sinn wiederum eine Rotation um die  $z'$ -Achse an, welche den Winkel  $\varphi_2 = 78,1^\circ$  beträgt und letztlich die Achsen  $x''$  und  $y'''$  erzeugt. Die Lage des so definierten Achsenkreuzes in Relation zum ursprünglichen Koordinatensystem des Referenzrahmens kann nun durch die Ausstichpunkte der neuen Achsen auf dem Würfel dargestellt werden, was auf Abbildung 2.2 geschehen ist.

Die Rotationen um die einzelnen Achsen können auch in Matrixform beschrieben werden, so daß sich durch ihre Multiplikation die Orientierungsmatrix  $O$  ergibt (FAUL & FITZ GERALD, 1999, und Lit. darin).

$$O = \begin{pmatrix} \cos \varphi_2 & \sin \varphi_2 & 0 \\ -\sin \varphi_2 & \cos \varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & \sin \phi \\ 0 & -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 & \sin \varphi_1 & 0 \\ -\sin \varphi_1 & \cos \varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Durch Umformung kann so das Matrizenprodukt

$$O = \begin{pmatrix} \cos \varphi_2 \cdot \cos \varphi_1 + \sin \varphi_2 \cdot \cos \phi \cdot -\sin \varphi_1 & \cos \varphi_2 \cdot \sin \varphi_1 + \sin \varphi_2 \cdot \cos \phi \cdot \cos \varphi_1 & \sin \varphi_2 \cdot \sin \phi \\ -\sin \varphi_2 \cdot \cos \varphi_1 + \cos \varphi_2 \cdot \cos \phi \cdot -\sin \varphi_1 & -\sin \varphi_2 \cdot \sin \varphi_1 + \cos \varphi_2 \cdot \cos \phi \cdot \cos \varphi_1 & \cos \varphi_2 \cdot \sin \phi \\ -\sin \phi \cdot -\sin \varphi_1 & -\sin \phi \cdot \cos \varphi_1 & \cos \phi \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

erhalten werden. Die auf diesem Wege berechenbaren neun Matrixelemente stellen die kartesischen Koordinaten der drei Achsen  $z'$ ,  $x''$  und  $y'''$  in Form von Zeilenvektoren dar, so daß

$$O = \begin{pmatrix} x''_x & x''_y & x''_z \\ y'''_x & y'''_y & y'''_z \\ z'_x & z'_y & z'_z \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Wird die Schreibweise dieser Matrix so geändert, daß Spaltenvektoren entstehen, kann geschrieben werden

$$O = \begin{pmatrix} x''_x & y'''_x & z'_x \\ x''_y & y'''_y & z'_y \\ x''_z & y'''_z & z'_z \end{pmatrix} = (\bar{x}'', \bar{y}''', \bar{z}'), \quad (2.4)$$

was Gleichung (2.2) entsprechend umgeformt werden kann in

$$O = \begin{pmatrix} \cos \varphi_2 \cdot \cos \varphi_1 + \sin \varphi_2 \cdot \cos \phi \cdot -\sin \varphi_1 & -\sin \varphi_2 \cdot \cos \varphi_1 + \cos \varphi_2 \cdot \cos \phi \cdot -\sin \varphi_1 & -\sin \phi \cdot -\sin \varphi_1 \\ \cos \varphi_2 \cdot \sin \varphi_1 + \sin \varphi_2 \cdot \cos \phi \cdot \cos \varphi_1 & -\sin \varphi_2 \cdot \sin \varphi_1 + \cos \varphi_2 \cdot \cos \phi \cdot \cos \varphi_1 & -\sin \phi \cdot \cos \varphi_1 \\ \sin \varphi_2 \cdot \sin \phi & \cos \varphi_2 \cdot \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Kantenlänge des als Referenzrahmen dienenden Würfels eins ist und deshalb  $|\bar{z}'| = |\bar{x}''| = |\bar{y}'''| = 0,5$  ergeben sich für den Spinell 4,6ct:

$$\bar{x}'' = \begin{pmatrix} 0,42258 \\ -0,16351 \\ 0,21140 \end{pmatrix} \quad \bar{y}''' = \begin{pmatrix} 0,16017 \\ 0,47155 \\ 0,04454 \end{pmatrix} \quad \bar{z}' = \begin{pmatrix} -0,21394 \\ 0,03007 \\ 0,45092 \end{pmatrix}$$

Die drei von den Vektoren aufgespannten Ebenen ( $z'x''$ -Eb.,  $z'y'''$ -Eb.,  $x''y'''$ -Eb.) entsprechen den Elementarflächen des Kristalls.

Die Vektoren, welche die Fläche (111) beschreiben, ergeben sich durch Subtraktion als

$$\bar{x}'' - \bar{z}' = \bar{x}'' \quad \text{und} \quad \bar{y}''' - \bar{z}' = \bar{y}''', \quad (2.6)$$

in Spaltenschreibweise also

$$\bar{x}'' = \begin{pmatrix} 0,63652 \\ -0,19357 \\ -0,23952 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \bar{y}''' = \begin{pmatrix} 0,37411 \\ 0,44149 \\ -0,40637 \end{pmatrix}.$$

Um schließlich die Fläche (110) vektoriell darstellen zu können, muß von den beiden eben erhaltenen Vektoren erneut in folgender Weise subtrahiert werden

$$\bar{x}'' - \bar{y}''' = \bar{X}'' \quad \text{und} \quad \bar{y}''' - \bar{x}'' = \bar{Y}''', \quad (2.7)$$

was wiederum in Spaltenschreibweise umgesetzt

$$\bar{X}'' = \begin{pmatrix} 0,47636 \\ -0,66513 \\ -0,28407 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \bar{Y}''' = \begin{pmatrix} -0,04848 \\ 0,60500 \\ -0,61777 \end{pmatrix}$$

ergibt. Dabei ist der zur Bildung der Ebenen benötigte dritte Vektor in allen Fällen immer durch den Koordinatenursprung (0,0,0) gegeben.

Die Winkel, welche die Projektion dieser Flächen, bzw. Ebenen auf den Würfelflächen des Referenzrahmens erzeugen, können unter Verwendung des Programms GEOSEKII (als freeware z.B. unter „<http://geocities.com/~remark/prog3.htm>“ erhältlich) ermittelt werden.

Das Programm berechnet aus den eingegebenen Vektorkomponenten die Schnittpunkte der dazugehörigen Ebene mit den Kanten des Referenzquaders, so daß sich durch Einsetzen in die entsprechenden Winkelfunktionen die Lage der auf die Würfel­fläche projizierten Schnittlinien ergibt. Zudem eignet sich die Software auch zur Kontrolle der berechneten Daten. Indem sie die Lagebeziehungen zwischen zwei geometrischen Objekten berechnet, können durch Eingabe der entsprechenden Vektoren die Schnittwinkel sowohl der Achsen, als auch von zwei Ebenen überprüft werden. Die anfangs festgestellten Winkelbeziehungen zwischen den zwei Kristallflächen (111) und (110) und der Elementarfläche (001), geben im Vergleich mit den rechnerisch ermittelten Werten Aufschluß über die Genauigkeit der Rechnung und die resultierende Fehlerabweichung. Trotz mehrfacher Überprüfung ließen weder die Kristallachsen  $z'$ ,  $x''$  und  $y'''$ , welche zugleich die Elementarflächen sämtlicher Minerale repräsentieren, noch die davon abweichenden Flächen (111), (110) und (210), Unterschiede zu ihren jeweiligen theoretischen Schnittwinkeln von  $90^\circ$  ((210) und (110)) bzw.  $90^\circ - \arctan\left(\frac{1}{2}\sqrt{2}\right) = 54,736^\circ$  ((111), Abb. 2.1a) erkennen. Eine Ausnahme bildet dabei natürlich der Diopsid, da er monoklin ist. Die Überprüfung bestätigt die Richtigkeit des Lösungsweges und der berechneten Standardkomponenten (LIND, 1997: 47) aller Vektoren, welche die gesuchten Ebenen aufspannen. Es kann folglich davon ausgegangen werden, daß diese Ergebnisse nicht fehlerbehaftet sind.

Mit den so gewonnenen und überprüften Ergebnissen ist schließlich die Anfertigung einer Sägevorlagenskizze möglich, aus der für jede gewünschte Schnittlage der Winkel zu einer passenden Würfelkante auf der entsprechenden Würfel­fläche entnommen werden kann. Für den Spinell 4,6ct sind die Ergebnisse in Abbildung 2.3 umgesetzt worden.

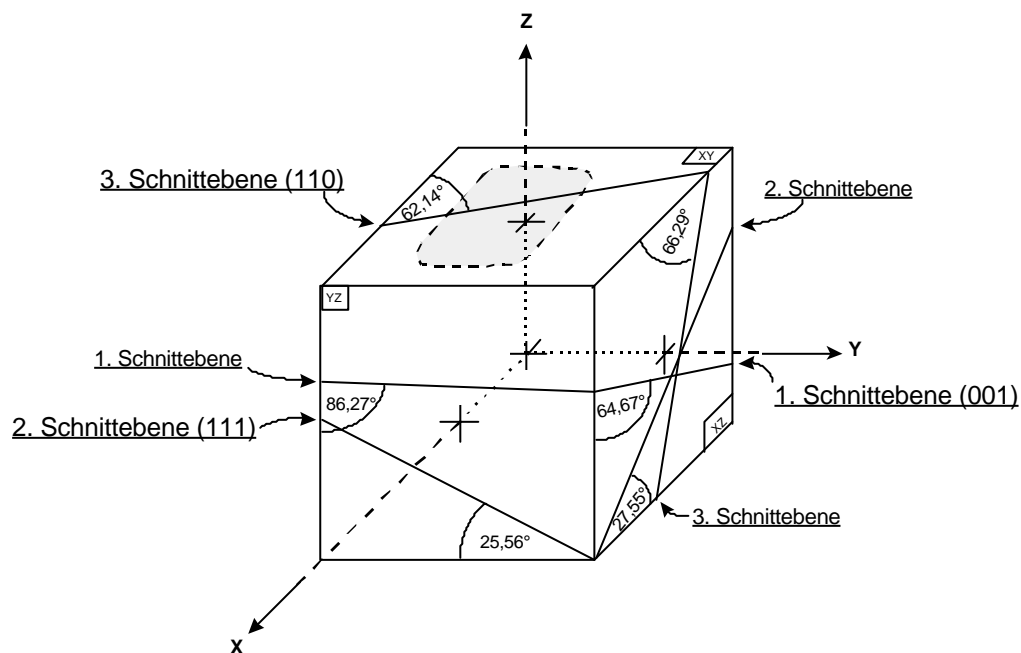


Abb. 2.3 Als Sägevorlage dienende Skizze in der die Lage aller drei Schnittlagen durch insgesamt 6 Winkelangaben eindeutig festgelegt ist. Die Schnittlagen entsprechen den gewünschten Kristallflächen. Im dargestellten Fall des Spinell 4,6ct sind dies die Flächen (001), (111) und (110). Der Umriß der Kristallposition ist in der XY-Ebene angedeutet.



Die beim Enstatit zusätzlich zu berechnende Fläche (210) ergibt sich aus der Rotation der durch die Vektoren  $\vec{X}''$  und  $\vec{Y}'''$  aufgespannten (110)-Fläche im Uhrzeigersinn um die  $\vec{z}'$ -Achse. Der Rotationswinkel beträgt dabei  $45^\circ - \arctan \frac{1}{2} = 18,435^\circ$  (Abb. 2.4).

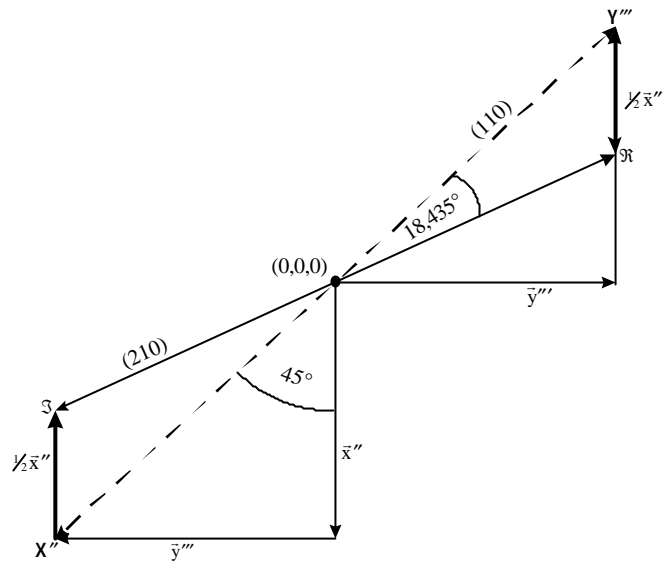


Abb. 2.4 Blick entlang der  $\vec{z}'$ -Achse auf die  $x''y'''$ -Ebene. Dargestellt sind die Spuren der (110)- und (210)-Fläche sowie die Punkte der sie beschreibenden Ortsvektoren  $X''$ ,  $Y'''$  und  $\mathfrak{S}$ ,  $\mathfrak{R}$ . Der Ursprung des Referenzrahmens (0,0,0) befindet sich dabei im Abstand  $\vec{z}'$  senkrecht über der  $x''y'''$ -Ebene.

Das entspricht einer Verknüpfung der bereits vorhandenen Vektoren in folgender Weise:

$$\vec{X}'' - \frac{1}{2} \vec{x}'' = \vec{\mathfrak{S}} \quad \text{und} \quad \vec{Y}''' + \frac{1}{2} \vec{x}'' = \vec{\mathfrak{R}} \quad (2.8)$$

Für das Mineral Diopsid ist aufgrund seiner Zugehörigkeit zum monoklinen Kristallsystem ebenfalls eine Ergänzung des Rechenweges nötig. Der zwischen der c- und a-Achse liegende Winkel  $\beta = 105,9^\circ$  (BRUNO et al., 1982) muß dabei berücksichtigt werden.

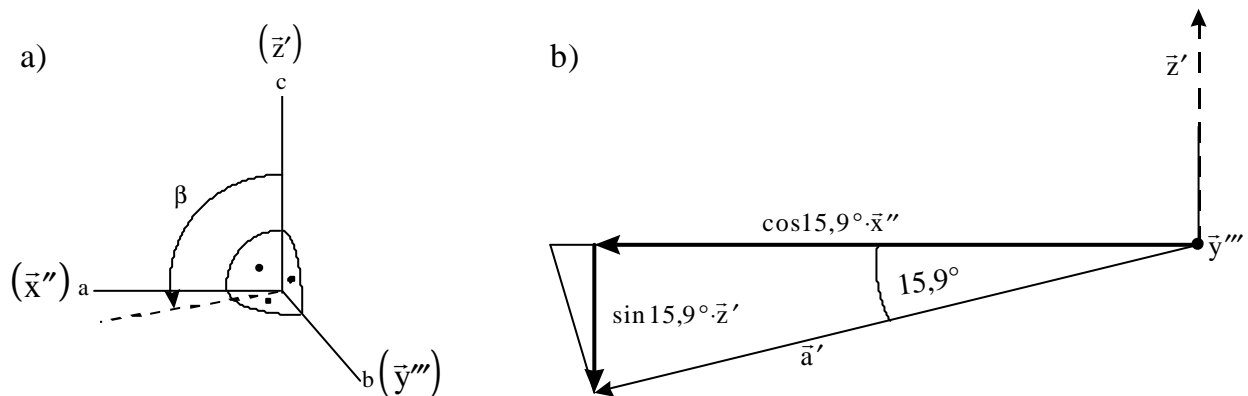


Abb. 2.5 Zur rechnerischen Behandlung des monoklinen Diopsids dienende schematische Skizze, welche a) die generelle Verteilung der Winkel im monoklinen Achsenkreuz zeigt und b) die Beziehung von  $\vec{x}''$  zum gesuchten Vektor  $\vec{a}'$  durch einen Blick auf die  $x''z'$  (ac)-Ebene der Kristallachsen von Diopsid in Richtung der  $y'''$  (b)-Achse verdeutlicht.

Dieser Winkel wurde aus den Literaturwerten im Hinblick auf das beim EBSP-Verfahren verwendete Programm CHANNEL+ (Kap. 3.2) ausgewählt, welches diesen Wert zur

Berechnung der Eulerwinkel verwendet. Da CHANNEL+ die monoklinen Kristallachsen des Diopsid in ein kartesisches Koordinatensystem zwingt, wobei dessen Z- und Y-Achse der c- und b-Achse des Kristalls entsprechen, muß die der a-Achse entsprechende  $x''$ -Achse nachträglich um  $\beta - 90^\circ = 15,9^\circ$  in der  $x''z'$ -Ebene von der  $z'$ -Achse weggeneigt werden (Abb. 2.5a). Dabei entsteht dann die Achse  $a'$ , deren Lage vom Vektor  $\bar{a}'$  beschrieben wird. Wie in Abb. 2.5b zu erkennen ist, errechnet sich der gesuchte Vektor  $\bar{a}'$  nach folgender Gleichung:

$$\bar{a}' = \cos(\beta - 90^\circ) \cdot \bar{x}'' - \sin(\beta - 90^\circ) \cdot \bar{z}' \quad (2.9)$$

Während  $\bar{a}'$  für die Lagebeziehungen von (100) und (010) innerhalb des Referenzrahmens keine Bedeutung hat, muß er für die Berechnung der (001)-Fläche anstelle des Vektors  $\bar{x}''$  gesetzt werden. In den Gleichungen (2.6) und (2.7), welche zur Bestimmung von (110) benötigt wird, ist  $\bar{x}''$  mit  $\cos 15,9^\circ$  zu multiplizieren. Eine Übersicht aller bisher zur Berechnung der angesprochenen Flächen durchgeführten Vektorverknüpfungen findet sich in Tab. 2.4.

Tab. 2.4 Übersicht der zur Berechnung von gewünschten Flächen durchzuführenden Verknüpfungen derjenigen Vektoren, welche das Kristallkoordinatensystem repräsentieren ( $\bar{x}''$ ,  $\bar{y}'''$ ,  $\bar{z}'$ ), wie sie z.T. bereits hergeleitet wurden. Bei Diopsid ist dabei der monokline Winkel  $\beta$  zu beachten.

Fläche	X	Y	Z
(111)	$\bar{x}'' - \bar{z}'$	$\bar{y}''' - \bar{z}'$	0,0,0
(110)	$\bar{x}'' - \bar{z}' - \bar{y}'''$	$\bar{y}''' - \bar{z}' - \bar{x}''$	0,0,0
(101)	$\bar{x}'' - \bar{y}''' - \bar{z}''$	$\bar{z}' - \bar{y}''' - \bar{x}''$	0,0,0
(011)	$\bar{z}' - \bar{x}'' - \bar{y}'''$	$\bar{y}''' - \bar{x}'' - \bar{z}'$	0,0,0
(210)	$\bar{x}'' - \bar{z}' - \bar{y}''' - \frac{1}{2}\bar{x}''$	$\bar{y}''' - \bar{z}' - \bar{x}'' + \frac{1}{2}\bar{x}''$	0,0,0
Diopsid (001)	$\cos(90 - \beta)\bar{x}'' - \sin(90 - \beta)\bar{z}'$	$\bar{y}'''$	0,0,0
Diopsid (110)	$(\cos(90 - \beta)\bar{x}'' - \bar{z}' - \bar{y}'''$	$\bar{y}''' - \bar{z}' - (\cos(90 - \beta)\bar{x}'')$	0,0,0

### Der Sägevorgang

Der Sägevorgang wurde schließlich auf einer Universal-Präzisionsschleifmaschine mit einem 0,4mm dicken Diamantsägeblatt durchgeführt, das auf ca. 81% seines Radius durch Stützscheiben stabilisiert ist, um ein Wandern des Sägeblattes aus der vorgegebenen Bahn zu verhindern. Daran schloß sich zur Kontrolle eine erneute Orientierung der Kristallscheibchen mit dem EBSP-Verfahren an, was wiederum auch beide Politurschritte beinhaltete. Um bei der Politur die ebene Beschaffenheit der Kristallflächen erhalten zu können, wurden ihre Oberflächen auf derselben Präzisionsschleifmaschine mit stirnseitig beschichteten Polierscheiben bearbeitet, so daß lediglich die Feinstpolitur auf herkömmliche Art (Polierteller mit Textilbespannung) erfolgte. Erforderliche Korrekturen konnten ebenfalls durch Schleifen des entsprechend geneigten Scheibchens mit diesen

Polierscheiben vorgenommen werden. Die Feinjustierung der Probe war dabei konstruktionsbedingt auf  $\pm 0,5^\circ$  beschränkt.

### Präparationsfehler

Zur Überprüfung des Fehlers bei der Präparation wurden von einem idiomorph in oktaedrischer Form ausgebildeten Spinellkristall parallel seiner (111)-Flächen zwei Scheiben abgesägt und diese sodann orientiert. Es zeigte sich, daß die Abweichung der auf den gesägten Flächen stehenden Normalen von der (111)-Flächennormale in einem Bereich von  $1,3 - 1,8^\circ$  liegt. Ähnliche Werte ergaben sich für die Mißorientierungen (MO) der für die Experimente verwendeten Mineralscheibchen mit nur wenigen Ausnahmen (Tab. 2.5). Eine geringfügig höhere Präzision wäre technisch zwar erreichbar gewesen, der hierfür zu betreibende Aufwand hätte jedoch den zeitlichen Rahmen des Vorhabens gesprengt, wobei es zudem fraglich erscheint, ob eine MO in dieser Größenordnung deutliche Auswirkungen auf den Benetzungswinkel hat. Entsprechende Messungen an Flächen, deren MO zwischen ca.  $6^\circ$  und  $16^\circ$  lag, deuten darauf hin, daß zumindest in einem Bereich der Abweichung bis zu ca.  $6^\circ$  keine starke Veränderung des Benetzungswinkels zu beobachten ist (siehe hierzu Kap. 4).

Tab. 2.5 Ergebnisse der Kontrollorientierungen auf den herausgesägten Mineralscheibchen mit Angabe der Mißorientierung (MO) der jeweiligen Fläche. Diese gibt die Abweichung der Flächennormale von der Z-Achse des Referenzrahmens an. Die Standardabweichung der Eulerwinkel selbst liegt bei ca.  $1^\circ$ .

<i>Mineral</i>	<i>Fläche</i>	<i>n</i>	<i>j1</i>	<i>f</i>	<i>j2</i>	<i>MO</i>
Spinell	(110)	7	212,7°	44,3°	0,8°	<b>0,90°</b>
	(111)	5	42,24	52,92	46,6	<b>2,23°</b>
	(001)	3	110,9°	1,5	44,7°	<b>1,50°</b>
Enstatit	(100)	5	92,02°	87,42°	90,44°	<b>2,62°</b>
	(010)	2	152,25°	88,5°	179,85°	<b>1,51°</b>
	(001)	5	158,9°	178,66°	38,6°	<b>1,34°</b>
	(210)	4	91,05°	89,0°	119,13°	<b>2,75°</b>
Diopsid	(100)	6	175,53°	89,7°	92,22°	<b>2,24°</b>
	(010)	5	115,86°	92,5°	359,42°	<b>2,57°</b>
	(001)	5	140,66°	162,06°	278,74°	<b>1,84°</b>
	(110)	5	89,22°	89,44°	318,18°	<b>2,20°</b>
Forsterit	(100)	4	132,74°	84,47°	91,63°	<b>5,77°</b>
	(010)	6	132,85°	92,0°	178,7°	<b>2,41°</b>
	(001)	3	15,8°	6,6°	170,7°	<b>6,60°</b>

### 2.2.3 Verwendete Schmelzgemische

Den Ausführungen in Kap. 1.2 entsprechend, wurden die Schmelzgemische unter Berücksichtigung von chemischen Gleichgewichtsreaktionen mit den jeweiligen Mineralen ausgewählt. Für Spinell und Diopsid wurde dazu auf entsprechende Phasendiagramme aus LEVIN et al. (1974) zurückgegriffen, die in den Abbildungen 2.6a-b dargestellt sind.

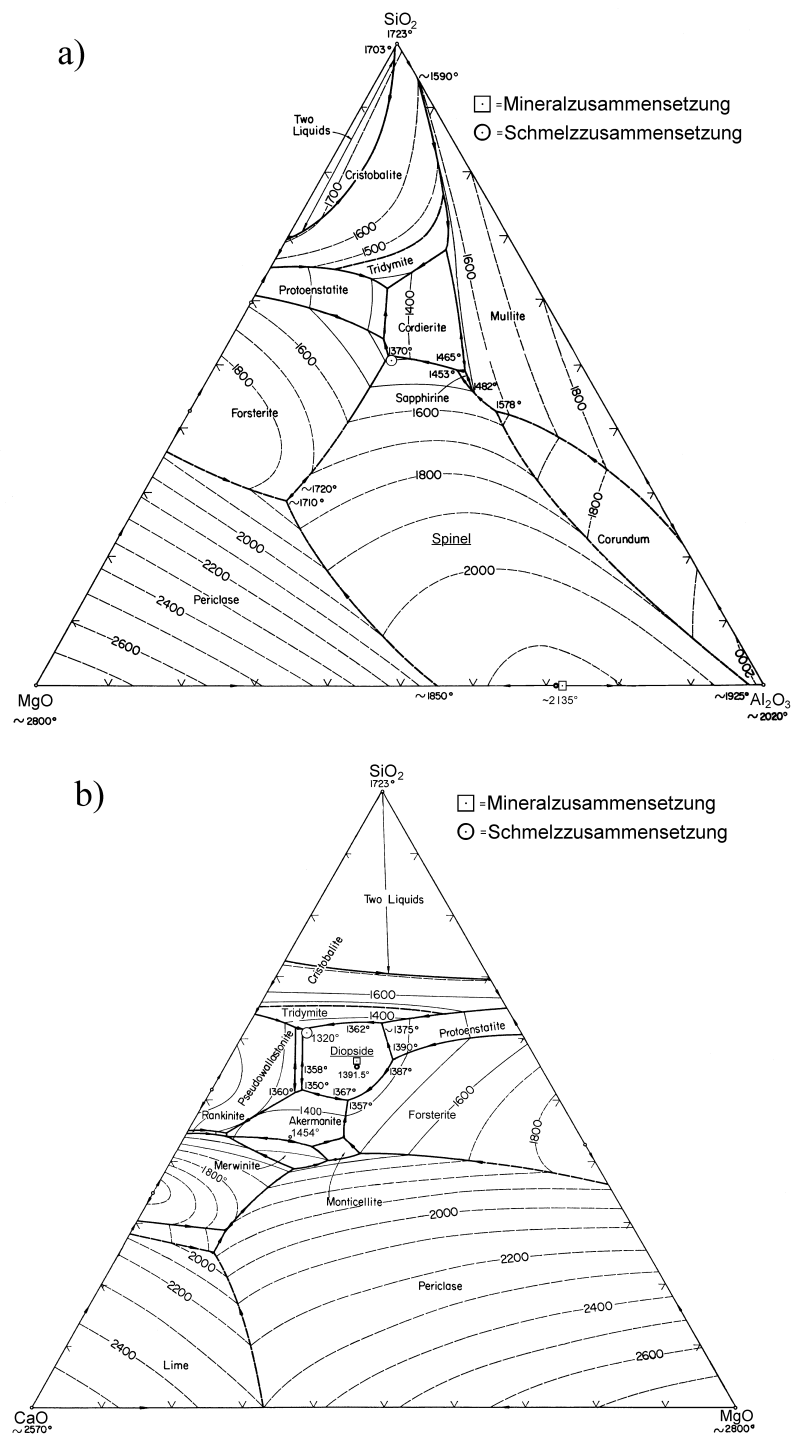


Abb. 2.6 Phasendiagramme für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Schmelzsysteme nach LEVIN et al. (1974). Die Kreise symbolisieren die chemische Zusammensetzung der Schmelzgemische, die Quadrate die Zusammensetzung der Kristalle. a) MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Schmelze; b) CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> Schmelze.

Das ursprünglich für Enstatit vorgesehene Gemisch mit der Zusammensetzung: SiO<sub>2</sub>: 46 wt%; FeO: 44 wt%; MgO: 10 wt%, erwies sich für die Versuche als unbrauchbar, da es einerseits eine opake Schmelze erzeugte und zum anderen mit dem Mineral so stark reagierte, daß keine Tropfenbildung erfolgte. Deshalb kam für Enstatit dasselbe Schmelzgemisch zum Einsatz, wie für den als Vergleich dienenden Forsterit. Es handelt sich dabei um einen bereits von CMIRAL et al. (1998) benutzten, synthetischen Basalt, welcher in ihren Langzeitversuchen (240 - 612 h) mit Olivin nur schwach reagierte.

Die Lage der Schmelzgemische innerhalb der Stabilitätsfelder orientiert sich an den jeweils geringsten Liquidustemperaturen, um so die Belastungen des Versuchsaufbaus möglichst gering zu halten. Die einzelnen Schmelzsysteme mit Anwendungsmineralen und Referenz können der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tab. 2.6 Zusammensetzung der Schmelzpulver für die verwendeten Minerale.

<i>Mineral</i>	<i>Komposition des dazugehörigen Schmelzgemisches in Gew.%</i>	<i>Bezug</i>
Spinell	(#1) SiO <sub>2</sub> : 51,0   Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 23,5   MgO: 25,5	Fig. 712 aus LEVIN et al. (1974)
Enstatit	(#2) SiO <sub>2</sub> : 51,45   TiO <sub>2</sub> : 2,5   Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 14,36   Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,44   FeO: 5,50 MgO: 11,06   CaO: 11,49   Na <sub>2</sub> O: 2,13   K <sub>2</sub> O: 0,56	CMIRAL et al. (1998)
Diopsid	(#3) SiO <sub>2</sub> : 61,6   CaO: 29,6   MgO: 8,8	Fig. 598 aus LEVIN et al. (1974)
Forsterit*	(#2) SiO <sub>2</sub> : 51,45   TiO <sub>2</sub> : 2,5   Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 14,36   Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,44   FeO: 5,50 MgO: 11,06   CaO: 11,49   Na <sub>2</sub> O: 2,13   K <sub>2</sub> O: 0,56	CMIRAL et al. (1998)

\* Es handelt sich hierbei um San Carlos Olivin (Arizona, USA) der Zusammensetzung Fo<sub>91</sub>Fa<sub>9</sub> (EMS-Analyse siehe Tab. 2.1), der bereits in früheren Studien verwendet wurde (z.B. WANAMAKER & KOHLSTEDT, 1991; CMIRAL et al., 1998).

## 2.2.4 Herstellung der Schmelzgemische

Um möglichst homogene Schmelzgemische zu erhalten, wurden in der vorliegenden Arbeit zerkleinerte Gläser der entsprechenden Zusammensetzung verwendet. Das für Enstatit und Forsterit verwendete Schmelzgemisch (#2) lag bereits als pulverisiertes Glas aus vorangegangenen Experimenten vor, so daß nur die zwei übrigen Schmelzgemische mit jeweils drei Komponenten neu anzufertigen waren.

Während die Bestandteile SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in oxydischer Form und entsprechender Reinheit erhältlich sind, so daß sie nach einer Trocknung bei 110°C direkt weiterverarbeitet werden konnten, waren für die Herstellung von MgO mehrere vorbereitende Schritte erforderlich, welche im folgenden Absatz beschrieben werden. FeO wurde als Gemisch aus Fe und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dem Schmelzgemisch #2 nach dessen Herstellung beigegeben. Die benötigten CaO-, K<sub>2</sub>O- und Na<sub>2</sub>O-Anteile wurden durch die Zugabe der entsprechenden Karbonate und anschließende Dekarbonatisierung erhalten.

Zur Herstellung von MgO diente als Ausgangsmaterial  $\text{MgN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dessen Schmelzpunkt bei  $89^\circ\text{C}$ , der Siedepunkt bei  $330^\circ\text{C}$  liegt. Um die Nitrate auszutreiben wurde ein Pt-Tiegel bis maximal zur Hälfte mit  $\text{MgN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gefüllt und auf einem Pt-Dreieck über dem Bunsenbrenner plaziert. Durch Erwärmung über den Siedepunkt hinaus, wurden nitrose Gase (orange, braun, schwarz) freigesetzt. Da diese hochgiftig sind, mußte unter dem Abzug gearbeitet werden! Nach Entweichen der Nitrate wurde der Pt-Tiegel in destilliertem Wasser abgeschreckt, um das entstandene MgO besser aus dem Tiegel lösen zu können. Das so gewonnenen MgO wies noch Reste von Nitrat und Kristallwasser auf, welche jedoch durch zweistündiges Brennen bei  $1200^\circ\text{C}$  entfernt werden konnten. Nach dem Brennen wurde das Pulver sofort in einen Exsikkator umgelagert, da MgO stark hygroskopisch ist.

Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung erfolgte die Glasherstellung mit leicht voneinander abweichender Vorgehensweise. Übereinstimmend wurden jedoch zunächst die Mengen der Oxide und der Karbonate für die gewünschte Zusammensetzung berechnet und eingewogen, woran sich eine Vermischung durch Mahlen im Achatmörser unter Ethanol (reinst) anschloß. Die Dekarbonatisierung der karbonathaltigen Gemische #2 und #3 erfolgte bei  $1050^\circ\text{C}$  für 6 Stunden in einem Pt-Tiegel, was bei Mischung #1 nicht erforderlich war. Alle Gemische wurden schließlich bei ca.  $50\text{-}100^\circ\text{C}$  oberhalb ihrer Liquidustemperaturen (vergl. EDGAR, 1973) aufgeschmolzen und nach kurzer Haltezeit (ca. 15min) der Pt-Tiegel mit der Schmelze in destilliertem Wasser abgeschreckt. Dann wurde das so entstandene Glas wiederum in einem Achatmörser unter Ethanol (reinst) gemahlen. Dem Gemisch #2, welches für die Verwendung mit Enstatit und Forsterit bestimmt war, wurde die entsprechende Menge FeO als letzter Schritt der Herstellung in das wiederaufgemahlene Glaspulver, in Form einer Mischung aus Fe und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beigemischt.

Bei der Aufschmelzung eines Fe-haltigen, silikatischen Gemisches in einem Pt-Tiegel bei Atmosphärendruck (1bar) und  $f_{\text{O}_2}$  nahe dem IW-Puffer, tritt ein Verlust von Fe in der entstehenden Schmelze auf. Dieser Vorgang ist auf die gute Mischbarkeit von Fe und Pt zurückzuführen, wobei der Pt-Tiegel versucht in ein Gleichgewicht mit der Schmelze zu gelangen. Hierbei wird durch die Reduktion von FeO eine FePt-Legierung gebildet und zugleich  $\text{O}_2$  freigesetzt (GROVE, 1981).



Grove (1981) zufolge wird dabei der Fe-Verlust der Schmelze durch die Diffusionsrate von Fe in den Pt-Tiegel bestimmt. Während eines Zeitraumes von einer Stunde ist der Verlust von Fe in das Pt bei  $1200^\circ\text{C}$  jedoch nur gering. Um dennoch einer Verfälschung der Ergebnisse vorzubeugen, wurden die hier verwendeten Tiegel vor ihrer eigentlichen Verwendung einer „Fe-Sättigung“ unterzogen. Dazu wurde in den Tiegel Ladungen des Schmelzpulvers #2 über einen Zeitraum von mehreren Stunden aufgeschmolzen, so daß sich eine Legierung bilden konnte, welche den herrschenden Bedingungen entsprach.

Die Homogenität der Gläser wurde durch wiederholtes Aufschmelzen und Abschrecken mit anschließendem Mahlen sichergestellt. Zur Kontrolle ihrer Zusammensetzung, wurden die fertigen Gläser zum Abschluß einer EMS-Analyse unterzogen. Die Abweichung von den Anteilen der laut Tab. 2.6 eingewogenen Komponenten betrug dabei jeweils weniger als 1wt% (Tab. 2.7).

Tab. 2.7 EMS-Analysen der synthetischen Gläser, wobei spin = Gemisch #1; bs = Gemisch #2; diop = Gemisch #3.

Sample	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Summe
spin01	50.39	0.16	0.01	0.03	0.05	23.19	25.64	0.00	0.00	0.00	99.47
spin02	50.25	0.15	0.01	0.00	0.01	23.09	25.69	0.03	0.00	0.00	99.23
spin03	50.39	0.21	0.05	0.00	0.02	23.14	25.57	0.01	0.01	0.00	99.39
spin04	50.76	0.15	0.02	0.00	0.07	23.02	25.55	0.01	0.01	0.00	99.59
spin05	50.55	0.15	0.05	0.00	0.03	23.13	25.48	0.02	0.02	0.00	99.43
spin06	50.70	0.17	0.00	0.02	0.00	23.18	25.56	0.02	0.03	0.00	99.67
spin07	50.78	0.17	0.02	0.01	0.00	23.02	25.55	0.01	0.02	0.00	99.58
spin08	50.50	0.14	0.00	0.00	0.04	23.17	25.63	0.01	0.00	0.00	99.49
<b>Durchsch.</b>	<b>50.54</b>	<b>0.16</b>	<b>0.02</b>	<b>0.01</b>	<b>0.03</b>	<b>23.12</b>	<b>25.58</b>	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>	<b>0.00</b>	<b>99.48</b>
diop01	62.49	0.15	0.05	0.01	0.05	0.10	8.79	28.56	0.01	0.00	100.21
diop02	61.86	0.14	0.01	0.03	0.05	0.06	8.71	28.58	0.00	0.00	99.44
diop03	62.11	0.15	0.00	0.01	0.00	0.07	8.85	28.67	0.00	0.00	99.85
diop04	62.17	0.16	0.05	0.02	0.00	0.11	8.77	29.04	0.00	0.00	100.32
diop05	62.13	0.13	0.01	0.01	0.01	0.09	8.83	28.98	0.04	0.00	100.23
diop06	61.94	0.18	0.02	0.01	0.05	0.11	8.83	29.25	0.00	0.00	100.38
diop07	61.49	0.15	0.07	0.02	0.01	0.11	8.89	28.72	0.00	0.00	99.46
diop08	61.97	0.19	0.03	0.01	0.00	0.11	8.81	29.20	0.01	0.00	100.34
diop09	62.14	0.18	0.05	0.01	0.05	0.11	8.59	29.04	0.00	0.00	100.16
<b>Durchsch.</b>	<b>61.98</b>	<b>0.16</b>	<b>0.03</b>	<b>0.01</b>	<b>0.02</b>	<b>0.09</b>	<b>8.79</b>	<b>28.94</b>	<b>0.01</b>	<b>0.00</b>	<b>100.02</b>
bs1	51.76	2.34	0.53	2.50	5.00	13.81	11.00	11.39	0.44	0.00	98.77
bs2	51.42	2.29	0.55	2.56	5.02	13.88	11.13	11.49	0.48	0.00	98.82
bs3	51.65	2.23	0.52	2.52	5.07	13.93	11.18	11.48	0.42	0.00	99.00
bs4	51.65	2.37	0.57	2.41	5.00	13.84	11.06	11.45	0.48	0.00	98.83
bs5	51.86	2.36	0.57	2.44	4.96	13.75	11.06	11.30	0.41	0.00	98.71
bs6	51.91	2.43	0.59	2.48	4.83	13.92	11.19	11.53	0.47	0.00	99.35
bs7	51.89	2.37	0.56	2.55	4.58	13.92	11.27	11.60	0.43	0.00	99.16
bs8	51.32	2.47	0.58	2.42	4.54	13.76	11.36	11.54	0.43	0.00	98.42
<b>Durchsch.</b>	<b>51.68</b>	<b>2.36</b>	<b>0.56</b>	<b>2.49</b>	<b>4.88</b>	<b>13.85</b>	<b>11.16</b>	<b>11.47</b>	<b>0.44</b>	<b>0.00</b>	<b>98.88</b>

## 2.3 Versuchsaufbau

Der für die vorliegende Arbeit verwendete Versuchsaufbau besteht im wesentlichen aus drei Komponenten. Den zentralen Bestandteil stellt ein Hochtemperaturofen dar, in den mittels einer Führungsvorrichtung die Proben horizontal eingebracht werden können. Zur Erzeugung der im Inneren des Ofens benötigten, kontrollierten Atmosphäre ist er über einen gekühlten Endstopfen mit der Gasmischapparatur verbunden, welche die dritte Komponente des Aufbaus bildet. Kontrolliert werden die Temperatur und die Sauerstoff-Fugazität ( $f_{O_2}$ ) im Ofeninneren mit Hilfe eines Thermoelementes, bzw. einer Sauerstoffsonde, die beide von oben in das Ofenrohr hineinragen. Die Einzelheiten zu Probenführung, Ofen, Thermoelementen, Sauerstoffsonde und Sauerstoff-Fugazität, sowie die Wirkungsweise und der theoretische Hintergrund der Gasmischapparatur sind den folgenden fünf Kapiteln zu entnehmen. Hier soll zunächst kurz auf die Anordnung und Zusammenfügung der einzelnen Bestandteile eingegangen werden, welche in der folgenden Abbildung 2.7 dargestellt ist.

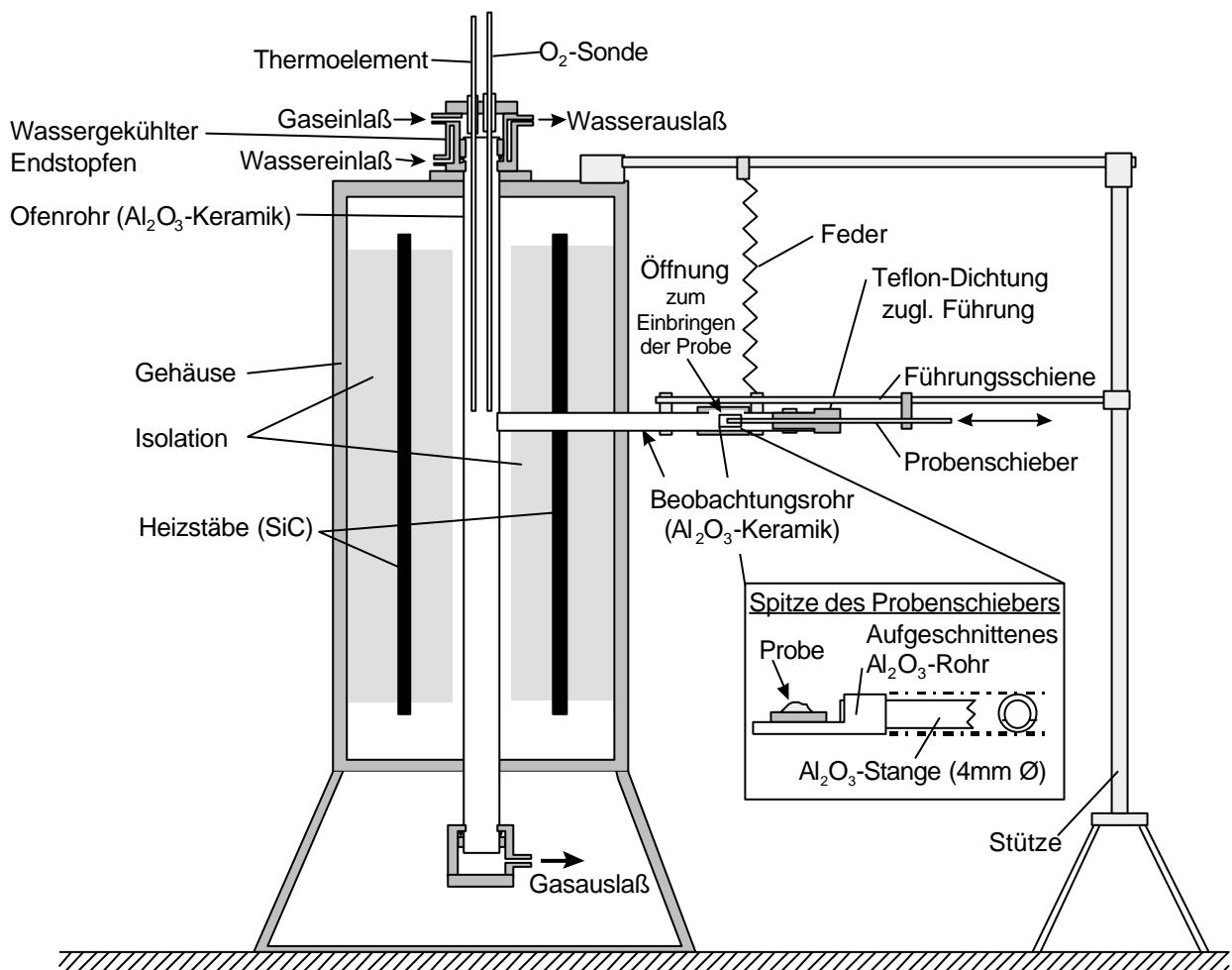


Abb. 2.7 Halbschematischer Längsschnitt durch den Ofen und die Vorrichtungen der Probenführung.

Das vertikal stehende Ofenrohr ist in Höhe des Hotspots mit einer konischen Öffnung (Steigung: 1:10) versehen, in die waagrecht das an einem Ende ebenfalls konisch



zugespitzte Beobachtungsrohr (Außen- $\varnothing = 12\text{mm}$ , Innen- $\varnothing = 8\text{mm}$ , Länge = 500mm) gesteckt ist. Diese Steckverbindung gewährleistet bei ausreichender Gasdichtheit die Möglichkeit eines problemlosen Rohrwechsels. Die beiden Enden des Ofenrohres werden von zwei Endstopfen aus Messing mittels O-Ringen gasdicht abgeschlossen. Über den oben befindlichen Stopfen, der wassergekühlt ist, wird das Gasgemisch in den Ofen eingeleitet. In seiner Deckplatte sind zudem auch das Thermoelement und der Sauerstoffsensor, wiederum mittels O-Ringen, befestigt. Sie reichen bis ca. 5mm an die Probe heran.

### 2.3.1 Probenführung

Das offene Ende des etwa 30cm aus dem Ofengehäuse vorstehenden Beobachtungsrohres wird von einer Teflondichtung abgedichtet, die zugleich auch als Führung des durch sie hindurchlaufenden Probenschiebers dient. Der Aufbau und die einzelnen Bestandteile dieser Führung sind in Abbildung 2.8 dargestellt.

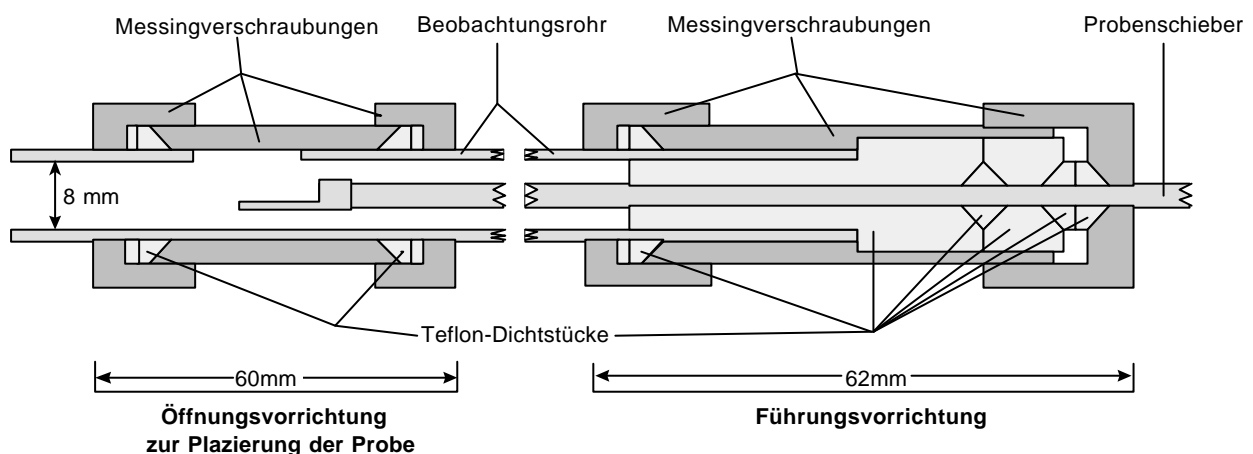


Abb. 2.8 Schematischer Schnitt durch die Probenführung und die zur Platzierung der Probe notwendige Öffnungsvorrichtung.

Sie ermöglicht einen weitgehend erschütterungsfreien Transport des auf der Spitze des Probenschiebers liegenden Mineralscheibchens mit dem Schmelzpulver. Um Reaktionen zwischen dem aus Korund bestehenden Probenträgermaterial und den aufliegenden Kristallen zu vermeiden, wurde ein 0,1mm dickes Pt-Blech (99,99%) dazwischen eingefügt. Der aus einem runden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stab bestehende Probenschieber wird zusätzlich über eine parallel dem Beobachtungsrohr ausgerichtete Metallschiene geführt, die am Beobachtungsrohr und der davorstehenden Stütze befestigt ist. Die Probe wird durch eine etwas weiter in Richtung des Ofen befindliche Aussparung im Beobachtungsrohr auf dem Probenschieber platziert. Zur Abdichtung dieser Öffnung dienen ebenfalls Teflon-Ringe, die in eine Messingverschraubung integriert sind (Abb. 2.8).

Da das Gewicht des Beobachtungsrohres mit den für die Führung notwendigen Teilen zu groß ist, um von der Steckverbindung allein getragen zu werden, ist es über eine Feder an einer weiteren Stange aufgehängt. Diese Stange ist auf der einen Seite an das Ofengehäuse geschraubt, auf der andere Seite wird sie von einem Ständer gestützt. Die Aufhängung mittels einer Feder wurde zum Ausgleich der thermischen Bewegung des Beobachtungsrohres gewählt, welche auf die ungenaue Passung der Steckverbindung zum Ofenrohr zurückzuführen ist. Auch alle anderen Verbindungen des Gestänges wurden aus diesem Grund flexibel gestaltet.

### 2.3.2 Hochtemperaturofen

Sämtliche Experimente der vorliegenden Arbeit wurden in einem vertikal stehenden Hochtemperatur-Rohrofen der Firma CARBOLITE (Modell STF 15/25/450) durchgeführt. Die Maße des Ofenrohres ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik) betragen: Außen- $\text{Ø} = 35\text{mm}$ , Innen- $\text{Ø} = 29\text{mm}$ , Länge =  $1200\text{mm}$ , die beheizte Rohrlänge  $450\text{mm}$ . Als Heizelemente dienen 4 SiC-Stäbe, welche parallel um das Ofenrohr herum angeordnet sind und den Ofen auf max.  $1500^\circ\text{C}$  erhitzen können. Der Hotspot des Ofens befindet sich  $39,0\text{cm}$  unterhalb der Gehäusekante (Abb. 2.9). Das kontrollierte Aufheizen und Abkühlen erfolgt mit Hilfe eines programmierbaren Reglers (Eurotherm-Regler), der über ein B-Typ Thermoelement gesteuert wird (siehe Kap. 2.3.2). Er befindet sich in einem separaten Gehäuse.

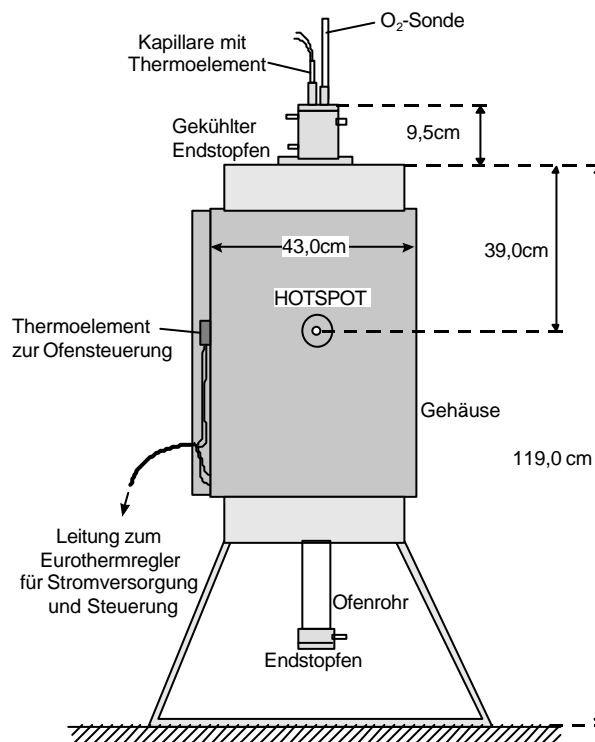


Abb. 2.9 Schematische Außenansicht des Ofens mit Abmessungen.

### 2.3.3 Thermoelemente

Ein Thermoelement wandelt Temperaturen in Spannungen um. Werden zwei aus unterschiedlichen Metallen bestehende Drähte miteinander verbunden, wird infolge des Seebeck-Effektes eine Spannung erzeugt (GERTHSEN et al., 1989). Die Spannung hängt dabei von den Metallarten der beiden Thermoelementdrähte ab. Da die Temperatureigenschaften zahlreicher unterschiedlicher Metalle bekannt sind, kann eine Umrechnung von der erzeugten Spannung in die entsprechende Temperatur der Verbindung problemlos vorgenommen werden. Die folgende Skizze (Abb. 2.10) zeigt die Spannungsmessung mit dem in den Hochtemperaturöfen verwendeten Thermoelement des Typs B ( $\text{Pt}_{94}\text{Rh}_6$  -  $\text{Pt}_{70}\text{Rh}_{30}$ ):

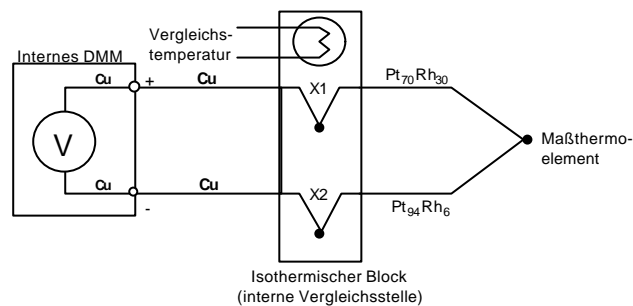


Abb. 2.10 Schematische Darstellung der Spannungsmessung mit einem Thermoelement des hier verwendeten Typs B mit den dabei auftretenden unerwünschten Thermoelementen X1 und X2 (Erläuterungen siehe Text).

Es ist dabei zu beachten, daß die Verbindungen zwischen dem Thermoelementdraht und dem internen DMM durch zwei weitere, unerwünschte Thermoelemente (X1 und X2) erfolgen. Diese ergeben sich an den Verbindungsstellen der beiden Pt/Rh-Leitungen mit den aus Kupfer bestehenden Eingangsanschlüssen des DMM. Die von diesen beiden Thermoelementen erzeugte Spannung beeinflusst die Spannungsmessung des Thermoelementes vom Typ B jedoch aufgrund des Gesetzes über Zwischenmetalle nicht. Dieses empirische Gesetz besagt, daß ein drittes, zwischen zwei unterschiedliche Metalle eingefügtes Metall die Ausgangsspannung nicht beeinflusst. Das gilt aber nur für den Fall, daß die Temperatur der beiden unerwünschten Thermoelemente bekannt und gleich ist. Um dies zu gewährleisten, werden die beiden Verbindungen mit Hilfe eines sogenannten isothermischen Blocks hergestellt, welcher sich innerhalb des DMM befindet (interne Vergleichsstelle, siehe Abb. 2.10). Die Strecke vom Ofen zum DMM wird mit einer speziell auf den Thermoelementtyp B abgestimmten Ausgleichsleitung überbrückt. Diese Leitung erzeugt im Kontakt mit den Thermoelementmetallen keine zusätzlich störende Thermospannung.

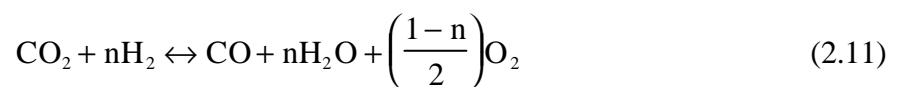
Die Genauigkeit des verwendeten Thermoelementes wurde mittels der Aufschmelztemperatur ( $T_{\text{mAu}} = 1064,4^\circ\text{C}$ ) geeicht. Dazu wurde jeweils ein schmaler Streifen

aus hochreinem Goldblech (99,995%) in Höhe des Thermoelementes zwischen zwei separaten Pt-Drähten befestigt und über das DMM der Widerstand gemessen. Im Moment des Schmelzens wird die Verbindung unterbrochen, wodurch der Widerstandswert abrupt ansteigt und sich so der Zeitpunkt und die entsprechende Temperatur bestimmen lassen. Es ergab sich eine Differenz  $\Delta T (= T_{\text{bestimmt}} - T_{\text{mAu}})$  von  $-2^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , um welche der angezeigte Wert zu niedrig lag.

Der Eurotherm-Programmregler des Ofens wird ebenfalls von einem Thermoelement des Typs B gesteuert. Es befindet sich auf der, der Probenzuführungsöffnung gegenüberliegenden Seite des Ofens, in der Horizontalen ca. 1cm außerhalb des Ofenrohres und in der Vertikalen ca. 4cm unterhalb des Hotspots. Die Differenz der Temperaturangaben von Eurotherm-Regler und Digitalmultimeter beträgt  $32^\circ\text{C}$  bei einer Ofentemperatur von  $1300^\circ\text{C}$ .

### 2.3.4 Sauerstoff-Fugazität

Um Hochtemperaturexperimente in einer Atmosphäre mit kontrollierter Sauerstoff-Fugazität ( $f_{\text{O}_2}$ ) bei 1bar Umgebungsdruck durchführen zu können, bieten sich Gemische aus zwei, oder mehreren Gasen an, deren Reaktion miteinander bei hohen Temperaturen Sauerstoff freisetzt, oder verbraucht (NAFZIGER et al., 1971). Die Verwendung von Gasgemischen erlaubt zudem eine von der Temperatur unabhängige Variation der Sauerstoff-Fugazität. Am häufigsten werden  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gemische eingesetzt (NAFZIGER et al., 1971; HUEBNER, 1987). Für die hier verwendete  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Mischung ergibt sich als Folge der Dissoziation bei hohen Temperaturen die folgende Gleichgewichtsreaktion:

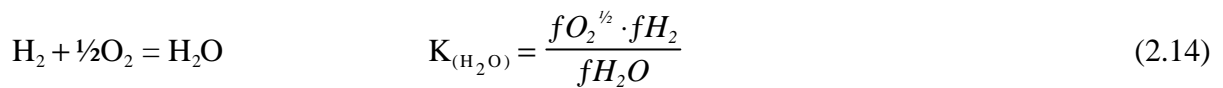
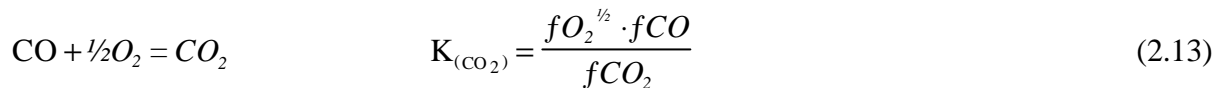


Die zugehörige Gleichgewichtskonstante  $K_{(2.11)}$  ergibt sich nach NAFZIGER et al. (1971) als:

$$K_{(2.11)} = \frac{f_{\text{CO}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{O}_2}^{\left(\frac{1-n}{2}\right)}}{f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{H}_2}^n} \quad (2.12)$$

Für die praktische Anwendung ist es nun erforderlich, das Mischungsverhältnis des verwendeten Gasgemisches  $\left(\frac{\text{PCO}_2}{\text{PH}_2}\right)$  für die benötigte Sauerstoff-Fugazität berechnen zu können. Zweckmäßigerweise soll hier jedoch auf die bei NAFZIGER et al. (1971) dargestellte, ausführlichere Herleitung der Beziehungen verzichtet werden, um lediglich auf

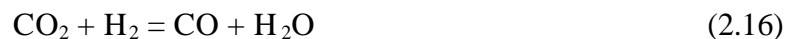
die zum Verständnis erforderlichen Gleichungen und Reaktionen einzugehen. Hierzu sind die folgenden Reaktionen mit den dazugehörigen Gleichgewichtskonstanten von Bedeutung:



Nach MOORE & HUMMEL (1987: 354f., Abb. 8.4a+b) kann bei den in dieser Arbeit vorliegenden experimentellen Bedingungen (1 bar; ~1300°C) die Fugazität mit dem Partialdruck gleichgesetzt werden ( $f_i \cong p_i$ ). Bei einem konstanten Umgebungsdruck von 1 bar ergibt sich dann der Gesamtdruck ( $P_{\text{total}}$ ) der Reaktion (2.11) als:

$$P_{\text{total}} = p\text{CO}_2 + p\text{H}_2 + p\text{CO} + p\text{H}_2\text{O} + p\text{O}_2 = 1 \quad (2.15)$$

Der exakte Partialdruck der einzelnen Gase hängt entsprechend Gl. (2.11 und 2.12) von  $n$  ab. Da der hier angestrebte Wert für  $p\text{O}_2$ , bzw.  $f\text{O}_2$  im Vergleich zum Gesamtdruck sehr gering ist (ca.  $10^{-8}$  -  $10^{-12}$  bar) ergibt sich für  $n$  ein Wert von nahezu 1. Wählt man für  $n = 1$ , ergibt sich eine vereinfachte Reaktionsgleichung mit entsprechender Gleichgewichtskonstante  $K_{(2.17)}$ :



$$K_{(2.17)} = \frac{p\text{CO} \cdot p\text{H}_2\text{O}}{p\text{CO}_2 \cdot p\text{H}_2} \quad (2.17)$$

Für Gl. (2.16) kann das Mischungsverhältnis ausgedrückt werden als:

$$\frac{p\text{CO}_2}{p\text{H}_2} = \frac{1 + \frac{p\text{CO}_2}{p\text{CO}}}{1 + \frac{p\text{H}_2}{p\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.18)$$

Durch Einsetzen von (2.13), bzw. (2.14) in diese Gleichung kann NAFZIGER et al. (1971) zufolge eine Beziehung zur Sauerstoff-Fugazität hergestellt werden:

$$\frac{f\text{CO}_2}{f\text{H}_2} = \frac{1 + \frac{f\text{O}_2^{1/2}}{K_{(\text{CO}_2)}}}{1 + \frac{K_{(\text{H}_2\text{O})}}{f\text{O}_2^{1/2}}} \quad (2.19)$$

Die Formel, mit der sich der  $\text{CO}_2$ -Volumenanteil eines  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Gemisches in Abhängigkeit von  $f\text{O}_2$  und der Temperatur berechnen läßt, geben dieselben Autoren schließlich wie folgt an:

$$\text{Vol.}\% \text{ CO}_2 = \frac{100 \left[ 1 + \frac{f\text{O}_2^{1/2}}{K_{(\text{CO}_2)}} \right]}{2 + \frac{f\text{O}_2^{1/2}}{K_{(\text{CO}_2)}} + \frac{K_{(\text{H}_2\text{O})}}{f\text{O}_2^{1/2}}} \quad (2.20)$$

Diese Formeln gelten streng genommen nur bei der Verwendung von hochreinen Gasen, auf deren Beschaffung hier aber aus finanziellen Gründen verzichtet wurde. Statt dessen kam weniger reines  $\text{CO}_2$  zum Einsatz, was eine alternative Kontrollmöglichkeit der Sauerstoff -Fugazität erforderte.

### Kontrolle der Sauerstoff-Fugazität (Sauerstoffsensoren)

Zu diesem Zweck wurden Sauerstoffsensoren der Firma CERAMIC OXIDE FABRICATORS (Typbez.: SIRO<sub>2</sub> C700+) beschafft, mit denen über Bestimmung der Elektromotorischen Kraft (EMK) eine in situ Messung des Sauerstoffpartialdruckes in Gasgemischen oberhalb von 700°C möglich ist. Der Standardverwendungsbereich erstreckt sich von 700 - 1300°C, kann jedoch kurzzeitig auch bis auf 1700°C erweitert werden. Der Sensor besteht aus einem 750mm langen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr (Außen-Ø = 8mm), an dessen einem Ende ein Y-dotierter  $\text{ZrO}_2$ -Zylinder permanent befestigt ist (Abb. 2.11).

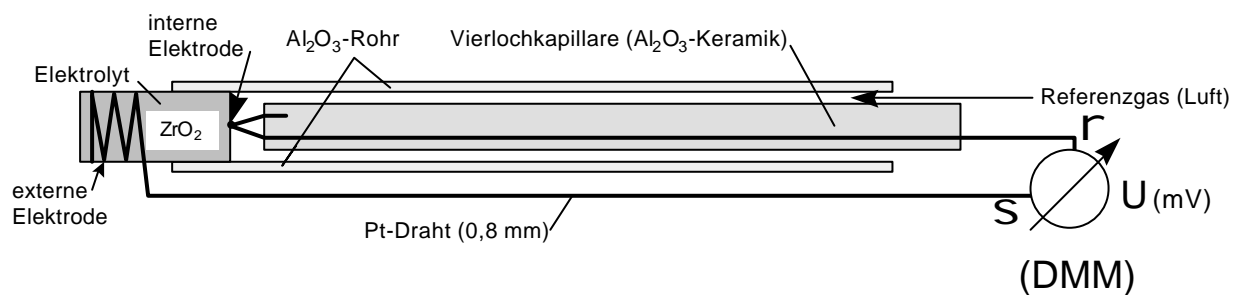


Abb. 2.11 Schematische Darstellung des Aufbaus eines Sauerstoffsensors. Funktionsweise siehe Text.

Dieser kleine Zylinder ist an den Außenseiten und den beiden Stirnflächen mit durchlässigem Pt beschichtet und dient als Sauerstoffionen-leitender Elektrolyt. Durch unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke im Äußeren und Inneren des Sensors, wird eine EMK erzeugt, die der Nernstschen Gleichung folgt:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{(p\text{O}_2)_{\text{innen}}}{(p\text{O}_2)_{\text{außen}}} \right) \quad (2.21)$$

wobei  $E$  = EMK des Sensors (mV),  $T$  = Temperatur (K),  $p$  = Partialdruck,  $F$  = Faraday Konstante,  $R$  = Gaskonstante,  $4$  = Anzahl der transportierten Elektronen ( $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$ ). Wenn als Referenzgas an der inneren Elektrode trockene Luft bei Atmosphärendruck benutzt wird, erhält man die folgende Beziehung:

$$E(\text{mV}) = 0,0496 T \log_{10} \left( \frac{0,209}{(pO_2)_{\text{außen}}} \right) \quad (2.22)$$

aufgelöst nach  $pO_2$  ergibt sich damit:

$$(pO_2)_{\text{außen}} = 0,209 e^{\frac{-46,421 E}{T}} \quad (2.23)$$

Die Messung von  $E$  und  $T$  mittels eines Digitalmultimeters (DMM) erlaubt es nun, durch Einsetzen in Gl. (2.23) den Sauerstoffpartialdruck, bzw. die Fugazität im Ofen zu bestimmen. Die Polung ergibt sich dabei aus der Diffusionsrichtung der  $O^{2-}$ -Ionen von dem Bereich der höheren  $fO_2$  zum Bereich der niedrigeren  $fO_2$ . Auf eine Messung der Temperatur innerhalb des Sensors wurde hinsichtlich der von HORN (1995) in einem entsprechenden Versuchsaufbau gewonnenen Ergebnisse verzichtet. Der durch die Temperaturdifferenz auftretende Fehler liegt ihm zufolge weit unterhalb der Meßgenauigkeit von 0,1 lg Einheiten  $fO_2$ .

### 2.3.5 Gasmischapparatur

Die für den Versuchsaufbau verwendete Gasmischapparatur wurde bereits von HORN (1995) zur Einstellung der Sauerstoff-Fugazität bei ähnlichen Experimenten eingesetzt. Die Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise der Apparatur sind weitgehend aus dieser Arbeit entnommen. Der Aufbau selbst geht auf HUEBNER (1987) und NAFZIGER et al. (1971) zurück und ist in Abb. 2.12 dargestellt.

Um die gewünschte Sauerstoff-Fugazität einstellen zu können, muß zunächst ein geeignetes Gasgemisch (siehe hierzu Kap. 2.3.3) hergestellt werden. Da jedoch die kommerziellen Druckminderer an den Gasflaschen den Druck der verwendeten Gase nicht präzise genug regulieren, wird jeweils ein zusätzlicher Druckminderer zur Feinregulierung im Bereich von 1,0 - 1,1 bar verwendet (Abb. 2.12). Dieser eng umgrenzte Bereich ist notwendig, weil nur in ihm die Idealität der Gase, insbesondere des  $CO_2$ , gegeben ist. Außerdem fangen die Druckminderer ein Fallen oder Steigen des Flaschendruckes innerhalb gewisser Grenzen ab und dienen damit zum Konstanthalten des eingestellten Druckes über einen längeren Versuchszeitraum. Die Druckminderer sind mit einer  $CuSO_4$ -Lösung gefüllt, um so einem Algenbefall vorzubeugen. Die U-Rohrmanometer sind mit dem organischen Lösungsmittel Dibutylphthalat ( $C_{16}H_{22}O_4$ ) gefüllt, das bei normalen

Labortemperaturen von 10-40°C einen sehr geringen Dampfdruck aufweist. Dieses ist notwendig, um ein ständiges Nachfüllen der U-Rohrmanometer zu vermeiden. Die Mischungsverhältnisse der beiden hochreinen Gase  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  lassen sich, wie bei NAFZIGER et al. (1971) dargestellt, berechnen, können aber auch dem Tabellenwerk von DEINES et al. (1974) entnommen werden. Erreicht wird die Einstellung dieser Verhältnisse durch Verwendung kalibrierter Kapillaren, deren Durchflußrate bei konstanter Temperatur von der angelegten Druckdifferenz  $\Delta P$  abhängig ist, welche an den U-Rohrmanometern abgelesen werden kann.

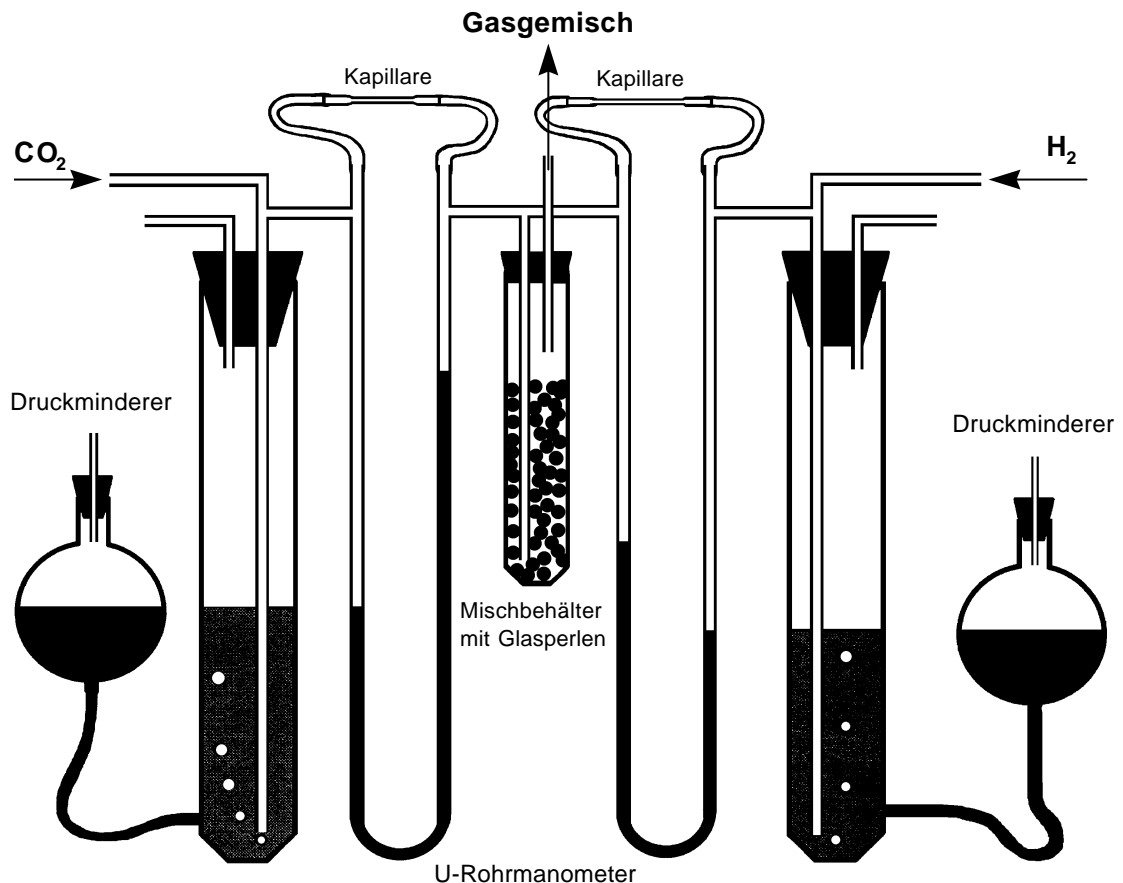


Abb. 2.12 Schematische Darstellung der verwendeten Gasmischapparatur mit Druckminderern und U-Rohrmanometern zur Einstellung der Vordrucke bei Verwendung von kalibrierten Kapillaren.

Über die Einstellungen des Druckes an den Druckminderern können damit, bei bekannter Durchflußrate der Kapillare, die gewünschten Volumina  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  vermischt werden. Nur bei der Verwendung reiner Gase (Reinheit > 99,99 Vol.%) ist es möglich die Sauerstoff-Fugazität über das Mischungsverhältnis der Gase zu berechnen (siehe voriges Kapitel).



## 2.4 Versuchsbedingungen und Durchführung

Da sämtliche verwendeten Minerale, wenn auch teilweise nur sehr geringfügige FeO-Gehalte aufwiesen, ergab sich für die Versuchsdurchführung die Notwendigkeit einer kontrollierten Sauerstoff-Fugazität. Deren Wert ergab sich aus dem Stabilitätsfeld von Wüstit zwischen den Pufferreaktionen von Magnetit-Wüstit (MW) und Eisen-Wüstit (IW). In einem Temperaturbereich von 1200°-1400°C reichen die Fugazitätswerte nach LINDSLEY et al. (1968) von ca.  $10^{-6}$ bar bis ca.  $10^{-12}$ bar (Abb. 2.13; s.a. MUAN, 1958), was in etwa auch mit den Fugazitätsbedingungen des Oberen Mantels übereinstimmt (z.B. MATTIOLI et al., 1989; BALLHAUS, 1993; KADIK, 1997).

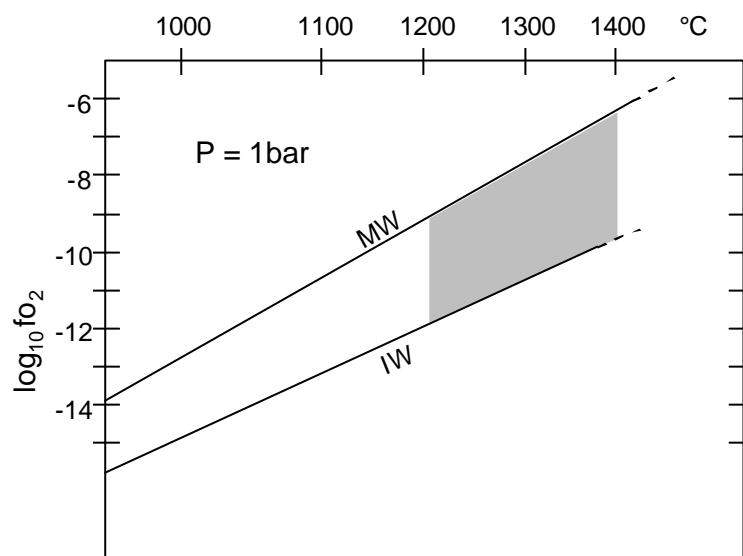


Abb. 2.13 Darstellung der Temperatur gegen  $-\log f_{O_2}$  (bar) für die Pufferreaktionen von Magnetit-Wüstit (MW) und Eisen-Wüstit (IW) (modifiziert nach LINDSLEY et al., 1968). Der schraffierte Bereich stellt die während der Versuche herrschenden Bedingungen dar.

Die Höhe der Temperatur richtete sich dabei nach den jeweiligen Schmelztemperaturen ( $T_m$ ) der Schmelzgemische. Diese ergeben sich aus den in Kap. 2.2.3 dargestellten Phasendiagrammen, wurden aber zusätzlich noch einmal experimentell überprüft und sind in Tabelle 2.8 aufgelistet. Dabei war zu beachten, daß Gläser nicht bei einer bestimmten Temperatur schmelzen, sondern langsam erweichen (SCHOLZE, 1988). Die experimentelle Überprüfung der Schmelztemperaturen erfolgte deshalb vor der Glasherstellung mit den Ausgangsgemischen. Durch die Bestimmung der tatsächlichen Schmelztemperaturen anhand jeweils mehrerer aufeinanderfolgender Versuche, konnte sichergestellt werden, daß die Schmelzen während der Versuche nur eine möglichst geringe Überhitzung aufweisen und so im Idealfall nicht, oder nur geringfügig mit dem jeweiligen Mineral reagieren. Die während der Versuche eingestellte Temperatur lag deshalb bei allen drei Mineralen nur um 15°C über der experimentell bestimmten Schmelztemperatur. Niedrigere Temperaturen kamen auch hinsichtlich der angesprochenen Eigenschaft von Glas, bereits bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes zu erweichen, dennoch nicht in Betracht, um so den Einfluß

einer möglichen Keimbildung und Kristallisation ausschließen zu können (vergl. SCHOLZE, 1988).

Tab. 2.8 Experimentell bestimmte Schmelztemperaturen der verwendeten Gemische im Vergleich mit den sich theoretischen aus den Phasendiagrammen ergebenden Werten. Die Abweichung  $\Delta T$  des Thermoelementes wurde dabei bereits berücksichtigt (s. Kap. 2.3.3).

$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Gemisch #1 (Spinell)	Gemisch #2 (En+Fo)	Gemisch #3 (Diopsid)
theoretisch	1385 $^{\circ}$	–	1325 $^{\circ}$
experimentell	1380 $^{\circ}$	1192 $^{\circ}$	1327 $^{\circ}$

Vorversuche mit Forsterit und einer mit ihm nahezu im Gleichgewicht stehenden basaltischen Schmelze bestätigten die Funktionalität der Versuchsanordnung, auch im Hinblick auf die Arbeit von WANAMAKER & KOHLSTEDT (1991). Die von ihnen ermittelten Werte stimmen weitgehend mit den hier erhaltenen Ergebnissen überein, wobei aufgrund der verschiedenen Schmelzzusammensetzungen lediglich die relative Veränderung der Benetzungswinkel auf den drei Elementarflächen betrachtet wurde.

Die Durchführung der Experimente läßt sich in fünf Schritte unterteilen. Sobald die erforderliche  $f\text{O}_2$  und Temperatur innerhalb des geschlossenen Ofensystems erreicht war, konnte mit der Bestückung des Probenschiebers begonnen werden. Dazu wurden auf die präparierten Oberflächen der einzelnen Kristallscheibchen jeweils geringe Mengen der dazugehörigen Schmelzgemische entweder in Form von kleinen Glasscherben, oder als Pulver getan und diese Kombinationen dann auf der Spitze des Probenschiebers plziert. Nach Schließung der Befüllungsöffnung und kurzer Wartezeit zur Wiederherstellung der Ofenatmosphäre wurden die Probenkombinationen mit einer Aufheizrate von ca. 100 $^{\circ}$ /min in den Hotspot des Ofens bewegt, um so den Aufbau zu großer thermischer Spannungen innerhalb der Kristallscheibchen zu vermeiden. Die Verweildauer der Proben in der heißen Zone war auf 15 Minuten beschränkt, was für das Schmelzen des Glaspulvers und zur Einstellung einer Gleichgewichtsform der Schmelztropfen ausreichte. Zudem konnte so das Ausmaß von chemischen Reaktionen zwischen Schmelze und Kristall begrenzt werden. Als vierter Schritt schloß sich daran der schnelle Transport der Proben in den kalten Bereich ( $T = \text{ca. } 100^{\circ}\text{C}$ ) des Beobachtungsrohrs an, wodurch die Schmelze zu Glastropfen erstarrte. Die Transportzeit betrug nur wenige Sekunden, so daß mit einem Abkühlungsgradienten von  $\gg 1000^{\circ}/\text{min}$  gerechnet werden kann. Eine gesteigerte Abkühlung war durch die Verwendung von handelsüblichem  $\text{N}_2$ -Gas mit Raumtemperatur möglich, welches von der Vorratsflasche über Schläuche und schließlich durch die Kapillaren des Probenschiebers bis direkt an die Probe herangeleitet werden konnte. Die abgekühlten Proben wurden am Ende entnommen und standen sodann für die Auswertung bereit.

## 3. Analytik

### 3.1 Einleitung

Die sowohl zur Durchführung der Experimente, als auch zur weitergehenden Untersuchung der experimentell erzeugten Probenkombinationen erforderlichen analytischen Methoden sind der Inhalt dieses Kapitels.

Bevor die Experimente durchgeführt werden konnten, mußte zunächst geeignetes Probenmaterial in Form von Einkristallen beschafft werden, deren Zusammensetzung und stoffliche Homogenität mittels einer EMS überprüft wurden. Die sich daran anschließende Anwendung des EBSP-Verfahrens, zur Bestimmung der kristallographischen Orientierung der Kristalle, war für alle verwendeten Kristalle erforderlich, da sie entweder keine, oder nur schlecht erkennbare Kristallflächen aufwiesen. Nachdem die Mineralscheibchen, wie in Kap. 2.2.2 beschrieben, herauspräpariert waren, folgte zur Kontrolle für sämtliche Scheibchen eine erneute Orientierung mittels des EBSP-Verfahrens. Zusätzlich konnte im Vorfeld mit dieser Methode auch die strukturelle Homogenität der Einkristalle überprüft werden.

Nach dem Versuchsende wurden an den Probenkombinationen die Benetzungswinkel durch Verwendung optischer Interferenzmikroskopie bestimmt. Um chemische Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Glastropfen und Kristall erkennen zu können, kam schließlich abermals die EMS zum Einsatz.

## 3.2 EBSP-Verfahren

Die Erzeugung und Analyse von EBSPs (Electron Back-Scattered Pattern) ermöglicht eine Bestimmung der vollständigen kristallographischen Orientierung der einzelnen Kristalle, sowie die Kontrolle der fertig präparierten Kristallscheibchen. Bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Detektionssystem handelt es sich um ein LEO 1530 GEMINI Feldemission-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) mit NORDIF-Elektronenbeugungsdetektor der Firma HJELEN, welcher der Auswertung von EBSPs dient.

Für die im folgenden gebrachten Ausführungen zur Beschreibung und Erklärung des EBSP-Verfahrens, wurde die Arbeit von NEUMANN (1996) als Vorlage benutzt und teilweise übernommen, ohne daß im einzelnen darauf hingewiesen wird. Für eine detaillierte Darstellung der Rasterelektronenmikroskopie siehe SCHMIDT et al. (1994).

Das EBSP-Verfahren basiert auf der Auswertung von Signalen, welche durch die orientierungsabhängige Intensität von Rückstreuелеktronen bei Verwendung eines Rasterelektronenmikroskopes (REM) erzeugt werden. Bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Kristalloberfläche erfolgen elastische und inelastische Streuprozesse der Elektronen mit den Atomkernen und deren Elektronenhülle. Die inelastische Streuung der einfallenden Primärelektronen an der Elektronenhülle von Atomen des Probenmaterials setzt nahe der Oberfläche Sekundärelektronen (SE) frei, welche ein Ungleichgewicht des Energiezustandes in der Probe erzeugen. Bei der Wiederherstellung des Gleichgewichtes durch Nachrücken von Elektronen aus höheren Energiebändern wird die freiwerdende Energie z.B. in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung (EDX) abgegeben. Im Gegensatz dazu wird die elastische Streuung durch die Wechselwirkung der negativ geladenen Primärelektronen mit dem starken Coulomb-Feld der positiv geladenen Atomkerne im Probenmaterial erzeugt (Rutherford-Streuung). Es tritt dabei kein Energieverlust der einfallenden Primärelektronen auf, so daß die rückgestreuten Elektronen (Back-Scattered Electrons, BSE) wieder aus der Probe austreten und mittels eines Rückstreudetektors erfaßt werden können. BSE haben dennoch generell etwas geringere Energien als die Primärelektronen, was auf einen geringen Anteil inelastischer Streuung deutet.

Mit zunehmender Dichte des Probenmaterials wächst die Intensität der elastischen Streuprozesse. Der Anteil der Primärelektronen, die als BSE wieder freigesetzt werden, erhöht sich also mit steigender Ordnungszahl (Z) der Atome im Probenmaterial. So verstärkt sich auch bei der Analyse von Mineralphasen die Rückstreuintensität des Signals mit steigendem Z, was durch zunehmende Grauwerte (Z-Kontraste) im REM-Bild deutlich wird. Obwohl der größte Anteil des BSE-Signals durch solche Z-Kontrasteffekte zustandekommt, resultiert ein Teil des Signals auch aus der elektostatischen Wechselwirkung zwischen den eindringenden Primärelektronen mit den regelmäßig angeordneten Atomen der Kristallstruktur. Die Erzeugung dieser unter dem Namen „Electron Channelling“ (EC) zusammengefaßten Signale, zu denen letztlich auch das EBSP

gehört, läßt sich in bezug auf die Teilchennatur der Elektronen veranschaulichen. Für bestimmte Einfallswinkel des Elektronenstrahls bezüglich der Kristallstruktur ist die atomare Packungsdichte so hoch, daß die eindringenden Primärelektronen nahe der Probenoberfläche rückgestreut („reflektiert“) werden. Für andere Winkel ist die Packungsdichte geringer, so daß die Elektronen entlang niedrig indizierter Gitterebenen tiefer in den Kristall eindringen können, indem sie zwischen den Atomreihen „kanalisiert“ werden. Tief eingedrungene Elektronen haben eine geringere Wahrscheinlichkeit der Emission als solche, die nahe der Oberfläche wechselwirken. Die Stärke des Emissionssignals der rückgestreuten Elektronen variiert also mit dem Einfallswinkel des Elektronenstrahls in Abhängigkeit von der Kristallstruktur. Wird dabei der Wellencharakter der Elektronen berücksichtigt, so läßt sich deren Bewegung in dem bestrahlten kristallinen Probenmaterial als Beugungserscheinung durch das Gitter mittels einer Anzahl stehender Wellen (sog. Blochwellen) beschreiben (vergl. SCHMIDT et al., 1994). Der relative Beitrag jeder dieser Blochwellen zu dem EC-Signal variiert mit dem Winkel  $\alpha$  zwischen einfallendem Primärstrahl und den verschiedenen Gitterebenen der Kristallstruktur, entsprechend der Bragg'schen Beziehung:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\alpha \quad (n \in \mathbb{N}) \quad (3.1)$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der Primärelektronen (durch die Beschleunigungsspannung bestimmte Konstante) und  $d_{hkl}$  der Gitterebenenabstand. In der Praxis wechselwirken verschiedene Gitterebenscharen einer Kristallstruktur mit dem Elektronenstrahl und erzeugen somit zusammengesetzte EC-Muster (ECP). Als Ergebnis werden Muster unterschiedlich breiter Bänder erhalten, die in ihrer Intensität kontrastieren und die in spezifischen Winkeln zueinander orientiert sind (Abb. 3.1). Diese Bänder werden durch Streuung an Gitterebenen erzeugt, die senkrecht zur Probenoberfläche stehen. Die Breite jeden Bandes entspricht dem doppelten Bragg-Winkel der dazugehörigen Gitterebenschare. Die Winkel zwischen den Bändern sind durch die Winkel der Gitterebenen zueinander bestimmt. Im Unterschied zur Erzeugung der ECPs, wird beim EBSP-Verfahren nicht die Position des Primärelektronenstrahls (PE) verändert, sondern die Probenoberfläche im Winkel von ca.  $70^\circ$  aus der Horizontalen geneigt, so daß der PE unter einem Winkel von ca.  $20^\circ$  auf die Probe trifft. Dadurch können hauptsächlich diejenigen BSE registriert werden, welche die Oberfläche der Probe nur in einer sehr geringen Tiefe durchdrungen haben und aufgrund ihres kurzen Weges nur einen geringen Energieverlust aufweisen (SCHMIDT et al., 1994). Die erzeugten Bandmuster sind prinzipiell dieselben, wie diejenigen der ECPs

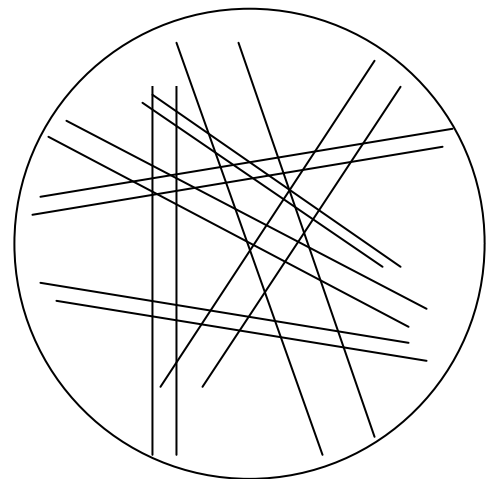


Abb. 3.1 Schematische Darstellung eines EBSP-Patterns.

Durch die Auswertung der Breiten und Winkelbeziehungen mehrerer Bänder des EBSD kann schließlich die Orientierung des Kristalls vollständig und eindeutig wiedergegeben werden. Die Auswertung erfolgte im vorliegenden Fall automatisch durch das Computerprogramm CHANNEL+, welches die Orientierung der Kristallachsen in Bezug auf ein Referenzkoordinatensystem in Form von drei Eulerwinkeln angibt. Die Umsetzung dieser Eulerwinkel wurde bereits in Kap. 2.2.2 gezeigt. Die Genauigkeit der Winkelangaben für eine gewünschte Fläche ist auf ca.  $\pm 1^\circ$  beschränkt. Die besten Muster wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 20kV und einem Strahlstrom von 10nA erzeugt. Um die Aufladung der Probe zu vermeiden, wurde sie mit einer ca. 4nm dicken Kohlenstoffschicht bedampft. Der Arbeitsabstand betrug ca. 20mm.

Die Qualität der Probenoberfläche ist für die Erzeugung der Beugungsmuster von großer Bedeutung, da sich die hierfür maßgeblichen Prozesse in einer etwa 10 - 50nm dicken Oberflächenschicht der Kristalle abspielen. Aus diesem Grund muß die zu messende Oberfläche ein möglichst ungestörtes Kristallgitter aufweisen. Um die durch den mechanischen Schleif- und Poliervorgang erzeugten gestörten Oberflächenschichten der Proben zu entfernen, ist deshalb die ebenfalls in Kap. 2.2.2 bereits beschriebene Spezialpolitur notwendig.

### 3.3 Elektronenstrahl-Mikrosonde

Die Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS) nutzt, ähnlich der klassischen Methode der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), die künstliche Anregung innerer - dem Atomkern naher - Elektronen zur chemischen Analyse einer Probe. Die maximale Auflösung der EMS liegt bei einem  $\mu\text{m}$ , was die Analyse sehr kleiner Proben, oder auch die Untersuchung chemischer Inhomogenität in kleinsten Bereichen erlaubt. Eine detaillierte Darstellung der Thematik findet sich in REED (1996). Bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten EMS handelt es sich um eine JEOL JXA-8900 R mit Wolfram-Kathode des Geochemischen Instituts der Universität Göttingen.

Zur Vorbereitung für die EMS müssen die Proben hochpoliert und mit einer leitenden Kohlenstoffschicht bedampft werden. Zur Messung wird ein stark fokussierter Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche gerichtet, welche auf einer beweglichen Bühne montiert ist. Der auftreffende Elektronenstrahl schlägt dabei Elektronen aus der Elektronenhülle der Probenatome heraus, so daß die entstehenden Lücken von weiter außen liegenden Elektronen wieder aufgefüllt werden können, und durch diesen Nachrutschvorgang eine charakteristische Röntgenstrahlung emittiert wird (GERTHSEN et al, 1989; REED, 1996). Sowohl die Wellenlänge als auch die Energie der emittierten Röntgenstrahlung kann zur Identifizierung der emittierenden Atome verwendet werden, woraus sich zwei unterschiedliche analytische Vorgehensweisen ableiten.

Die erste Methode, die sogenannte wellenlängendispersive (WD) Analytik, wird mit Hilfe von Kristallspektrometern durchgeführt und hat den Vorteil niedriger Nachweisgrenzen. Unter optimalen Bedingungen kann ein Element bis herab zu Konzentrationen von 10 ppm bestimmt werden.

Die zweite Methode, die energiedispersive (ED) Analytik, benutzt einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Halbleiter-Detektor. Bei deutlich schlechteren Nachweisgrenzen, welche bei etwa 0,1 % liegen, hat die EDS den Vorteil, daß innerhalb weniger Sekunden alle wesentlichen Komponenten gleichzeitig analysiert werden, während bei der WDS nacheinander die Wellenlängen aller vorhandenen Komponenten abgefahren werden müssen.

Für beide Methoden wird die Beziehung zwischen der Intensität der emittierten Röntgenstrahlung und der vorhandenen Menge des jeweiligen Elementes über eine Eichung an Standards hergestellt. Im vorliegenden Fall wurde die quantitative WD-Analytik verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug dabei 15kV, der Probenstrom 10-12nA. Die benutzten Standards für die Normierung der Einzelelemente, sowie ihre Zählzeiten und relativen Standardabweichungen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Neben der Einzelpunkt-Analyse bietet die EMS auch die Möglichkeit, die Verteilung chemischer Komponenten über eine bestimmte Strecke zu erfassen. Dabei werden in

definierten Abständen entlang einer vorgegebenen Linie einzelne Elemente oder die Gesamtzusammensetzung der Probe analysiert. Im vorliegenden Fall wurde dies für die Erstellung von Reaktionsprofilen an der Grenze zwischen Kristall und Glaspfropfen genutzt.

Tab. 3.1 Benutzte Standards sowie die Zählzeiten der Peaks. Die Fehler geben die relative Standardabweichung ( $\sigma_{rel}$ ) der Hauptelemente der Standards an, die sich allein aus der Zählstatistik ergeben.  $K\alpha$  ist die bei den Analysen benutzte charakteristische Röntgenlinie. Aus BRUMM (1999).

<i>Element</i>	<i>Standard</i>	<i>Kristall</i>	<i>Linie</i>	<i>Zählzeit (sec)</i>	<i><math>\sigma_{rel}</math> (%)</i>
Si	Wollastonit	TAP	$K\alpha$	16	0,3
Ti	Rutil	PET	$K\alpha$	16	0,2
Al	$Al_2O_3$	TAP	$K\alpha$	16	0,1
Cr	$Cr_2O_3$	PET	$K\alpha$	30	0,1
Fe	$Fe_2O_3$	LiF	$K\alpha$	16	0,2
Mn	Rhodonit	LiF	$K\alpha$	16	0,5
Mg	Periklas	TAP	$K\alpha$	16	0,7
Ca	Wollastonit	PET	$K\alpha$	16	0,3
Na	Albit	TAP	$K\alpha$	16	0,4
K	Orthoklas	PET	$K\alpha$	16	0,7



### 3.4 Interferenzmikroskopie

Die Interferenzmikroskopie (IM) ermöglicht die Bestimmung der Höhe des Benetzungswinkels an den abgeschreckten Proben. Dazu werden in einem Mikroskop mit Auflichtoption auf den Schmelztropfen Interferenzringe erzeugt, welche es ermöglichen die Höhe des Schmelztropfens über der Kristallfläche zu messen. In der vorliegenden Arbeit wurde hierfür ein Polarisationsmikroskop AXIOPLAN POL der Firma ZEISS benutzt. Die Interferenzringe entstehen durch die Auslöschung von kohärenten Lichtwellen, die an der Oberfläche und dann an der Unterseite des Schmelztropfens reflektiert werden. Beträgt die Phasendifferenz  $\delta$  zwischen den Lichtwellen gerade  $\frac{1}{2}\lambda$  kommt es zur Auslöschung und ein dunkler Streifen kann beobachtet werden. Es gilt

$$\delta = (2z + 1) \frac{\lambda}{2} \quad (z = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.2)$$

Zur Veranschaulichung dieses Effektes ist in Abbildung 3.2 schematisch der Verlauf eines monochromatischen Lichtstrahls durch den Glastropfen dargestellt. Die Lichtwelle 1 fällt dort von oben auf den Punkt A des Glastropfens, dessen Dicke an dieser Stelle  $d$  ist und die Brechzahl  $n_1 > 1$  besitzt.

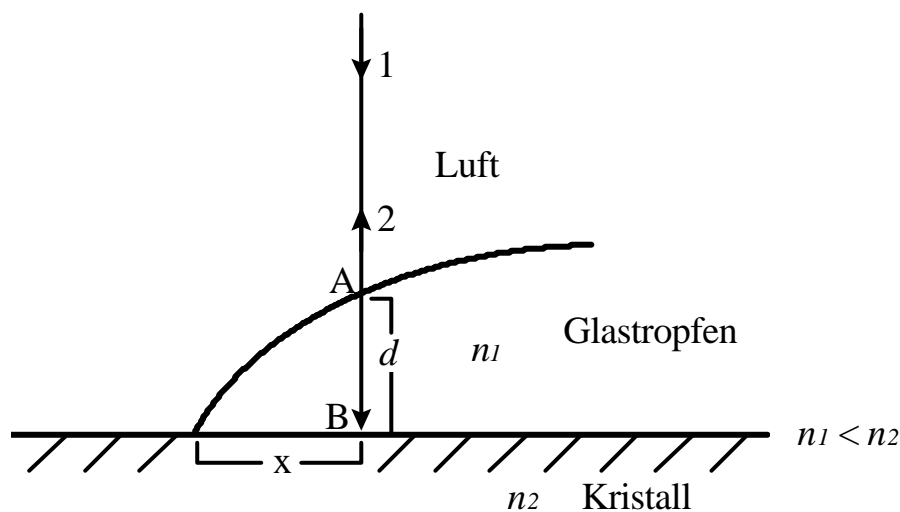


Abb. 3.2 Darstellung von an der oberen und unteren Grenzfläche des Glastropfens reflektierten Lichtstrahlen zur Erklärung der Interferenzerscheinung. Wird der Tropfen an seiner Unterseite von einem optisch dichteren Stoff (Kristall,  $n_1 < n_2$ ) begrenzt, erfährt der im Punkt B reflektierte Anteil des Strahls 1 ebenfalls einen Phasensprung um  $\pi$ .

Während ein Teil des Strahls 1 im Punkt A mit dem Phasensprung  $\pi = \frac{1}{2}\lambda$  reflektiert wird, da die Reflexion an einem optisch dichteren Stoff erfolgt, tritt der restliche Teil des Strahls 1 in den Tropfen ein. An seiner Unterseite im Punkt B wird wiederum ein Teil des restlichen Strahls 1, ebenfalls mit Phasensprung  $\pi$ , reflektiert und überlagert sich schließlich im Punkt A mit dem regulär reflektierten Anteil des Strahls 1 zum Strahl 2. Der Gangunterschied der beiden Strahlanteile nach der Reflexion im Strahl 2 beträgt dabei aufgrund ihrer unterschiedlich langen optischen Wege

$$G = 2nd \quad (3.3)$$

Für den Gangunterschied, bei dem sich die beiden Strahlen maximal schwächen, d.h. auslöschen, ergibt sich im dargestellten Fall

$$2nd = (2z + 1) \frac{\lambda}{2}$$

was für die Dicke des Tropfens im Bereich einer Auslöschung

$$d = (2z + 1) \frac{\lambda}{4n} \quad (z = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.4)$$

bedeutet. Da die Zonen konstanter Dicke des Tropfens näherungsweise Kreissegmente darstellen, zeichnen die Interferenzminima, Höhenlinien ähnlich, die runde Form des Tropfens nach (Abb. 3.3). Die Anzahl  $N_i$  der auf der Tropfenoberfläche zu beobachtenden Interferenzringe, gezählt vom Tropfenrand, steht in folgender Beziehung zu  $z$ :

$$z = N_i - 1,$$

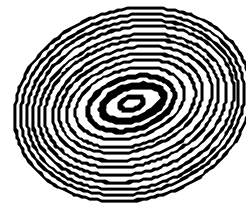


Abb. 3.3 Anordnung der Interferenzringe eines Schmelztropfens bei Betrachtung von oben.

so daß sich für die Dicke des Glastropfens beim  $N_i$ -ten Interferenzring

$$d = (2N_i - 1) \frac{\lambda}{4n} \quad (3.5)$$

ergibt. Bei Verwendung von monochromatischem Licht bekannter Wellenlänge und Kenntnis der Brechzahl  $n$  des Glastropfens läßt sich mittels der in Abb. 3.2 dargestellten Entfernung  $x$  zwischen Tropfenrand und dem  $N_i$ -ten Interferenzring der Benetzungswinkel  $\psi$  trigonometrisch berechnen:

$$\tan \psi = \frac{(2N_i - 1) \cdot \lambda}{4 \cdot n \cdot x} \quad (3.6)$$

Um den Fehler, der sich durch die gekrümmte Oberfläche des Tropfens ergibt, zu minimieren, wurden wie bei WANAMAKER & KOHLSTEDT (1991) nur die ersten 3-8 Interferenzringe zur Bestimmung verwendet. Die Brechzahlen  $n$  der Gläser ergeben sich dabei nach SCHOLZE (1988) aus der Summe der molaren Anteile  $p_i$  der einzelnen Komponenten, also

$$n = 0,01 \cdot \sum n_i \cdot p_i, \quad (3.7)$$

wobei  $n_i$  von  $\text{SiO}_2$  mit 1,4585, von  $\text{TiO}_2$  mit 2,08, von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 1,52, von  $\text{MgO}$  mit 1,61, von  $\text{CaO}$  mit 1,73, von  $\text{Na}_2\text{O}$  mit 1,59 und von  $\text{K}_2\text{O}$  mit 1,575 angegeben werden (SCHOLZE, 1988: 208). Daraus können für die verwendeten Gläser die nachstehenden Brechzahlen berechnet werden:

Tab. 3.2 Brechzahlen der verwendeten Schmelzgläser. Die Unsicherheit für Glas #2 resultiert aus der Beteiligung von opaken Bestandteilen ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

	#1 ( <i>Spinell</i> )	#2 ( <i>En / Fo</i> )	#3 ( <i>Diopsid</i> )
$n$	1,52	$\approx 1,54$	1,56

Die Erzeugung von monochromatischem Licht erfolgte durch Verwendung von drei entsprechenden Filtern der Firma ZEISS, welche in den Auflichtstrahlengang des Mikroskops geschoben wurden, so daß wahlweise nur Licht mit einer Wellenlänge von 439nm (Blaufilter), 546nm (Grünfilter) oder 600nm (Orangefilter) passieren konnte.

Da bei Benetzungswinkeln von mehr als etwa  $10^\circ$  die Interferenzringe nur noch bei sehr hoher Vergrößerung (500x) zu unterscheiden sind, steigt auch die Ungenauigkeit der Daten in diesem Bereich immer stärker an. So liegen z.B. bei einem Benetzungswinkel von  $24^\circ$  auf einer horizontalen Distanz von nur  $4\mu\text{m}$  bereits ca. 10 Interferenzringe nebeneinander. Die Dicke der Interferenzringe ist bei dieser Vergrößerung im Vergleich zur Skalenmarkierungen des Mikroskopes deutlich geringer, so daß nur noch auf max.  $\pm \frac{1}{2}$  Interferenzabstand gemessen werden kann. Das ergibt nach Gl. (3.6) lediglich eine Genauigkeit von ca.  $\pm 2^\circ$  für Benetzungswinkel in diesem Größenbereich.

## 4. Ergebnisse

Die Auswertung der entsprechend Kapitel 2 experimentell erzeugten Proben wurde an sämtlichen Mineralen mittels der bereits in Kapitel 3.4 besprochenen Interferenzmikroskopie durchgeführt und an einigen seitlich angeschliffenen Proben überprüft. Die Messung der Benetzungswinkel auf den verschiedenen Flächen erfolgte dabei an jeweils mehreren Tropfen, die von oben betrachtet eine möglichst kreisförmige Gestalt besaßen, da diese Form auf Gleichgewichtsbedingungen schließen läßt. Zwischen den Winkeln der einzelnen Tropfen konnten erwartungsgemäß keine Differenzen beobachtet werden, die außerhalb des Fehlerbereichs der optischen Bestimmungsmethode lagen. Die erhaltenen Ergebnisse sind im folgenden tabellarisch für die einzelnen Minerale dargestellt (Tab. 4.1).

Tab. 4.1 Die auf den verschiedenen Flächen gemessenen Benetzungswinkel ( $\psi$ ) der vier untersuchten Minerale.

$y$	<i>Spinell</i>	<i>(Enstatit)*</i>	<i>Diopsid</i>	<i>Forsterit</i>
(100)	$\hat{=}$ (001)	15°	24°	22°
(010)	$\hat{=}$ (001)	6°	2°	2,5°
(001)	[5,21ct] 35°	16°	8°	3,8°
(110)	[4,60ct] 42°	–	14°	–
(210)	–	14°	–	–
(111)	[4,63ct] 37°	–	–	–

\* aufgrund einer chemischen Reaktion zw. Schmelze und Kristall sind die angegebenen Winkel nur bedingt verwendbar, wahrscheinlich zu groß!

Die für Enstatit ermittelten Winkel sind mit einer großen Unsicherheit behaftet, weil die aufgebrachte Schmelze mit dem Kristall unter Bildung von muldenförmigen Vertiefungen reagiert hat (Abb. 4.1). Es ist klar zu erkennen, daß die Winkelwerte hierbei zu groß ausfallen.

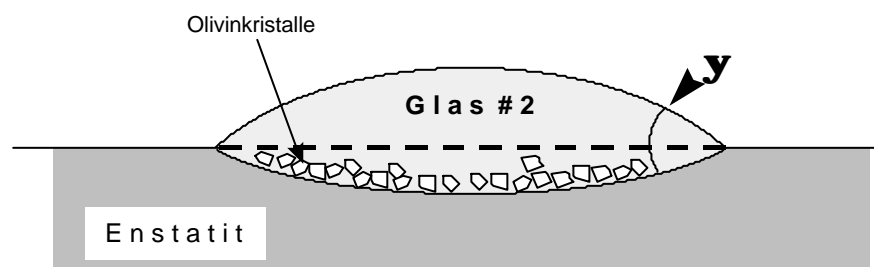


Abb. 4.1 Schematische Darstellung der durch eine chemische Reaktion hervorgerufenen Einbuchtung in den Enstatitkristall. Ein dort gemessener Benetzungswinkel wird zu groß ausfallen. Als weiteres Reaktionsprodukt finden sich zahlreiche kleine Olivinkristalle.

Da jedoch einerseits der Vergleich mit theoretisch berechneten Daten keine besonders auffälligen Abweichungen zeigt (s. Kap. 5.2), und andererseits bei gleichen

Versuchsbedingungen für alle Flächen angenommen werden kann, daß auch das Ausmaß der Einbuchtungen ähnlich ist, wurden die für Enstatit bestimmten Ergebnisse dennoch eingeschränkt verwendet. Gleichwohl bleiben sie aber fraglich.

Als weitere grundsätzliche Einschränkung muß wie schon bei WANAMAKER & KOHLSTEDT (1991) beachtet werden, daß die Benetzungswinkel der Schmelztropfen im flüssigen Zustand nicht genau mit den gemessenen Winkeln der abgeschreckten Glastropfen übereinstimmen, da sich ihre Strukturen unterscheiden. Denn obwohl die Abschreckung recht schnell erfolgte ( $\gg 1000^\circ\text{C}/\text{min}$ ) und von Enstatit abgesehen kaum Kristallisation beobachtet werden konnte, erscheint es doch unwahrscheinlich, daß die Struktur der Schmelze völlig erhalten bleibt (s.a. SCHOLZE, 1988). Die gemessenen Benetzungswinkel werden demnach aufgrund der prinzipiellen Volumenabnahme von Festkörpern bei Abkühlung tendenziell zu geringe Werte haben, wobei das Ausmaß dieses Effektes unklar, wahrscheinlich jedoch vernachlässigbar gering bleibt. Auch bei der direkten Bestimmung des Benetzungswinkels durch Messung der seitlich angeschliffenen Proben kann tendenziell mit zu geringen Werten gerechnet werden, sofern nicht exakt die Mitte des Schmelztropfens getroffen wurde. Aufgrund der Tropfenausmaße ( $\varnothing \ll 1 \text{ mm}$ ) muß bei den meisten angeschliffenen Proben von diesem Fall ausgegangen werden, so daß nur die jeweils größten gemessenen Werte verwendet wurden. Diese Werte stimmten bis auf Spinell gut mit den durch Interferenzmikroskopie ermittelten Winkeln überein. Aufgrund der sehr steilen Benetzungswinkel des Spinells, war die optische Methode bei diesem Mineral zu unsicher (s. Kap. 3.4), so daß die Bestimmung an den seitlich angeschliffenen Tropfen erfolgte. Zu diesem Zweck wurden möglichst große Tropfen erzeugt und beim Anschleifen gezielt darauf geachtet, die Tropfenmitte genau zu treffen.

Um den Einfluß der Mißorientierung (MO) der Mineralflächen auf den Benetzungswinkel zumindest grob erfassen zu können, wurden entsprechend fehlerbehaftete Scheibchen verwendet. Als MO ist dabei die Abweichung der Flächennormale vom Mittelpunkt der Lagenkugelprojektion (Zenitposition) zu verstehen. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 4.2 zusammengefaßt. Sie zeigen, daß sich eine geringe MO scheinbar nur wenig auf den Benetzungswinkel auswirkt. Dieses Ergebnis darf aber keinesfalls darüber hinwegtäuschen, daß es sich hier lediglich um einzelne Meßpunkte handelt, die nicht repräsentativ sind.

Die Überprüfung der Grenzfläche zwischen Schmelztropfen und Kristall auf

chemische Reaktionen erfolgte durch eine Messung auf den seitlich anpolierten Proben mittels der EMS. Dazu wurden die Proben auf kleine Würfel aus Epoxyharz geklebt und seitlich so viel Material abgeschliffen, bis ein oder mehrere Schmelztropfen möglichst mittig halbiert vorlagen. Die so entstandene Fläche wurde daraufhin poliert, was die

Tab. 4.2 Die auf den mißorientierten Flächen der Minerale gemessenen Benetzungswinkel ( $\psi'$ ) im Vergleich mit den in Tab. 4.1 angegebenen entsprechenden Werten ( $\psi$ ), welche auf Flächen mit geringerer MO bestimmt wurden.

<i>Mineral</i>	<i>Fläche</i>	<i>MO</i>	$\psi'$	$\psi$
Spinell	(110)	5,9°	[4,63ct] 43°	[5,21ct] 42°
Diopsid	(110)	7,4°	15°	14°
Forsterit	(100)	16,0°	17°	22°

Aufnahme von Reaktionsprofilen quer zu der Tropfen-Kristallgrenze ermöglichte. Während bei Spinell, Diopsid und Forsterit keine Reaktionen zu beobachten waren, was durch ihre sowohl mikroskopisch, als auch analytisch sehr scharf ausgeprägten Grenzen belegbar ist (Tab. 4.3), zeigte Enstatit bereits bei der mikroskopischen Betrachtung deutliche Reaktionserscheinungen in Form von Ausbuchtungen der Tropfen in den Kristall hinein, sowie zahlreichen kleine Olivinkristallen in der Schmelze (Abb. 4.1).

Tab. 4.3 Analysedaten der EMS-Profile an den Glas-Kristall Grenzen von Spinell, Diopsid und Forsterit. Die einzelnen Meßpunkte liegen auf einer Linie senkrecht zur Glas/Kristallgrenze und haben bei Spinell und Forsterit einen Abstand von jeweils 5µm und bei Diopsid von jeweils 2µm.

Sample	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Summe
Glas#1	49.29	0.80	0.19	0.01	0.20	23.45	24.95	0.00	0.00	0.00	98.89
Glas#1	49.53	0.81	0.19	0.02	0.18	23.49	24.87	0.00	0.02	0.03	99.13
Spinell	0.10	0.01	0.00	0.01	0.97	70.23	27.27	0.00	0.00	0.01	98.60
Spinell	0.05	0.00	0.00	0.02	1.15	69.70	26.92	0.00	0.01	0.02	97.88
Spinell	0.04	0.00	0.00	0.01	1.19	70.43	26.87	0.00	0.02	0.04	98.60
Spinell	0.03	0.00	0.01	0.04	1.18	70.22	26.94	0.00	0.02	0.05	98.49
Glas#3	60.02	0.59	0.18	0.04	0.30	0.14	8.53	29.79	0.03	0.02	99.63
Glas#3	61.24	0.24	0.17	0.04	0.38	0.16	8.46	28.19	0.05	0.01	98.94
Diopsid	55.28	0.37	0.00	0.08	1.25	0.22	17.58	24.59	0.44	0.04	99.84
Diopsid	54.94	0.41	0.00	0.07	1.30	0.23	17.63	24.58	0.44	0.04	99.63
Diopsid	55.25	0.40	0.00	0.06	1.26	0.24	17.72	24.51	0.44	0.06	99.94
Diopsid	55.16	0.39	0.02	0.13	1.25	0.26	17.51	24.80	0.45	0.04	100.01
Glas#2	50.97	2.26	0.62	2.27	5.03	13.46	12.11	11.33	0.23	0.02	98.31
Glas#2	51.79	2.46	0.83	2.29	4.65	13.96	13.98	9.48	0.20	0.01	99.65
Forst.	40.02	0.01	0.00	0.02	10.23	0.05	49.98	0.11	0.01	0.16	100.58
Forst.	39.90	0.01	0.00	0.00	10.36	0.03	49.76	0.07	0.04	0.17	100.34
Forst.	40.21	0.02	0.00	0.02	10.48	0.02	49.63	0.11	0.03	0.14	100.66
Forst.	40.10	0.01	0.00	0.00	10.54	0.01	49.31	0.08	0.00	0.13	100.19

Die EMS-Profile offenbaren das Ausmaß dieser Reaktion auch quantitativ (Tab. 4.4), wobei eine Anreicherung der Schmelze an SiO<sub>2</sub> zu erkennen ist, welche sich durch die Lösung von

Tab. 4.4 Analysedaten der EMS-Profile an den Glas-Kristall Grenzen von Enstatit. Die einzelnen Meßpunkte liegen auf einer Linie senkrecht zur Glas/Kristallgrenze und haben einen Abstand von jeweils von jeweils 2µm.

Sample	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Summe
Glas#2	55.75	2.08	0.53	2.09	5.58	12.17	9.75	9.63	0.28	0.03	97.90
Glas#2	55.58	1.79	0.47	2.10	5.74	12.47	8.89	10.32	0.16	0.00	97.53
Enstatit	57.48	0.00	0.00	0.08	7.79	0.08	33.55	0.13	0.07	0.11	99.28
Enstatit	57.42	0.00	0.01	0.00	8.05	0.04	33.14	0.10	0.05	0.03	98.83
Enstatit	57.46	0.00	0.01	0.01	8.16	0.04	33.49	0.08	0.07	0.06	99.37
Enstatit	57.44	0.03	0.00	0.01	8.07	0.02	33.54	0.06	0.09	0.03	99.29
(Olivin)*	40.80	0.05	0.03	0.01	8.03	0.17	49.50	0.31	0.27	0.00	99.16

\*In Glas #2 finden sich zahlreiche kleine Olivinkristalle mit der aufgelisteten Zusammensetzung

Enstatit bei gleichzeitiger Olivinbildung erklärt. Dabei wurde die Profillinie so gewählt, daß sie keine Olivinkristalle berührte. Deren Zusammensetzung wurde anschließend separat bestimmt (Tab.4.4). Der Enstatitkristall hat durch die Reaktion keine erkennbare Veränderung an der Grenzfläche erfahren, was zusätzlich zu den schon weiter oben genannten Gründen für die Verwendung der ermittelten Winkel spricht.

## 5. Diskussion

### 5.1 Das Ausmaß der Anisotropie von $\mathbf{g}_L$

Die gewonnenen Ergebnisse bestätigen grundsätzlich die Annahme einer Abhängigkeit des Benetzungswinkels  $\psi$  von der kristallographischen Orientierung für die untersuchten Minerale. Das Ausmaß der Anisotropie von  $\gamma_{SL}$  kann davon nach Gl. (1.20)

$$\tilde{\gamma}_{SL} \sim |\cos \psi(\max) - \cos \psi(\min)| = P_{W(\tilde{\gamma}_{SL})}$$

abgeleitet werden. Um die einzelnen Werte dabei auch direkt miteinander vergleichen zu können (Tab. 5.1), wurden die jeweils kleinsten Benetzungswinkel mit  $\cos 0 = 1$  gleichgesetzt und von dort die Differenz zu den maximalen Winkeln gezählt. So konnte der Einfluß der spezifischen Benetzbarkeit der unterschiedlichen Minerale, welche hauptsächlich von der Höhe ihrer jeweiligen Oberflächenenergien abhängt, herausgefiltert werden. Für Spinell ergibt sich demnach z.B. folgende Rechnung:  $42^\circ - 35^\circ = 7^\circ \rightarrow |\cos 7 - \cos 0| = 0,0075$ .

Tab. 5.1 Proportionalitätswerte ( $P_{W(\tilde{\gamma}_{SL})}$ ) der untersuchten Minerale.

	<i>Spinell</i>	<i>Enstatit</i>	<i>Diopsid</i>	<i>Forsterit</i>
$P_{W(\tilde{\gamma}_{SL})}$	0,0075	(0,0152)	0,0728	0,0574

Der  $P_{W(\tilde{\gamma}_{SL})}$  des Enstatits wird aufgrund der in Kap. 4 beschriebenen chemischen Reaktion zwischen Schmelze und Kristall und der daraus resultierenden fehlerhaften Winkelmessungen wahrscheinlich zu groß sein und ist deshalb in Klammern gesetzt. Seine Größenordnung könnte jedoch im Hinblick auf die ebenfalls in Kap. 4 gemachte Annahme ungefähr zutreffen, so daß dieser Wert für die weitere Diskussion benutzt werden soll.

Es zeigt sich, daß die Unterschiede zwischen allen Mineralen deutlich ausgeprägt sind, wobei zwischen Spinell und Enstatit einerseits und Diopsid und Forsterit andererseits der größte Abstand liegt. Spinell und Enstatit besitzen diesen Ergebnissen zufolge eine deutlich geringere Anisotropie als Forsterit. Die vergleichsweise wesentlich höheren Benetzungswinkel des Spinells (Tab. 4.1) deuten jedoch auf entsprechend größere Werte seiner Oberflächenenergie. Es kann deshalb angenommen werden, daß im Gegensatz zu Enstatit der Spinell trotz seiner geringeren Anisotropie im Vergleich zu Olivin, eine stark ausgeprägte Tendenz dazu besitzt, Kristallflächen auszubilden, um so seine Oberflächenenergie zu erniedrigen. Im Kontakt mit Schmelze werden diese Flächen unter Gleichgewichtsbedingungen erhalten bleiben, so daß Spinell sich vermutlich auf die Durchlässigkeit prinzipiell positiv auswirkt. Demgegenüber dürften Schmelzkanäle, die von Enstatit begrenzt werden, in der Regel keine größere Querschnittsfläche aufweisen, als die



allein von Olivin begrenzten Kanäle, was folglich keine erhöhte Durchlässigkeit bedeutet. Ein entsprechend anderes Verhalten ergibt sich dagegen bei Diopsid, dessen  $P_w$  leicht höher ausfällt als beim Forsterit. Es ist deshalb zu erwarten, daß im Kontakt mit Schmelze die Tendenz zur Ausbildung von F-Flächen für Diopsid stärker entwickelt ist und damit zugleich die Durchlässigkeit an solchen Stellen steigt.

Die Bedeutung der Ergebnisse für die Konnektivitätsschwelle  $f_c$ , welche das für eine Vernetzung benötigte minimale Schmelzvolumen beschreibt (s. Kap. 1.3), wird aus dem obigen Befund offensichtlich. Während die Beteiligung von Spinell und Diopsid aufgrund ihrer stärkeren Neigung zur Ausbildung von F-Flächen die Höhe von  $f_c$  steigern werden, scheint dies für Enstatit nicht der Fall zu sein. Ein großer Enstatitanteil in der Mineralmatrix würde demnach die Wahrscheinlichkeit erhöhen, daß der Wert von  $f_c$  gering ausfällt.

## 5.2 Theoretische Abschätzung von Oberflächenenergien

Eine grobe theoretische Abschätzung für die Größenordnung der Oberflächenenergie  $\gamma$  auf unterschiedlichen Kristallflächen findet sich in der Arbeit von BRACE & WALSH (1962). Sie verwenden dafür die folgende Formel, in welche die elastische Konstante des jeweiligen Minerals in Form des senkrecht zur betrachteten Oberfläche wirkenden Elastizitätsmoduls  $E$  miteinfließt:

$$\gamma = \frac{E a^2}{d_0 \pi^2} \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnet  $a$  den Atomradius der in der Spaltfläche liegenden Atome und  $d_0$  den Abstand der Spaltflächen, welcher entweder kleiner oder gleich den Ausmaßen der Elementarzelle sein kann (BRACE & WALSH, 1962). Die Schwäche dieser Formel offenbart sich bei der Bestimmung des Wertes  $a$  für Minerale mit komplizierten Kristallstrukturen. Ein zusätzlicher Mangel besteht darin, geeignete Werte für die  $E$ -Module der (110) Flächen sowie (210) für Enstatit zu erhalten, so daß hierfür keine theoretische Abschätzung vorgenommen werden konnte. Die Elastizitätsmodule der übrigen Mineralflächen sind in Tab. 5.2 zusammen mit den anderen benötigten Daten sowie den berechneten Oberflächenenergien ( $\gamma$ ) aufgelistet.

Tab. 5.2 Zusammenstellung der nach Gl. (5.1) berechneten Werte von  $\gamma$  mit den dazu benötigten Daten, die sich aus der Kristallstruktur ergeben (siehe Text).

	$E$ (GPa)*	$a$ (Å)	$d_0$ (Å)	$g$ (J/m <sup>2</sup> )
Spinell				
(001)	282	1,11	2,03	<b>1,734</b>
(111)	380	1,11	2,70	<b>1,756</b>
Enstatit				
(100)	224,7	1,06	9,1	<b>0,281</b>
(010)	177,9	0,82	8,81	<b>0,138</b>
(001)	213,6	0,82	5,17	<b>0,281</b>
Diopsid				
(100)	223	1,165	4,875	<b>0,629</b>
(010)	171	0,82	8,9	<b>0,131</b>
(001)	235	0,82	5,25	<b>0,305</b>
Forsterit				
(100)	320,2	1,06	4,75	<b>0,767</b>
(010)	195,9	1,06	5,1	<b>0,437</b>
(001)	233,8	1,06	5,98	<b>0,445</b>

\*Werte aus BRACE & WALSH (1962), BASS (1995), DEER et al. (1995)

Bei der Wahl von  $a$  und  $d_0$  sind neben den Dimensionen der Elementarzellen einige Annahmen hinsichtlich der Spaltflächen in Bezug zur Kristallstruktur notwendig. Die Anzahl der Spaltflächen pro Elementarzelle bestimmt dabei den Wert von  $d_0$ , wohingegen  $a$  die Distanz darstellt, um welche die Atome in der betrachteten Fläche auseinander bewegt werden müssen, damit die Bindungsenergie gerade überwunden wird (vergl. BRACE & WALSH, 1962). Für diese Entfernung wurde wie bei BRACE & WALSH (1962) der gemittelte Ionenradius der für die Bindung verantwortlichen Atome verwendet, wobei das Verhältnis, in welchem die Ionen in den jeweiligen Flächen vertreten sind, als Berechnungsgrundlage diente. So sind z.B. in den Spaltflächen des Forsterits Mg und O im Verhältnis 1:1 vertreten, was für  $a$  den entsprechend diesem Verhältnis gemittelten Wert von  $1,06\text{\AA}$  ergibt ( $0,72\text{\AA} + 1,4\text{\AA} / 2 = 1,06\text{\AA}$ ). Die Werte der Ionenradien wurden aus SHANNON (1976) entnommen, wobei die Abhängigkeit der Ionenradien von der jeweiligen Koordinationszahl (KZ) bereits berücksichtigt ist. Die Größenordnung dieser Abhängigkeit ist in Tab. 5.3 dargestellt.

Tab. 5.3 Abhängigkeit des Ionenradius  $r$  von der Koordinationszahl (KZ) nach RIEDEL (1990).

KZ	8	6	4
$r$	1,1	1,0	0,8

In den beiden betrachteten Spaltflächen des Spinells ist das Verhältnis zwischen Al ( $0,54\text{\AA}$ ) und O dagegen 1:2, so daß sich hier ein Mittelwert von  $1,11\text{\AA}$  ergibt. Die Spaltfläche // der (100) Fläche des Diopsid wird neben Mg von der gleichen Menge Ca ( $1,12\text{\AA}$ ) besetzt, was zusammen mit dem Ionenradius von O zu  $1,165\text{\AA}$  führt. Als Voraussetzung wurde weiterhin angenommen, daß von Spinell abgesehen die Spaltflächen vorrangig die Mg-O Bindungen trennen werden, jedoch auch Silikattetraeder aufbrechen (z.B. bei den Pyroxenen // der (001) und (010) Flächen), für deren Si-O Bindung sich ein mittlerer Abstand von  $0,82\text{\AA}$  ergibt.

Die nach Gl. (5.1) berechnete Oberflächenenergie entspricht annähernd der hier gebrauchten Grenzflächen-energie  $\gamma_{sv}$  und kann daher aufgrund der in Kap. 1.3 dargelegten Proportionalität zwischen  $\gamma_{sv}$  und dem Benetzungswinkel  $\psi$  für einen Vergleich gebraucht werden. In vollem Umfang ist dies jedoch lediglich für Forsterit möglich, da, wie schon erwähnt, für die übrigen Minerale entsprechende Rohdaten (Elastizitätsmodule) zur Berechnung fehlen. In Tab. 5.4 sind die gemessenen und berechneten Werte nebeneinander gestellt worden. Obwohl die Verwendung der Gl. (5.1) bestenfalls eine grobe Abschätzung für die Oberflächenenergie  $\gamma$  der einzelnen Mineralflächen darstellt, stimmen die Größenunterschiede der Werte

Tab. 5.4 Vergleich der gemessenen Benetzungswinkel mit den nach Gl. (5.1) berechneten Oberflächenenergien.

Fläche	$\psi$	$g(J/m^2)$
Spinell		
(001)	35°	1,734
(111)	37°	1,756
(Enstatit)		
(100)	15°	0,281
(010)	6°	0,138
(001)	16°	0,281
Diopsid		
(100)	24°	0,629
(010)	2°	0,131
(001)	8°	0,305
Forsterit		
(100)	22°	0,767
(010)	2,5°	0,437
(001)	3,8°	0,445

tendenziell gut mit den Differenzen der gemessenen Benetzungswinkel überein. Auch die aus den Benetzungswinkeln ableitbare Größe der Oberflächenenergien spiegelt sich in den berechneten Werten wider, was besonders bei Betrachtung des Spinells im Vergleich mit den übrigen Mineralen deutlich wird. Dies läßt vermuten, daß sich diese theoretische Methode zur quantitativen Abschätzung der Oberflächenenergie von Kristallflächen, zumindest für ihre relative Verteilung, recht gut eignet. Bei einem Blick auf die Winkelverteilung des Enstatits ist trotz der Unsicherheit für den einzelnen Wert eine tendenzielle Korrelation mit den berechneten Werten nicht von der Hand zu weisen, was die weiter oben gemachten Annahmen zu rechtfertigen scheint.

### 5.3 Bevorzugte Wegsamkeiten von Partialschmelzen

Die Wegsamkeiten, entlang derer sich Partialschmelzen in Peridotitsystemen bevorzugt bewegen wird, hängt nur bedingt von  $\gamma_{SL}$  ab. Vielmehr spielt bei diesem Vorgang die Höhe der zwischen zwei Mineralkörnern wirkenden Grenzflächenenergie  $\gamma_{SS}$  eine entscheidende Rolle. Auf Korngrenzen mit vergleichsweise großen Werten von  $\gamma_{SS}$  sollte es für die Schmelze energetisch günstiger sein vorzudringen, als auf Flächen mit geringeren Werten. Die Bestrebung solcher Grenzflächen, ihre Grenzflächenenergie durch Benetzung mit Schmelze zu vermindern müsste daher deutlich stärker ausgeprägt sein. Während der geringste mögliche Wert von  $\gamma_{SS}$  an Grenzflächen identischer Minerale gleicher Orientierung allein durch die azimutale Mißorientierung ihrer Gitter bestimmt wird, ist er an Grenzflächen zwischen beliebigen Mineralpaaren eine Funktion des Unterschiedes ihrer Oberflächenenergien (SHELLEY, 1993). Dies wird durch eine Betrachtung der Kristalloblastischen Serie deutlich (PHILPOTTS, 1990: 229), welche aufgrund von Beobachtungen in metamorphen Gesteinen empirische Aussagen über die relativen Oberflächenenergien der beteiligten Minerale zuläßt. Minerale mit hoher Oberflächenenergie tendieren dabei dazu, ihre F-Flächen auf Kosten der angrenzenden Mineralkörner auszubilden, so daß sie unter entsprechenden Bedingungen eine idiomorphe Gestalt annehmen würden. Die Grenzflächenenergien entlang solcher Grenzen wird also recht hoch sein, was für die Schmelze eine bevorzugte Wegsamkeit bedeutet.

Von den in der vorliegenden Arbeit betrachteten Mineralen zeigt der Spinell die insgesamt höchsten Benetzungswinkel, was entsprechend den Ausführungen in Kap. 1.3 auch auf entsprechend hohe Oberflächenenergien schließen läßt. Zwar besitzt der Spinell gleichzeitig eine viel geringere Anisotropie als Forsterit, aber zur Reduzierung seiner hohen Oberflächenenergie er wird dennoch versuchen, seine Kristallflächen auf Kosten der angrenzenden Minerale, im Peridotit also hauptsächlich Olivin, auszubilden. Bedingt durch den Kontrast der Oberflächenenergien, werden die dabei entstandenen Grenzflächen vermutlich hohe Grenzflächenenergien aufweisen, was der Schmelze wiederum als bevorzugte Wegsamkeit dient. In der Arbeit von ZINNGREBE (1998) finden sich Hinweise auf eine bevorzugte Benetzbarkeit des Spinells (dort Chromit) in natürlichen Dunitproben der Inagli-Intrusion (Ostsibirien), in welcher sich im Zentrum von alkalinen bis ultrapotassischen, fraktionierten Ringintrusiva ein kreisförmiges Dunitkumulat befindet, das stellenweise von Klinopyroxenit sowie felsischen Gängen durchsetzt ist. Der in allen Proben vorhandene Chromit wird dabei von einer Intergranularnetzwerke bildenden, metasomatischen Paragenese Cpx + Phlogopit + Magnetit umgeben, welche als Schmelzinfiltrationen interpretiert wird (ZINNGREBE, 1998). Zusätzlich zeigen die Chromite dort häufig ausgebildete Kristallflächen, was trotz der unterschiedlichen Mineralchemie von Chromit und Spinell ebenfalls mit der obigen Annahme zusammenpaßt.

Weitere Beispiele für häufige Schmelzkontakte mit Spinell liefern die Untersuchungen von EDGAR et al. (1989) und ZINNGREBE & FOLEY (1995) an Mantelxenolithen aus der Eifel. Auch hier handelt es sich um Chromspinelle, die meist jedoch einen erheblichen Al-Gehalt

aufweisen (bis zu 48wt%) und von Glas umgeben werden, für das ein Mantelursprung angenommen wird.

Den Beobachtungen von TORAMARU & FUJII (1986) zufolge, ist in trockenen, partiell geschmolzenen Mineralaggregaten, die neben Olivin auch Orthopyroxen (Opx) und Klinopyroxen (Cpx) enthalten, eine gute Benetzung vor allem an den von Olivin gebildeten Dreikorn Grenzen zu beobachten, wohingegen Korngrenzen, an denen Opx oder Cpx beteiligt ist, vergleichsweise seltener benetzt werden. Dies legt die Vermutung nahe, daß  $\gamma_{SS}$  an solchen Korngrenzen relativ geringere Werte annimmt, als an Olivinkorngrenzen. Die statistische Auswertung der dort gemessenen dihedralen Winkel scheint diese Vermutung zu bestätigen. TORAMARU & FUJII (1986) geben die Verhältnisse der Grenzflächenenergien  $\gamma_{SS}$  zwischen den verschiedenen Mineralen wie folgt an:  $\gamma_{ol-ol} = 1,25\gamma_{ol-opx} = 1,36\gamma_{ol-cpx}$ .

Ein Zusammenhang zwischen der Grenzflächenenergie und den Oberflächenenergien von zwei angrenzenden Mineralflächen A und B kann hergeleitet werden, wenn die bereits in Kap. 1.2 vorgestellte YOUNGsche Gleichung Anwendung findet, was strenggenommen jedoch nur bei Epitaxie möglich wäre. An die Stelle der Flüssigkeit tritt dann das zweite Mineral und der Winkel  $\psi$  wird Null. Als Grenzflächenenergie ergibt sich hierbei die zwischen den beiden Mineralflächen auftretende Wechselwirkungsenergie (Adhäsion), welche näherungsweise aus dem Betrag der Differenz von beiden Oberflächenenergien  $\gamma_A$  und  $\gamma_B$  resultiert (vergl. SPRY, 1969; BREZESINSKI & MÖGEL, 1993). Es gilt:

$$\gamma_{AB} + \gamma_B \cdot \cos \psi = \gamma_A \quad (\psi = 0)$$

$$\Rightarrow \gamma_{AB} = |\gamma_A - \gamma_B| \quad (5.2)$$

Die Höhe der Grenzflächenenergie hängt also mit dem Unterschied der Oberflächenenergien von beiden beteiligten Mineralflächen zusammen, was weiter oben, am Beispiel des Spinells ja schon angedeutet wurde. Bei Betrachtung von Grenzflächen, die sich zwischen identischen, aber unterschiedlich orientierten Mineralkörnern befinden, fällt auf, daß dort die Höhe der Grenzflächenenergie von der Anisotropie beeinflusst wird. Grundsätzlich bedeutet die beschriebene Abhängigkeit für die Schmelze eine bevorzugte Ausbreitung entlang von Grenzflächen mit relativ stark ausgeprägtem Energiekontrast. Umgekehrt wäre demnach zu erwarten, daß Grenzflächen, an denen zwei Flächen mit ähnlicher Oberflächenenergie zusammenstoßen, weniger häufig mit Schmelze in Kontakt kommen werden. Die exakte Kenntnis der Oberflächenenergien auf den verschiedenen Mineralflächen würde es bei Richtigkeit der genannten Voraussetzungen ermöglichen, Vorhersagen im Hinblick auf die bevorzugten Wegsamkeiten von Partialschmelzen zu treffen.

Im Verlauf des folgenden Abschnitts sollen deshalb die oben beschriebenen Beobachtungen von TORAMARU & FUJII (1986), bezüglich der Verhältnisse von Grenzflächenenergien zwischen Olivin und den beiden Pyroxenen, unter Anwendung dieser

Vorstellungen mit den im vorigen Kapitel ermittelten Abschätzungen der Oberflächenenergie verglichen werden. Nach Gl. (5.2) ergibt sich die Grenzflächenenergie aus der Differenz der Oberflächenenergien, was die dazu nötige Beziehung liefert. Da jedoch für die drei hier zu behandelnden Minerale nur Daten von jeweils drei Kristallflächen vorliegen, es aber in undeformierten Mineralaggregaten sehr unwahrscheinlich ist, daß alle Minerale durch Kristallflächen begrenzt werden (PHILPOTTS, 1990), müssen extrem vereinfachte Bedingungen vorausgesetzt werden. Das bedeutet im Widerspruch zum eben Gesagten, daß sämtliche Minerale ausschließlich von ihren Grundflächen begrenzt sein dürfen, so daß sich lediglich zwischen diesen Flächen Kornkontakte bilden können. Werden dann die Oberflächenenergien der einzelnen Pyroxen- und Forsteritflächen in Gl. (5.2) eingesetzt, was Kap. 5.3 zufolge in etwa der Grenzflächenenergie dieser Korngrenzen entsprechen müsste, ergeben sich mit einer Wahrscheinlichkeit von ca.  $\frac{1}{3}$  (Enstatit), bzw.  $\frac{1}{9}$  (Diopsid) geringere Werte als bei der Kombination von Forsteritflächen mit hohem Energiekontrast (vergl. Tab. 5.5). Für Forsterit sind solche Kombinationen, die hochenergetische Grenzflächen erzeugen, in undeformierten Olivinaggregaten, ohne Vorzugsrichtungen aus geometrischen Gründen hauptsächlich zu erwarten. Darauf weisen die Untersuchungen von FAUL & FITZ GERALD, (1999: Tab. 4-6) hin, welche in deformierten Proben eine Häufung der Korn-mißorientierungen nahe  $90^\circ$  feststellten. Deutlich wird das auch bei Betrachtung der [100] Achse von Olivin, die unter der obigen Voraussetzung, bei völlig vorzugsfreier Orientierung immer auf eine der (001) oder (010) Flächen treffen muß (Abb. 5.1).

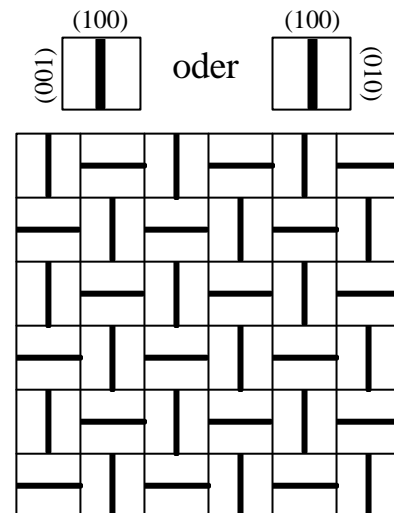


Abb. 5.1 Schematische Darstellung der Anordnung von [100]-Achsen in einem extrem idealisierten Olivinaggregat. Bei völlig vorzugsfreier Orientierung grenzt (100) immer an (001) oder (010).

Durch die Verwendung der in Tab. 5.2 angegebenen Oberflächenenergien können die Grenzflächenenergien aller Flächenkombinationen zwischen Pyroxen und Olivin (Forsterit) berechnet werden, was zu den in Tab. 5.5 gezeigten Werten führt.

Tab. 5.5 Unter Verwendung von Gl. (5.1) berechnete Grenzflächenenergien von Flächenkombinationen zwischen den Pyroxenen und Olivin.

$g_s$ ( $J/m^2$ )	0,437 (010)	0,445 (001)	0,767 (100)
<b>Enstatit</b>	<b>Olivin</b>		
0,281 (100)	0,156	0,164	0,486
0,281 (001)	0,156	0,164	0,486
0,138 (010)	0,299	0,307	0,629

$g_s$ ( $J/m^2$ )	0,437 (010)	0,445 (001)	0,767 (100)
<b>Diopsid</b>	<b>Olivin</b>		
0,629 (100)	0,192	0,184	0,138
0,305 (001)	0,132	0,140	0,462
0,131 (010)	0,306	0,314	0,636

Die Wahrscheinlichkeit  $p$  zur Ausbildung der einzelnen Flächenkombinationen beträgt jeweils  $\frac{1}{9}$ , so daß sich die Höhe einer statistischen, mittleren Grenzflächenenergie  $\gamma_{\text{Mitt}}$  aus der Summe aller mit  $p$  multiplizierten Werte errechnet:

$$\gamma_{\text{Mitt}} = \sum_{i=1}^9 \gamma_{\text{ssi}} \cdot p \quad (5.3)$$

Werden die dabei gewonnenen Werte von  $0,316 \text{ J/m}^2$  (Enstatit) und  $0,278 \text{ J/m}^2$  (Diopsid) mit der entsprechenden mittleren Grenzflächenenergie von Olivin (Forsterit =  $0,326 \text{ J/m}^2$ ) ins Verhältnis gesetzt, so ergibt sich in Anlehnung an TORAMARU & FUJII (1986) folgendes:  $\gamma_{\text{ol-ol}} = 1,03\gamma_{\text{ol-opx}} = 1,17\gamma_{\text{ol-cpx}}$ .

In natürlichen Mineralaggregaten treten die zur Ermittlung dieser Daten verwendeten Grenzflächen sicherlich nur untergeordnet und mit derselben Wahrscheinlichkeit auf, wie andere Grenzflächen beliebiger Orientierung auch. Jedoch dürfte es sich bei ihren Grenzflächenenergien im Hinblick auf die Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Orientierung (Abb. 5.2), um die jeweiligen Durchschnittswerte aller anderen möglichen Flächenkombinationen handeln, da sich die Differenzen der unterschiedliche hohen Oberflächenenergien statistisch betrachtet ausgleichen. Sie geben also tendenziell die tatsächlichen Verhältnisse der Grenzflächenenergien an. Von daher lassen sich die Daten als Approximation gut mit den von TORAMARU & FUJII (1986) bestimmten Verhältnissen in Einklang bringen. Zugleich liefern sie eine mögliche Erklärung für den „Pyroxeneffekt“ durch die prinzipiell meist geringen Oberflächenenergiekontraste zwischen den Grenzflächen von Pyroxenen und Olivin, was für die Schmelze keine bevorzugte Wegsamkeit bedeutet. Günstiger zu benetzende Korngrenzen kommen dagegen zustande, wenn Flächen mit hohem Oberflächenenergiekontrast, wie sie sich z.B. zwischen Spinell und den übrigen Mineralen ergeben, aneinandertreffen.

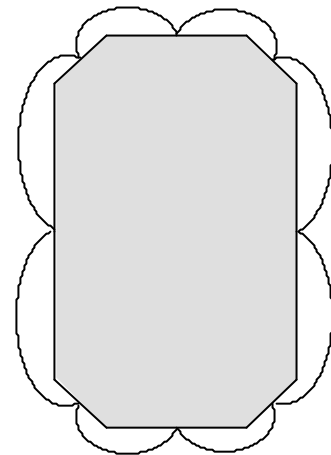


Abb. 5.2 Verteilung der Höhe von Oberflächenenergien eines idiomorphen Kristalls als Funktion der Flächenorientierung in zweidimensionaler Darstellung nach BENNEMA & VAN DER EERDEN (1987) und KLEBER (1998). Während auf den Kristallflächen die jeweils geringsten Oberflächenenergien vorhanden sind, steigen sie mit zunehmender Mißorientierung einer Fläche zunächst an, um bei Annäherung an eine Kristallfläche wieder auf ein Minimum zu sinken.



### 5.4 Die Auswirkung von Deformationen auf die Schmelzverteilung

Die Möglichkeit zur Ausbildung von Korngrenzen mit relativ hohen Grenzflächenenergien kann vor allem dort erwartet werden, wo die Mineralmatrix hydrostatischem Druck ausgesetzt ist. Ein solcher Spannungszustand, bei dem alle drei Hauptspannungen gleich groß sind ( $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$ ), wird unter natürlichen Bedingungen wahrscheinlich nur selten auftreten (vergl. EISBACHER, 1991), so daß im allgemeinen Fall Differentialspannungen wirken, unter deren Einfluß die einzelnen Kristalle deformiert werden. Die dabei zu erwartende Anisotropie der Kristallorientierungen wird heute aufgrund von geophysikalischen Beobachtungen für den Oberen Mantel in globalem Maßstab weitgehend bestätigt (z.B. RIBE, 1989, 1992; ANDERSON, 1990; TOMMASI, 1998) und auf die Regelung von Mantelmineralen durch Rekristallisation oder Fließbewegungen zurückgeführt (vergl. auch WAFF & FAUL, 1992). Die Kristallflächen mit der geringsten Oberflächenenergie kommen dabei senkrecht zur größten kompressiblen Spannung ( $\sigma_1$ ) bevorzugt zur Ausbildung (z.B. BUSSOD & CHRISTIE, 1991), während sich dementsprechend die höher energetischen Flächen meist subparallel zu  $\sigma_1$  ausrichten.

Bei erneuter Anwendung der im vorigen Kapitel gebrauchten Approximation ergeben sich aufgrund des Wegfalls aller Mineralflächen mit geringster Oberflächenenergie nur noch jeweils vier mögliche Flächenkombinationen (für Olivin eine) und die Wahrscheinlichkeit zu ihrer Ausbildung steigt im Vergleich zum obigen Fall auf  $\frac{1}{4}$  (für Olivin  $\frac{1}{2}$ ; Abb. 5.3).

Die Berechnung der Grenzflächenenergieverhältnisse mit den wiederum aus Tab. 5.4 zu entnehmenden Werten zeigt, daß das Verhältnis zwischen  $\gamma_{ol-ol}$  und  $\gamma_{ol-opx}$  auf 0,99 gesunken ist, was auf eine verbesserte Benetzbarkeit der Ol-Opx Korngrenzen deutet, während das Umgekehrte für Diopsid der Fall ist ( $\gamma_{ol-ol} = 1,4\gamma_{ol-cpx}$ ). Diese Überlegungen gelten für den Spannungszustand  $\sigma_1 > \sigma_2 = \sigma_3$ , bei dem, abgesehen von den niedrigenergetischen Mineralflächen, die Orientierung der übrigen Flächen keine Vorzugsrichtungen aufweist. Bei  $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$  wäre demgegenüber jedoch hauptsächlich mit Kornkontakten von Mineralflächen ähnlicher Oberflächenenergie und deshalb

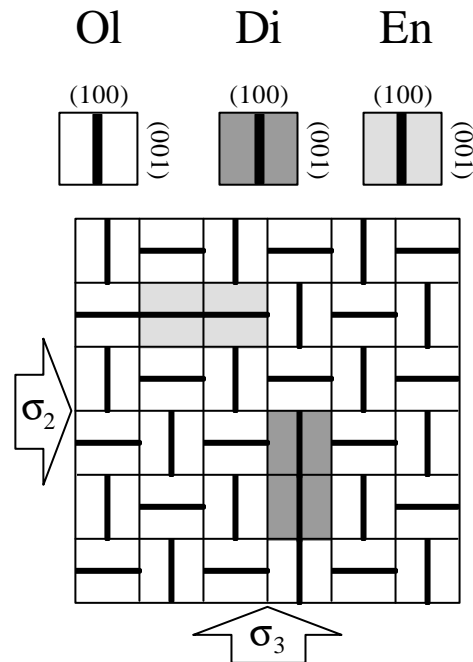


Abb. 5.3 Schematische Darstellung der Anordnung von [100]-Achsen in einem extrem idealisierten Olivinaggregat, das Diopsid (Di) und Enstatit (En) enthält. Bei  $\sigma_1 > \sigma_2 = \sigma_3$  ergeben sich in der  $\sigma_2$ - $\sigma_3$  Ebene zwischen den Pyroxenkörnern und Olivin (Ol) vier mögliche Flächenkombinationen.

geringem Energiekontrast zu rechnen. Unter diesen Bedingungen werden die Grenzflächenenergien an Olivinkorngrenzen geringer ausfallen als bei der Kombination mit Pyroxenflächen, was also für beide Pyroxene die Möglichkeit zur Folge hätte, vermehrt mit Schmelze in Kontakt zu kommen.

Deformationsexperimente mit synthetischen Peridotitproben bei  $\sigma_1 > \sigma_2 = \sigma_3$  zeigten eine bevorzugte Ausrichtung von Schmelztaschen subparallel zu  $\sigma_1$  (DAINES & KOHLSTEDT, 1997). Diese bevorzugte Ausrichtung bleibt jedoch nicht bestehen, wenn die deformierten Proben erneut unter hydrostatischen Druckbedingungen erhitzt werden (BUSSOD & CHRISTIE, 1991; DAINES & KOHLSTEDT, 1997). Die Schmelze breitet sich dann auch entlang der niedrigenergetischen Korngrenzen aus, welche überwiegend von den Olivin (010) Flächen gebildet werden. Bei Betrachtung des mittleren Flächeninhaltes, welchen die Schmelztaschen einnehmen (DAINES & KOHLSTEDT, 1997: Tab. 3), fällt jedoch auf, daß der Wert für die subparallel zu  $\sigma_1$  orientierten Schmelztaschen in den wiedererhitzten Proben nicht kleiner wird, sondern lediglich die Fläche der Schmelztaschen senkrecht zu  $\sigma_1$  stark zunimmt. Es scheinen sich also keine Korngrenzen mit erhöhtem Energiekontrast erneut auszubilden und die subparallel zu  $\sigma_1$  ausgerichteten Mineralflächen bleiben benetzt. Die Schmelze dringt nun verstärkt auf die von den (010) Flächen senkrecht zu  $\sigma_1$  gebildeten Korngrenzen des Olivins vor, welche in diesem Zustand offenbar eine für sie attraktive, d.h. hohe Grenzflächenenergie besitzen. Wahrscheinlich wird sich durch die Deformation das Gesamtverhältnis der Flächen von hoch- und niedrigenergetischen Korngrenzen zugunsten der letzteren verändert haben. Aus diesem Grund könnte vermutet werden, daß die meisten subparallel zu  $\sigma_1$  ausgerichteten Korngrenzen mit relativ hohem Energiekontrast, während der Einwirkung des gerichteten Druckes bereits benetzt worden sind, so daß die vormals niedrigenergetischen Korngrenzen unter den neuen Bedingungen als bevorzugte Wegsamkeiten zur Verfügung stehen.

Das im Oberen Mantel vorherrschende Spannungsfeld, mit im allgemeinen vertikaler Ausrichtung von  $\sigma_1$ , wird sich also unter den obigen Voraussetzungen generell positiv auf die Durchlässigkeit der Mineralmatrix parallel zu dieser Richtung auswirken und zugleich die Wahrscheinlichkeit von Pyroxen-Olivin Korngrenzen erhöhen, für die Schmelze eine bevorzugte Wegsamkeiten darzustellen.

## 5.5 Der Einfluß von Schmelzfilmen auf die Durchlässigkeit

Bei zahlreichen experimentellen Untersuchungen an ultramafischen Mineralaggregaten konnten neben den Schmelzkanälen, die von drei oder mehr Korngrenzen gebildet werden, häufig auch sehr dünne (wenige nm bis zu einigen  $\mu\text{m}$ ) Schmelzfilme beobachtet werden, die entlang von Kornkontakten verteilt sind und so einen Großteil der Korngrenzen benetzen (z.B. WAFF & FAUL, 1992; CMIRAL et al., 1998; JUNG & WAFF, 1998; FAUL & FITZ GERALD, 1999). Auch in natürlichen Proben sind solche Schmelzfilme weitverbreitet (z.B. FRANZ & WIRTH, 1997). Wegen ihrer meist sehr geringen Ausmaße ist es jedoch unwahrscheinlich, daß sie sich auf die Durchlässigkeit des Gesteins auswirken (HESS, 1994; DRURY & FITZ GERALD, 1996), so daß die Migration der Schmelze vorrangig entlang der Kanäle stattfinden wird (vergl. FRANZ & WIRTH, 1997). HESS (1994) zufolge besitzen Schmelzfilme am Kontakt mit den beiden Korngrenzen Übergangsregionen (Abb. 5.4a), in denen sich die Eigenschaften der Flüssigkeit von denen der übrigen Schmelzbereiche unterscheiden. Dieser Effekt wird durch die Oberflächenkräfte der begrenzenden Minerale hervorgerufen, welche sich in der Schmelze bis zu einigen Hundert Ångström weit auswirken können (HESS, 1994). In sehr dünnen Filmen überlappen sich die beiden Übergangsregionen, so daß sich hier auch die Grenzflächenenergie  $\gamma_{\text{SL}}$  von den Werten der Gesamtschmelze unterscheiden muß (Abb. 5.4b).

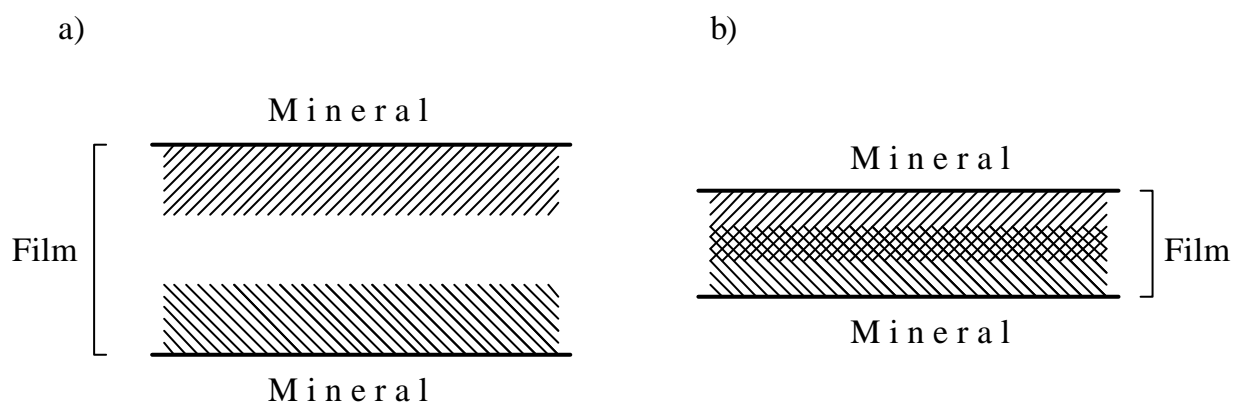


Abb. 5.4 Schematische Darstellung von Schmelzfilmen verschiedener Dicke, die sich zwischen zwei Mineralflächen befinden. a) Die schraffierten Bereiche stellen Übergangsregionen dar, in denen die Schmelze von den Oberflächenkräften der Mineralflächen beeinflusst wird. b) Bei dünnen Schmelzfilmen überlappen sich diese Übergangsregionen. Nach HESS (1994).

Falls es sich bei den Schmelzfilmen um eine stabile Erscheinung handelt, wird diese Grenzflächenenergie vermutlich kleiner sein als  $\gamma_{\text{SS}}$ , dabei aber auch kleiner als  $\gamma_{\text{SL}}$  der Gesamtschmelze. Dieser geringe Wert der Grenzflächenenergie  $\gamma_{\text{SL}}$  dürfte die Ursache sein, weshalb solche dünnen Schmelzfilme als Transportwege für die Schmelze ausscheiden und sie deshalb im Hinblick auf die Durchlässigkeit vernachlässigt werden können.

## 5.6 Schlußbetrachtung

Die Bedeutung der gewonnenen Ergebnisse für die Wechselwirkung von kleinvolumigen primären Mantelschmelzen mit dem umgebenden peridotitischen Material hängt vor allem mit dem Beitrag der betrachteten Minerale zur Durchlässigkeit des Mantelgesteins zusammen. Da Olivin im Oberen Mantel den dominierenden Bestandteil der Mineralmatrix bildet, sind Hinweise auf die Schmelzverteilung und Bewegungsgeschwindigkeiten entlang seiner Korngrenzen im Kontakt mit untergeordneten Matrixmineralen hinsichtlich von metasomatischen Vorgängen oder einer Veränderung der Schmelzzusammensetzung von besonderem Interesse. Es ist zu erwarten, daß dabei das Verhältnis von  $\tilde{\gamma}_{SL}$  des Olivin ( $\tilde{\gamma}_{SL}Ol$ ) zu denjenigen der angrenzenden, nicht identischen Mineralkörner ( $\tilde{\gamma}_{SL}X$ ) eine wichtige Rolle spielt. Je größer die Anisotropie von Mineralkörner ausgeprägt ist, welche zusammen mit Olivin Schmelzkanäle begrenzen, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, daß diese Minerale dort F-Flächen ausbilden werden, was wiederum die Durchlässigkeit für Schmelze und damit gleichzeitig die Migrationsgeschwindigkeit anwachsen läßt. Vor allem, wenn  $\tilde{\gamma}_{SL}X$  den Wert von  $\tilde{\gamma}_{SL}Ol$  übersteigt, dürfte das der Fall sein, da Olivin für sich genommen, in zahlreichen Untersuchungen (z.B. WAFF & FAUL, 1992; CMIRAL et al., 1998) bereits eine deutliche Tendenz zur Ausbildung von F-Flächen zeigte. Zur Veranschaulichung dieses Zusammenhangs sind in Abb. 5.5 vier verschiedene Anordnungen von Mineralkörnern dargestellt, die zusammen einen Schmelzkanal umschließen.

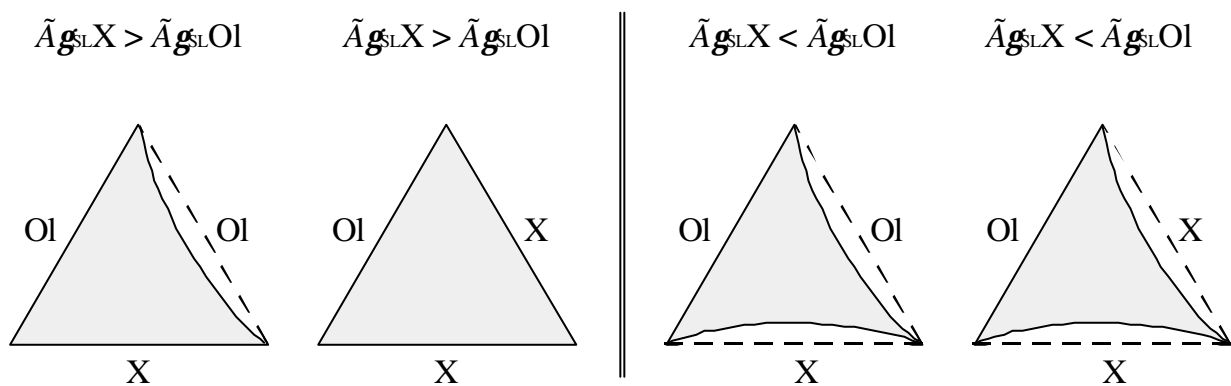


Abb. 5.5 Schematische Darstellung der Querschnittsflächen von Schmelzkanälen zur Verdeutlichung ihrer Abhängigkeit von  $\tilde{\gamma}_{SL}$  der begrenzenden Mineralkörner. Je mehr Minerale mit  $\tilde{\gamma}_{SL}X > \tilde{\gamma}_{SL}Ol$  beteiligt sind, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß F-Flächen ausgebildet werden und das Porenvolumen steigt. Die Darstellung zeigt vier mögliche Konstellationen an Dreikorngrenzen. Das Prinzip kann aber auch auf Schmelzporen ausgedehnt werden, die von mehr als drei Mineralkörnern begrenzt sind.

Die gezeigte Abhängigkeit gilt nicht nur für Schmelzporen an Dreikorngrenzen, sondern kann prinzipiell auch auf anders begrenzte Schmelzkanäle übertragen werden, wie sie in vielen der zitierten experimentellen Studien zu beobachten waren. Dabei wird deutlich, welche Auswirkung  $\tilde{\gamma}_{SL}$  auf die Größe der Schmelzkanäle hat und damit auch auf die Extraktionsgeschwindigkeit. Die Extraktionsgeschwindigkeit steht wiederum in direkter Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung der Schmelze, was für metasomatische Vorgänge bedeutsam ist. Wird z.B. eine in der Tiefe generierte Schmelze angenommen, die

schneller durch das umgebende Gestein aufwärts migriert, als sich ein chemisches Gleichgewicht einstellen kann, folgt daraus die Möglichkeit einer nahezu primären Schmelzzusammensetzung. Dies ist mit einer extremen Form von fraktionierter Aufschmelzung vergleichbar (PHILPOTTS, 1990). Ein entsprechend schneller Aufstieg kann jedoch nur stattfinden, sofern die Viskosität der Schmelze entsprechend gering ist (MCKENZIE, 1989) und die Durchlässigkeit der Mineralmatrix dies zuläßt. Die Beteiligung von Mineralen mit größerem  $\tilde{\gamma}_{SL}$ , oder höherer Oberflächenenergie, als Olivin sie aufweist, an der Matrix, würde sich darauf wahrscheinlich günstig auswirken. Aufgrund von chemischen Reaktionen entlang von Korngrenzen, deren Grenzflächenenergie  $\gamma_{SS}$  relativ hoch ist und so der Schmelze als bevorzugte Wegsamkeiten dienen, könnte zudem mit einer Modifizierung der Schmelzzusammensetzung gerechnet werden. Hierbei wird die Bedeutung der bevorzugten Wegsamkeiten deutlich. Den Überlegungen der vorangegangenen Kapitel nach, scheinen vor allem Olivinkorngrenzen zu Spinell und unter Berücksichtigung des Spannungszustandes, in untergeordnetem Maß vermutlich auch zu den Pyroxenen solche Wegsamkeiten darzustellen.

In den Spinell-Peridotiten der verschiedenen Bereiche des Oberen Mantels sind diese Minerale nach MCDONOUGH & RUDNICK (1998) durchschnittlich mit den in Tab. 5.6 aufgelisteten Gehalten an der Modalzusammensetzung beteiligt.

Tab. 5.6 Modalzusammensetzung von Spinellperidotiten in verschiedenen Mantelbereichen nach MCDONOUGH & RUDNICK (1998).

%	<i>Subkratonisch</i>	<i>Subkontinental</i>	<i>Subozeanisch</i>
Olivin	81	62	75
Opx (Enstatit)	14	24	21
Cpx (Diopsid)	2	12	3,5
Spinell	3	2	0,5

Diopsid wird in diesen Mantelbereichen zwar aufgrund seiner recht hohen Anisotropie prinzipiell einen positiven Einfluß auf die Durchlässigkeit ausüben, seine geringe Gesamtbeteiligung im subkratonischen und subozeanischen Mantel beschränkt diesen Effekt jedoch genau wie bei Spinell. Der insgesamt höhere Opx-anteil dürfte dagegen für die Durchlässigkeit kaum förderlich sein und innerhalb eines coaxialen Spannungsfeldes ( $\sigma_1 > \sigma_2 = \sigma_3$ ), in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von TORAMARU & FUJII (1986), der Schmelze an Olivinkontakten auch nicht als bevorzugte Wegsamkeit dienen.

Die exakte Kenntnis der anisotropen Oberflächenenergien von allen Mineralen, die bei der Entwicklung von primären Schmelzen eine Rolle spielen, sowie eine breitere Datenbasis im Hinblick auf das Ausmaß ihrer Anisotropie wären nötig, um entsprechend umfassendere und konkretere Aus- und auch Vorhersagen zu dieser Fragestellung treffen zu können. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Daten können als entsprechender Beitrag für peridotitische Systeme aufgefaßt werden.

## 6. Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde initiiert und betreut von Herrn Priv. Doz. Dr. S.F. FOLEY und war als Teilprojekt C4, „Die Geometrie und Extrahierbarkeit partieller Schmelzen und Fluidphasen in ultramafischen Gesteinen“, in den Sonderforschungsbereich (SFB) 468, „Wechselwirkungen an geologischen Grenzflächen“, eingebunden. Sämtliche Sachmittel sowie Personalkosten wurden hierüber beschafft. Die Durchführung der Experimente fand in den Räumlichkeiten des Mineralogisch-Petrologischen Institutes der Universität Göttingen statt. Es wurden jedoch auch mehrere, im Rahmen des SFB angeschaffte Geräte, sowohl für analytische Zwecke, als auch für die Probenpräparation genutzt (z.B. Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS), Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) zusammen mit EBSP-Detektor, Bedampfungsanlagen der jeweiligen Geräte). Der Umbau zur Optimierung der für die Experimente benötigten Hochtemperaturöfen erfolgte in enger Zusammenarbeit mit der Werkstatt der Mineralogischen Institute. Auch ein wesentlicher Teil der Probenpräparation wurde dort vorgenommen.

Einige der bei den Experimenten verwendeten Einkristalle stammen aus der Mineralogischen Sammlung der Technischen Universität Berlin und wurden von deren Kustodin, Frau Dr. Susanne Herting-Agthe, freundlicherweise bereitgestellt wofür ihr hier herzlich gedankt sei. Danken möchte ich ebenfalls den Kollegen der AG Foley: Dr. Dorrit Jacob, Dipl.-Min. Detlef Simon, Dr. Richard Brumm, Dipl.-Geol. Bettina Schmickler, Dr. Thomas Zack und natürlich PD Dr. Stephen Foley selbst, die mir bei zahllosen Problemen mit Rat und Tat zur Seite standen, sowie Dr. Knut Roselieb, bei dem ich sowohl für experimentelle, als auch thermodynamische Fragen immer ein offenes Ohr fand. Herrn Prof. Dr. Karl-Heinz Nitsch möchte ich für die Übernahme des Korreferates und die Unterstützung bei einigen experimentellen Problemen danken. Auch die übrigen Mitarbeiter des Mineralogisch-Petrologischen Institutes trugen zu dem sehr angenehmen Arbeitsklima bei, für das ich ihnen dankbar bin.

Weiterhin gilt mein ganz besonderer Dank Herrn Andreas Hampe aus der Zentralwerkstatt der Mineralogischen Institute, dessen Loyalität und konstruktive Hilfe beim Bau der Versuchsanordnung und der sehr aufwendigen Probenpräparation am Gelingen dieser Arbeit wesentlichen Anteil hatten. Nicht unerwähnt bleiben sollen natürlich all diejenigen, welche direkt oder indirekt behilflich waren, namentlich Dr. Till Heinrichs mit seinem FE-REM und Dr. Andreas Kronz an der Mikrosonde, und so zum Erfolg dieser Arbeit beitrugen.

## 7. Literatur

- ANDERSON, D.L (1990): Geophysics of the continental mantle: an historical perspective. - In: MENZIES, M.A. (Ed.) (1990): Continental Mantle. - Oxford Monographs on Geology and Geophysics: **16**, Claredon Press, Oxford: 1-30.
- BALLHAUS, C. (1993): Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. - Contrib. Min. Pet. **114**: 331-348.
- BARROW, G.M. (1984): Physikalische Chemie, 6. Auflage. - Bohrmann Verlag, Wien
- BASS, J.D. (1995): Elasticity of minerals, glasses, and melts. - In: AHRENS, T.J. (Ed.) (1995): Mineral Physics and Crystallography; A Handbook of Physical Constants. - AGU Reference Shelf 2: 45-63.
- BENNEMA, P. & VAN DER EERDEN, J.P. (1987): Crystal graphs, connected nets, roughening transition and the morphology of crystals. - In: SUNAGAWA, I. (Ed.) (1987): Morphology of crystals, Part A. - Materials Sciences of Minerals and Rocks, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo: 1-75.
- BISCHOF, C. & POSSART, W. (1983): Adhäsion, Theoretische und experimentelle Grundlagen. - Akademie Verlag Berlin, 272 S.
- BRACE, W.F. & WALSH, J.B. (1962): Some direct measurements of the surface energy of quartz and orthoclase. - Am. Min., **47**: 1111-1122.
- BREZESINSKI, G. & MÖGEL, H.-J. (1993): Grenzflächen und Kolloide. - Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 269 S.
- BRUMM, R. (1999): Die Experimentelle Bestimmung von Amphibol/Schmelze-Verteilungskoeffizienten in lamproitischen und lamprophyrischen Systemen. - Cuvillier Verlag, Göttingen, Diss., 132 S.
- BRUNO, E., CARBONIN, S. & MOLIN, G. (1982): Crystal structures of Ca-rich clinopyroxenes on the CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> join. - Tschermarks Mineral. Petrogr. Mitteil., **29**: 223-240.
- BULAU, J.R. & WAFF, H.S. (1979): Mechanical and thermodynamic constraints on fluid distribution in partial melts. - Jour. Geophys. Res., **84**: 6102-6108.
- BUNGE, H.J. (1985): Representation of preferred orientations. - In: WENK, H.R. [Ed.] (1985): Preferred orientation in deformed metals and rocks; an introduction to modern texture analysis. - Academic Press: 73-108.
- BUSSOD, G.Y. & CHRISTIE, J.M. (1991): Textural development and melt topology in spinel lherzolite experimentally deformed at hypersolidus conditions. - Jour. Petrol., Special Lherzolites Issue: 17-39.
- CAMERON, M. & PAPIKE, J.J. (1980): Crystal chemistry of silicate pyroxenes. - Reviews in Mineralogy, 7: 5-92.
- CEMI, L. (1988): Thermodynamik in der Mineralogie. - Springer Verlag, 311 S.
- CMIRAL, M., FITZ GERALD, J.D., FAUL, U.H. & GREEN, D.H. (1998): A close look at dihedral angles and melt geometry in olivine-basalt aggregates: a TEM study. - Contrib. Min. Pet. **130**: 336-345.
- COX, K.G., MCKENZIE, D. & WHITE, R.S. (1993): Melting and Melt Movement in the Earth. - The Royal Society, Oxford university Press, 222 S.

- DEER, W.A., HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. (1995): The rock forming minerals, 2<sup>nd</sup> edition. - Longman Group Ltd., 696 S.
- DEINES, P., NAFZIGER, R.H., ULMER, G.C. & WOERMANN, E. (1974): Temperatur - oxygen fugacity tables for selectet gas mixtures in the system C-H-O at one atmosphere total pressure. - Bulletin of the earth and mineral sciences experiment station, **88**, 129 S.
- DRURY, M.R. & FITZ GERALD, J.D. (1996): Grain boundary melt films in an experimentally deformed olivine-orthopyroxene rock: implications for melt distribution in upper mantle rocks. - Geophys. Res. Lett., **23**: 701-704.
- EDGAR, A.D. (1973): Experimental petrology, basic principles and techniques. - Clarendon Press, Oxford, 217 S.
- EDGAR, A.D., FLOYD, F.E., FORSYTH, D.M. & BARNETT, R.L. (1989): Origin of glass in upper mantle xenoliths from the quarternary volcanics of Gees, West Eifel, Germany. - Contrib. Min. Pet., **103**: 277-286.
- EISBACHER, G.H. (1991): Einführung in die Tektonik. - Enke Verlag, Stuttgart, 310 S.
- EVANS, B.W. & TROMMSDORFF, V. (1974): Stability of enstatite + talc, and CO<sub>2</sub>-metasomatism of metaperidotite, Val d'Efra, Lepontine Alps. - Am. Jour. Sci., **274**: 274-296.
- FAUL, U.H. (1997): Permeability of partially molten upper mantle rocks from experiments and percolation theory. - Jour. Geophys. Res., **102**: 10299-10311.
- FAUL, U.H., TOOMEY, D.R. & WAFF, H.S. (1994): Intergranular basaltic melt distributed in thin elongated inclusions. - Geophys. Res. Lett., **21**:29-32.
- FAUL, U.H. & FITZ GERALD, J.D. (1999): Grain misorientations in partially molten olivin aggregates: an electron backscatter diffraction study. - Phys. Chem. Minerals, **26**: 187-197.
- FOLEY, S. (1992): Vein-plus-wall-rock melting mechanisms in the lithosphere and the origin of potassic alkaline magmas. - Lithos, **28**: 435-453.
- FRANZ, L. & WIRTH, R. (1997): Thin intergranular melt films and melt pockets in spinel peridotite xenoliths from the Rhön area (Germany): early stage of melt generation by grain boundary melting. - Contrib. Min. Pet., **129**: 268-283.
- FRASER, K.J. & HAWKESWORTH, C.J. (1992): The petrogenesis of group 2 ultrapotassic kimberlites from Finsch Mine, South Africa. - Lithos, **28**: 327-345.
- FYNN, G.W. & POWELL, W.J.A. (1988): Cutting and polishing optical and electronic materials, 2<sup>nd</sup> edition. - Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 229 S.
- GERTHSEN, C., KNESER, H.O. & VOGEL, H. (1989): Physik, 16. Auflage. - Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 920 S.
- GROVE, T.L. (1981): Use of FePt alloys to eliminate the Iron Loss Problem in 1 atmosphere gas mixing experiments: Theoretical and practical considerations. - Contrib. Min. Pet., **78**: 298-304.
- GUILBERT, J. POUPINET, G. & JIANG MEI (1996): A study of azimuthal P residuals and shear-wave splitting across the Kunlun range (Northern Tibetan plateau). - Phys. Earth Planet. Inter., **95**: 167-174.
- HARTE, B., HUNTER, R.H., & KINNY, P.D. (1993): Melt geometry, movement and crystallization, in relation to mantle dykes, veins and metasomatism. - In:



- COX et al. [Ed.] (1993): *Melting and Melt Movement in the Earth*. - The Royal Society, Oxford university Press: 1-21.
- HELLWEGE, K.-H. (1981): *Einführung in die Festkörperphysik*, 2. Auflage. - Springer Verlag, 640 S.
- HESS, P.C. (1994): Thermodynamics of thin fluid films. - *Jour. Geophys. Res.*, **99**: 7219-7229.
- HOLNESS, M.B. (1997): Surface chemical controls on pore-fluid connectivity in texturally equilibrated materials. - In: JAMTVEIT, B & YARDLEY, B.M.D. [Ed.] (1997): *Fluid flow and transport in rocks*. - Chapman & Hall: 149-169.
- HORN, I. (1995): *Die Bestimmung des Verteilungsverhaltens der HFSE, LSEE und ausgewählter Übergangselemente zwischen Spinell und Schmelzen; Eine experimentelle Studie*. - Diss., Göttingen, 85 S.
- HUEBNER, J.S. (1987): Use of gas mixtures at low pressure to specify oxygen and other fugacities of furnace atmospheres. - In: ULMER, G.C. & BARNES, H.L. [Ed.] (1987): *Hydrothermal experimental techniques*. - John Wiley et Sons: 20-60.
- IISHI, K. & KITAYAMA, K. (1995): Stability of high clinochroite. - *N. Jb. Miner. Mh.*, 1995, Heft 2: 65-74.
- JUNG, H. & WAFF, H.S. (1998): Olivine crystallographic control and anisotropic melt distribution in ultramafic partial melts. - *Geophys. Res. Lett.*, **25**: 2901-2904.
- KADIK, A. (1997): Evolution of earth's redox state during upwelling of carbone-bearing mantle. - *Phys. Earth Planet. Inter.*, **100**: 157-166.
- KERN, R. (1987): The equilibrium form of a crystal. - In: SUNAGAWA, I. (Ed.) (1987): *Morphology of crystals, Part A*. - Materials Sciences of Minerals and Rocks, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo: 77-206.
- KLEBER, W., BAUTSCH, H.J. & BOHM, J. (1998): *Einführung in die Kristallographie*, 18. Auflage. - Verlag Technik Berlin, 416 S.
- KOHLSTEDT, D.L. (1992): Structure, rheology and permeability of partially molten rocks at low melt fractions. - In: *Mantle flow and melt generation at mid-ocean ridges*. - Geophysical Monograph **71**: 103-121.
- LAPORTE, D. & PROVOST, A. (1993): Grain-scale distribution of melts in partially molten crustal sources: the importance of anisotropy of solid/liquid interfacial energies on wetting angles. - *Terra abstracts*, **5**: 519.
- LAPORTE, D. & WATSON, E.B. (1995): Experimental and theoretical constraints on melt distribution in crustal sources: the effect of crystalline anisotropy on melt interconnectivity. - *Chem. Geol.*, **124**: 161-184.
- LAPORTE, D., RAPAILLE, C. & PROVOST, A. (1997): Wetting angles, equilibrium melt geometry, and the permeability threshold of partially molten crustal protoliths. - In: BOUCHEZ, J.L., HUTTON, D.H. & STEPHENS, W.E. [Eds.] (1997): *Granite: From segregation of melt to emplacement fabrics*. - Kluwer, Amsterdam: 31-54.
- LEE, L.-H. (1991): Recent studies in polymer adhesion mechanisms. - In: LEE, L.-H. [Ed.] (1991): *Adhesive bonding*. - Plenum Press, New York: 1-30.
- LEVIN, E.M., ROBBINS, C.R. & McMURDIE, H.F. (1974): *Phase diagrams for ceramists*, 3<sup>rd</sup> edition. - The American Ceramic Society, 656 S.

- LIND, D. (1997): Koordinaten, Vektoren, Matrizen. Einführung in die lineare Algebra und analytische Geometrie. - Spektrum Akademischer Verlag, 271 S.
- LINDSLEY, D.H., SPEIDEL, D.H. & NAFZIGER, R.H. (1968): P-T-f<sub>O<sub>2</sub></sub> relations for the system Fe-O-SiO<sub>2</sub>. - Am. Jour. Sci., **266**: 342-360.
- MATSUI, M. & PRICE, G.D. (1992): Computer simulation of the MgSiO<sub>3</sub> polymorphs. - Phys. Chem. Min., **18**: 365-372.
- MATTHES, S. (1990): Mineralogie, 3. Auflage. - Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 448 S.
- MATTIOLI, G.S., BAKER, M.B., RUTTER, M.J., & STOLPER, E.M. (1989): Upper mantle oxygen fugacity and its relationship to metasomatism. - Jour. Geol., **97**: 521-536.
- McDONOUGH, W.F. & RUDNICK, R.L. (1998): Mineralogy and composition of the upper mantle. - Reviews in Mineralogy, **37**: 139-164.
- McKENZIE, D. (1985): The extraction of magma from the crust and mantle. - Earth Planet. Sci. Lett., **74**: 81-91.
- McKENZIE, D. (1989): Some remarks on the movement of small melt fractions in the mantle. - Earth Planet. Sci. Lett., **95**: 53-72.
- MENZIES, M.A. (Ed.) (1990): Continental Mantle. - Oxford Monographs on Geology and Geophysics: **16**, Clarendon Press, Oxford, 184 S.
- MOORE, W.J. & HUMMEL, D.O. (1986): Physikalische Chemie, 4. Auflage. - Walter de Gruyter, 1236 S.
- MUAN, A. (1958): Phase equilibria at high temperatures in oxide systems involving changes in oxidation states. - Am. Jour. Sci., **256**: 171-207.
- MURAKAMI, T., TAKEUCHI, Y. & YAMANAKA, T. (1984): X-ray studies on protoenstatite. - Z. Kristallogr., **166**: 263-275.
- NAFZIGER, R.H., ULMER, G.C. & WOERMANN, E. (1971): Gaseous buffering for the control of oxygen fugacity at one atmosphere. - In: ULMER, G.C. [Ed.] (1971): Research techniques for high pressure and temperature. - Springer Verlag: 9-41.
- NEUMANN, B. (1996): Texturbildende Prozesse in rekristallisierten Quarzpolykristallen.- Geotekt. Forsch., **87**: 1-154.
- PHILPOTTS, A.R. (1990): Principles of igneous and metamorphic petrology. - Prentice Hall, 498 S.
- RIBE, N.M. (1989): Seismic anisotropy and mantle flow. - Jour. Geophys. Res., **94**: 4213-4223.
- RIBE, N.M. (1992): On the relation between seismic anisotropy and finite strain. - Jour. Geophys. Res., **97**: 8737-8747.
- RIEDEL, E. (1990): Anorganische Chemie; 2., verbesserte Auflage. - Walter de Gruyter, Berlin, 849 S.
- RIGNAULT, E., PROVOST, A. & LAPORTE, D. (1996): Modelling the effect of surface energy anisotropy on the grain-scale geometry of a partial melt in a polycrystalline aggregate. - Terra abstracts, **8**: 55-56.

- RILEY, G.N. & KOHLSTEDT, D.L. (1990): An experimental study of melt migration in an olivin-melt system. - In: RYAN [Ed.] (1990): Magma transport and storage. - John Wiley & Sons, 77-86.
- ROLLINSON, H. (1994): Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. - Longman Scientific & Technical, 352 S.
- RYAN, M.P. [Ed.] (1990): Magma transport and storage. - John Wiley & Sons, 420 S.
- SALMANG, H. & SCHOLZE, H. (1982): Keramik, Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften, 6. Auflage. - Springer Verlag, 308 S.
- SCHMIDT, P.F., BALK, L.J., BLASCHKE, R., BRÖCKER, W., DEMM, E., ENGEL, L., GÖCK, R., HANTSCH, H. HAUERT, R., KREFTING, E.R., MÜLLER, T., RAITH, H., ROTH, M. & WOODTLI, J. (1994): Praxis der Raster-elektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse. - Expert Verlag, 810 S.
- SCHOLZE, H. (1988): Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften, 3. Auflage. - Springer Verlag, 407 S.
- SCHRADER, H., BOYSEN, H., FREY, F. & CONVERT, P. (1990): On the phase transformation proto- to clino/ orthoenstatite; neutron powder investigation. - Phys. Chem. Min., **17**: 409-415.
- SCOTT, D.R. & STEVENSON, D.J. (1986): Magma ascent by porous flow. - Jour. Geophys. Res., **91**: 9283-9296.
- SHANNON, R.D. (1976): Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. - Acta Cryst., **A32**: 751-767.
- SHELLEY, D. (1993): Igneous and metamorphic rocks under the microscope. - Chapman & Hall, 445 S.
- SMYTH, J.R. & BISH, D.L. (1988): Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals. - Allen & Unwin, 332 S.
- SPRY, A. (1969): Metamorphic textures. - Pergamon Press, 350 S.
- SUNAGAWA, I. (Ed.) (1987): Morphology of crystals, Part A. - Materials Sciences of Minerals and Rocks, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, 365 S.
- TOMMASI, A. (1998): Forward modeling of the development of seismic anisotropy in the upper mantle. - Earth Planet. Sci. Lett., **160**: 1-13.
- TORAMARU, A. & FUJII, N. (1986): Connectivity of melt phase in a partially molten peridotite. - Jour. Geophys. Res., **91**: 9239-9252.
- TRÖGER, W.E. (1971): Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, Teil 1, 4. Auflage. - E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 187 S.
- TURCOTTE, D.L. & PHIPPS MORGAN, J. (1992): The physics of magma migration and mantle flow beneath a mid-ocean ridge. - In: Mantle flow and melt generation at mid-ocean ridges. - Geophysical Monograph **71**: 155-182.
- ULMER, G.C. (1971): Research techniques for high pressure and temperature. - Springer Verlag, 367 S.
- VON BARGEN, N. & WAFF, H.S. (1986): Permeabilities, interfacial areas and curvatures of partially molten systems: results of numerical computations of equilibrium microstructures. - Jour. Geophys. Res., **91**: 9261-9276.

- WAFF, H.S. & BULAU, J.R. (1979): Equilibrium fluid distribution in an ultramafic partial melt under hydrostatic stress conditions. - *Jour. Geophys. Res.*, **84**: 6109-6114.
- WAFF, H.S. & FAUL, U.H. (1992): Effects of crystalline anisotropy on fluid distribution in ultramafic partial melts. - *Jour. Geophys. Res.*, **97**: 9003-9014.
- WANAMAKER, B.J. & KOHLSTEDT, D.L. (1991): The effect of melt composition on wetting angle between silicate melts and olivine. - *Phys. Chem. Minerals*, **18**: 26-36.
- WATSON, E.B. (1982): Melt infiltration and magma evolution. - *Geology*, **10**: 236-240.
- WATSON; E.B. & BRENAN, J.M. (1987): Fluids in the lithosphere, 1. Experimentally-determined wetting characteristics of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluids and their implications for fluid transport, host-rock physical properties, and fluid inclusions formation. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, **85**: 497-515.
- WATSON; E.B., BRENAN, J.M. & BAKER, D.R. (1990): Distribution of fluids in the continental mantle. - In: MENZIES, M.A. (Ed.) (1990): *Continental Mantle*. - Oxford Monographs on Geology and Geophysics: **16**, Claredon Press, Oxford: 111-125.
- WILSON, M. (1989): *Igneous petrogenesis*. - Chapman & Hall, London, 466 S.
- WEDLER, G. (1987): *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. - VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 924 S.
- ZINNGREBE, E. (1998): *Der Inagli-Dunit (Sibirien): Ein Biespiel für metasomatische Effekte alkaliner Silikatschmelzen in Peridotiten*. - Diss. Göttingen, 185 S.
- ZINNGREBE, E. & FOLEY, S.F. (1995): Metasomatism in mantle xenoliths from Gees, West Eifel, Germany: evidence for the genesis of calc-alkaline glasses and metasomatic Ca-enrichment. - *Contrib. Min. Pet.*, **122**: 79-96.

---

## **Lebenslauf**

Am 24.09.1969 wurde ich als Sohn des Polizeibezirkskommissars Heinrich Schäfer und dessen Ehefrau, der Lehrerin Annelene Schäfer-Gläser in Kassel geboren. Von 1976-80 besuchte ich dort eine Grundschule und wechselte 1980 auf das Friedrichsgymnasium Kassel, wo ich 1989 das Abitur erwarb. Unmittelbar darauf folgte der 15monatige Militärdienst. Zum WS 1990/91 begann ich dann an der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i.Br. das Studium der Geologie und legte dort im WS 1992/93 die Vordiplomprüfung ab. Zum SS 1993 wechselte ich zur Georg-August-Universität nach Göttingen, wo ich 1997 bei Prof. Dr. K. Weber mit einer Diplomarbeit über die Petrogenese von Granitoiden aus Namibia das Studium abschloß. Seit Oktober 1997 beschäftige ich mich bei PD Dr. S. Foley mit der vorliegenden Arbeit.