

**Strukturelle, kristallchemische und
phasenpetrologische Untersuchungen an synthetischen und natürlichen
Zoisit- und Klinozoisit-Mischkristallen**

vorgelegt
von Diplom-Geologe
Axel Brunsmann

Vom Fachbereich 9
– Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaften –
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. K.-H. Jacob

Berichter: Prof. Dr. G. Franz

Berichter: Prof. Dr. W. Heinrich

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 3. November 2000

Berlin 2001

D 83

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich eidesstattlich, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation mit dem Titel
“Strukturelle, kristallchemische und phasenpetrologische Untersuchungen an synthetischen und natürlichen Zoisit- und
Klinozoisit-Mischkristallen“
selbstständig verfaßt habe. Außer den in der Arbeit selbst angegebenen Hilfsmitteln und Quellen sowie der unten
aufgeführten Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern habe ich keine weiteren Hilfsmittel oder Quellen
verwendet.

Berlin, 5. 7. 2000

Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern:

- 1) Die stabilen Isotope aus Teil 4 der Arbeit wurden von Herrn Dr. Landwehr an der Universität Göttingen bei Herrn Prof. Dr. Hoefs gemessen. Die Auswertung erfolgte von mir in Absprache mit Herrn Dr. Landwehr und Herrn Prof. Dr. Hoefs.
- 2) Die Selten Erd Elemente der Teile 4 und 5 dieser Arbeit wurden am GFZ-Potsdam bei Herrn Prof. Dr. Erzinger analysiert. Die Auswertung der Daten erfolgte von mir in enger Absprache mit Herrn Prof. Dr. Erzinger.

Vorwort

Diese Arbeit entstand im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG geförderten Drittmittelprojektes „Zoisit-Epidot Phasengleichgewichte“ bei Herrn Prof. Dr. G. Franz im Fachgebiet Petrologie an der Technischen Universität Berlin sowie bei Herrn Prof. Dr. W. Heinrich und Herrn Dr. M. Gottschalk am GeoForschungsZentrum Potsdam.

Herrn Prof. Dr. G. Franz danke ich ganz herzlich für die Möglichkeit, über die spannende Gruppe der Epidotminerale promovieren zu können. Unsere gemeinsamen Diskussionen habe ich sehr geschätzt und fand sie immer anregend.

Herrn Prof. Dr. W. Heinrich und dem GeoForschungsZentrum Potsdam danke ich für die Möglichkeit, die experimentellen Anlagen und analytischen Geräte am GeoForschungsZentrum Potsdam zu nutzen. So konnte ich die Seltenen Erden bei Herrn Prof. Dr. J. Erzinger analysieren lassen. Praktische Unterstützung habe ich von vielen Seiten erfahren. Frau E.-M. Schemmert verdanke ich die Präparation der Dünnschliffe, Frau O. Appelt die große Hilfe bei den Mikrosondenmessungen, Frau I. Bauer die Präparation der Röntgenproben sowie die Durchführung der Röntgenmessungen und Herrn R. Schulz die Hilfe bei den experimentellen Anlagen und der Bedienung von Rechnern und Druckern. Die Diskussionen mit Herrn Dr. M. Gottschalk waren stets sehr hilfreich. Er war es, der mich geduldig in die Mysterien der Rietveld-Strukturverfeinerung einführte. Der gesamten Arbeitsgruppe am GFZ-Potsdam danke ich für die angenehme und stimulierende Arbeitsatmosphäre, insbesondere denjenigen, mit denen ich zeitweilig ein Zimmer teilen durfte: Stefan Melzer, Jens Najorka und Birgit Pöter.

An der TU Berlin half mir Herr H. Winkelmann bei der Durchführung der Hydrothermal- und Piston-Zylinder Experimente. Ohne seinen ständigen Einsatz für das Hochdrucklabor der TU Berlin wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Uli Gernert von der ZELMI war eine große Unterstützung bei den Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop, Herr F. Galbert hat bei den an der ZELMI durchgeführten Mikrosondenmessungen sehr geholfen.

Vielen Dank an alle, die nicht namentlich aufgeführt sind und doch mit großen und kleinen Taten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zusammenfassung

Brunsmann, Axel

Strukturelle, kristallchemische und phasenpetrologische Untersuchungen an synthetischen und natürlichen Zoisit- und Klinozoisit-Mischkristallen

Syntheseexperimente bei 2,0 GPa/750°C im System CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (CFASH) ergaben homogen zusammengesetzte Zoisitkristalle mit Eisengehalten zwischen 0 und 14 Mol% Al₂Fe. Diese wurden röntgenographisch untersucht. Rietveld-Strukturverfeinerungen zeigen, daß innerhalb der orthorhombischen Mischkristallreihe zwei Modifikationen Zoisit I und Zoisit II existieren. Sowohl in Zoisit I als auch in Zoisit II sind die Eisengehalte strukturell begrenzt. IR-Spektren dieser Proben zeigen, daß das Proton in Zoisit zwei Wasserstoffbrücken ausbildet, von denen eine gegabelt ist. Eine Bande bei ~ 2170 cm⁻¹ wird als erster Oberton der "in-plane" Biegeschwingung dieser Wasserstoffbrücke interpretiert. Bandenlagen und integrale Intensitätsverhältnisse erlauben eine Bestimmung der Eisengehalte in Zoisit aus IR-Spektren.

Mit Hilfe von Syntheseexperimenten im CFASH-System bei 0,5 GPa/500-650°C und 2,0 GPa/600-800°C wurden die Phasenbeziehungen zwischen Zoisit und Klinozoisit sowie innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe konstruiert. Zoisit ist die Hochtemperatur/Hochdruckmodifikation. Die eisenfreie Endgliedreaktion Klinozoisit = Zoisit hat eine negative Steigung von - 8 MPa/°C. Mit steigenden Temperaturen werden koexistierender Zoisit und Klinozoisit eisenreicher. Das Zoisit-Klinozoisit 2-Phasenfeld ist sehr schmal. Es konnten zwei monokline Modifikationen Klinozoisit I und Klinozoisit II nachgewiesen werden, zwischen denen ein weiteres 2-Phasenfeld existiert.

Natürliche, bei Hochdruckbedingungen gebildete Zoisitseggregationen zeigen, daß Zoisit signifikante Mengen an Sr, Pb und SEE einbauen kann und eine wichtige Rolle bei hochdruckfaziellen Fluid-Gesteinswechselwirkungen spielt. Berechnete Verteilungskoeffizienten für die LSEE zwischen Zoisit und Fluid belegen, daß die LSEE mit abnehmendem Ionenradius bevorzugt in Zoisit eingebaut werden.

Abstract

Brunsmann, Axel

Structural, crystallochemical and phasepetrological studies on natural and synthetic zoisite- and clinozoisite-solid solutions

Synthesis experiments at 2.0 GPa/750°C in the system CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (CFASH) yielded homogeneous zoisite crystals with iron contents between 0 and 14 mol% Al₂Fe. Run products were examined by X-ray diffractometry. Rietveld structural refinements show, that there exist two modifications zoisite I and zoisite II in the orthorhombic solid solution series. Iron contents in zoisite I as well as in zoisite II are structurally limited. IR-spectra of run products show that in zoisite the proton forms two hydrogen bridges, one of which is bifurcated. One band at ~ 2170 cm⁻¹ is interpreted as the first overtone of the “in-plane“ bending vibration of the bifurcated hydrogen bridge. The positions and the relative integral intensities of the IR-bands allow an estimation of the iron content in zoisite based on IR-spectra.

Based on synthesis experiments in the system CFASH at 0.5 GPa/500 – 650C and 2.0 GPa/600 – 800°C the phase relations between zoisite and clinozoisite as well as within the monoclinic solid solution series has been constructed. Zoisite is the high-temperature and high-pressure modification. The iron-free endmember reaction clinozoisite = zoisite has a negative slope of - 8 MPa/°C. With increasing temperature iron contents in coexisting zoisite and clinozoisite increase. The zoisite-clinozoisite two-phase field is relatively narrow. Within the monoclinic solid solution series two monoclinic modifications clinozoisite I and clinozoisite II has been found. Between them there is a second two-phase field.

Natural high-pressure zoisite segregations show, that zoisite is able to incorporate significant amounts of Sr, Pb and REE and plays an important role during high-pressure fluid-rock interactions. Calculated distribution coefficients for the LREE between zoisite and fluid show that the LREE are increasingly compatible in zoisite with decreasing ionic radius.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Versicherung	1
Vorwort	2
Zusammenfassung	3
Abstract	4
Inhaltsverzeichnis	5
Teil 1 Die Konsequenzen des Einbaues von Fe³⁺ auf die Zoisitstruktur: Rietveld- Strukturverfeinerungen synthetischer Zoisite	9
Zusammenfassung	9
1.1 Einleitung	9
1.2 Methodik	12
1.2.1 Experimentelles Verfahren	12
1.2.2 Experimentelle Technik	12
1.2.3 Analytik	15
1.3 Ergebnisse	16
1.3.1 Petrographie der Syntheseprodukte	16
1.3.2 Röntgendiffraktometrie	19
1.3.2.1 Gitterparameter und Atomkoordinaten	19
1.3.2.2 A-Positionen	23
1.3.2.3 M(1,2)-Oktaeder	25
1.3.2.4 M(3)-Oktaeder	29
1.3.2.5 Tetraeder	31
1.3.2.6 Wasserstoffbrückenbindung	34
1.4 Diskussion	34
1.4.1 Gitterkonstanten und Atomkoordinaten	34
1.4.2 A-Position	37
1.4.3 M(1,2)-Oktaeder	38
1.4.4 M(3)-Oktaeder	39
1.4.5 Tetraeder	39
1.4.6 <i>P-V-T-X</i> -Beziehungen von Zoisit und Klinozoisit	40
1.5 Schlußfolgerungen	43

Teil 2 Die Konsequenzen des Einbaues von Fe³⁺ auf die Zoisitstruktur: FTIR-Spektroskopie synthetischer Zoisite	46
Zusammenfassung	46
2.1 Einleitung	46
2.2 Methodik	48
2.3 Ergebnisse	48
2.3.1 Wellenzahlbereich 3600 – 2950 cm ⁻¹	48
2.3.2 Wellenzahlbereich 2275 – 2100 cm ⁻¹	52
2.3.3 Wellenzahlbereich 1300 – 350 cm ⁻¹	52
2.3.4 Abhängigkeit der Bandenlagen vom Eisengehalt	56
2.3.5 Abhängigkeit der Bandenlagen im Bereich 3600 – 2100 cm ⁻¹ von der Temperatur	57
2.4 Diskussion	60
2.4.1 Wellenzahlbereich 3600 – 2100 cm ⁻¹	60
2.4.2 Abhängigkeit der Bandenlagen im Bereich 3600 – 2000 cm ⁻¹ von der Temperatur	66
2.4.3 Wellenzahlbereich 1300 – 350 cm ⁻¹	67
2.5 Schlußfolgerungen	68
Teil 3 Experimentelle Bestimmung der Zoisit – Klinozoisit Phasenbeziehungen im System CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (CFASH)	70
Zusammenfassung	70
3.1 Einleitung	71
3.2 Methodik	73
3.2.1 Experimentelles Verfahren	73
3.2.2 Experimentelle Technik	73
3.2.2.1 Hydrothermalexperimente	73
3.2.2.2 Piston-Zylinder Versuche	76
3.2.3 Analytik	77
3.3 Ergebnisse	79
3.3.1 Petrographie der Syntheseprodukte	79
3.3.1.1 Hydrothermalversuche; 0,5 GPa/500 – 650°C	79
3.3.1.2 Piston-Zylinder Versuche; 2,0 GPa, 600 – 800°C	86
3.3.2 Zoisit – Klinozoisit Phasenbeziehungen bei 0,5 und 2,0 GPa	88
3.3.3 Klinozoisit Phasenbeziehungen bei 0,5 GPa	92
3.4 Diskussion	93
3.4.1 Syntheseprodukte	93
3.4.2 Zoisit – Klinozoisit Phasenbeziehungen	95

3.4.3 $\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ und $\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ der Reaktion Klinozoisit = Zoisit	97
3.4.4 <i>P-T</i> Stabilität von Fe-Zoisit	98
3.4.5 Klinozoisit Phasenbeziehungen bei 0,5 GPa	100
3.4.6 Phasenbeziehungen im CFASH-System bei 0,5 GPa mit steigenden Temperaturen	102
3.4.7 Der Einfluß von <i>P</i> auf die Stabilitäten von Klinozoisit I und II	109
3.4.8 Zoisit - Klinozoisit Phasenbeziehungen als Geothermobarometer	110
3.5 Schlußfolgerungen	111
Teil 4 Zoisit- und Klinozoisit-Segregationen in Metabasiten (Tauern Fenster, Österreich) als Beleg für Fluid-Gesteinswechselwirkungen unter Hochdruckbedingungen	113
Zusammenfassung	113
4.1 Einleitung	113
4.2 Geologischer Rahmen und Probenbeschreibung	114
4.3 Methodik	118
4.4 Ergebnisse	119
4.4.1 Beschreibung der Segregationen und ihrer Nebengesteine	119
4.4.1.1 Zoisitsegregationen	119
4.4.1.2 Klinozoisitsegregation	120
4.4.1.3 Granatamphibolit	121
4.4.1.4 Albit führender Amphibolit	121
4.4.2 Wachstum, Deformation und Abbau der Zoisite	121
4.4.3 Gesamtgesteinschemie	124
4.4.3.1 Nebengestein	124
4.4.3.2 Segregationen	124
4.4.3.3 Chemische Variationen entlang der Profile 1 und 2	128
4.4.4 Mineralchemie	128
4.4.4.1 Zoisitsegregationen	128
4.4.4.2 Klinozoisitsegregation	133
4.4.5 Interne Massenbilanz	133
4.4.6 Spurenelementreiche akzessorische Phasen im Nebengestein	133
4.4.7 Stabile Isotope	136
4.4.8 Thermobarometrie	138
4.4.8.1 Zoisitsegregationen	138
4.4.8.2 Klinozoisitsegregation	139
4.5 Diskussion	140
4.5.1 <i>P-T-t-d</i> Pfad der Segregationen	140

4.5.2 Fluidquelle	141
4.5.3 Mechanische Aspekte der Segregationsbildung	142
4.5.4 Elementmobilitäten	143
4.6 Schlussfolgerungen	145
Teil 5 Die Verteilung der leichten Seltenen Erden La bis Gd zwischen Zoisit und einer fluiden Phase unter eklogitfaziellen Bedingungen	148
Zusammenfassung	148
5.1 Einleitung	148
5.1.1 Verteilung der SEE	148
5.1.2 Geologischer Rahmen und Probenbeschreibung	150
5.2 Methodik	150
5.3 Ergebnisse	151
5.3.1 Geochemie	151
5.3.1.1 Gesamtgesteinschemie	151
5.3.1.2 Zoisitschemie	153
5.3.2 Massenbilanz	155
5.3.3 Zusammensetzung der fluiden Phase	157
5.3.4 Verteilung der SEE La – Gd zwischen Zoisit und Fluid	159
5.4 Diskussion	160
5.4.1 Konzeptionelles Modell	160
5.4.2 Zusammensetzung der fluiden Phase	160
5.4.3 Transport und Ausfällung der SEE	162
5.4.4 Verteilungskoeffizienten	163
5.5 Schlußfolgerungen	165
Literaturverzeichnis	166
Lebenslauf	175

Teil 1

Die Konsequenzen des Einbaues von Fe³⁺ auf die Zoisitstruktur: Rietveld-Strukturverfeinerungen synthetischer Zoisite

ZUSAMMENFASSUNG

Bei 2,0 GPa/750°C und f_{O_2} des Hämatit-Magnetit Puffers wurden eisenfreie und eisenführende Zoisite synthetisiert und mit EMS, REM und Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Zoisite sind hypidiomorph bis idiomorph, homogen und umfassen den Zusammensetzungsbereich von 0 – 14 Mol% Al₂Fe. Weitere Produktphasen sind Quarz und Klinozoisit.

Strukturverfeinerungen ergeben für eisenfreien Zoisit $a = 16,1913$ (4) Å, $b = 5,5488$ (1) Å, $c = 10,0320$ (3) Å und $V = 901,30$ (5) Å³. Sowohl a , b und c als auch V zeigen im Bereich von etwa 5 Mol% Al₂Fe einen Sprung, der auf zwei Modifikationen (Zoi I und Zoi II) innerhalb der orthorhombischen Mischkristallreihe der Zoisite zurückzuführen ist. Regressionsgeraden ergeben folgende Zusammenhänge zwischen den Gitterkonstanten und den Eisengehalten in Zoisit: Für die Modifikation Zoi I (< ~ 5 Mol% Al₂Fe) gilt: $a = -3,72 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 16,1913$ Å, $b = 6,43 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 5,5488$ Å, $c = 3,43 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 10,0320$ Å, $V = 1,14 \cdot 10^{-1} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 901,3$ Å³, für die Modifikation Zoi II (> ~ 5 Mol% Al₂Fe) gilt: $a = -8,26 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 16,2061$ Å, $b = 8,14 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 5,5486$ Å, $c = 1,18 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 10,0263$ Å, $V = 1,93 \cdot 10^{-1} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 901,6$ Å³. Die Molvolumina sowohl von Modifikation Zoi I als auch Modifikation Zoi II belegen, daß Zoisit unabhängig vom Eisengehalt unter gängigen geologischen Bedingungen ein kleineres Molvolumen besitzt als Klinozoisit und von struktureller Seite die Hochdruckmodifikation sein muß.

Die prinzipiellen strukturellen Änderungen mit steigenden Eisengehalten sind in beiden Modifikationen identisch: a) der M(3)-Oktaeder dehnt sich in a und verkürzt sich in b , b) die Dehnung von M(3) in a bewirkt eine Stauchung und Rotation von T(2), c) die Rotation von T(2) führt zu einer entgegengesetzten Rotation von T(1) und einer Verkipfung von T(1) und T(2) gegeneinander, d) die Verkipfung von T(1) und T(2) dehnt die Struktur in c . Die Rotation von T(1) und T(2) mit steigenden Eisengehalten erzeugt interne Spannungen, die den Eiseneinbau in Zoisit strukturell begrenzen. In Modifikation I werden diese Spannungen durch eine sprunghafte Dehnung in a und die Bildung der Modifikation II abgebaut. In Modifikation II werden diese Spannungen durch den Wechsel zur monoklinen Symmetrie abgebaut.

1.1 Einleitung

Die generell niedrigen Eisengehalte in Zoisit (<< 20 Mol% Al₂Fe, siehe Teil 3) mögen ein Grund dafür sein, daß systematische Arbeiten über die Konsequenzen des Eiseneinbaues auf die Struktur von Zoisit bisher fehlen. Da einerseits die Eisengehalte in Zoisit maßgeblich die Stabilität von Zoisit beeinflussen (siehe Teil 3), andererseits die Stabilität von Zoisit einen Einfluß auf die geochemischen Prozesse und Stoffkreisläufe während Fluid-Gesteinswechselwirkungen unter Hochdruckbedingungen ausübt (siehe Teile 4 & 5), ist die Kenntnis der strukturellen Parameter in Abhängigkeit vom Eiseneinbau von grundlegender Bedeutung. Die Kenntnis dieser Parameter kann helfen, die Phasenbeziehungen zwischen Zoisit und Klinozoisit sowie zwischen Zoisit und anderen eisenführenden Mineralen wie z.B. Granat zu erklären und so Aussagen über die Stabilitätsgrenzen von eisenführendem Zoisit zu treffen.

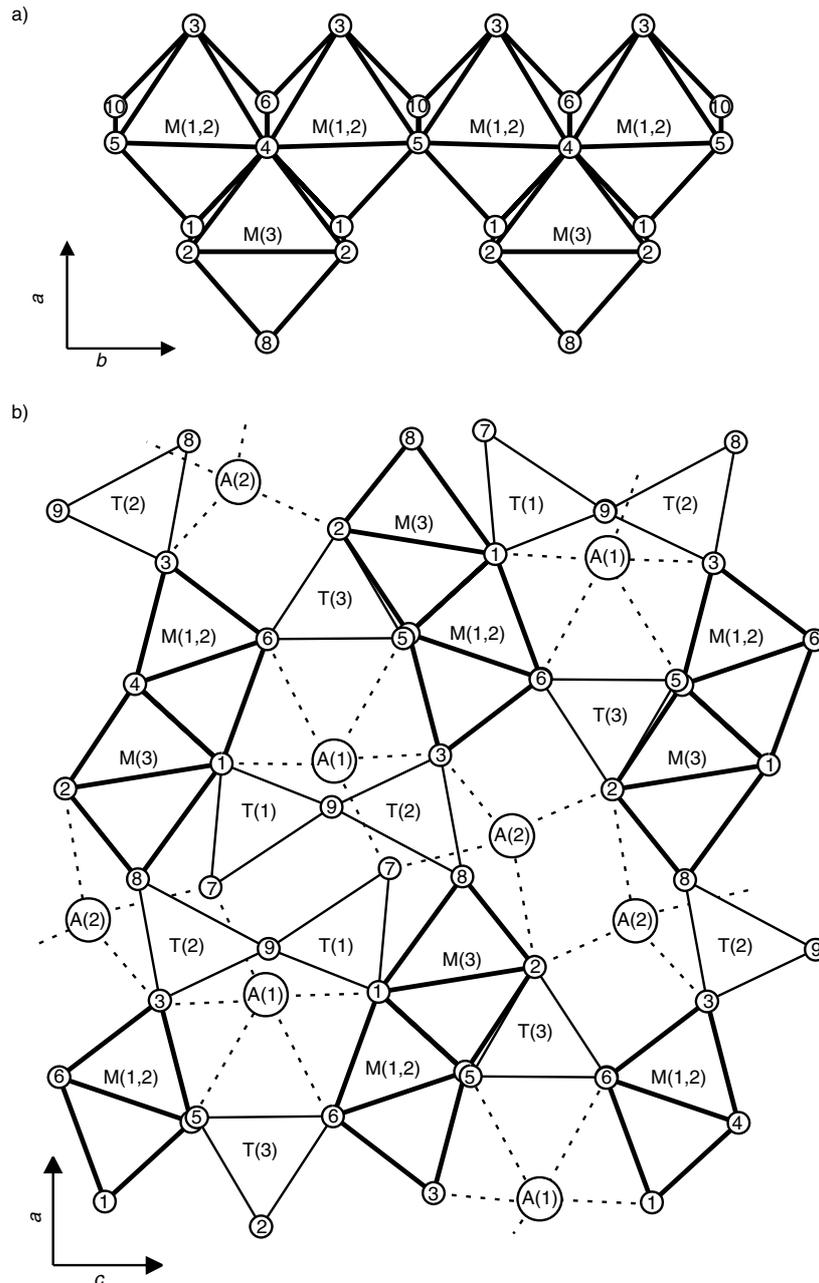


Abb. 1.1: Darstellung der Zoisitstruktur. a) Die beiden nicht äquivalenten Oktaeder M(1,2) und M(3) bilden Oktaederketten parallel b . Die M(1,2)-Oktaeder sind miteinander über die Kanten O(4) – O(6) und O(5) – O(10) zu durchgehenden Ketten verknüpft. Die M(3)-Oktaeder sind mit diesen M(1,2)-Ketten ausschließlich auf einer Seite über die Kanten O(1) – O(4) verknüpft (Projektion auf (001)). b) Isolierte SiO_4 -Tetraeder T(3) sowie Si_2O_7 -Gruppen aus T(1) und T(2) verknüpfen die Oktaederketten in a und c miteinander (Projektion auf (010)).

Röntgenographische Strukturbestimmungen von Zoisit wurden von Fesenko et al. (1955, 1956) durchgeführt. Ihre Daten dienten Dollase (1968) als Ausgangsparameter für die Strukturverfeinerung eines natürlichen Zoisits mit 8 – 11 Mol% Al_2Fe [$a = 16,212$ (8) Å, $b = 5,559$ (6) Å, $c = 10,036$ (4) Å, $V = 904,4$ (1,8) Å³]. Smith et al. (1987)

verfeinerten die Struktur eines natürlichen, nahezu eisenfreien Tansanits [$a = 16,1909$ (15) Å, $b = 5,5466$ (5) Å, $c = 10,0323$ (6) Å, $V = 900,9$ (9) Å³], Comodi & Zanazzi (1997) die eines natürlichen Zoisits mit ~ 10 Mol% Al₂Fe [$a = 16,212$ (3) Å, $b = 5,555$ (1) Å, $c = 10,034$ (2) Å, $V = 903,6$ (4) Å³]. Die Zoisitstruktur wird von Oktaederketten parallel b aufgebaut, die aus zwei nicht äquivalenten, kantenverknüpften Oktaedern M(1,2) und M(3) bestehen (Abb. 1.1a), die von Al und Fe³⁺ besetzt sind, wobei Fe³⁺ ausschließlich im M(3)-Oktaeder eingebaut wird (Ghose & Tsang, 1971). Die M(1,2)-Oktaeder sind über die Kanten O(4) – O(6) bzw. O(5) – O(10) miteinander verknüpft und bilden durchgehende Ketten parallel b . Ausschließlich auf einer Seite sind einzelne M(3)-Oktaeder mit diesen M(1,2)-Ketten über die Kanten O(1) – O(4) verknüpft (Abb. 1.1a). Isolierte SiO₄-Tetraeder (T(3)-Tetraeder) sowie Si₂O₇-Gruppen, die aus den T(1)- und T(2)-Tetraedern gebildet werden, verknüpfen die Oktaederketten in a und c miteinander (Abb. 1.1b). In diesem Gerüst aus verknüpften Oktaederketten entstehen große, VII-fach koordinierte Gitterpositionen A(1) und A(2) (Abb. 1.1b), die von Ca besetzt sind.

Die Gitterkonstanten synthetischer, eisenfreier Zoisite wurden unter anderem von Pistorius (1961) [$a = 16,15$ (1) Å, $b = 5,581$ (5) Å, $c = 10,06$ (1) Å, $V = 907$ (2) Å³], Langer & Lattard (1980) [$a = 16,193$ (2) Å, $b = 5,549$ (1) Å, $c = 10,036$ (2) Å, $V = 901,8$ (1) Å³] und Chatterjee et al. (1984) [$a = 16,1903$ (15) Å, $b = 5,5487$ (7) Å, $c = 10,0337$ (11) Å, $V = 901,37$ (13) Å³] bestimmt, Schmidt & Poli (1994) geben für den von ihnen synthetisierten eisenfreien Zoisit nur das Zellvolumen an [$V = 901,86$ (32) Å³]. Die Daten von Langer & Lattard (1980), Chatterjee et al. (1984) und Schmidt & Poli (1994) stimmen gut überein. Signifikante Unterschiede bestehen zu den von Pistorius (1961) bestimmten Gitterkonstanten. Myer (1966) untersuchte an fünf natürlichen Zoisiten mit 1,6 – 15 Mol% Al₂Fe die Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Eisengehalt. Er fand heraus, daß mit zunehmendem Eisengehalt die Gitterkonstanten und das Zellvolumen ansteigen. Regressionsgeraden seiner Daten ergeben $a = 1,35 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 16,201$ Å, $b = 7,84 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 5,550$ Å, $c = 4,32 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 10,035$ Å und $V = 2,42 \cdot 10^{-1} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 902,2$ Å³.

Myer (1966) und Maaskant (1985) untersuchten den Zusammenhang zwischen Eisengehalten und optischen Parametern in natürlichen Zoisiten. Übereinstimmend mit den Ergebnissen von Termier (1898, 1900) können anhand der Lage der optischen Achsenebene zwei Formen unterschieden werden. Im eisenärmeren β -Zoisit liegt die optische Achsenebene in (010), im eisenreicheren α -Zoisit in (100). Der Übergang von der β - zur α -Form findet bei Eisengehalten von ~ 7 – 9 Mol% Al₂Fe statt. Aufgrund der unterschiedlichen Eisengehalte spricht Myer (1966) von Zoisit (β -Form) und Eisen-Zoisit (α -Form). Mit steigenden Eisengehalten wechselt die Dispersion in Zoisit von $r > v$ (β -Zoisit) zu $r < v$ (α -Zoisit). Der optische Achsenwinkel nimmt im β -Zoisit mit steigenden Eisengehalten kontinuierlich von etwa $2V_\gamma = 55^\circ$ bei 0 Mol% Al₂Fe auf $2V_\gamma = 0^\circ$ im Bereich 7 – 9 Mol% Al₂Fe ab und wird im α -Zoisit wieder kontinuierlich größer (Maaskant, 1985). Allerdings ist bisher nicht klar, mit welchen strukturellen Parametern diese Änderungen der optischen Parameter korrelieren.

Pawley et al. (1996) bestimmten die thermische Ausdehnung eines natürlichen Zoisits mit ~ 3,5 Mol% Al₂Fe [$V/V_0 = 1 + 3,86 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 298)$; $V_0 = 136,1$ cm³/Mol] und fanden, daß für die thermische Ausdehnung der einzelnen Gitterkonstanten gilt: $\alpha_c > \alpha_b > \alpha_a$. Holland et al. (1996) untersuchten die Kompressibilität eines natürlichen, eisenhaltigen Zoisits mit ~ 3,5 Mol% Al₂Fe (identisch mit dem Zoisit von Pawley et al., 1996) und Comodi & Zanazzi (1997) die eines natürlichen Zoisits mit ~ 10 Mol% Al₂Fe. Die von ihnen bestimmten Bulk Moduli sind mit $K_{298} = 279$ (9) GPa (Holland et al., 1996) bzw. $K_{298} = 114$ (2) GPa (Comodi & Zanazzi, 1997) signifikant verschieden.

Eine erneute Bestimmung der Kompressibilität des von Holland et al. (1996) untersuchten natürlichen Zoisits mit ~ 3,5 Mol% Al_2Fe ergab einen Bulk Modulus, der mit $K_{298} = 125$ (3) GPa (Pawley et al., 1998) etwas größer ist als der Bulk Modulus von Comodi & Zanazzi (1997). Grevel et al. (2000) bestimmten die Kompressibilität eines synthetischen, eisenfreien Zoisits. Ihr Bulk Modulus von $K_{298} = 125$ (2) GPa stimmt mit dem Bulk Modulus von Pawley et al. (1998) überein und ist wie dieser größer als der Bulk Modulus von Comodi & Zanazzi (1997). Comodi & Zanazzi (1997), Pawley et al. (1998) und Grevel et al. (2000) stimmen darin überein, daß für die Kompressibilität der einzelnen Gitterkonstanten $\beta_c > \beta_b > \beta_a$ gilt, wohingegen die Daten von Holland et al. (1996) $\beta_b > \beta_c > \beta_a$ zeigen.

Trotz dieser angeführten Arbeiten sind folgende Fragen unbeantwortet:

- 1) Was sind die strukturellen Konsequenzen des Eiseneinbaues in Zoisit? Wie verändern sich die Gitterkonstanten und andere Gitterparameter mit steigendem Eisengehalt in Zoisit?
- 2) Gibt es strukturelle Parameter, die den Eiseneinbau in Zoisit begrenzen?
- 3) Gibt es strukturelle Änderungen mit steigenden Eisengehalten, die mit den optischen Änderungen korrelieren?
- 4) Wie sind die genauen P - V - T - X Verhältnisse in Zoisit sowie zwischen Zoisit und Klinozoisit? Gibt es strukturelle Hinweise, die die zum Teil widersprüchlichen Kompressibilitäten von Zoisit erklären können?

Teil 1 präsentiert die ersten systematischen Daten zu den Konsequenzen des Eiseneinbaues auf die Zoisitstruktur. Um genau definierte Ausgangsprodukte zu erhalten und Einflüsse von in natürlichen Zoisiten eventuell vorhandenen Spurenelementen auszuschließen, wurden Zoisite synthetisiert, die das Zusammensetzungsspektrum von 0 bis 14 Mol% Al_2Fe abdecken. Aufgrund der Größe der synthetisierten Zoisite (bis $> 10 \mu\text{m}$) konnte ihre Zusammensetzung mit der Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) bestimmt werden. Die Röntgendaten können so den genauen Zusammensetzungen zugeordnet werden. Für den gesamten Zusammensetzungsbereich werden Rietveld-Strukturverfeinerungen der Zoisite präsentiert, die die Änderungen der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Eisengehalt aufzeigen.

1.2 Methodik

1.2.1 Experimentelles Verfahren

Ausgangszusammensetzungen für die Experimente waren Oxid-Hydroxid-Mischungen von SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$, die in den stöchiometrischen Verhältnissen der gewünschten Zoisitzusammensetzungen eingewogen wurden (Tabelle 1.1). Die eingewogenen Al/Fe^{3+} Verhältnisse der Versuche entsprechen Zoisitzusammensetzungen von 0 Mol% Al_2Fe (Versuch AB Zoi 3), 4 Mol% Al_2Fe (Versuch AB Zoi 1), 8 Mol% Al_2Fe (Versuch AB Zoi 2), 12 Mol% Al_2Fe (Versuch AB Zoi 4) und 16 Mol% Al_2Fe (Versuch AB Zoi 5) ($\text{Mol\% Al}_2\text{Fe} = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Al}-2)*100$). Um die inkongruente Löslichkeit von Zoisit in der fluiden Phase bei den Versuchsbedingungen zu kompensieren und Quarzsättigung sicherzustellen, wurden alle Versuche mit 10 Gew.% SiO_2 -Überschuß, bezogen auf die stöchiometrische Zusammensetzung, durchgeführt. Da Versuche mit reinem H_2O nicht erfolgreich waren, wurde nach Zimmermann et al. (1996) allen Versuchen eine 1 molare CaBr_2 -Lösung zugegeben. Die Versuche wurden ohne Zoisitkeime durchgeführt, so daß sichergestellt ist, daß ausschließlich Syntheseprodukte analysiert werden.

1.2.2 Experimentelle Technik

Die Piston-Zylinder-Versuche wurden im Hochdrucklabor der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Der

Versuchsaufbau ist in Abb. 1.2 dargestellt, die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 1.1 zusammengefaßt. Zwischen abdichtenden Pyrophyllitringen befindet sich die eigentliche Hochdruckzelle aus Steinsalz (NaCl) (Abb. 1.2a), die bei Versuchsbedingungen plastisch reagiert und eine allseitige, hydrostatische Druckübertragung gewährleistet. Im zentralen Bereich dieser Steinsalzzelle befindet sich die Probenkapsel, die durch einen dünnen Steinsalzmantel vom Widerstandsofen aus Graphit getrennt ist. Das Thermoelement wird von unten bis direkt unter die Probenkapsel geführt und durch einen Pyrophyllitmantel gegen Beschädigung geschützt. Der gesamte Versuchsaufbau wird in eine wassergekühlte Stahlmatrize mit einem Wolframcarbiddkern eingebaut (Abb. 1.2b). Über zwei weitere wassergekühlte Stahlmatrizen mit Wolframcarbiddkern und zwei Wolframcarbiddstempel wird die Hochdruckzelle zusammengepresst. Der Druck wird mit einer hydraulischen 3.15 MN-Eisenkpresse erzeugt. Die verwendeten Hochdruckzellen haben einen Außendurchmesser von 25,8 mm und erlauben einen maximalen Druck von 2 GPa. Die Druckmessung erfolgt mit einer Genauigkeit von ± 50 MPa. Die Temperatur wird mit einem NiCrNi-Thermoelement gemessen. Der Temperaturfehler setzt sich aus Temperaturgradienten innerhalb des Ofens, Eichfehlern sowie Schwankungen bei der Temperaturregelung zusammen und beträgt $\pm 20^\circ\text{C}$.

Tabelle 1.1: Ausgangszusammensetzungen und Versuchsbedingungen der Synthesen

Versuch		AB Zoi 3	AB Zoi 1	AB Zoi 2	AB Zoi 4	AB Zoi 5
Pausch- zusammensetzung	Mol% Al_2Fe	0	4	8	12	16
Einwaage						
Feststoffe:						
SiO₂	[mg]	7,64	7,69	6,81	7,12	7,33
Al₂O₃	[mg]	5,90	5,86	5,11	5,27	5,35
Fe₂O₃	[mg]	0,00	0,12	0,22	0,35	0,47
Ca(OH)₂	[mg]	5,72	5,75	5,09	5,32	5,48
Fluid:						
1m CaBr₂	[mg]	4,94	4,82	5,00	4,85	5,54
Pufferkapsel:						
HM-Puffer	[mg]	200	200	200	200	200
H₂O-Fluid	[μl]	20	20	20	20	20
Kapseln						
Probenkapsel:						
Material		Au	Au	Au	Au	Au
Länge x \varnothing	[mm]	8 x 2	8 x 2	8 x 2	8 x 2	8 x 2
Schweißart		Lichtbogen	Lichtbogen	Lichtbogen	Lichtbogen	Lichtbogen
Pufferkapsel:						
Material		Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
Länge x \varnothing	[mm]	13 x 7				
Schweißart		kalt	kalt	kalt	kalt	kalt
Versuchsbedingungen						
Druck	[GPa]	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Temperatur	[$^\circ\text{C}$]	750	750	750	750	750
Dauer	[Tage]	5	5	5	5	5

Anmerkung: $\text{Mol\% Al}_2\text{Fe} = \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{2-}) \cdot 100$

Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur auf etwa 1,7 GPa (= Zieldruck – 15%) hochgefahren, um sicher zu stellen, daß durch die Druckerhöhung während des Aufheizens der Zieldruck nicht überschritten wird. Anschließend wurde mit einer Aufheizrate von $100^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zur Zieltemperatur von 750°C geheizt. Nach Erreichen der Versuchstemperatur

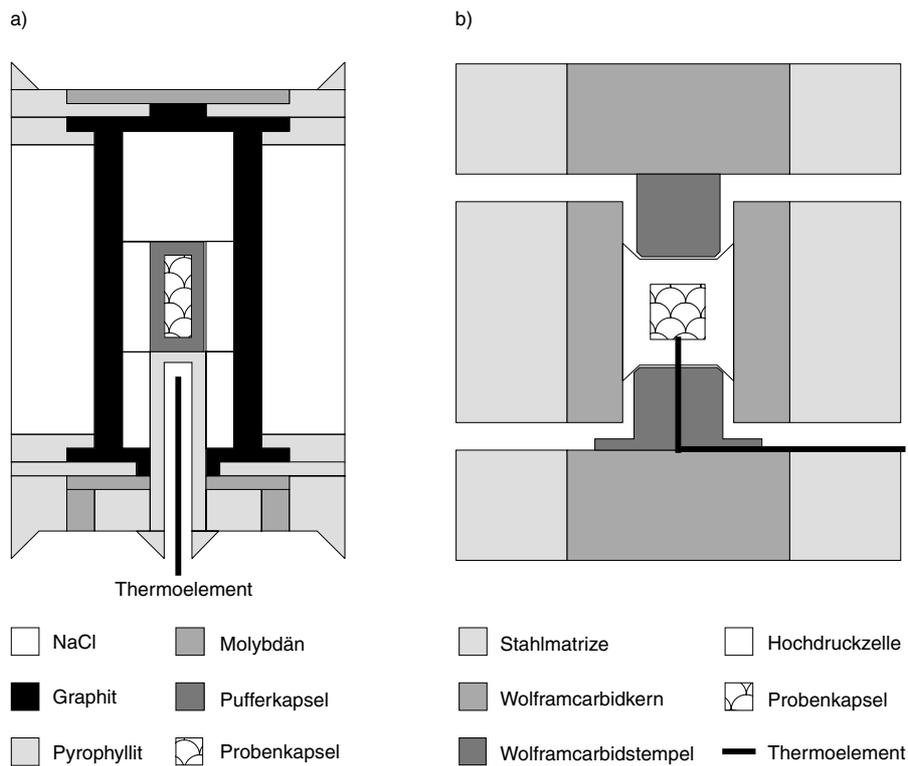


Abb. 1.2: Versuchsaufbau der Piston-Zylinder Experimente. a) Aufbau der Hochdruckzelle: Die Pufferkapsel mit der eigentlichen Probenkapsel befindet sich in einem inneren NaCl-Zylinder, der von einem Widerstandsofen aus Graphit umgeben ist. Dieser wird von einem äußeren NaCl-Mantel umschlossen, der oben und unten von Pyrophyllitringen abgedichtet wird. Das Thermoelement befindet sich direkt unterhalb der Pufferkapsel und wird von einem Pyrophyllitmantel geschützt. b) Die Hochdruckzelle wird in einer Stahlmatrize mit Wolframcarbidkernen platziert. Die Druckübertragung erfolgt mit zwei Wolframcarbidstempeln, die von oben und unten die Hochdruckzelle zusammenpressen.

wurde der Druck bis zum Zieldruck erhöht ("Piston-in" Methode). Nach dem Versuchsende wurden der Heizstrom abgeschaltet und die Probenkapsel in < 30 Sek. auf < 200°C abgeschreckt. Nach vollständiger Abühlung wurde der Druck abgelassen. Die Versuchsdauer der Experimente betrug 5 Tage.

Die Versuche wurden in konventioneller Doppelkapseltechnik durchgeführt. Als Probenkapseln dienten 8 mm lange Au-Kapseln, die aus einem Au-Rohr mit einem Außendurchmesser von 2 mm und einer Wandstärke von 0,1 mm hergestellt wurden. Die Kapseln wurden einseitig mit einem Lichtbogenschweißgerät verschlossen, mit ca. 5 µl 1 molarer CaBr₂-Lösung und 20 mg Probenmaterial beschickt und dann auf der anderen Seite ebenfalls verschweißt. Die geschlossenen Proben wurden gewogen, für 2 Stunden im Trockenschrank bei 110°C getrocknet und anschließend erneut gewogen, um ihre Dichtigkeit zu prüfen. Nach Versuchsende wurden die Kapseln gesäubert, gewogen und anschließend geöffnet und im Trockenschrank bei 110°C für 1 Stunde getrocknet. Um zu kontrollieren, ob die Probenkapseln bei Versuchsende noch Fluid enthielten, wurden die getrockneten Proben gewogen. Gewichtsverluste beim Trocknen entsprechen den Fluidgehalten bei Versuchsende. Um identische Versuchsbedingungen für alle fünf Versuche sicherzustellen, wurden alle fünf Probenkapseln in eine gemeinsame Pufferkapsel gefüllt. Als Pufferkapsel diente eine 13 x 7 mm große Ag-Kapsel, die mit 20 µl H₂O und etwa 200 mg Hämatit-Magnetit-Feststoffpuffer mit einem Verhältnis Hämatit:Magnetit = 9:1 befüllt wurde. Die Pufferkapsel wurde gebördelt und dann kalt geschweißt.

Nach dem Versuch wurde die Pufferkapsel gewogen, geöffnet und im Trockenschrank bei 110°C für 1 Stunde getrocknet. Anschließend wurde der Gewichtsverlust beim Trocknen bestimmt, um sicherzustellen, daß der Puffer während des Versuchs nicht trocken gelaufen war. Das Puffergemisch wurde optisch und röntgenographisch auf Koexistenz beider Pufferphasen untersucht. Vom Probenmaterial wurden Präparate für die Elektronenstrahlmikrosonde, die Rasterelektronenmikroskopie, die Röntgendiffraktometrie und die Infrarotspektroskopie (siehe Teil 2) hergestellt.

1.2.3 Analytik

Die gesamte Analytik wurde am GFZ Potsdam durchgeführt. Die Zusammensetzungen der Syntheseprodukte wurden mit einer SX 50 Mikrosonde mit einem wellenlängendispersiven System der Firma Cameca analysiert. Als Korrekturprogramm diente das PAP-Programm von Pouchou & Pichior (1984). Die Analysebedingungen sind in Tabelle 1.2 zusammengefaßt. Für die Röntgendiffraktometrie wurden von jeder Probe zwei Pulverpräparate (I und II) hergestellt. Hierzu wurden die Versuchsprodukte für einige Minuten in einem Achatmörser gemahlen, mit Elmer's Weißem Leim verdünnt und gleichmäßig auf einer Folie verteilt und getrocknet. Um die Einregelung der Versuchsprodukte zu minimieren, wurde das Probenpulver während des Trocknens gerührt. Die Probenfolie wurde schließlich im Probenhalter plaziert und mit einer zweiten Folie bedeckt.

Tabelle 1.2: Analysebedingungen der Mikrosondenmessungen

Element	Si	Al	Fe	Ca
Standard	Wollastonit	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Wollastonit
Linie	K α	K α	K α	K α
Kristall	TAP	TAP	LIF	PET
Nachweisgrenze [ppm]	572	868	3077	1250
Wertigkeit	4+	3+	3+	2+
Mikrosondentyp		SX 50		
Beschleunigungsspannung		15,0 kV		
Probenstrom		15,0 nA		
Zählzeiten				
Peak [sek]		20		
Hintergrund [sek]		10		
Korrekturprogramm		PAP		

Die Röntgendiffraktogramme an den Pulverpräparaten wurden mit einem vollautomatischen STOE STADI P Diffraktometer mit Cu K α_1 -Strahlung aufgenommen. Das Diffraktometer ist mit einem primären Monochromator und einem 7°-weiten ortsabhängigen Detektor ausgestattet. Die Röntgenröhre wurde mit 40 kV und 40 mA betrieben und die Diffraktogramme im Bereich 8 bis 125° 2 Θ mit einer Detektorschrittweite von 0,1° und einer Auflösung von 0,02° aufgenommen. Die Zählzeiten wurden so gewählt, daß die maximalen Intensitäten der Präparate I etwa 3500 betragen, die der Präparate II etwa 5000.

Die strukturellen Parameter wurden mit dem Programm GSAS für Rietveld-Verfeinerungen von Larson & Van Dreele (1987) verfeinert. Die Peakform ist als Pseudo-Voigt mit variablem Lorentz Charakter definiert. Die Peak-Halbwertsbreite variiert als eine Funktion von 2 Θ mit den Parametern U, V und W von Caglioti et al. (1958). Die Parameter X und Y charakterisieren den Lorentz-Anteil an der Peakform. Aufgrund der Geometrie des STOE STADI P Diffraktometers sind die aufgenommenen Peaks symmetrisch, so daß keine Parameter nötig sind, um die Asymmetrie der Peaks zu beschreiben. Als Ausgangswerte für die Strukturverfeinerungen von Zoisit und Klinozoisit dienen die

Atomkoordinaten, Gitterkonstanten und Raumgruppen von Dollase (1968). Die anisotropen Temperaturfaktoren von Zoisit und Klinozoisit (Comodi & Zanazzi, 1997) wurden nicht mit verfeinert. Die Platzbesetzung von Al und Fe³⁺ auf M(1,2) und M(3) in Zoisit wurde entsprechend der aus den Mikrosondendaten berechneten Strukturformeln vorgenommen. Die Röntgendaten der Präparate I wurden nur mit geordneter Al/Fe³⁺-Verteilung auf M(1,2) und M(3) verfeinert. Nach Ghose & Tsang (1971) wurde Fe³⁺ ausschließlich auf M(3) gesetzt, Al sowohl auf M(3) als auch M(1,2). Die Röntgendaten der Präparate II wurden sowohl mit geordneter als auch statistischer Al/Fe³⁺-Verteilung auf M(1,2) und M(3) verfeinert. Folgende Parameter wurden verfeinert: Skalierungsfaktor, Hintergrund, Nullpunktkorrektur, Gitterkonstanten, Phasenanteile (neben Zoisit sind Quarz und in AB Zoi 4 und AB Zoi 5 Klinozoisit Produktphasen, s.u.), Atompositionen in Zoisit (ohne H), bevorzugte Orientierung, Caglioti U, V, W sowie Lorentz X und Y.

1.3 Ergebnisse

1.3.1 Petrographie der Syntheseprodukte

Die Syntheseprodukte bestehen aus Zoisit und Quarz (AB Zoi 3, AB Zoi 1) oder Zoisit, Quarz und Klinozoisit (AB Zoi 2, AB Zoi 4, AB Zoi 5). In AB Zoi 2 konnte nur in Präparat II Klinozoisit als Produktphase (0,5 Vol%) nachgewiesen werden (Tabelle 1.3).

Tabelle 1.3: Details der Verfeinerungen sowie Gitterkonstanten von Zoisit und Klinozoisit

Versuch	AB Zoi 3		AB Zoi 1		
Pauschzusammensetzung	0 Mol% Al ₂ Fe		4 Mol% Al ₂ Fe		
Zoisitzusammensetzung	0 Mol% Al ₂ Fe		3,5(1,2) Mol% Al ₂ Fe		
Präparat	I	II	I	II	
Details der Verfeinerungen					
maximale Intensität	~ 3000	~ 5000	~ 3000	~ 5000	
2 θ Rasterbereich [°]	8 - 125	8 - 125	8 - 125	8 - 125	
Schrittweite [°]	0,02	0,02	0,02	0,02	
Anzahl Beobachtungen	5848	5848	5848	5848	
Anzahl Parameter	71	73	71	73	
Fe ³⁺ /Al-Verteilung	/	/	geordnet	geordnet	statistisch
χ^2 ^{a)}	1,15	1,17	1,16	1,33	1,35
d Statistik	1,81	1,63	1,67	1,44	1,42
Produktphasen [vol%]					
Zoisit	98	98	95	95	95
Quarz	2	2	5	5	5
Klinozoisit	/	/	/	/	/
Gitterkonstanten					
Zoisit					
a [Å]	16,1952(5)	16,1913(4)	16,1901(6)	16,1900(6)	16,1900(6)
b [Å]	5,5501(2)	5,5488(1)	5,5511(2)	5,5511(2)	5,5511(2)
c [Å]	10,0345(3)	10,0320(3)	10,0333(4)	10,0332(3)	10,0332(3)
V [Å ³]	901,95(6)	901,30(5)	901,72(8)	901,70(7)	901,70(7)
Klinozoisit					
a [Å]	/	/	/	/	/
b [Å]	/	/	/	/	/
c [Å]	/	/	/	/	/
β [°]	/	/	/	/	/
V [Å ³]	/	/	/	/	/

(fortgesetzt)

Tabelle 1.3 (Fortsetzung)

Versuch	AB Zoi 2			AB Zoi 4		
Pauschzusammensetzung	8 Mol% Al ₂ Fe			12 Mol% Al ₂ Fe		
Zoisitzusammensetzung	6,2(2,3) Mol% Al ₂ Fe			9,6(2,3) Mol% Al ₂ Fe		
Präparat	I	II		I	I	
Details der Verfeinerungen						
maximale Intensität	~ 3000	~ 5000		~ 3000	~ 5000	
2 Θ Rasterbereich [°]	8 - 125	8 - 125		8 - 125	8 - 125	
Schrittweite [°]	0,02	0,02		0,02	0,02	
Anzahl Beobachtungen	5848	5848		5848	5848	
Anzahl Parameter	71	78		116	117	
Fe ³⁺ /Al-Verteilung	geordnet	geordnet	statistisch	geordnet	geordnet	statistisch
χ^2 ^{a)}	1,19	1,24	1,27	1,20	1,48	1,51
d Statistik	1,59	1,54	1,51	1,60	1,38	1,35
Produktphasen [vol%]						
Zoisit	97	97	96,7	69	70	70
Quarz	3	2,5	2,6	3	3	3
Klinozoisit	/	0,5	0,7	28	27	27
Gitterkonstanten						
Zoisit						
a [Å]	16,2068(6)	16,2009(5)	16,2009(5)	16,2003(8)	16,1983(8)	16,1983(8)
b [Å]	5,5554(2)	5,5536(2)	5,5536(2)	5,5571(3)	5,5564(2)	5,5564(2)
c [Å]	10,0372(4)	10,0336(3)	10,0336(3)	10,0386(5)	10,0376(5)	10,0375(5)
V [Å ³]	903,71(7)	902,76(6)	902,76(6)	903,74(10)	903,43(10)	903,42(10)
Klinozoisit						
a [Å]	/	nicht verfeinert		8,8712(14)	8,8697(13)	8,8698(13)
b [Å]	/	nicht verfeinert		5,5867(6)	5,5852(6)	5,5852(6)
c [Å]	/	nicht verfeinert		10,1347(12)	10,1339(11)	10,1335(11)
β [°]	/	nicht verfeinert		115,41(1)	115,41(1)	115,41(1)
V [Å ³]	/	nicht verfeinert		453,70(8)	453,46(7)	453,47(7)

(fortgesetzt)

Tabelle 1.3 (Fortsetzung)

Versuch	AB Zoi 5		
Pauschzusammensetzung	16 Mol% Al ₂ Fe		
Zoisitzusammensetzung	11,6 (1,9) Mol% Al ₂ Fe		
Präparat	I	II	
Details der Verfeinerungen			
maximale Intensität	~ 3000	~ 5000	
2 Θ Rasterbereich [°]	8 - 125	8 - 125	
Schrittweite [°]	0,02	0,02	
Anzahl Beobachtungen	5848	5848	
Anzahl Parameter	116	120	
Fe ³⁺ /Al-Verteilung	geordnet	geordnet	statistisch
χ^2 ^{a)}	1,09	1,40	1,42
d Statistik	1,66	1,32	1,30
Produktphasen [vol%]			
Zoisit	41	39	38
Quarz	5	6	6
Klinozoisit	54	55	56
Gitterkonstanten			
Zoisit			
a [Å]	16,1959(13)	16,1964(11)	16,1964(11)
b [Å]	5,5577(4)	5,5580(3)	5,5581(3)
c [Å]	10,0397(8)	10,0400(6)	10,0399(6)
V [Å ³]	903,69(14)	903,80(11)	903,79(10)
Klinozoisit			
a [Å]	8,8661(7)	8,8671(5)	8,8672(5)
b [Å]	5,5890(3)	5,5886(3)	5,5886(3)
c [Å]	10,1370(8)	10,1374(6)	10,1373(6)
β [°]	115,44(1)	115,43(1)	115,43(1)
V [Å ³]	453,61(6)	453,67(5)	453,68(5)

Anmerkungen: Mol% Al₂Fe = Fe³⁺/(Fe³⁺+Al-2)*100; geordnet: Fe³⁺ nur auf M(3); statistisch: Fe³⁺ und Al statistisch auf M(3) und M(1,2) verteilt; ^{a)} $\chi^2 = \sum w_i (y_i^{\text{beob}} - y_i^{\text{kalk}})^2 / (N - P)$ (y : Intensität; $w = 1/y$: Wichtungsfaktor; beob: beobachtet; kalk: berechnet); in Klammern der Fehler (2σ) der letzten Dezimalen

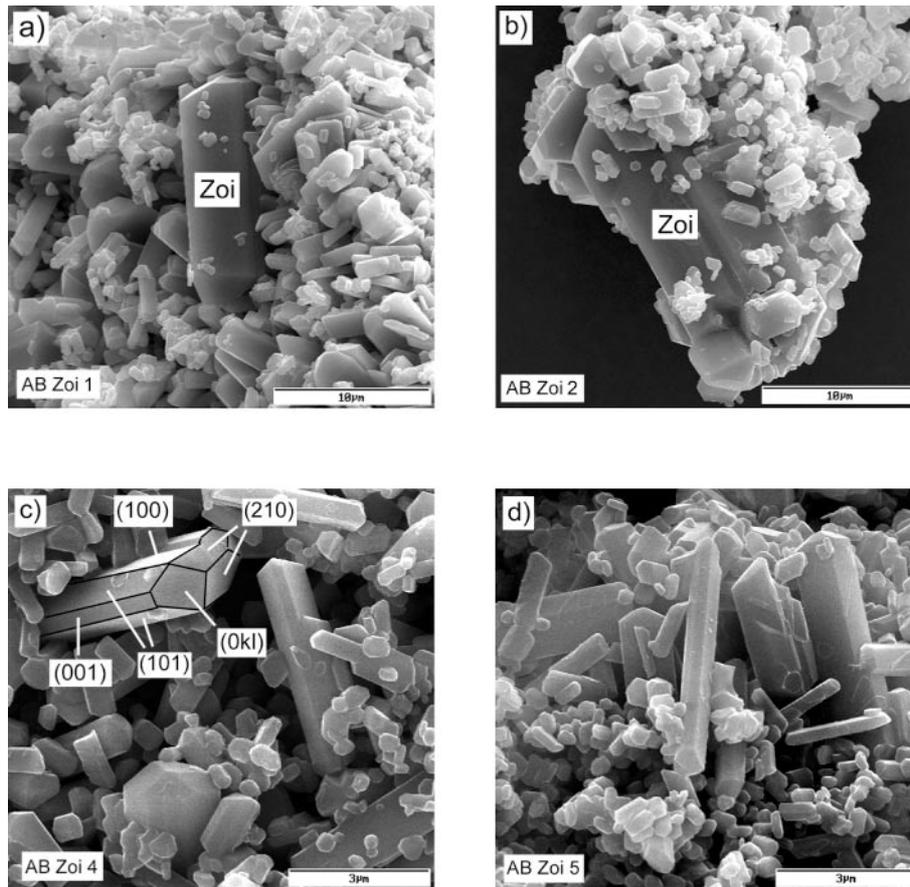


Abb. 1.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Syntheseprodukte der Versuche AB Zoi 1, AB Zoi 2, AB Zoi 4 und AB Zoi 5. Sehr gut sind die unterschiedlichen Korngrößengruppen sowie die großen, idiomorphen Zoisitkristalle zu erkennen. In c) sind die typischen Kristallflächen von Zoisit eingetragen.

Die Quarzgehalte schwanken zwischen 2 und 6 Vol%. Die Zoisitgehalte der Versuche AB Zoi 4 und AB Zoi 5 nehmen im Vergleich zu den Versuchen AB Zoi 1 bis AB Zoi 3 von > 95 Vol% auf ~ 70 Vol% (AB Zoi 4) bzw. ~ 40 Vol% (AB Zoi 5) ab, im Gegenzug steigen die Klinozoisitgehalte von ~ 28 Vol% (AB Zoi 4) auf ~ 54 Vol% (AB Zoi 5) an.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen idiomorphe bis hypidiomorphe Syntheseprodukte (Abb. 1.3a - d). In allen Versuchen können grob drei Korngrößengruppen unterschieden werden. Die meisten Kristalle sind etwa 0,5 μm groß, daneben gibt es einige Kristalle von etwa 2 bis 5 μm und sehr vereinzelt Kristalle mit > 10 μm . Die größeren Kristalle zeigen, soweit dies rasterelektronenmikroskopisch zu bestimmen war, generell orthorhombische Symmetrie mit der typischen idiomorphen Kristallform von Zoisit. Sie sind langprismatisch in [010] mit gut ausgebildeten (100)-, (001)- und (101)-Prismenflächen sowie (210)- und (0kl)-Kopfflächen (Abb. 1.3c). Da die größeren Körner generell orthorhombische Symmetrie aufweisen, konnten mit der EMS ausschließlich Zoisite, nicht jedoch Klinozoisite analysiert werden. Aufgrund der überwiegend kleinen Korngrößen der Syntheseprodukte konnten allerdings nur 14 (AB Zoi 3) bis 35 (AB Zoi 5) Zoisitkörner mit der EMS analysiert werden. Innerhalb der einzelnen Versuche sind die Zoisite homogen zusammengesetzt (Tabelle 1.4). Vereinzelt mögliche Mehrfachmessungen auf einem Korn zeigen, daß die Schwankungen innerhalb eines Kristalls kleiner sind als innerhalb mehrerer Körner in der Probe. Die durchschnittlichen Zoisitzusammensetzungen sind eisenärmer, als aufgrund der Einwaage zu erwarten ist (Tabelle 1.4). In den Versuchen AB Zoi 1 (Pauschzusammensetzung: 4 Mol% Al_2Fe ; Zoisitzusammensetzung: $3,5 \pm 1,2$

Mol% Al_2Fe) und AB Zoi 2 (Pauschzusammensetzung: 8 Mol% Al_2Fe ; Zoisitzusammensetzung: $6,2 \pm 2,3$ Mol% Al_2Fe) sind diese Abweichungen gering, und die Pauschzusammensetzungen liegen innerhalb der Standardabweichungen der gemessenen Zoisitzusammensetzungen. In den Versuchen AB Zoi 4 und AB Zoi 5, in denen signifikant große Anteile von Klinozoisit entstanden, sind die Zoisitzusammensetzungen mit $9,6 \pm 2,3$ Mol% Al_2Fe bzw. $11,6 \pm 1,9$ Mol% Al_2Fe deutlich eisenärmer als die Pauschzusammensetzungen von 12 bzw. 16 Mol% Al_2Fe (Tabelle 1.4). Da die Klinozoisite nicht mit der EMS analysiert werden konnten und ihre Röntgendaten widersprüchliche Ergebnisse liefern (s.u.), kann über die Zusammensetzungen der Klinozoisite in den Versuchen AB Zoi 4 und AB Zoi 5 nur spekuliert werden. Die Ergebnisse aus Teil 3 sowie die Zoisitzusammensetzungen, die eisenärmer als die Pauschzusammensetzungen sind, deuten darauf hin, daß die Klinozoisite eisenreicher als die Pauschzusammensetzungen sein müssen. Eine Massenbilanz für Al und Fe^{3+} ergibt Klinozoisitzusammensetzungen in AB Zoi 4 und AB Zoi 5 von 18 – 19 Mol% Al_2Fe .

Tabelle 1.4: Durchschnittliche Zoisitzusammensetzungen

Versuch	AB Zoi 3	AB Zoi 1	AB Zoi 2	AB Zoi 4	AB Zoi 5
Pauschzusammensetzung	0 Mol% Al_2Fe	4 Mol% Al_2Fe	8 Mol% Al_2Fe	12 Mol% Al_2Fe	16 Mol% Al_2Fe
Mikrosondenanalysen der Zoisite [Gew. %]					
Anzahl Körner	n = 14	n = 25	n = 22	n = 23	n = 35
SiO₂	39,86(54)	39,63(66)	39,93(50)	39,25(91)	39,37(66)
Al₂O₃	33,38(65)	32,92(82)	32,72(63)	32,04(75)	31,88(68)
Fe₂O₃	0,04(4)	0,60(16)	1,04(39)	1,68(34)	2,02(25)
CaO	24,69(34)	24,31(49)	24,61(43)	24,16(48)	24,22(39)
Summe	97,97(1,32)	97,46(1,66)	98,30(1,17)	97,13(1,77)	97,49(1,42)
Strukturformel, normiert auf 12,5 O					
Si	3,02(2)	3,02(2)	3,02(2)	3,01(2)	3,02(2)
Al	2,98(3)	2,96(4)	2,92(4)	2,90(4)	2,88(3)
Fe³⁺	0,00(0)	0,04(1)	0,06(2)	0,10(2)	0,12(2)
Summe	2,98(3)	3,00(4)	2,98(3)	3,00(3)	3,00(3)
CaO	2,00(2)	1,99(2)	2,00(2)	1,99(2)	1,99(2)
Mol% Al₂Fe	0,0(0)	3,5(1,2)	6,2(2,3)	9,6(2,3)	11,6(1,9)

Anmerkungen: Mol% $\text{Al}_2\text{Fe} = \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Al} \cdot 2) \cdot 100$; in Klammern die Standardabweichung bezogen auf die letzten Dezimalen

1.3.2 Röntgendiffraktometrie

1.3.2.1 Gitterparameter und Atomkoordinaten

Da in allen Versuchen nur Zoisit und Quarz bzw. Zoisit, Quarz und Klinozoisit gebildet wurden, konnten alle Versuche sehr gut verfeinert werden (Tabelle 1.3). So schwankt in den Präparaten I der Durbon-Watson Faktor d zwischen 1,59 und 1,81 (ideal: 2) und χ^2 zwischen 1,09 und 1,20 (ideal: 1). Als Folge der höheren Intensitäten sind in den Präparaten II beide Werte etwas schlechter. In den Verfeinerungen der Präparate II mit geordneter Al/Fe³⁺-Verteilung auf M(1,2) und M(3) schwanken d bzw. χ^2 zwischen 1,32 und 1,63 bzw. 1,17 und 1,48. Die Verfeinerungen der Präparate II mit statistischer Al/Fe³⁺-Verteilung auf M(1,2) und M(3) weisen mit $d = 1,30 - 1,63$ bzw. $\chi^2 = 1,17 - 1,51$ eine geringfügig schlechtere Statistik auf als die Verfeinerungen mit geordneter Al/Fe³⁺-Verteilung (Tabelle 1.3). Da die Fehler der Gitterkonstanten und Atomkoordinaten in den Verfeinerungen der Präparate II kleiner sind als in den Verfeinerungen der Präparate I und die verfeinerten Gitterkonstanten und Atomkoordinaten der Präparate II bei geordneter und statistischer Al/Fe³⁺-Verteilung im Rahmen der Fehler identisch sind (Tabelle 1.3), werden im weiteren nur die Ergebnisse der Verfeinerungen der Präparate II mit geordneter Al/Fe³⁺-Verteilung verwendet.

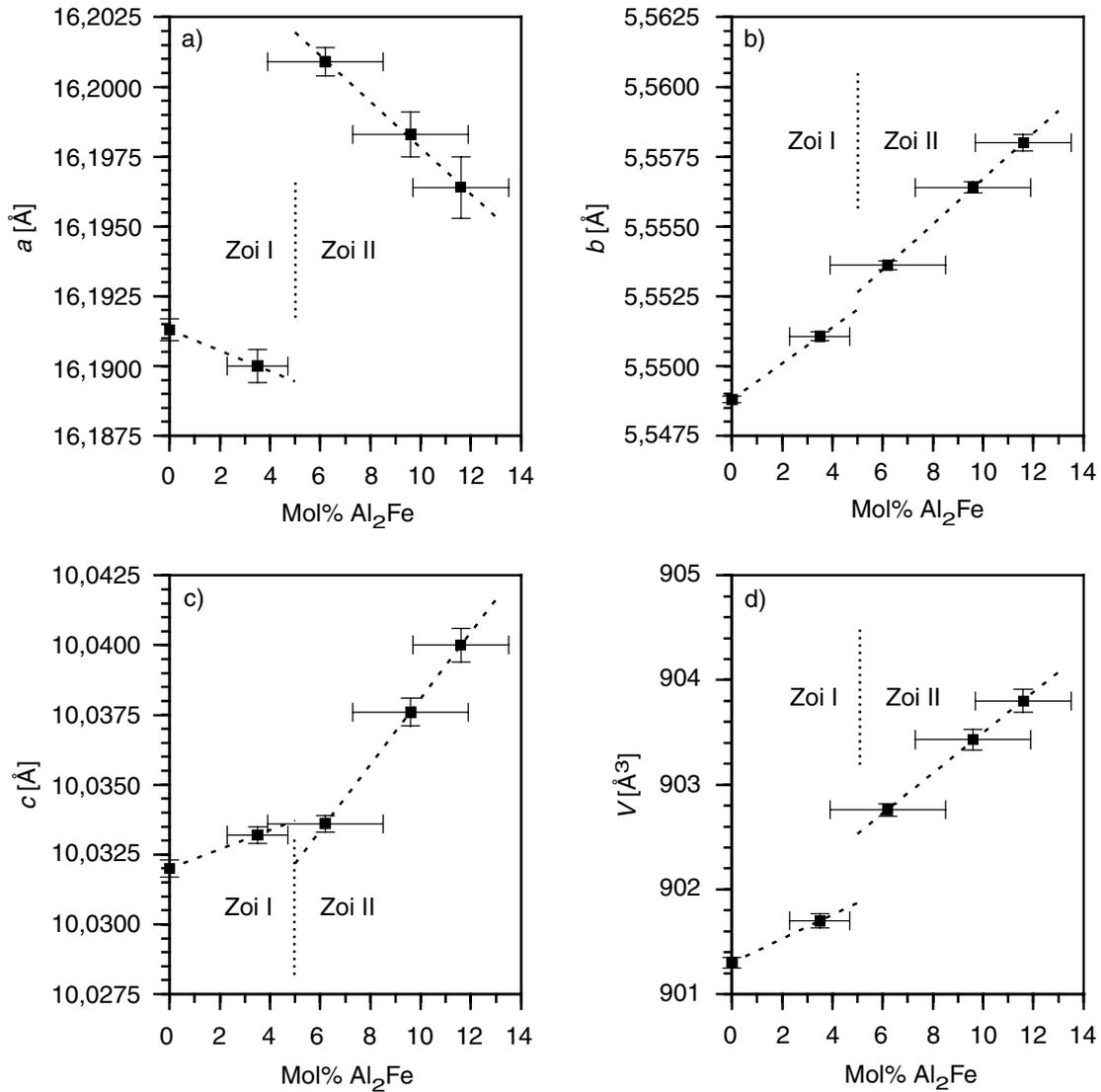


Abb. 1.4: Gitterkonstanten und Zellvolumina der synthetisierten Zoisite. Alle drei Gitterkonstanten sowie das Zellvolumen zeigen zwischen AB Zoi 1 und AB Zoi 2 einen Sprung, so daß die beiden Bereiche I und II unterschieden werden können. (Gleichungen der Regressionsgeraden siehe Text)

Alle vier Gitterparameter zeigen einen unterschiedlich stark ausgeprägten Sprung zwischen 3,5 Mol% Al_2Fe (AB Zoi 1) und 6,2 Mol% Al_2Fe (AB Zoi 2), so daß zwischen eisenarmen Zoisiten I (Zoi I) und eisenreichen Zoisiten II (Zoi II) unterschieden werden muß. Der Übergang von Zoi I zu Zoi II liegt bei ~ 5 Mol% Al_2Fe .

Den signifikantesten Sprung zwischen Zoi I und Zoi II zeigt a (Abb. 1.4a). Mit steigenden Eisengehalten nimmt a zuerst von $16,1913 \text{ \AA}$ (0 Mol% Al_2Fe ; AB Zoi 3) auf $16,1900 \text{ \AA}$ (3,5 Mol% Al_2Fe ; AB Zoi 1) ab [$a_{\text{Zoi I}} = -3,72 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 16,1913 \text{ \AA}$], macht dann einen Sprung auf $16,2009 \text{ \AA}$ (6,2 Mol% Al_2Fe ; AB Zoi 2) und nimmt wieder kontinuierlich auf $16,1964 \text{ \AA}$ (11,6 Mol% Al_2Fe ; AB Zoi 5) ab [$a_{\text{Zoi II}} = -8,26 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 16,2061 \text{ \AA}$]. Im Gegensatz zu a korrelieren sowohl b , c als auch V generell positiv mit den Eisengehalten (Abb. 1.4b, c, d). Der Sprung von b zwischen Zoi I und Zoi II ist nur sehr klein (Abb. 1.4b).

Tabelle 1.5: Atomkoordinaten in Zoisit

Versuch		AB Zoi 3	AB Zoi 1	AB Zoi 2	AB Zoi 4	AB Zoi 5
Zoisitzusammensetzung	Mol% Al ₂ Fe	0,0(0)	3,5(1,2)	6,2(2,3)	9,6(2,3)	11,6(1,9)
Atom						
A(1)	x	0,3666(4)	0,3671(5)	0,3671(5)	0,3668(7)	0,3652(13)
	y	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	z	0,4376(6)	0,4380(9)	0,4375(8)	0,4361(12)	0,4376(19)
A(2)	x	0,4521(4)	0,4515(5)	0,4517(4)	0,4518(7)	0,4531(12)
	y	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	z	0,1130(6)	0,1123(8)	0,1131(7)	0,1113(10)	0,1120(17)
M(1,2)	x	0,2498(5)	0,2509(7)	0,2500(6)	0,2510(9)	0,2516(16)
	y	0,9972(11)	0,9957(14)	0,9966(14)	0,995(2)	0,993(3)
	z	0,1905(5)	0,1899(7)	0,1902(7)	0,1904(10)	0,1887(16)
M(3)	x	0,1057(6)	0,1039(8)	0,1051(7)	0,1058(10)	0,1059(17)
	y	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
	z	0,3013(8)	0,3015(10)	0,3011(9)	0,3027(13)	0,303(2)
T(1)	x	0,0817(5)	0,0817(7)	0,0813(6)	0,0834(10)	0,0842(17)
	y	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	z	0,1054(8)	0,1038(11)	0,1052(10)	0,1000(15)	0,100(2)
T(2)	x	0,4101(5)	0,4106(7)	0,4105(6)	0,4121(10)	0,4139(17)
	y	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
	z	0,2816(8)	0,2841(12)	0,2830(11)	0,2819(16)	0,2875(3)
T(3)	x	0,1605(5)	0,1610(7)	0,1603(6)	0,1615(9)	0,1596(15)
	y	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	z	0,4349(9)	0,4358(13)	0,4365(12)	0,4385(18)	0,434(3)
O(1)	x	0,1303(7)	0,1323(9)	0,1303(8)	0,1334(13)	0,136(2)
	y	-0,004(2)	-0,006(3)	-0,006(3)	-0,017(4)	-0,030(6)
	z	0,1434(10)	0,1424(14)	0,1430(13)	0,1442(19)	0,143(3)
O(2)	x	0,1018(6)	0,1034(9)	0,1024(8)	0,1028(12)	0,1047(20)
	y	0,0112(19)	0,012(3)	0,009(2)	0,007(3)	0,004(6)
	z	0,4288(11)	0,4294(15)	0,4308(14)	0,433(2)	0,429(3)
O(3)	x	0,3601(7)	0,3601(10)	0,3598(8)	0,3587(13)	0,359(2)
	y	0,992(2)	0,996(4)	0,994(3)	0,995(5)	0,993(8)
	z	0,2439(11)	0,2443(14)	0,2442(13)	0,2450(18)	0,247(3)
O(4)	x	0,2212(10)	0,2212(15)	0,2203(13)	0,221(2)	0,224(4)
	y	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
	z	0,3016(15)	0,303(2)	0,3028(19)	0,305(3)	0,305(5)
O(5)	x	0,2265(11)	0,2257(15)	0,2244(13)	0,225(2)	0,226(4)
	y	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	z	0,3115(15)	0,313(2)	0,3137(19)	0,309(3)	0,304(5)
O(6)	x	0,2724(10)	0,2718(14)	0,2712(12)	0,2738(19)	0,275(3)
	y	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
	z	0,0600(16)	0,062(2)	0,062(2)	0,061(3)	0,060(5)
O(7)	x	0,9892(10)	0,9916(15)	0,9917(13)	0,994(2)	0,999(3)
	y	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	z	0,1636(16)	0,165(2)	0,165(2)	0,169(3)	0,175(5)
O(8)	x	0,9985(12)	0,9960(17)	0,9976(15)	0,993(2)	0,985(4)
	y	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
	z	0,2965(16)	0,299(2)	0,295(2)	0,301(3)	0,302(5)

(fortgesetzt)

Tabelle 1.5 (Fortsetzung)

Versuch		AB Zoi 3	AB Zoi 1	AB Zoi 2	AB Zoi 4	AB Zoi 5
Zoisitzusammensetzung	Mol% Al ₂ Fe	0,0(0)	3,5(1,2)	6,2(2,3)	9,6(2,3)	11,6(1,9)
Atom						
O(9)	x	0,4190(10)	0,4203(14)	0,4204(12)	0,4212(19)	0,423(3)
	y	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
	z	0,4425(19)	0,439(3)	0,438(2)	0,435(4)	0,434(6)
O(10)	x	0,2676(11)	0,2664(15)	0,2681(14)	0,269(2)	0,270(4)
	y	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	z	1,0741(14)	1,0701(19)	1,0730(17)	1,074(3)	1,067(5)
H	x			0,26 (nicht verfeinert)		
	y			0,25 (nicht verfeinert)		
	z			0,95 (nicht verfeinert)		

Anmerkungen: Mol% Al₂Fe = Fe³⁺/(Fe³⁺+Al-2)*100; in Klammern der Fehler (2σ) der letzten Dezimalen

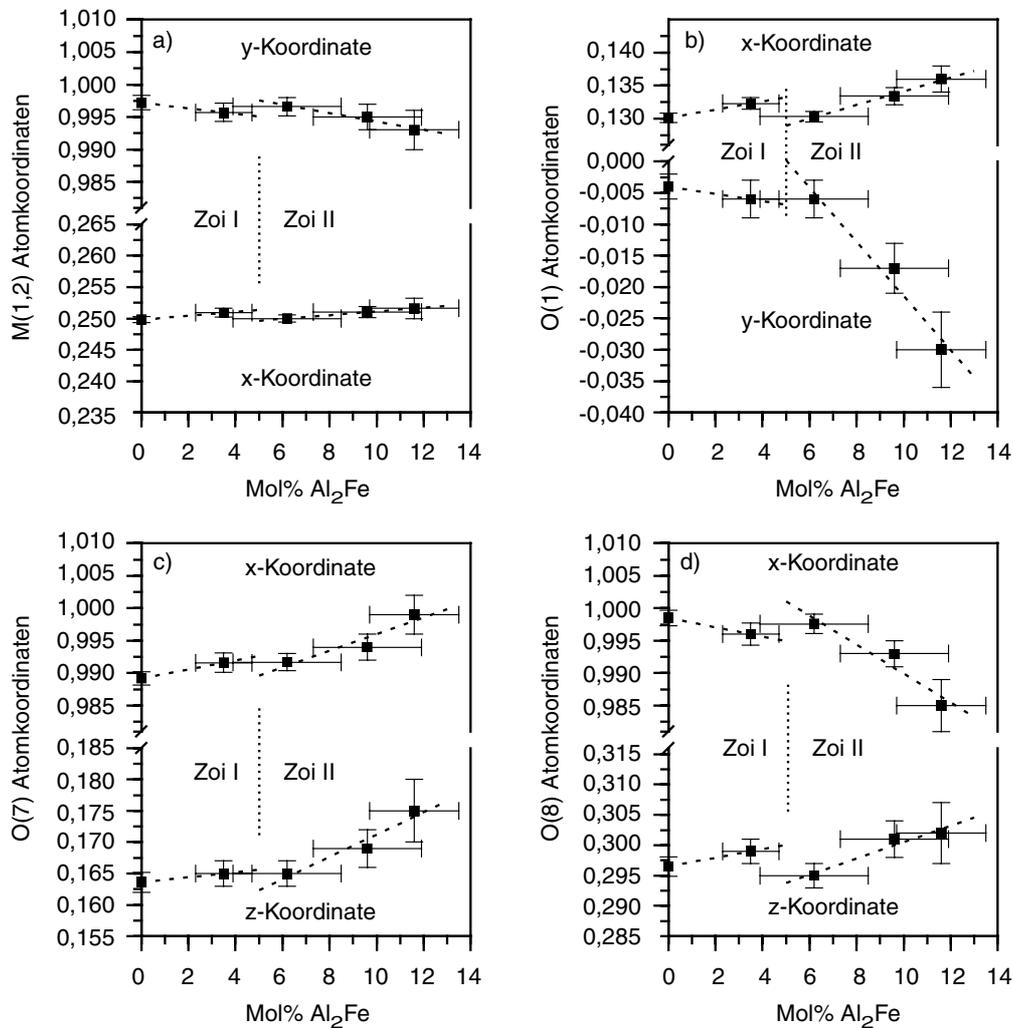


Abb. 1.5: Änderungen der Atomkoordinaten von M(1,2), O(1), O(7) und O(8). Wie die Gitterkonstanten (Abb. 1.3) zeigen auch die Atomkoordinaten Sprünge zwischen AB Zoi 1 und AB Zoi 2 sowie die beiden Bereiche Zoi I und Zoi II.

Regressionsgeraden ergeben für Zoi I $b_{Zoi I} = 6,43 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 5,5488 \text{ \AA}$ und für Zoi II $b_{Zoi II} = 8,14 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 5,5486 \text{ \AA}$. Aufgrund der geringen Unterschiede erlauben die Datenpunkte aber auch eine gemeinsame Regressionsgerade für den gesamten Zusammensetzungsbereich mit $b = 8,08 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 5,5486 \text{ \AA}$. c zeigt einen deutlichen Sprung zwischen Zoi I und Zoi II, auch sind die Änderungen von c mit steigenden Eisengehalten in Zoi II deutlich stärker als in Zoi I (Abb. 1.4c). Regressionsgeraden für Zoi I [$c_{Zoi I} = 3,43 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 10,0320 \text{ \AA}$] und Zoi II [$c_{Zoi II} = 1,18 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 10,0263 \text{ \AA}$] deuten darauf hin, daß c in Zoi I mit steigenden Eisengehalten moderat länger wird, sich von Zoi I zu Zoi II sprunghaft verkürzt und dann mit steigenden Eisengehalten deutlich länger wird. Wie a und c zeigt auch das Zellvolumen einen deutlichen Sprung zwischen Zoi I und Zoi II. Aufgrund des extremen positiven Sprunges von a ist der Sprung des Volumens von Zoi I zu Zoi II ebenfalls positiv (Abb. 1.4d). Regressionsgeraden ergeben für Zoi I $V_{Zoi I} = 1,14 \cdot 10^{-1} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 901,3 \text{ \AA}^3$ und für Zoi II $V_{Zoi II} = 1,93 \cdot 10^{-1} \cdot \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 901,6 \text{ \AA}^3$.

Die verfeinerten Koordinaten der Kationenpositionen sowie der meisten Sauerstoffe sind innerhalb ihrer Fehler in allen Proben weitestgehend einheitlich (Tabelle 1.5). Die M(1,2)-Position zeigt sehr geringe Änderungen in ihren x- und y-Koordinaten (Abb. 1.5a). Signifikante systematische Änderungen zeigen die x- und y-Koordinaten von O(1) sowie die x- und z-Koordinaten von O(7) und O(8) (Abb. 1.5b, c, d). Wie bei den Gitterkonstanten können bei diesen Atomkoordinaten Zoi I und Zoi II unterschieden werden. Für alle drei Sauerstoffe gilt, daß die Änderungen der Atomkoordinaten mit steigenden Eisengehalten in Zoi I relativ moderat sind, in Zoi II aber deutlich stärker. O(1) und O(8) zeigen zudem einen deutlichen Sprung in den Atomkoordinaten zwischen Zoi I und Zoi II (Abb. 1.5c, d).

1.3.2.2 A-Positionen (siehe Abb. 1.1b)

Da A(1) - O(9), A(2) - O(8) und A(2) - O(10) aufgrund ihrer Abstände von mehr als 2,90 Å (Tabelle 1.6) nicht als signifikante Bindung betrachtet werden können (Dollase, 1968), sind sowohl A(1) als auch A(2) in allen Proben VII-fach koordiniert.

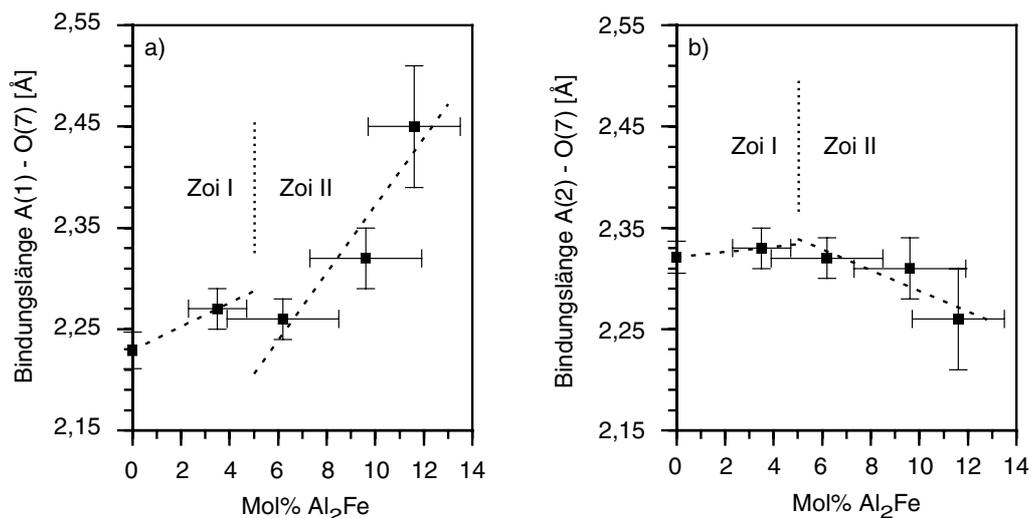


Abb. 1.6: Änderungen der strukturellen Parameter der A(1)- und A(2)-Position. Dargestellt sind die A(1) – O(7) und A(2) – O(7) Bindungslängen. A(1) – O(7) korreliert positiv, A(2) – O(7) negativ mit dem Eisengehalt.

Tabelle 1.6: Bindungslängen [Å] in Zoisit

Versuch		AB Zoi 3	AB Zoi 1	AB Zoi 2	AB Zoi 4	AB Zoi 5
Zoisitzusammensetzung	Mol% Al ₂ Fe	0,0(0)	3,5(1,2)	6,2(2,3)	9,6(2,3)	11,6(1,9)
A(1)-Position						
A(1) - O(1)	2x	2,475(12)	2,457(16)	2,468(14)	2,46(2)	2,40(3)
A(1) - O(3)	2x	2,415(12)	2,405(18)	2,409(16)	2,39(2)	2,39(4)
A(1) - O(5)		2,598(16)	2,61(2)	2,62(2)	2,63(3)	2,62(6)
A(1) - O(6)		2,565(16)	2,57(2)	2,57(2)	2,60(3)	2,57(5)
A(1) - O(7)		2,229(18)	2,27(2)	2,26(2)	2,32(3)	2,45(6)
A(1) - O(9) ^{a)}	2x	2,902(5)	2,906(7)	2,908(6)	2,915(10)	2,933(18)
∅ A(1) - O		2,453(14)	2,453(18)	2,458(17)	2,46(2)	2,46(4)
A(2)-Position						
A(2) - O(2)	2x	2,505(12)	2,504(16)	2,486(16)	2,45(2)	2,50(4)
A(2) - O(2)'	2x	2,794(12)	2,824(16)	2,819(14)	2,83(2)	2,84(4)
A(2) - O(3)	2x	2,448(12)	2,437(18)	2,445(16)	2,47(2)	2,49(4)
A(2) - O(7)		2,321(16)	2,33(2)	2,32(2)	2,31(3)	2,26(5)
A(2) - O(8) ^{a)}	2x	3,015(8)	3,004(10)	3,018(10)	2,990(14)	2,96(2)
A(2) - O(10) ^{a)}		3,013(18)	3,03(3)	3,00(2)	2,98(4)	3,01(6)
∅ A(2) - O		2,545(13)	2,551(17)	2,546(16)	2,54(2)	2,56(4)
M(1,2)-Oktaeder						
M(1,2) - O(1)		1,991(12)	1,979(16)	1,997(14)	1,96(2)	1,93(3)
M(1,2) - O(3)		1,864(12)	1,850(16)	1,859(14)	1,83(2)	1,84(3)
M(1,2) - O(4)		1,827(12)	1,835(14)	1,839(14)	1,85(2)	1,84(3)
M(1,2) - O(5)		1,893(12)	1,917(16)	1,920(14)	1,90(2)	1,88(4)
M(1,2) - O(6)		1,932(12)	1,900(16)	1,911(14)	1,92(2)	1,91(4)
M(1,2) - O(10)		1,848(10)	1,871(14)	1,857(12)	1,86(2)	1,90(3)
∅ M(1,2) - O		1,893(12)	1,892(15)	1,897(14)	1,89(2)	1,88(3)
M(3)-Oktaeder						
M(3) - O(1)	2x	2,129(12)	2,142(16)	2,126(16)	2,10(2)	2,07(4)
M(3) - O(2)	2x	1,934(12)	1,938(16)	1,939(14)	1,94(2)	1,90(3)
M(3) - O(4)		1,871(18)	1,90(3)	1,87(2)	1,87(4)	1,92(6)
M(3) - O(8)		1,74(2)	1,75(3)	1,74(2)	1,82(4)	1,95(6)
∅ M(3) - O		1,956(14)	1,97(2)	1,957(17)	1,96(3)	1,97(4)
T(1)-Tetraeder						
T(1) - O(1)	2x	1,659(12)	1,686(16)	1,672(14)	1,75(2)	1,83(4)
T(1) - O(7)		1,607(16)	1,58(2)	1,57(2)	1,60(3)	1,57(5)
T(1) - O(9)		1,634(18)	1,66(3)	1,68(2)	1,66(4)	1,67(6)
∅ T(1) - O		1,640(15)	1,65(2)	1,649(17)	1,69(3)	1,73(5)
T(2)-Tetraeder						
T(2) - O(3)	2x	1,614(12)	1,639(18)	1,630(16)	1,65(2)	1,67(4)
T(2) - O(8)		1,63(2)	1,61(3)	1,61(2)	1,56(4)	1,47(6)
T(2) - O(9)		1,620(18)	1,56(2)	1,56(2)	1,54(3)	1,48(5)
∅ T(2) - O		1,620(16)	1,61(2)	1,608(18)	1,60(3)	1,57(5)
T(3)-Tetraeder						
T(3) - O(2)	2x	1,632(10)	1,620(14)	1,637(14)	1,651(18)	1,64(3)
T(3) - O(5)		1,635(18)	1,62(2)	1,61(2)	1,65(3)	1,70(6)
T(3) - O(6)		1,660(18)	1,67(2)	1,68(2)	1,62(3)	1,65(5)
∅ T(3) - O		1,640(14)	1,633(17)	1,641(17)	1,64(2)	1,66(4)
Wasserstoffbrücke						
O(10) - H ⁺ - O(4)		2,74(3)	2,69(4)	2,72(4)	2,70(6)	2,63(11)

Anmerkungen: Mol% Al₂Fe = Fe³⁺/(Fe³⁺+Al-2)*100; ^{a)} bei der mittleren Bindungslänge nicht berücksichtigt; in Klammern der Fehler (2σ) der letzten Dezimalen

Die mittleren Bindungslängen sowohl der A(1)- als auch der A(2)-Position bleiben mit steigenden Eisengehalten konstant. Allerdings sind die mittleren Bindungslängen der A(1)-Position mit 2,45 - 2,46 Å generell kleiner als die der A(2)-Position mit 2,54 - 2,56 Å (Tabelle 1.6). Ebenso sind die Unterschiede zwischen kürzester und längster Bindung

bei A(1) mit 0,23 - 0,37 Å generell kleiner als bei A(2) mit 0,47 - 0,58 Å. Signifikante Änderungen ihrer Bindungslängen in Abhängigkeit von den Eisengehalten zeigen die Bindungen A(1) - O(7) und A(2) - O(7) (Tabelle 1.6, Abb. 1.6). A(1) - O(7) verlängert sich in Zoi I von 2,229 Å bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 2,27 Å bei 3,5 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 1), wird beim Übergang von Zoi I zu Zoi II kürzer und verlängert sich in Zoi II von 2,26 Å bei 6,2 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 2) auf 2,45 Å bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) (Abb. 1.6a). A(2) - O(7) bleibt in Zoi I konstant und verkürzt sich in Zoi II von 2,32 Å (6,2 Mol% Al₂Fe; AB Zoi 2) auf 2,26 Å (11,6 Mol% Al₂Fe; AB Zoi 5) (Abb. 1.6b).

1.3.2.3 M(1,2)-Oktaeder (siehe Abb. 1.1a)

Die individuellen Bindungslängen innerhalb der M(1,2)-Oktaeder sind relativ einheitlich (Tabelle 1.6). Einzig M(1,2) - O(1) zeigt eine systematische Änderung mit steigenden Eisengehalten (Abb. 1.7a) und nimmt in Zoi I von 1,991 Å bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 1,979 Å bei 3,5 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 1) ab, wird von Zoi I zu Zoi II sprunghaft länger und nimmt in Zoi II von 1,997 Å [6,2 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 2)] auf 1,93 Å [11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5)] ab (Abb. 1.7a). Die Unterschiede zwischen maximaler und minimaler Bindungslänge betragen 0,09 Å (11,6 Mol% Al₂Fe; AB Zoi 5) bis 0,17 Å (0 Mol% Al₂Fe; AB Zoi 3), die mittleren M(1,2) - O Bindungslängen sind mit 1,88 bis 1,897 Å einheitlich (Tabelle 1.6).

Wie die Bindungslängen sind auch die interatomaren Winkel der M(1,2)-Oktaeder einheitlich (Tabelle 1.7). Einzig die Winkel O(1) - M(1,2) - O(4), O(4) - M(1,2) - O(5) und O(5) - M(1,2) - O(10) weichen mehr als 5° von dem idealen Oktaederwert von 90° ab.

Die mittleren O - O Abstände der M(1,2)-Oktaeder betragen 2,67 - 2,68 Å, wobei die verknüpfenden Kanten O(1) - O(4) [2,50 - 2,56 Å], O(4) - O(6) [2,55 - 2,60 Å] und O(5) - O(10) [2,47 - 2,52 Å] deutlich kürzer, die Kanten O(1) - O(6) [2,69 - 2,80 Å], O(1) - O(10) [2,70 - 2,77 Å] sowie O(4) - O(5) und O(6) - O(10) [2,78 - 2,79 Å] deutlich länger sind (Tabelle 1.8). O(1) - O(4) und insbesondere O(1) - O(6) korrelieren negativ mit dem Eisengehalt (Tabelle 1.8). O(1) - O(6) nimmt in Zoi I von 2,80 Å (0 Mol% Al₂Fe; AB Zoi 3) auf 2,75 Å (3,5 Mol% Al₂Fe; AB Zoi 1) ab, wird von Zoi I zu Zoi II sprunghaft länger und nimmt in Zoi II von 2,79 Å (6,2 Mol% Al₂Fe; AB Zoi 2) auf 2,69 Å (11,6 Mol% Al₂Fe; AB Zoi 5) ab (Abb. 1.7b). Im Gegensatz zu O(1) - O(6) verhalten sich O(4) - O(6) und O(5) - O(10) in Zoi I und Zoi II mit steigenden Eisengehalten unterschiedlich (Tabelle 1.8; Abb. 1.7c, d). O(4) - O(6) bleibt in Zoi I konstant und wird in Zoi II länger [2,55 Å bei 6,2 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 2), 2,60 Å bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5)] (Abb. 1.7c). O(5) - O(10) wird in Zoi I deutlich länger [2,47 Å bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3), 2,52 Å bei 3,5 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 1)] und nimmt in Zoi II von 2,52 Å bei 6,2 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 2) auf 2,48 Å bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) ab (Abb. 1.7d). Die beiden parallel der M(1,2)-Kettenachse orientierten Kanten O(4) - O(5) und O(6) - O(10) sind unabhängig vom Eisengehalt konstant (Tabelle 1.8). Der Abstand zwischen den gegenüberliegenden Sauerstoffen O(1) und O(3) nimmt mit steigenden Eisengehalten in Zoi I von 3,85 Å bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 3,83 Å bei 3,5 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 1) ab, wird von Zoi I zu Zoi II länger und nimmt in Zoi II von 3,85 Å bei 6,2 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 2) auf 3,76 Å bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) ab (Abb. 1.7e). Im Gegensatz zu O(1) - O(3) vergrößert sich O(4) - O(10) von 3,67 Å (0 Mol% Al₂Fe; AB Zoi 3) auf 3,74 Å (11,6 Mol% Al₂Fe; AB Zoi 5) (Tabelle 1.8). Die Polyedervolumina von M(1,2) schwanken zwischen 8,8 und 9,0 Å³ und deuten sowohl in Zoi I als auch in Zoi II eine schwache, negative Korrelation mit den Eisengehalten an (Tabelle 1.8).

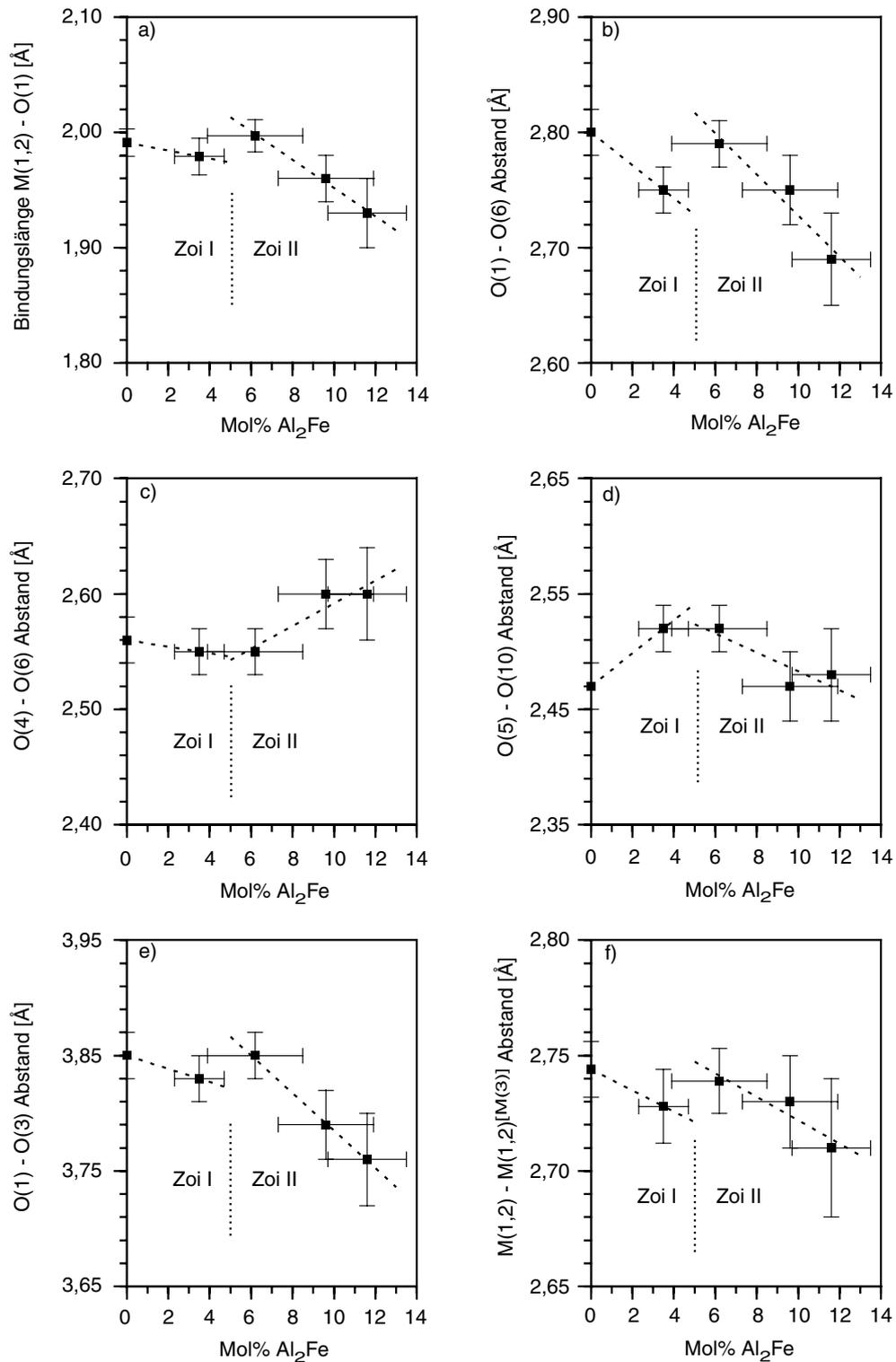


Abb. 1.7: Änderungen der strukturellen Parameter des M(1,2)-Oktaeders. a) Die Länge der Bindung M(1,2) – O(1) nimmt mit steigenden Eisengehalten ab. Bei den Oktaederkanten weisen vor allem O(1) – O(6) (b), O(4) – O(6) (c) sowie O(5) – O(10) (d) deutliche Änderungen mit dem Eisengehalt auf. Der Abstand der beiden apikalen Sauerstoffe O(1) und O(3) wird mit steigenden Eisengehalten signifikant kürzer (e), ebenso verkürzt sich der Abstand zwischen zwei benachbarten M(1,2)-Kationen, die mit einem gemeinsamen M(3)-Oktaeder verknüpft sind (f). Alle Parameter zeigen deutlich die beiden Modifikationen Zoi I und Zoi II.

Tabelle 1.7: Interatomare Winkel [°] in Zoisit

Versuch		AB Zoi 3	AB Zoi 1	AB Zoi 2	AB Zoi 4	AB Zoi 5
Zoisitzusammensetzung	Mol% Al ₂ Fe	0,0(0)	3,5(1,2)	6,2(2,3)	9,6(2,3)	11,6(1,9)
M(1,2)-Oktaeder						
O(1) - M(1,2) - O(4)		84,1(7)	83,7(1,0)	83,4(8)	82,4(1,2)	83(2)
O(1) - M(1,2) - O(5)		87,8(6)	87,2(8)	87,0(8)	87,4(1,2)	89(2)
O(1) - M(1,2) - O(6)		91,2(7)	90,4(1,0)	90,6(8)	90,2(1,2)	89(2)
O(1) - M(1,2) - O(10)		90,2(4)	88,8(8)	90,5(5)	91,8(1,4)	92,8(1,4)
O(3) - M(1,2) - O(4)		93,2(8)	93,9(1,0)	93,7(1,0)	93,5(1,4)	91(3)
O(3) - M(1,2) - O(5)		91,0(8)	90,8(1,0)	91,4(8)	91,6(1,4)	91(3)
O(3) - M(1,2) - O(6)		90,1(6)	91,6(1,0)	91,0(8)	91,0(1,2)	92(2)
O(3) - M(1,2) - O(10)		92,5(5)	93,6(7)	92,3(6)	92,2(1,4)	93,5(1,4)
O(4) - M(1,2) - O(5)		96,6(6)	95,5(8)	95,4(7)	95,6(1,2)	97(2)
O(4) - M(1,2) - O(6)		85,9(6)	85,9(8)	85,8(8)	87,1(1,2)	87,6(1,8)
O(5) - M(1,2) - O(10)		82,8(4)	83,4(6)	83,5(5)	82,2(1,0)	81,9(1,4)
O(6) - M(1,2) - O(10)		94,7(4)	94,9(6)	95,1(5)	94,9(1,2)	93,8(1,4)
O(1) - M(1,2) - O(3)		176,9(6)	176,7(8)	176,6(8)	175,7(1,2)	173,6(1,8)
O(4) - M(1,2) - O(10)		174,3(1,4)	172,4(1,6)	173,9(1,8)	174,0(1,8)	175(5)
O(5) - M(1,2) - O(6)		177,2(7)	177,1(1,2)	177,2(1,0)	176,1(1,6)	175(2)
M(3)-Oktaeder						
O(1) - M(3) - O(1)´		79,7(7)	78,4(8)	79,2(8)	76,2(1,2)	72(2)
O(1) - M(3) - O(2)	2x	91,0(5)	91,2(6)	91,9(6)	93,6(8)	94,6(1,4)
O(1) - M(3) - O(4)	2x	79,3(6)	77,8(8)	79,3(7)	78,3(1,0)	76,9(1,8)
O(1) - M(3) - O(8)	2x	99,6(6)	101,7(8)	99,6(8)	101,9(1,2)	103,6(1,8)
O(2) - M(3) - O(2)´		97,1(8)	97,1(1,0)	95,7(1,0)	94,9(1,2)	96(2)
O(2) - M(3) - O(4)	2x	91,8(5)	90,0(8)	91,0(7)	90,9(1,0)	90,1(1,6)
O(2) - M(3) - O(8)	2x	89,2(6)	90,4(8)	90,0(8)	88,9(1,0)	89,6(1,8)
O(1) - M(3) - O(2)	2x	168,1(6)	165,3(1,0)	167,8(8)	166,4(1,2)	163(2)
O(4) - M(3) - O(8)		178,5(8)	179,4(8)	178,5(1,0)	179,7(8)	179,4(8)
T(1)-Tetraeder						
O(1) - T(1) - O(1)´		116,3(1,0)	115,0(1,4)	116,5(1,2)	116,2(1,8)	117(3)
O(1) - T(1) - O(7)	2x	111,0(6)	111,0(8)	110,7(7)	107,9(1,0)	106,8(1,6)
O(1) - T(1) - O(9)	2x	103,5(5)	103,8(7)	103,6(6)	105,9(8)	105,8(1,2)
O(7) - T(1) - O(9)		110,9(1,0)	111,8(1,4)	111,4(1,2)	113,2(1,8)	115(3)
T(2)-Tetraeder						
O(3) - T(2) - O(3)´		112,7(1,0)	112,6(1,4)	112,2(1,2)	111(2)	108(3)
O(3) - T(2) - O(8)	2x	109,1(6)	107,6(8)	108,9(8)	108,8(1,2)	106(2)
O(3) - T(2) - O(9)	2x	106,2(6)	107,0(8)	106,8(8)	105,8(1,0)	107,1(1,8)
O(8) - T(2) - O(9)		113,5(1,0)	115,2(1,4)	113,2(1,4)	117(2)	122(4)
T(3)-Tetraeder						
O(2) - T(3) - O(2)´		108,4(8)	109,5(1,2)	109,8(1,0)	109,7(1,6)	114(3)
O(2) - T(3) - O(5)	2x	110,6(6)	110,0(8)	110,1(8)	109,3(1,2)	108,6(1,8)
O(2) - T(3) - O(6)	2x	114,2(6)	113,9(8)	113,9(8)	113,4(1,2)	112,2(1,8)
O(5) - T(3) - O(6)		98,3(8)	99,2(1,2)	98,5(1,0)	101,3(1,6)	100(3)
Winkel zwischen T(1)- und T(2)-Tetraedern						
T(1) - O(9) - T(2)		174,5(1,2)	173,1(1,6)	173,2(1,4)	172(2)	170(4)
O(1) - O(9) - O(3)	2x	102(1)	100(1)	101(1)	99(2)	97(4)
O(7) - O(9) - O(8)		118(1)	121(1)	120(1)	123(2)	130(4)

Anmerkungen: Mol% Al₂Fe = Fe³⁺/(Fe³⁺+Al-2)*100; in Klammern der Fehler (2σ) der letzten Dezimalen

Bei den Kationenabständen innerhalb der M(1,2)-Oktaederkette müssen zwei Konfigurationen unterschieden werden (Abb 1.1a). In Konfiguration I [M(1,2) - M(1,2)^[M(3)]] sind zwei benachbarte M(1,2)-Oktaeder mit einem gemeinsamen M(3)-Oktaeder verknüpft, in Konfiguration II [M(1,2) - M(1,2)^[frei]] sind zwei benachbarte M(1,2)-Oktaeder mit zwei verschiedenen M(3)-Oktaedern verknüpft. Die M(1,2) - M(1,2)^[M(3)] Abstände sind mit 2,71 - 2,744 Å generell kleiner als die M(1,2) - M(1,2)^[frei] Abstände mit 2,805 - 2,85 Å (Tabelle 1.8) und werden sowohl in Zoi I als auch in Zoi II mit steigenden Eisengehalten kürzer (Tabelle 1.8; Abb. 1.7f). Die M(1,2) - M(1,2)^[frei] Abstände werden dagegen in Zoi I und

Zoi II mit steigenden Eisengehalten länger (Tabelle 1.8). Beide zeigen zwischen Zoi I und Zoi II einen Sprung (Tabelle 1.8; Abb. 1.7f).

Tabelle 1.8: Interatomare Abstände [Å] und Polyedervolumina [Å³] in Zoisit

Versuch		AB Zoi 3	AB Zoi 1	AB Zoi 2	AB Zoi 4	AB Zoi 5
Zoisitzusammensetzung	Mol% Al ₂ Fe	0,0(0)	3,5(1,2)	6,2(2,3)	9,6(2,3)	11,6(1,9)
M(1,2)-Oktaeder						
O(1) – O(4)		2,56(2)	2,55(2)	2,56(2)	2,51(3)	2,50(4)
O(1) – O(5)		2,69(2)	2,69(2)	2,70(2)	2,67(3)	2,67(4)
O(1) – O(6)		2,80(2)	2,75(2)	2,79(2)	2,75(3)	2,69(4)
O(1) – O(10)		2,72(2)	2,70(2)	2,74(2)	2,74(3)	2,77(4)
O(3) – O(4)		2,68(2)	2,69(2)	2,70(2)	2,68(3)	2,63(4)
O(3) – O(5)		2,68(2)	2,68(2)	2,71(2)	2,68(3)	2,65(4)
O(3) – O(6)		2,69(2)	2,69(2)	2,69(2)	2,68(3)	2,70(4)
O(3) – O(10)		2,68(2)	2,71(2)	2,68(2)	2,66(3)	2,72(4)
O(4) – O(5)		2,78(2)	2,78(2)	2,78(2)	2,78(3)	2,79(4)
O(4) – O(6)		2,56(2)	2,55(2)	2,55(2)	2,60(3)	2,60(4)
O(5) – O(10)		2,47(2)	2,52(2)	2,52(2)	2,47(3)	2,48(4)
O(6) – O(10)		2,78(2)	2,78(2)	2,78(2)	2,79(3)	2,78(4)
O(1) – O(3) ^{al}		3,85(2)	3,83(2)	3,85(2)	3,79(3)	3,76(4)
O(4) – O(10) ^{al}		3,67(2)	3,70(2)	3,69(2)	3,71(3)	3,74(4)
O(5) – O(6) ^{al}		3,82(2)	3,82(2)	3,83(2)	3,82(3)	3,79(4)
∅ O – O		2,67(2)	2,67(2)	2,68(2)	2,67(3)	2,67(4)
Volumen		9,0(2)	9,0(2)	9,0(2)	8,9(3)	8,8(4)
M(3)-Oktaeder						
O(1) – O(1) [✓]		2,73(2)	2,71(2)	2,71(2)	2,59(3)	2,43(5)
O(1) – O(2)	2x	2,90(2)	2,92(2)	2,93(2)	2,95(3)	2,92(5)
O(2) – O(2) [✓]		2,90(2)	2,91(2)	2,88(2)	2,86(3)	2,82(5)
O(1) – O(4)	2x	2,56(2)	2,55(4)	2,56(3)	2,51(3)	2,48(6)
O(1) – O(8)	2x	2,97(3)	3,03(4)	2,96(3)	3,05(3)	3,16(6)
O(2) – O(4)	2x	2,73(2)	2,71(4)	2,72(3)	2,72(3)	2,70(6)
O(2) – O(8)	2x	2,58(3)	2,62(4)	2,61(3)	2,63(3)	2,71(6)
O(1) – O(2) ^{al}	2x	4,04(2)	4,05(2)	4,04(2)	4,01(3)	3,93(5)
O(4) – O(8) ^{al}		3,61(3)	3,65(4)	3,61(3)	3,69(3)	3,87(6)
∅ O – O		2,76(2)	2,77(2)	2,76(2)	2,76(3)	2,77(5)
Volumen		9,7(2)	9,8(2)	9,7(2)	9,7(3)	9,8(5)
T(1)-Tetraeder						
O(1) – O(1) [✓]		2,82(2)	2,84(2)	2,84(2)	2,97(3)	3,12(5)
O(1) – O(7)	2x	2,69(2)	2,69(3)	2,67(3)	2,71(4)	2,73(6)
O(1) – O(9)	2x	2,57(2)	2,63(3)	2,63(3)	2,72(4)	2,79(6)
O(7) – O(9)		2,67(2)	2,68(3)	2,69(3)	2,72(4)	2,73(6)
∅ O – O		2,67(2)	2,69(3)	2,69(3)	2,76(4)	2,82(6)
Volumen		2,24(5)	2,30(8)	2,28(8)	2,46(11)	2,60(17)
T(2)-Tetraeder						
O(3) – O(3) [✓]		2,69(2)	2,73(2)	2,71(2)	2,72(3)	2,70(4)
O(3) – O(8)	2x	2,64(2)	2,62(3)	2,64(3)	2,61(4)	2,51(6)
O(3) – O(9)	2x	2,59(2)	2,57(3)	2,56(3)	2,55(4)	2,54(6)
O(8) – O(9)		2,72(2)	2,68(3)	2,65(3)	2,64(4)	2,58(6)
∅ O – O		2,65(2)	2,63(3)	2,63(3)	2,61(4)	2,56(6)
Volumen		2,17(5)	2,14(7)	2,12(7)	2,09(10)	1,97(14)

(fortgesetzt)

Tabelle 1.8 (Fortsetzung)

Versuch		AB Zoi 3	AB Zoi 1	AB Zoi 2	AB Zoi 4	AB Zoi 5
Zoisitzusammensetzung	Mol% Al ₂ Fe	0,0(0)	3,5(1,2)	6,2(2,3)	9,6(2,3)	11,6(1,9)
T(3)-Tetraeder						
O(2) – O(2)'		2,65(2)	2,65(2)	2,68(2)	2,70(2)	2,75(4)
O(2) – O(5)	2x	2,69(2)	2,65(3)	2,66(3)	2,69(4)	2,71(6)
O(2) – O(6)	2x	2,76(2)	2,76(3)	2,78(3)	2,73(4)	2,73(6)
O(5) – O(6)		2,49(2)	2,51(3)	2,49(3)	2,53(4)	2,57(6)
∅ O - O		2,67(2)	2,66(3)	2,68(3)	2,68(4)	2,70(6)
Volumen		2,23(5)	2,21(7)	2,24(8)	2,26(10)	2,31(15)
Si₂O₇-Gruppe						
O(7) – O(8)		4,62(3)	4,66(4)	4,62(4)	4,73(6)	4,80(11)
O(1) – O(3)		4,01(2)	4,00(3)	4,01(3)	4,01(4)	3,98(7)
Kationenabstände						
M(1,2) – M(1,2) ^[M(3)]		2,744(12)	2,728(16)	2,739(14)	2,73(2)	2,71(3)
M(1,2) – M(1,2) ^[frei]		2,805(12)	2,823(16)	2,814(14)	2,83(2)	2,85(3)
M(3) – M(1,2)		2,926(10)	2,964(16)	2,937(14)	2,94(2)	2,95(4)

Anmerkungen: Mol% Al₂Fe = Fe³⁺/(Fe³⁺+Al-2)*100; ^{a)} beim mittleren Sauerstoffabstand nicht berücksichtigt; M(1,2) – M(1,2)^[M(3)]: M(1,2)-Oktaeder über M(3)-Oktaeder verknüpft; M(1,2) – M(1,2)^[frei]: M(1,2)-Oktaeder ohne verknüpfenden M(3)-Oktaeder(siehe Text zur Erläuterung); in Klammern der Fehler (2σ) der letzten Dezimalen

1.3.2.4 M(3)-Oktaeder (siehe Abb. 1.1a)

Die gemessenen Bindungslängen der M(3)-Oktaeder variieren sehr viel stärker als in den M(1,2)-Oktaedern (Tabelle 1.6). Die Unterschiede zwischen maximaler und minimaler Bindungslänge schwanken zwischen 0,17 Å (11,6 Mol% Al₂Fe; AB Zoi 5) und 0,392 Å (3,5 Mol% Al₂Fe; AB Zoi 1). Die mittleren M(3) - O Bindungslängen sind mit 1,956 - 1,97 Å um 0,06 bis 0,09 Å größer als in den M(1,2)-Oktaedern. Die Bindung M(3) – O(8) wird mit steigenden Eisengehalten in Zoi I nur gering länger [1,74 Å bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3), 1,75 Å bei 3,5 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 1)], verkürzt sich von Zoi I zu Zoi II und nimmt in Zoi II deutlich von 1,74 Å bei 6,2 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 2) auf 11,6 Å bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) zu (Abb. 1.8a).

Die M(3)-Oktaeder sind deutlich verzerrter als die M(1,2)-Oktaeder und ihre interatomaren Winkel inhomogener (Tabelle 1.7). Bis auf O(1) - M(3) - O(2), O(2) - M(3) - O(4), O(2) - M(3) - O(8) und O(4) – M(3) – O(8) weichen alle Winkel zum Teil deutlich mehr als 5° von den idealen Oktaederwinkeln von 90° bzw. 180° ab. Mit steigenden Eisengehalten wird der Winkel O(1) - M(3) - O(1) sowohl in Zoi I [79,7° bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3), 78,4° bei 3,5 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 1)] als auch in Zoi II [79,2° bei 6,2 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 2), 72° bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5)] kleiner, zwischen Zoi I und Zoi II wird er sprunghaft größer (Abb. 1.8b). Im Gegensatz zu O(1) - M(3) - O(1) wird der Winkel O(1) - M(3) - O(2) mit steigenden Eisengehalten größer (Tabelle 1.7).

Die mittleren Sauerstoffabstände in den M(3)-Oktaedern sind mit 2,76 - 2,77 Å um etwa 0,1 Å größer als in den M(1,2)-Oktaedern (Tabelle 1.8). Verglichen mit den mittleren O - O Abständen sind O(1) - O(4) mit 2,48 - 2,56 Å und O(2) - O(8) mit 2,58 - 2,71 Å deutlich kürzer, O(1) - O(2) mit 2,90 - 2,95 Å und O(1) - O(8) mit 2,96 - 3,16 Å deutlich länger (Tabelle 1.8). Die Abstände O(1) - O(1)', O(2) - O(2)', O(1) - O(8) und O(2) - O(8) verändern sich signifikant mit steigenden Eisengehalten (Tabelle 1.8; Abb. 1.8c, d). O(1) - O(1)' und O(2) – O(2)' bleiben in Zoi I annähernd konstant und nehmen in Zoi II von 2,71 bzw. 2,88 Å bei 6,2 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 2) auf 2,43 bzw. 2,82 Å bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) ab (Tabelle 1.8; Abb. 1.8c).

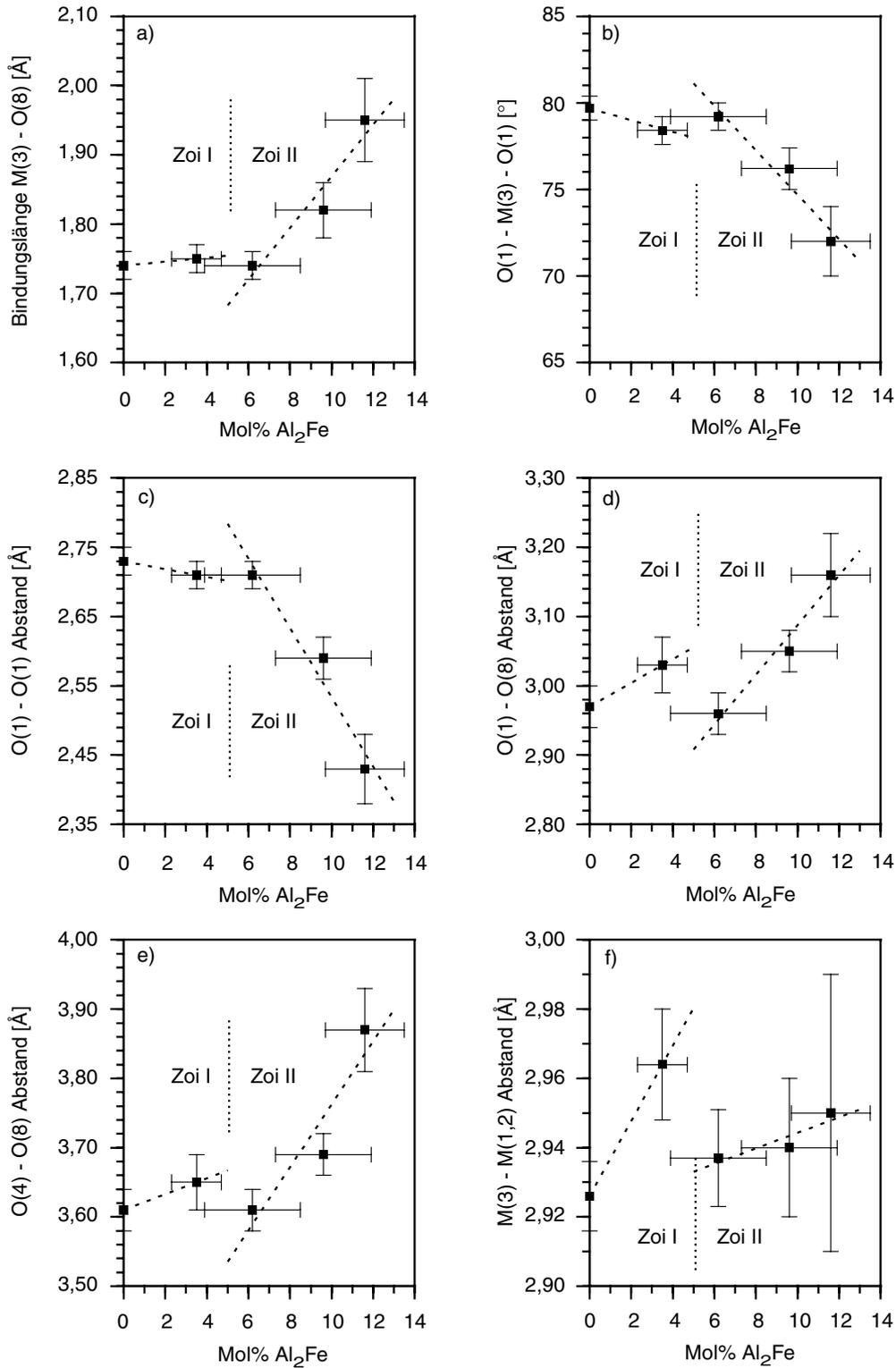


Abb. 1.8: Änderungen der strukturellen Parameter der M(3)-Oktaeder. Eine Streckung von M(3) in [h0l] mit steigenden Eisengehalten resultiert in zunehmenden M(3) – O(8) Bindungslängen (a) sowie O(1) – O(8) und O(4) – O(8) Sauerstoffabständen (d, e). In b wird M(3) mit steigenden Eisengehalten verkürzt und die O(1) – M(3) – O(1) Winkel (b) sowie O(1) – O(1) Sauerstoffabstände (c) nehmen ab. Der Abstand zwischen den M(3)- und M(1,2)-Kationen nimmt mit steigenden Eisengehalten zu (f). Insbesondere b), d), e) und f) zeigen deutliche Sprünge zwischen Zoi I und Zoi II.

O(1) - O(8) und O(2) - O(8) vergrößern sich dagegen in Zoi I von 2,97 bzw. 2,58 Å bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 3,03 bzw. 2,62 Å bei 3,5 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 1), werden von Zoi I zu Zoi II kürzer und nehmen in Zoi II von 2,96 bzw. 2,61 Å bei 6,2 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 2) auf 3,16 bzw. 2,71 Å bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) zu (Tabelle 1.8; Abb. 1.8d). Im Gegensatz zum O(1) - O(3) Abstand in den M(1,2)-Oktaedern nimmt der Abstand der gegenüberliegenden Sauerstoffe O(4) und O(8) in M(3) deutlich zu, in Zoi I von 3,61 Å bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 3,65 Å bei 3,5 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 1), in Zoi II von 3,61 Å bei 6,2 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 2) auf 3,87 Å bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) (Tabelle 1.8; Abb. 1.8e). Mit 9,7 - 9,8 Å³ sind die M(3)-Polyedervolumina um 0,7 bis 1,0 Å³ größer als die M(1,2)-Polyedervolumina. Die Abstände der M(3)-Kationen zu den benachbarten M(1,2) Kationen sind mit 2,926 bis 2,964 Å generell größer als die Kationenabstände innerhalb der M(1,2)-Oktaederkette und werden sowohl in Zoi I als auch in Zoi II mit steigenden Eisengehalten länger (Tabelle 1.8; Abb. 1.8f).

1.3.2.5 Tetraeder (siehe Abb. 1.1b)

Im T(1)-Tetraeder nehmen mit steigenden Eisengehalten alle Bindungslängen und Sauerstoffabstände zu. Die mittlere T(1) - O Bindungslänge steigt von 1,640 Å bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 1,73 Å bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) (Tabelle 1.6), der mittlere O - O Abstand nimmt von 2,67 Å bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 2,82 Å bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) zu (Tabelle 1.8; Abb. 1.9a). Als Folge steigt das Volumen des T(1)-Tetraeders von 2,24 Å³ bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 2,60 Å³ bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) stark an (Tabelle 1.8; Abb. 1.9b). Sowohl die Bindungslängen und Sauerstoffabstände als auch das Volumen ändern sich in Zoi I geringer als in Zoi II und zeigen zwischen Zoi I und Zoi II einen Sprung (Abb. 1.9a, b). Von den interatomaren Winkeln des T(1)-Tetraeders weicht nur O(1) - T(1) - O(1)' deutlich vom idealen Tetraederwinkel von 109,5° ab (Tabelle 1.7). Der Winkel O(1) - T(1) - O(7) wird mit steigenden Eisengehalten etwas kleiner, der Winkel O(7) - T(1) - O(9) dagegen etwas größer (Tabelle 1.7).

Im Gegensatz zu T(1) werden im T(2)-Tetraeder mit Ausnahme von T(2) - O(3) die Bindungslängen kürzer (Tabelle 1.6). Insbesondere T(2) - O(8) nimmt deutlich von 1,63 Å bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 1,47 Å bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) ab (Abb. 1.9c). Bis auf O(3) - O(3)' werden die Sauerstoffabstände in T(2) mit steigenden Eisengehalten kürzer. So nimmt O(3) - O(8) von 2,64 Å bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 2,51 bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) ab (Tabelle 1.8; Abb. 1.9d) und verkürzt sich der mittlere Sauerstoffabstand von 2,65 Å bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 2,56 Å bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) (Tabelle 1.8). Als Folge der kürzer werdenden Sauerstoffabstände nimmt das Volumen des T(2)-Tetraeders von 2,17 Å³ bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 1,97 Å³ bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) ab (Tabelle 1.8; Abb. 1.9e).

Wie in T(1) sind die Änderungen des T(2)-Tetraeders in Zoi II sehr viel stärker als in Zoi I und zeigen zwischen Zoi I und Zoi II einen Sprung (Abb. 1.9 c, d, e). Innerhalb des T(2)-Tetraeders weicht der Winkel O(8) - T(2) - O(9) deutlich von den idealen 109,5° ab und wird mit steigenden Eisengehalten von 113,5° bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 122° bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) signifikant größer (Tabelle 1.7).

Im Vergleich mit T(1) und T(2) verändert sich T(3) nur wenig mit steigenden Eisengehalten. Sowohl die mittlere T(3) - O Bindungslänge als auch der mittlere O - O Abstand bleiben annähernd konstant (Tabellen 1.6, 1.8). Der Abstand O(5) - O(6) nimmt von 2,49 Å bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 2,57 Å bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) zu (Tabelle 1.8; Abb. 1.9f). Der Winkel O(5) - T(3) - O(6) ist signifikant kleiner als die anderen Winkel des T(3)-Tetraeders und weicht mit 98,3 bis 101,3° deutlich vom idealen Tetraederwinkel von 109,5° ab (Tabelle 1.7).

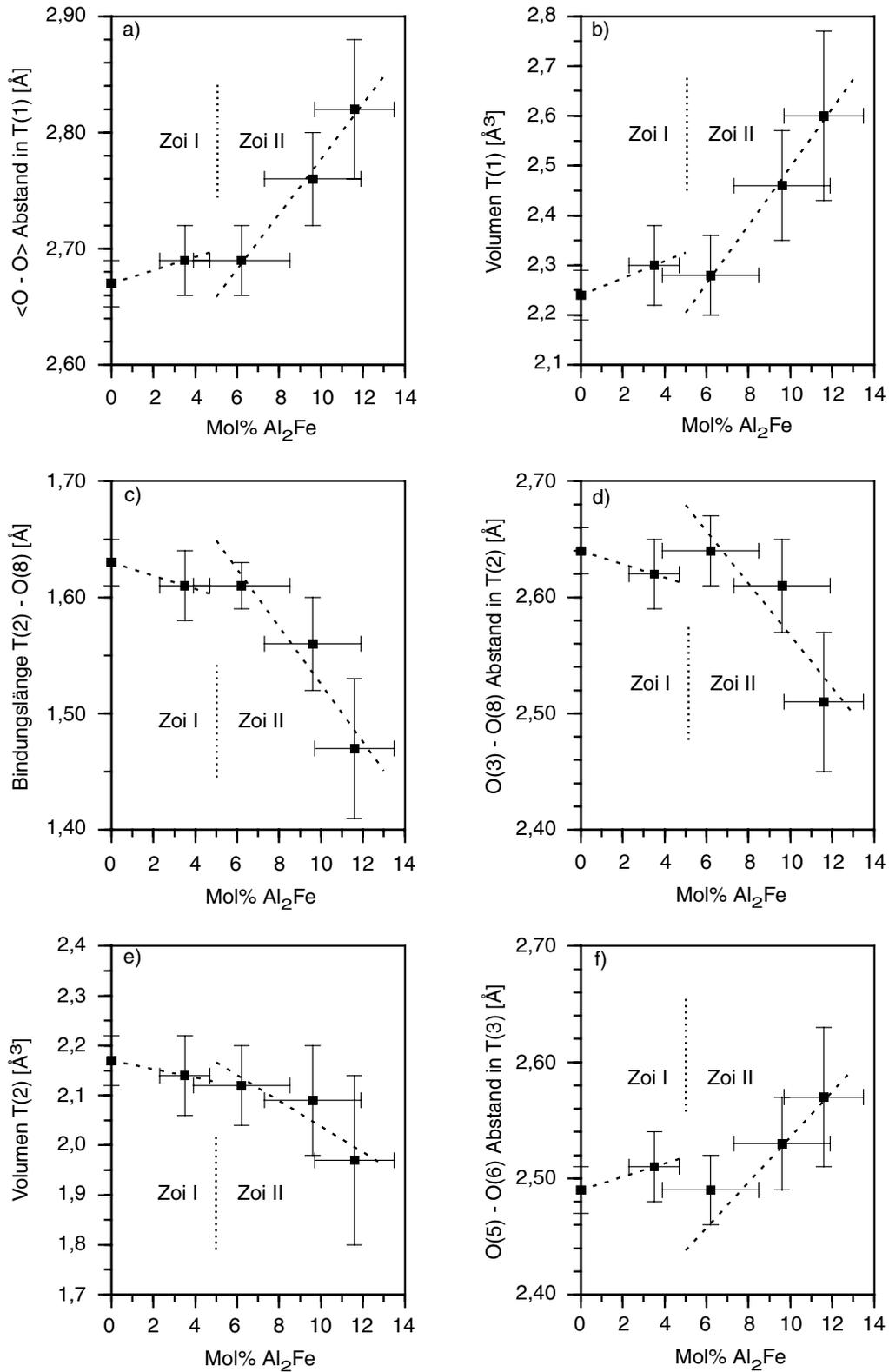


Abb. 1.9: Änderungen der strukturellen Parameter der T(1)-, T(2)- und T(3)-Tetraeder sowie der Polyedervolumina von T(1) und T(2). Sowohl die mittleren Sauerstoffabstände (a) als auch das Polyedervolumen (b) von T(1) nehmen mit steigenden Eisengehalten deutlich zu. In T(2) nehmen dagegen die Länge der Bindung T(2) – O(8) (c) sowie die O(3) – O(8) Kantenlänge (d) und das Polyedervolumen (e) mit steigenden Eisengehalten ab. In T(3) nimmt nur der O(5) – O(6) Abstand zu (f). Alle Parameter zeigen in Zoi I und Zoi II ein analoges Verhalten.

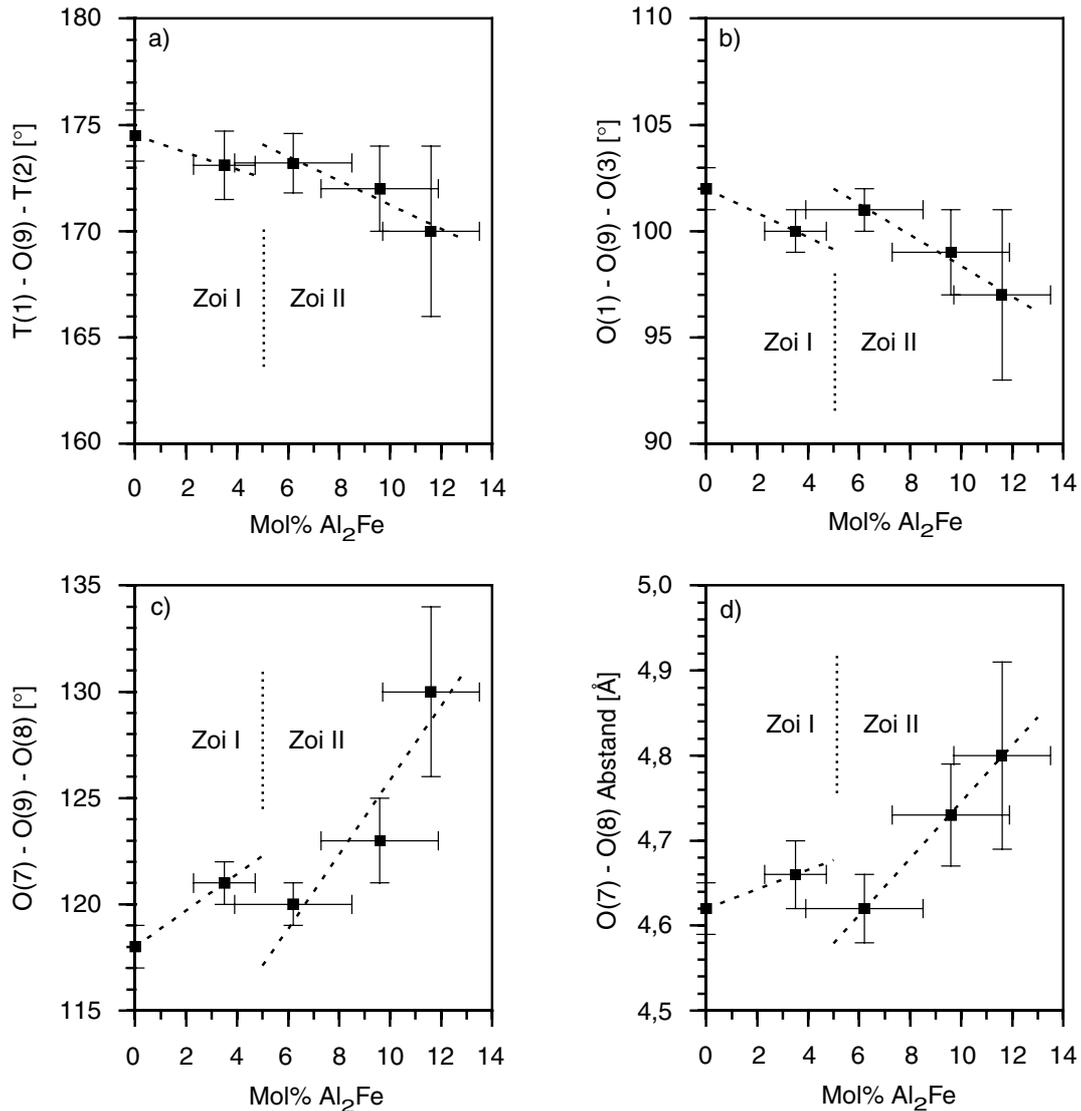


Abb. 1.10: Änderungen der strukturellen Parameter innerhalb der Si_2O_7 -Gruppe. Mit steigenden Eisengehalten werden T(1) und T(2) gegeneinander verkippt, so daß sich die Winkel zwischen T(1) und T(2) ändern. T(1) – O(9) – T(2) (a) und O(1) – O(9) – O(3) (b) werden mit steigenden Eisengehalten kleiner, während sich O(7) – O(9) – O(8) (c) vergrößert. Ebenso nimmt der Abstand zwischen O(7) des T(1)- und O(8) des T(2)-Tetraeders zu (d).

Wie die T(1)- und T(2)-Tetraeder selbst ändern auch die aus den T(1)- und T(2)-Tetraedern gebildeten Si_2O_7 -Gruppen (vergl. Abb. 1.1b) ihre Geometrie signifikant mit steigenden Eisengehalten. So nehmen die Winkel T(1) – O(9) – T(2) und O(1) – O(9) – O(3) von 174,5 bzw. 102° bei 0 Mol% Al_2Fe (AB Zoi 3) auf 170 bzw. 97° bei 11,6 Mol% Al_2Fe (AB Zoi 5) ab (Tabelle 1.7; Abb. 1.10a, b). Der Winkel O(7) – O(9) – O(8) vergrößert sich hingegen von 118° bei 0 Mol% Al_2Fe (AB Zoi 3) auf 130° bei 11,6 Mol% Al_2Fe (AB Zoi 5) (Tabelle 1.7; Abb. 1.10c). Der Abstand zwischen O(7) in T(1) und O(8) in T(2) vergrößert sich von 4,62 Å bei 0 Mol% Al_2Fe (AB Zoi 3) auf 4,80 Å bei 11,6 Mol% Al_2Fe (AB Zoi 5) (Tabelle 1.8; Abb. 1.10d). Wie bei T(1)- und T(2) sind die Änderungen der Si_2O_7 -Gruppe in Zoi II sehr viel stärker als in Zoi I und zeigen zwischen Zoi I und Zoi II einen deutlichen Sprung (Abb. 1.10).

1.3.2.6 Wasserstoffbrückenbindung

Die Länge der O(10) - O(4) Wasserstoffbrücke nimmt in Zoi I von 2,74 Å bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 2,69 Å bei 3,5 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 1) ab, wird zwischen Zoi I und Zoi II sprunghaft länger und nimmt in Zoi II von 2,72 Å (6,2 Mol% Al₂Fe; AB Zoi 2) auf 2,63 Å (11,6 Mol% Al₂Fe; AB Zoi 5) deutlich ab (Tabelle 1.6).

1.4 Diskussion

1.4.1 Gitterkonstanten und Atomkoordinaten

Die sprunghaften Änderungen zwischen 3,5 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 1) und 6,2 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 2) sowohl in den Gitterkonstanten als auch in den Atomkoordinaten sind deutliche Indizien dafür, daß zwischen Zoi I und Zoi II sprunghafte strukturelle Änderungen stattfinden. Da die Gitterkonstanten aus den Peaklagen ermittelt werden, die Atomkoordinaten jedoch aus den Peakintensitäten, sind beide Meßparameter voneinander unabhängig, so daß eine gegenseitige Beeinflussung ausgeschlossen werden kann. Da sowohl Präparat I als auch Präparat II bei den Gitterkonstanten und den Atomkoordinaten Sprünge zwischen Zoi I und Zoi II zeigen, können diese nicht auf Fehler während der Präparation zurückgeführt werden. Auch können Stapelfehler in [100], die monokline Domänen erzeugen würden (Ray et al., 1986), nicht für die beobachteten Änderungen verantwortlich sein. Da in Klinozoisit *a* kürzer, *b* und *c* jedoch deutlich länger sind als in Zoisit (s.u.), sollten Stapelfehler negative Sprünge in *a* sowie positive Sprünge in *b* und *c* produzieren. Diese Erwartung steht im Widerspruch zu den Beobachtungen. Es müssen also bei den synthetisierten Zoisiten zwei Modifikationen unterschieden werden, wobei der Übergang von der einen zur anderen Modifikation bei etwa 5 Mol% Al₂Fe stattfindet. Eine mögliche Ursache für einen solchen Übergang sind Ordnungs/Unordnungs Phänomene. So ist denkbar, daß sich beide Modifikationen durch eine unterschiedliche Ordnung von Al und Fe³⁺ auf M(1,2) und M(3) unterscheiden. Allerdings sollten solche Ordnungs/Unordnungs Übergänge keine Sprünge in den Gitterkonstanten produzieren. Auch weisen die Rietveld-Strukturverfeinerungen der Präparate II mit statistischer Al/Fe³⁺ Verteilung auf M(1,2) und M(3) eine schlechtere Statistik auf als die Verfeinerungen, die von einer vollständigen Ordnung von Fe³⁺ auf M(3) ausgehen. Ein weiteres Argument gegen Ordnungs/Unordnungs Phänomene ist, daß die strukturellen Daten für M(1,2) keinen Hinweis auf Fe³⁺ geben (s.u.). Als einzige Erklärung für die Beobachtungen bleibt somit, daß beim Übergang von der einen zur anderen Modifikation eine sprunghafte Umorientierung struktureller Baueinheiten stattfinden muß. Da die relativen Sprünge der Gitterkonstanten jedoch mit << 1‰ extrem klein sind, sind diese strukturellen Baueinheiten nur schwer zu identifizieren.

Ein Vergleich mit den Gitterkonstanten natürlicher, eisenhaltiger Zoisite (Myer, 1966; Dollase, 1968; Pawley et al., 1996; Comodi & Zanazzi, 1997) sowie synthetischer, eisenfreier Zoisite (Langer & Lattard, 1980; Grevel et al., 2000) zeigt, daß die Daten dieser Arbeit nicht auf natürliche Zoisite übertragbar sind (Abb. 1.11). Die Gitterkonstanten der natürlichen Zoisite streuen stark und weichen mit Ausnahme von *b* zum Teil deutlich von den Werten dieser Arbeit ab (Abb. 1.11). Mögliche Ursachen für diese Unterschiede können Nebenelemente wie Mn²⁺, Mn³⁺, V³⁺, Sr oder SEE³⁺ in den natürlichen Zoisiten sein, deren Einfluß auf die Gitterkonstanten nicht quantifiziert werden kann. Die synthetischen, eisenfreien Zoisite von Langer & Lattard (1980) und Grevel et al. (2000) stimmen in *a*, *b* und *V* gut mit den Daten dieser Arbeit für eisenfreien Zoisit überein (Abb. 1.11a, b, d), wohingegen die *c*-Konstanten von Langer & Lattard (1980) und Grevel et al. (2000) deutlich größer sind als in dieser Arbeit (Abb. 1.11c).

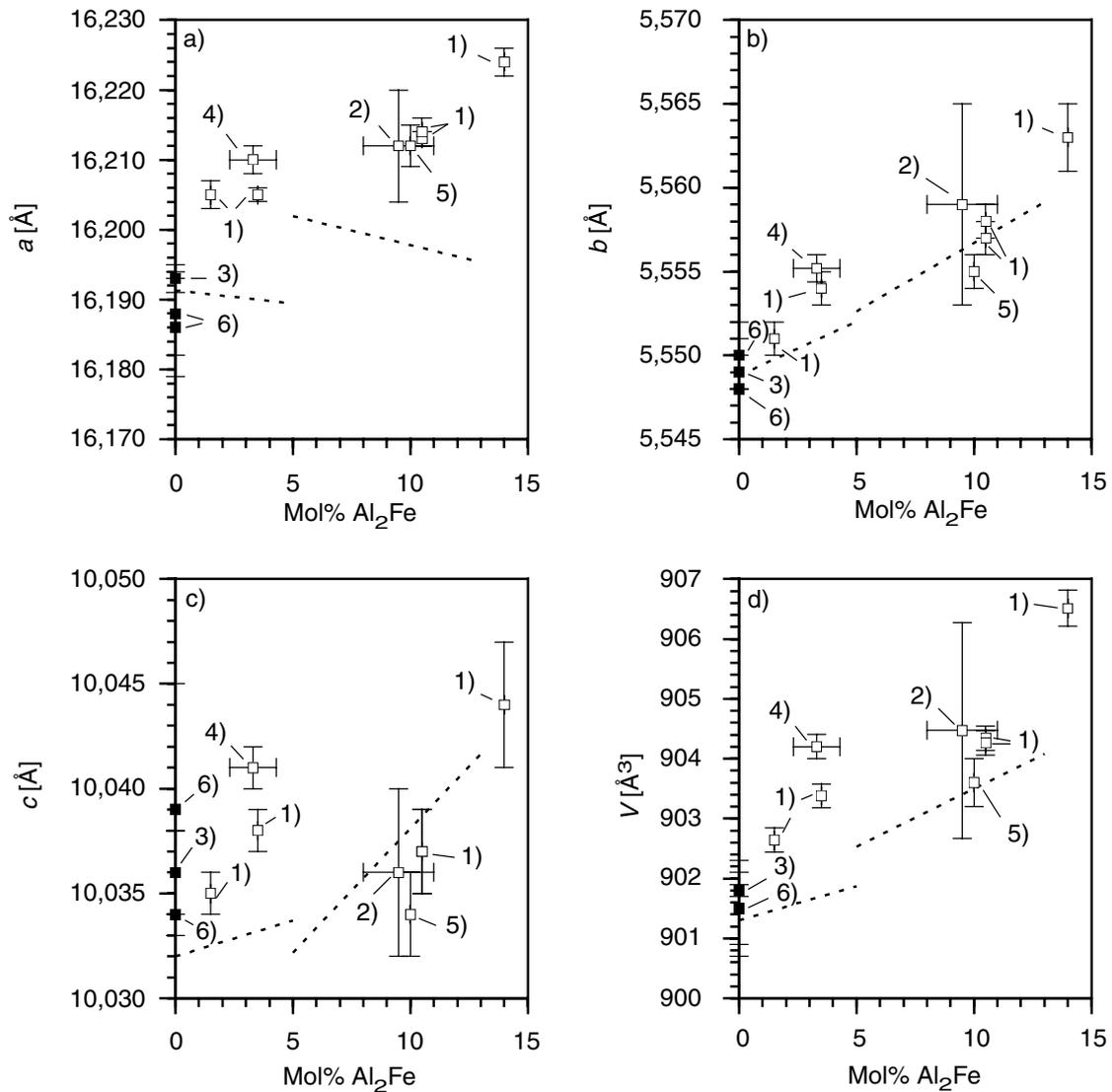


Abb. 1.11: Gitterparameter von Zoisit. Die Daten stammen von ¹⁾ Myer (1966), ²⁾ Dollase (1968), ³⁾ Langer & Lattard (1980), ⁴⁾ Pawley et al. (1996), ⁵⁾ Comodi & Zanazzi (1997) und ⁶⁾ Grevel et al. (2000). Offene Symbole repräsentieren natürliche, eisenhaltige Zoisite, geschlossene Symbole synthetische, eisenfreie Zoisite. Die Gitterparameter dieser Arbeit sind zum Vergleich als gestrichelte Linien eingetragen.

Da sich die orthorhombische Elementarzelle prinzipiell durch zwei in [100] gestapelte monokline Elementarzellen darstellen läßt (Ray et al., 1986), ist es sinnvoll, die Gitterkonstanten von Zoisit und Klinozoisit zu vergleichen. Weil die Zusammensetzungen der Klinozoisite in den Versuchen AB Zoi 4 und AB Zoi 5 nicht bekannt sind und in der Literatur Gitterkonstanten synthetischer Klinozoisite fehlen, sind in Abb. 1.12 die Gitterkonstanten und Zellvolumina ausschließlich natürlicher, eisenführender Klinozoisite von Seki (1959), Myer (1966), Dollase (1968), Gabe et al. (1973), Kvik et al. (1988), Bonazzi & Menchetti (1995), Della Ventura et al. (1996) und Pawley et al. (1996) mit den zugehörigen Regressionsgeraden dargestellt. In Klinozoisit korrelieren *a*, *b*, *c* und *V* positiv, β negativ mit dem Eisengehalt (Abb. 1.12).

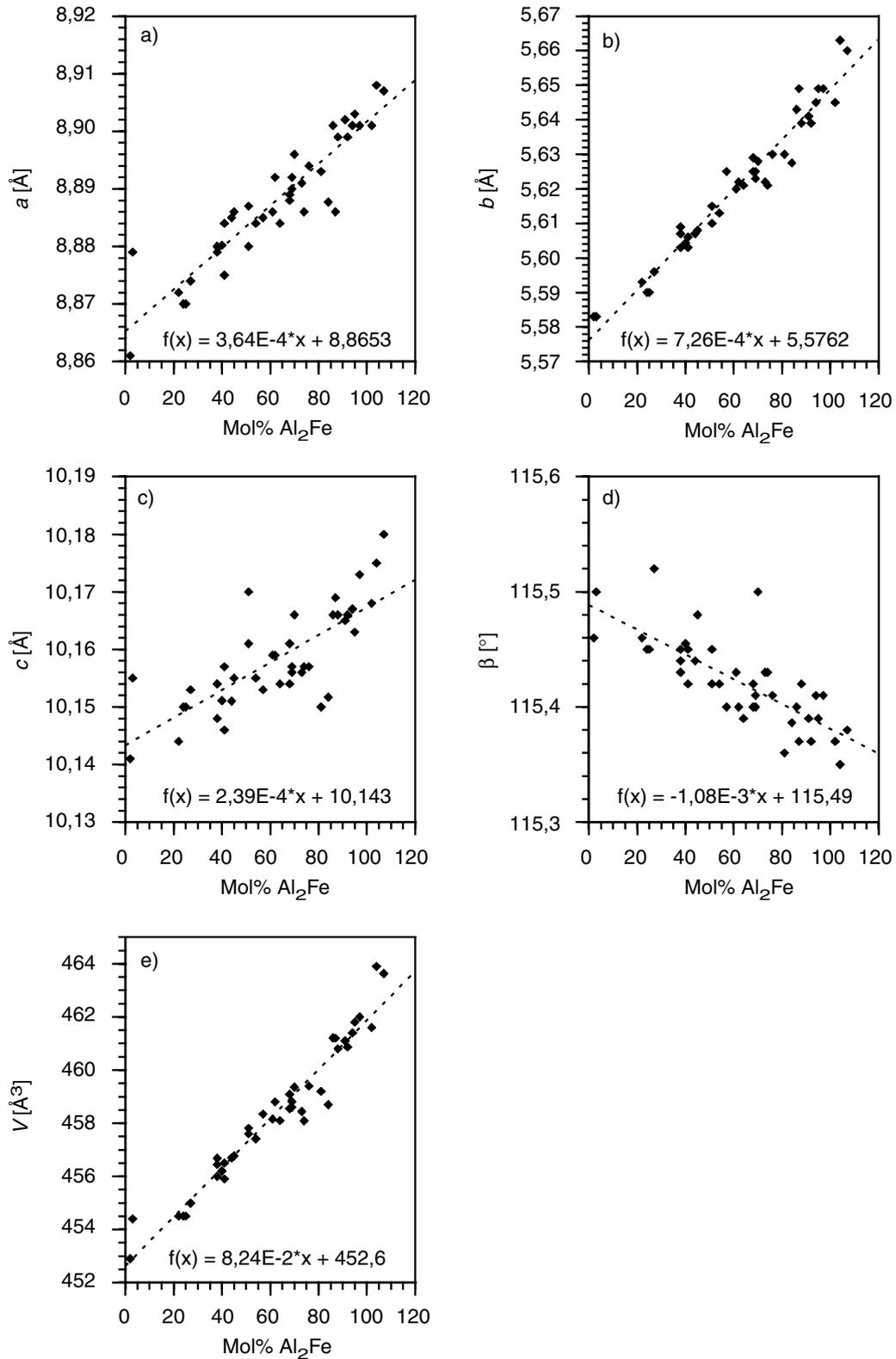


Abb. 1.12: Gitterparameter natürlicher, eisenhaltiger Klinozoisite. Daten von Seki (1959), Myer (1966), Dollase (1968), Gabe et al. (1973), Kvik et al. (1988), Bonazzi & Menchetti (1995), Della Ventura et al. (1996) und Pawley et al. (1996).

Die Regressionsgeraden ergeben für einen hypothetischen eisenfreien Klinozoisit $a = 8,8653 \text{ \AA}$, $b = 5,5762 \text{ \AA}$, $c = 10,143 \text{ \AA}$, $\beta = 115,49^\circ$ und $V = 452,6 \text{ \AA}^3$. Die Bestimmung der Klinozoisitzusammensetzungen in den Versuchen AB Zoi 4 und AB Zoi 5 aus den verfeinerten Gitterkonstanten der Klinozoisite (Tabelle 1.3) und den Regressionsgeraden in Abb. 1.12 ist nicht möglich, da die Ergebnisse widersprüchlich sind. Je nach Gitterkonstante schwanken die berechneten Eisengehalte der Klinozoisite in AB Zoi 4 zwischen $-38 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ für c und $74 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ für β , in AB Zoi 5 zwischen $-23 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ für c und $56 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ für β .

Wenn sich die orthorhombische Elementarzelle durch eine Stapelung zweier monokliner Elementarzellen in [100] darstellen läßt (Ray et al., 1986), sollte für eisenfreien Zoisit und Klinozoisit die Beziehung gelten:

$$a_{\text{Zoi}} = 2 * (\sin(180^\circ - \beta) * a_{\text{Kzo}}).$$

Mit $a_{\text{Kzo}} = 8,8653 \text{ \AA}$ und $\beta = 115,49^\circ$ für eisenfreien Klinozoisit (Abb. 1.12a, d) ergibt sich für die orthorhombische Elementarzelle der theoretische Wert für a von $16,0047 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist signifikant kleiner als der für eisenfreien Zoisit ermittelte Wert von $16,1913 \text{ \AA}$ (Tabelle 1.3). Im Gegensatz zu a sind sowohl b als auch c im eisenfreien Zoisit mit $5,5488 \text{ \AA}$ bzw. $10,0320 \text{ \AA}$ (Tabelle 1.3) deutlich kleiner als die extrapolierten Werte eines hypothetischen eisenfreien Klinozoisits mit $b = 5,5762 \text{ \AA}$ bzw. $c = 10,143 \text{ \AA}$ (Abb. 1.10b, c). Dies bedeutet, daß eine einfache Stapelung der monoklinen Elementarzelle in [100] nicht die orthorhombische Elementarzelle produzieren kann, sondern mit einer Neuorientierung der einzelnen Gitterpositionen verbunden sein muß.

Das hypothetische eisenfreie Klinozoisitendglied besitzt ein extrapoliertes Zellvolumen von $452,6 \text{ \AA}^3$ (Abb. 1.12e), eisenfreier Zoisit ein Zellvolumen von $901,3 \text{ \AA}^3$ (Tabelle 1.3). Um einen direkten Vergleich der Zellvolumina von sowohl eisenfreien als auch eisenhaltigen Zoisiten und Klinozoisiten zu ermöglichen, ist es sinnvoll, die Molvolumina von Zoisit und Klinozoisit sowie ihre Abhängigkeiten vom Eisengehalt zu bestimmen. Die Umrechnung der Regressionsgeraden der Abb. 1.3d und 1.12e ergibt

$$V^{\text{Zoi I}} = V_0^{\text{Zoi I}} * (1 + 1,26 * 10^{-4} * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe}) [\text{cm}^3/\text{mol}] \text{ (Zoi I),}$$

$$V^{\text{Zoi II}} = V_0^{\text{Zoi II}} * (1 + 2,14 * 10^{-4} * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe}) [\text{cm}^3/\text{mol}] \text{ (Zoi II) und}$$

$$V^{\text{Kzo}} = V_0^{\text{Kzo}} * (1 + 1,82 * 10^{-4} * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe}) [\text{cm}^3/\text{mol}]$$

mit $V_0^{\text{Zoi I}} = 135,69 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_0^{\text{Zoi II}} = 135,74 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und $V_0^{\text{Kzo}} = 136,27 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Eisenfreier Zoisit besitzt ein im Vergleich zum eisenfreien Klinozoisit etwa 0,5% kleineres Molvolumen. In Zoi I nimmt das Molvolumen mit steigenden Eisengehalten geringer zu als in Klinozoisit, so daß die Modifikation I stets ein kleineres Molvolumen besitzt als ein Klinozoisit mit gleichem Eisengehalt. Im Gegensatz zu Zoi I nimmt das Molvolumen von Zoi II mit steigenden Eisengehalten stärker zu als das Molvolumen von Klinozoisit. Allerdings sind die Unterschiede so gering, daß erst bei theoretischen Eisengehalten von $\sim 125 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ Modifikation II ein größeres Molvolumen besitzt als ein Klinozoisit gleichen Eisengehaltes. Da die maximalen Eisengehalte in Zoisit auf $< 20 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ beschränkt sind und koexistierender Klinozoisit zudem stets eisenreicher ist (siehe Teil 3), besitzt Zoisit unabhängig vom Eisengehalt bei Standardbedingungen von $0,1 \text{ MPa}$ und 298°C das kleinere Molvolumen.

1.4.2 A-Position

Die mittleren A(1) - O bzw. A(2) - O Bindungslängen von $2,46$ bzw. $2,54 \text{ \AA}$ bei $9,6 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ (AB Zoi 4) und $2,46$ bzw. $2,56 \text{ \AA}$ bei $11,6 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ (AB Zoi 5) stimmen gut mit den von Dollase (1968) und Comodi & Zanazzi (1997) in Zoisiten vergleichbarer Zusammensetzung (Dollase: $8 - 11 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$; Comodi & Zanazzi: $10 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$) bestimmten mittleren Bindungslängen überein. Die von diesen Autoren bestimmten mittleren A(1) - O Abstände betragen einheitlich $2,46 \text{ \AA}$, die mittleren A(2) - O Abstände einheitlich $2,55 \text{ \AA}$. Da die A-Positionen sehr unregelmäßig

geformte Koordinationspolyeder sind, stellt sich jedoch bei der Bestimmung sowohl der mittleren A - O Abstände als auch der Koordinationszahlen der A-Positionen die Frage, welcher A - O Abstand noch als signifikante Bindung betrachtet werden kann. Dollase (1968) gibt aufgrund der kristallchemischen Eigenschaften von Kalzium 2,85 Å als maximale Bindungslänge an. Eine maximale Bindungslänge von 2,85 Å bedeutet, daß weder A(1) - O(9), A(2) - O(8) noch A(2) - O(10) eine signifikante Bindung darstellen und sowohl die A(1)- als auch die A(2)-Position unabhängig vom Eisengehalt VII-fach koordiniert sind. Allerdings vergrößert sich A(2) - O(2)' mit zunehmenden Eisengehalten von 2,794 Å bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 2,84 Å bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) (Tabelle 1.6), so daß eine maximale Bindungslänge von 2,85 Å bedeuten würde, daß A(2) - O(2)' für Eisengehalte größer als ca. 13 Mol% Al₂Fe nicht mehr als Bindung betrachtet werden könnte. In diesem Fall wäre A(2) nur noch V-fach koordiniert. Eine Verlängerung der maximalen Bindungslänge würde jedoch die Frage aufwerfen, ob auch A(1) - O(9) mit 2,902 - 2,932 Å sowie in eisenreichen Zoisiten A(2) - O(8) mit etwa 2,96 Å als Bindungen angesehen werden können. In diesem Falle wären sowohl A(1) als auch A(2) VIII-fach koordiniert.

1.4.3 M(1,2)-Oktaeder

Die ermittelten Bindungslängen innerhalb der M(1,2)-Oktaeder bei 9,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 4) und 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) stimmen gut mit den Bindungslängen überein, die Dollase (1968) und Comodi & Zanazzi (1997) in natürlichen Zoisiten vergleichbarer Zusammensetzung (Dollase: 8 - 11 Mol% Al₂Fe; Comodi & Zanazzi: 10 Mol% Al₂Fe) bestimmten. Nach ihren Daten beträgt die mittlere Bindungslänge des M(1,2)-Oktaeders 1,89 Å gegenüber 1,88 - 1,89 Å dieser Arbeit.

Die unterschiedlichen Sauerstoffabstände innerhalb des M(1,2)-Oktaeders sind darauf zurückzuführen, daß die M(1,2)-Oktaeder untereinander sowie mit den M(3)-Oktaedern über Kanten verknüpft sind (Abb. 1.1a). Die Abstoßung zwischen den M(1,2)-Kationen bzw. den M(1,2)- und M(3)-Kationen bewirkt eine Dehnung der Oktaeder in Verknüpfungsrichtung, so daß die O(4) - O(5), O(6) - O(10) und O(1) - O(10) Abstände mit 2,70 - 2,79 Å deutlich länger sind als die mittlere Kantenlänge des M(1,2)-Oktaeders von 2,67 - 2,68 Å. Als Folge dieser Dehnung bewegen sich die kantenverknüpfenden Sauerstoffe aufeinander zu, so daß die O(4) - O(6), O(5) - O(10) und O(1) - O(4) Abstände mit 2,47 - 2,60 Å deutlich kürzer sind. Dasselbe Bild zeigt sich auch in Klinozoisit (Dollase, 1968): Die Längen der achsenparallelen O(4) - O(5) und O(6) - O(10) Kanten der M(1)- und der M(2)-Oktaeder betragen einheitlich 2,80 Å, die verknüpfenden O(4) - O(5) bzw. O(6) - O(10) Kanten dagegen nur 2,55 Å im M(1)-Oktaeder bzw. 2,53 Å im M(2)-Oktaeder.

Die unterschiedlichen Längen der beiden die M(1,2)-Oktaeder verknüpfenden Kanten O(4) - O(6) [2,55 - 2,60 Å] und O(5) - O(10) [2,47 - 2,52 Å] sowie die unterschiedlichen M(1,2) - M(1,2)^[M(3)] und M(1,2) - M(1,2)^[frei] Abstände sind eine Folge der über die Kante O(1) - O(4) mit den M(1,2)-Oktaedern verknüpften M(3)-Oktaedern (Abb. 1.1a). Aufgrund der Abstoßung des M(3)-Kations von den zwei benachbarten M(1,2)-Kationen ist der M(3) - M(1,2) Abstand mit 2,926 - 2,964 Å deutlich länger als die M(1,2) - M(1,2) Abstände mit 2,71 - 2,85 Å und bewegt sich O(4) auf M(3) zu, wodurch der O(4) - O(6) Abstand größer wird. Als Folge des größeren O(4) - O(6) Abstandes bewegen sich die M(1,2) Kationen der Konfiguration M(1,2) - M(1,2)^[M(3)] aufeinander zu, und es kommt zu unterschiedlichen M(1,2) - M(1,2)^[M(3)] und M(1,2) - M(1,2)^[frei] Abständen. Dies ist ein prinzipieller Unterschied zu der monoklinen Struktur. Da in der monoklinen M(1)/M(3) Oktaederkette die M(3)-Oktaeder wechselseitig mit der M(1)-Kette verknüpft sind, tritt ausschließlich die M(1) - M(1)^[M(3)] Konfiguration auf. So betragen die M(1) - M(1) Abstände in dem von Dollase

(1968) verfeinerten Klinozoisit einheitlich 2,79 Å, die verknüpfenden O(4) - O(5) Kanten der M(1)-Kette einheitlich 2,55 Å.

Mit steigenden Eisengehalten verändert sich M(1,2) im Gegensatz zu M(3) (s.u.) nur wenig. Signifikante Änderungen betreffen ausschließlich die beiden Sauerstoffe O(1) und O(4), die M(1,2) mit M(3) verknüpfen. Daß sich mit steigenden Eisengehalten in Zoisit die Gesamtgeometrie von M(1,2) mit Ausnahme von O(1) und O(4) nicht ändert, spricht dafür, daß Fe^{3+} nur in M(3) eingebaut wird. Ein weiteres Argument gegen Fe^{3+} in M(1,2) ist das Polyedervolumen von M(1,2). Zwar liegen die Änderungen des M(1,2)-Polyedervolumens mit $0,2 \text{ \AA}^3$ innerhalb des Fehlers der Volumenbestimmung ($\pm 0,2 - 0,4 \text{ \AA}^3$), dennoch deuten sie darauf hin, daß das Volumen von M(1,2) mit steigenden Eisengehalten konstant bleibt bzw. leicht abnimmt (Tabelle 1.8).

1.4.4 M(3)-Oktaeder

Die stark variierenden Bindungslängen und interatomaren Abstände sowie die zum Teil deutlich von den idealen Werten abweichenden Winkel zeigen, daß das M(3)-Oktaeder verzerrter ist als das M(1,2)-Oktaeder. Wie bei den M(1,2)-Oktaedern sind auch im M(3)-Oktaeder die verknüpfenden Kanten [O(1) - O(4)] deutlich kürzer als die mittlere Kantenlänge (Tabelle 1.8). Die kurzen O(1) - O(4) Abstände spiegeln sich in den Winkeln O(1) - M(3) - O(4) und O(1) - M(3) - O(1)' wider, die signifikant kleiner sind als die anderen Winkel im M(3)-Oktaeder (Tabelle 1.7). Aufgrund der Abstoßung des M(3)-Kations von den beiden benachbarten M(1,2)-Kationen und des damit verbundenen großen M(3) - M(1,2) Abstandes bewegen sich O(2) und insbesondere O(8) von O(1) und O(4) weg. Als Folge davon sind die O(1) - O(2) und O(1) - O(8) Abstände deutlich länger als die mittlere Kantenlänge des M(3)-Oktaeders (Tabelle 1.8).

Verglichen mit dem M(1,2)-Oktaeder ändert sich das M(3)-Oktaeder mit zunehmenden Eisengehalten in Zoisit sehr stark. So dehnt sich sowohl in Zoi I als auch Zoi II das M(3)-Oktaeder mit steigenden Eisengehalten senkrecht zur M(1,2)-Kettenachse, wodurch O(1) - O(8), O(2) - O(8) und O(4) - O(8) deutlich länger werden (Tabelle 1.8, Abb. 1.8). Diese Dehnung des M(3)-Oktaeders sowie die zunehmenden M(3) - M(1,2) Abstände sowohl in Zoi I als auch in Zoi II zeigen, daß Fe^{3+} in M(3) eingebaut werden muß. Die Veränderungen des M(3)-Oktaeders sind dabei die Folge des größeren Ionenradius von Fe^{3+} im Vergleich zu Al.

Die prinzipiellen geometrischen Veränderungen des M(3)-Oktaeders mit steigender Substitution von Fe^{3+} für Al sind in Zoi I und Zoi II identisch, allerdings sind sie in Zoi II sehr viel ausgeprägter. Die Änderungen aller Parameter in M(3) von Zoi I zu Zoi II deuten darauf hin, daß die Spannungen, die die Substitution von Fe^{3+} für Al in Zoi I erzeugt, sprunghaft abgebaut werden und sich in Zoi II eine geometrische Konfiguration bildet, die einen weiteren Eiseneinbau besser kompensieren kann. Anhand der vorliegenden Daten ist jedoch nicht zu bestimmen, worin die strukturellen Unterschiede zwischen Zoi I und Zoi II liegen.

1.4.5 Tetraeder

Da die Tetraeder nicht nur die Oktaederketten selbst sondern auch einzelne Oktaeder innerhalb der Oktaederketten miteinander verbinden, wirken sich die Änderungen innerhalb der Oktaeder auch auf die Tetraeder aus. Aufgrund der Verkürzung der O(1) - O(1)' und O(2) - O(2)' Abstände im M(3)-Oktaeder wandern O(1) und O(2) zweier benachbarter M(3)-Oktaeder auseinander. Als Konsequenz nehmen die O(1) - O(1)' Abstände in den T(1)- sowie die O(2) - O(2)' Abstände in den T(3)-Tetraedern, die die M(3)-Oktaeder miteinander verbinden, deutlich zu. Im T(1)-Tetraeder führen die zunehmenden O(1) - O(1)' Abstände dazu, daß die O(1) - O(7) und O(1) - O(9) Abstände ebenfalls größer werden.

Die signifikanteste Änderung in den Tetraedern ist jedoch eine Verkippung der T(1)- und T(2)-Tetraeder innerhalb der Si_2O_7 -Gruppen gegeneinander. Die Dehnung der M(3)-Oktaeder senkrecht zur M(1,2)-Kettenachse und die damit verbundene Bewegung von O(8) bewirken eine Stauchung der T(2)-Tetraeder. Die Stauchung spiegelt sich in den kürzer werdenden O(3) - O(8) und O(8) - O(9) Abständen in T(2) wider. T(2) weicht der Stauchung mit einer Rotation um die *b*-Achse aus, die zu einer Verkippung der T(1)- und T(2)-Tetraeder gegeneinander führt. Diese zeigt sich in einer deutlichen Zunahme des O(7) - O(9) - O(8) Winkels sowie einer etwas geringen Abnahme der T(1) - O(9) - T(2) und O(3) - O(9) - O(1) Winkel (Tabelle 1.7). Innerhalb des T(1)-Tetraeders bewirkt die Verkippung vor allem eine Bewegung von O(7) in Richtung auf A(2). Diese Bewegung spiegelt sich in den *x*- und *z*-Koordinaten von O(7) wider (Tabelle 1.5, Abb. 1.5) und führt dazu, daß einerseits die O(7) - O(9) Abstände in T(1) größer werden, andererseits die A(1) - O(7) bzw. A(2) - O(7) Bindungslängen länger bzw. kürzer werden (Tabellen 1.6, 1.8).

Eine zunehmende Verkippung der T(1)- und T(2)-Tetraeder gegeneinander und eine Verkleinerung des T(1) - O(9) - T(2) Winkels als Folge einer steigenden Substitution von Fe^{3+} für Al auf M(3) finden sich auch in Klinozoisit (Dollase, 1971; Bonazzi & Menchetti, 1995). Die deutlichen Änderungen in den Bindungslängen, Kantenlängen und Polyedervolumina der Tetraeder in Zoisit mit steigenden Eisengehalten sind allerdings ein signifikanter Unterschied zu den Tetraedern in Klinozoisit. Dollase (1971) untersuchte und verglich die Strukturen von drei Klinozoisiten (Eisengehalte = 4, 30 und 81 Mol% Al_2Fe) mit den Strukturen von Allanit, Hankockit und Piemontit, Bonazzi & Menchetti (1995) untersuchten an natürlichen Klinozoisiten mit Eisengehalten von 24 bis 114 Mol% Al_2Fe die Konsequenzen des Eiseneinbaues auf die Klinozoisitstruktur. Beide Studien zeigen, daß die Tetraeder die starren Baueinheiten der monoklinen Strukturen sind und unabhängig von Substitutionen auf M(3) annähernd konstante Bindungslängen, Kantenlängen und Volumina aufweisen. Ein möglicher Grund für dieses unterschiedliche Verhalten der T(1)- und T(2)-Tetraeder in der orthorhombischen und monoklinen Struktur ist, daß die Si_2O_7 -Gruppen in der orthorhombischen Struktur drei M(1,2)/M(3)-Ketten miteinander verbinden, in der monoklinen Struktur jedoch zwei M(1)/M(3)-Ketten und eine M(2)-Kette. Dies bedeutet, daß in Zoisit sowohl T(1) als auch T(2) ausschließlich an Oktaederketten hängen, die ihre Geometrie mit steigenden Eisengehalten signifikant ändern, wohingegen T(2) in Klinozoisit an einer M(2)-Kette hängt, die ihre Geometrie nicht signifikant ändert, da im M(2)-Oktaeder keine Substitution von Fe^{3+} für Al stattfindet. Ein weiterer Grund kann sein, daß in eisenreichen Klinozoisiten O(9) zwei zusätzliche Bindungen zu A(1) besitzt (Dollase, 1971), so daß die Position von O(9) in der eisenreichen monoklinen Struktur deutlich unflexibler ist als in der Zoisitstruktur.

1.4.6 P-V-T-X-Beziehungen von Zoisit und Klinozoisit

Pawley et al. (1996) bestimmten die isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_0 eines Zoisites mit 2,3 - 4,3 Mol% Al_2Fe und eines Klinozoisites mit etwa 2 Mol% Al_2Fe . Ihre Daten zeigen, daß Zoisit eine etwas größere isobare thermische Ausdehnung besitzt als Klinozoisit. Pawley et al. (1996) folgerten aus ihren Daten, daß bei Temperaturen größer $\sim 300^\circ\text{C}$ Klinozoisit die Modifikation mit dem kleineren Molvolumen ist. Allerdings geben Pawley et al. (1996) für Zoisit und Klinozoisit mit $136,10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ bzw. $136,42 \text{ cm}^3/\text{mol}$ Molvolumina an, die insbesondere für Zoisit größer sind als die in dieser Arbeit ermittelten Molvolumina. Da die Unterschiede der Molvolumina von Zoisit und Klinozoisit äußerst klein sind, wirken sich Änderungen in den Molvolumina einer oder beider Phasen sehr stark auf die relativen Volumenverhältnisse aus. Der von Pawley et al. (1996) untersuchte Zoisit liegt mit seiner Zusammensetzung von 2,3 - 4,3 Mol% Al_2Fe im Zusammensetzungsbereich der Modifikation I. Aus diesem Grund ist der von ihnen bestimmte thermische Ausdehnungskoeffizient strikt nur mit den Daten für die Modifikation I zu kombinieren. Da jedoch Daten

zur thermischen Ausdehnung eisenreicherer Zoisite fehlen, wird im Folgenden der thermische Ausdehnungskoeffizient von Pawley et al. (1996) sowohl für Modifikation I als auch II verwendet. Die Kombination der Daten für die thermische Ausdehnung von Pawley et al. (1996) mit den Molvolumina dieser Arbeit ergibt

$$V^{\text{Zoi I}} = V_0^{\text{Zoi I}} * (1 + 1,26 * 10^{-4} * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe}) * (1 + 3,86 * 10^{-5} * T') [\text{cm}^3/\text{mol}],$$

$$V^{\text{Zoi II}} = V_0^{\text{Zoi II}} * (1 + 2,14 * 10^{-4} * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe}) * (1 + 3,86 * 10^{-5} * T') [\text{cm}^3/\text{mol}] \text{ und}$$

$$V^{\text{Kzo}} = V_0^{\text{Kzo}} * (1 + 1,82 * 10^{-4} * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe}) * (1 + 2,94 * 10^{-5} * T') [\text{cm}^3/\text{mol}],$$

mit $V_0^{\text{Zoi I}} = 135,69 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_0^{\text{Zoi II}} = 135,74 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_0^{\text{Kzo}} = 136,27 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und $T' = (T - 298) \text{ K}$. Nach diesen Daten besitzt Modifikation I für 0 Mol% Al_2Fe bei Standardbedingungen von 0,1 MPa erst bei Temperaturen über $\sim 470^\circ\text{C}$ ein größeres Molvolumen als eisenfreier Klinozoisit. Für Eisengehalte von 4 Mol% Al_2Fe sowohl in Zoisit I als auch in Klinozoisit erhöht sich diese Temperatur auf $\sim 500^\circ\text{C}$. Modifikation II besitzt dagegen für Eisengehalte von 6 Mol% Al_2Fe sowohl in Zoisit als auch Klinozoisit schon bei $\sim 410^\circ\text{C}$ das größere Molvolumen. Aufgrund der stärkeren Volumenzunahme der Modifikation II mit steigenden Eisengehalten erniedrigt sich diese Temperatur für Eisengehalte von 13 Mol% Al_2Fe sowohl in Zoisit als auch Klinozoisit auf $\sim 380^\circ\text{C}$.

Isotherme Kompressibilitätskoeffizienten eines natürlichen Zoisits mit 2,3 – 4,3 Mol% Al_2Fe und eines natürlichen Klinozoisits mit etwa 2 Mol% Al_2Fe (identisch mit den Proben von Pawley et al., 1996) wurden von Holland et al. (1996) an Pulverproben bestimmt. Comodi & Zanazzi (1997) bestimmten an Einkristallen die isotherme Kompressibilität eines natürlichen Zoisits mit ~ 10 Mol% Al_2Fe und eines natürlichen Klinozoisits mit ~ 22 Mol% Al_2Fe . Das P - V - T Verhalten von Zoisit wurde von Pawley et al. (1998) an dem natürlichen Zoisit von Pawley et al. (1996) und Holland et al. (1996) sowie von Grevel et al. (2000) an einem synthetischen, eisenfreien Zoisit untersucht. Die Ergebnisse der vier Studien sind widersprüchlich. Holland et al. (1996) fanden heraus, daß Klinozoisit eine deutlich größere Kompressibilität besitzt als Zoisit. Die von ihnen bestimmten Kompressibilitätskoeffizienten bzw. Bulk Moduli für Zoisit und Klinozoisit betragen $\beta_V^{\text{Zoi}} = 3,58 * 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ und $K_{298}^{\text{Zoi}} = 279 \text{ GPa}$ bzw. $\beta_V^{\text{Kzo}} = 6,49 * 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ und $K_{298}^{\text{Kzo}} = 154 \text{ GPa}$. Im Gegensatz dazu bestimmten Comodi & Zanazzi (1997) eine geringfügig größere Kompressibilität in Zoisit als in Klinozoisit. Ihre Kompressibilitätskoeffizienten und Bulk Moduli für Zoisit und Klinozoisit betragen $\beta_V^{\text{Zoi}} = 8,77 * 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ und $K_{298}^{\text{Zoi}} = 114 \text{ GPa}$ bzw. $\beta_V^{\text{Kzo}} = 7,69 * 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ und $K_{298}^{\text{Kzo}} = 130 \text{ GPa}$. Die von Pawley et al. (1998) und Grevel et al. (2000) bestimmten Bulk Moduli von Zoisit betragen einheitlich $K_{298}^{\text{Zoi}} = 125 \text{ GPa}$ und sind etwas größer als der von Comodi & Zanazzi (1997) bestimmte Bulk Modulus. Pawley et al. (1998) geben zudem die Abhängigkeit des Bulk Modulus von der Temperatur mit $\partial K_T / \partial T = -0,029 \text{ GPa} * \text{K}^{-1}$ an, was darauf hindeutet, daß die Kompressibilität von Zoisit mit steigender Temperatur zunimmt. Die extrem niedrige Kompressibilität von Holland et al. (1996) für Zoisit kann nur schwer erklärt werden, da die strukturellen Ähnlichkeiten von Zoisit und Klinozoisit sehr groß sind, so daß Zoisit eine Kompressibilität im Bereich von Klinozoisit aufweisen sollte. Holland et al. (1996) selbst merken an, daß die strukturellen Merkmale der A(1)- und A(2)-Positionen in Zoisit eigentlich eine größere Kompressibilität der Zoisitstruktur erwarten lassen. Pawley et al. (1998) führen den extrem großen Zoisit Bulk Modulus von Holland et al. (1996) darauf zurück, daß die Druckbestimmungen von Holland et al. (1996) mittels internem NaCl-Standard zu hohe Drucke und damit eine zu geringe Kompressibilität von Zoisit ergibt. Aus diesen Gründen wird im folgenden auf die Daten von Comodi & Zanazzi (1997), Pawley et al. (1998) und Grevel et al. (2000) zurückgegriffen. Die etwas geringeren Kompressibilitäten von Pawley et al. (1998) und Grevel et al. (2000) gegenüber Comodi & Zanazzi (1997) können auf die beiden in dieser Arbeit beschriebenen Zoisitmodifikationen zurückgeführt werden. Die von Pawley et al. (1998) und Grevel et al. (2000) untersuchten Zoisite liegen mit 2,3 – 4,3 Mol% Al_2Fe bzw. 0 Mol% Al_2Fe im Zusammensetzungsbereich der Modifikation I, wohingegen der von Comodi & Zanazzi (1997) untersuchte

Zoisit mit ~ 10 Mol% Al₂Fe innerhalb des Zusammensetzungsbereiches von Modifikation II liegt. Comodi & Zanazzi (1997) konnten für Klinozoisit zeigen, daß die Klinozoisitstruktur auf eine Kompression nicht nur mit einer Verkleinerung einzelner Polyedervolumina reagiert, sondern auch mit einer Verkippung der Polyeder gegeneinander. Insbesondere beobachteten sie eine Verkippung der beiden die Si₂O₇-Gruppen bildenden T(1)- und T(2)-Tetraeder gegeneinander. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten zwischen Klinozoisit und Zoisit postulieren sowohl Comodi & Zanazzi (1997) als auch Pawley et al. (1998) einen vergleichbaren Kompressionsmechanismus für Zoisit. Die Strukturdaten dieser Arbeit haben gezeigt, daß die Zoisitmodifikation II auf steigende Eisengehalte mit einer sehr viel stärkeren Rotation von T(1) und T(2), einer stärkeren Ausdehnung in *b* und *c* sowie einer größeren Volumenzunahme reagiert als die Zoisitmodifikation I. Dies bedeutet, daß in Modifikation II die einzelnen Polyeder leichter gegeneinander zu verkippeln sind als in Modifikation I und daß die Struktur der Modifikation II insgesamt lockerer gepackt ist als die Struktur der Modifikation I. Aus diesem Grund kann die Modifikation II stärker komprimiert werden als die Modifikation I und besitzt mit ~ 114 GPa (Comodi & Zanazzi, 1997) einen kleineren Bulk Modulus als Modifikation I mit ~ 125 GPa (Pawley et al., 1998; Grevel et al., 2000).

Unter der Annahme, daß sowohl für Zoisit als auch Klinozoisit gilt $\partial\alpha_0/\partial X = 0$, $\partial\alpha_0/\partial P = 0$, $\partial\beta_V/\partial X = 0$ und $\partial\beta_V/\partial T = 0$, können für die beiden Zoisitmodifikationen sowie Klinozoisit die vollständigen Zustandsgleichungen für die Variablen *P*, *V*, *T* und *X* formuliert werden. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten für Zoisit I und II sowie Klinozoisit sind aus Pawley et al. (1996), wobei nicht klar ist, ob der von ihnen bestimmte thermische Ausdehnungskoeffizient auf Zoisit eisenreicherer Zusammensetzung übertragbar ist. Die Kompressibilität von Zoisit I ist aus Pawley et al. (1998) und Grevel et al. (2000), die Kompressibilität von Zoisit II aus Comodi & Zanazzi (1997). Für die Zoisitmodifikation I ergibt sich

$$V^{\text{Zoi I}} = V_0^{\text{Zoi I}} * (1 + 1,26 * 10^{-4} * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe}) * (1 + \alpha_0^{\text{Zoi I}} * T') (1 - \beta_V^{\text{Zoi I}} * P) [\text{cm}^3/\text{mol}],$$

für die Zoisitmodifikation II

$$V^{\text{Zoi II}} = V_0^{\text{Zoi II}} * (1 + 2,14 * 10^{-4} * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe}) * (1 + \alpha_0^{\text{Zoi II}} * T') (1 - \beta_V^{\text{Zoi II}} * P) [\text{cm}^3/\text{mol}],$$

und für Klinozoisit

$$V^{\text{Kzo}} = V_0^{\text{Kzo}} * (1 + 1,82 * 10^{-4} * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe}) * (1 + \alpha_0^{\text{Kzo}} * T') (1 - \beta_V^{\text{Kzo}} * P) [\text{cm}^3/\text{mol}],$$

mit $V_0^{\text{Zoi I}} = 135,69 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_0^{\text{Zoi II}} = 135,74 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_0^{\text{Kzo}} = 136,27 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\alpha_0^{\text{Zoi I}} = 3,86 * 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_0^{\text{Zoi II}} = 3,86 * 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\beta_V^{\text{Zoi I}} = 8,00 * 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, $\beta_V^{\text{Zoi II}} = 8,77 * 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, $\alpha_0^{\text{Kzo}} = 2,94 * 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\beta_V^{\text{Kzo}} = 7,69 * 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, $T' = (T - 298) \text{ K}$ und *P* in GPa.

Mit Hilfe dieser Daten kann der *P*-*T* Bereich abgeschätzt werden, in dem Zoisit ein kleineres Molvolumen besitzt als Klinozoisit. Der Einfachheit halber wird für eisenführende Zoisite und Klinozoisite angenommen, daß die Eisengehalte bei beiden identisch sind. Da Klinozoisit stets eisenreicher ist als der koexistierende Zoisit (siehe Teil 3), stellen die Ergebnisse nur Minimalbedingungen dar. Aufgrund der größeren Kompressibilitäten von Zoisit I und II im Vergleich zu Klinozoisit verschieben sich die *P*-*T* Bedingungen, bei denen das Molvolumen von Zoisit größer wird als von Klinozoisit, mit steigenden Drücken zu höheren Temperaturen. So besitzt eisenfreier Zoisit I bei Bedingungen < 490°C/0,5 GPa bzw. < 540°C/2,0 GPa das kleinere Molvolumen, für Eisengehalte von 4 Mol% Al₂Fe sowohl in Zoisit I als auch Klinozoisit erhöhen sich diese Werte um 30°C auf < 520°C/0,5 GPa bzw. < 570°C/2,0 GPa. Aufgrund der größeren Kompressibilität von Zoisit II im Vergleich mit Zoisit I ist die Druckabhängigkeit bei Zoisit II sehr viel stärker. Für 6 Mol% Al₂Fe in Zoisit II und Klinozoisit ergeben sich Bedingungen von < 470°C/0,5 GPa bzw. < 660°C/2,0 GPa, für Eisengehalte von 13 Mol% Al₂Fe Bedingungen von < 440°C/0,5 GPa bzw. < 630°C/2 GPa. Diese

Ergebnisse zeigen, daß Zoist unabhängig vom Eisengehalt bis zu Temperaturen von 500 – 600°C das kleinere Molvolumen besitzt und aus struktureller Sicht die Hochdruckmodifikation sein muß.

1.5 Schlußfolgerungen

Die systematischen und intern konsistenten Änderungen der Gitterkonstanten, Atomkoordinaten und strukturellen Parameter einzelner Koordinationspolyeder deuten darauf hin, daß innerhalb der orthorhombischen Mischkristallreihe zwei Modifikationen existieren, eine eisenärmere Modifikation Zoi I und eine eisenreichere Modifikation Zoi II. Der Übergang von Zoi I zu Zoi II liegt im Bereich von 5 Mol% Al_2Fe . In beiden Modifikationen sind die prinzipiellen Änderungen mit steigenden Eisengehalten identisch, allerdings sind diese Änderungen in Zoi II deutlich stärker. In beiden Modifikationen reagiert die Zoisitstruktur auf zunehmende Eisengehalte mit einer zunehmenden Verzerrung aller Struktureinheiten, insbesondere der M(3)-Oktaeder und T(1)- und T(2)-Tetraeder. Die wichtigsten strukturellen Veränderungen mit steigenden Eisengehalten können wie folgt zusammengefaßt werden (Abb. 1.13, 1.14):

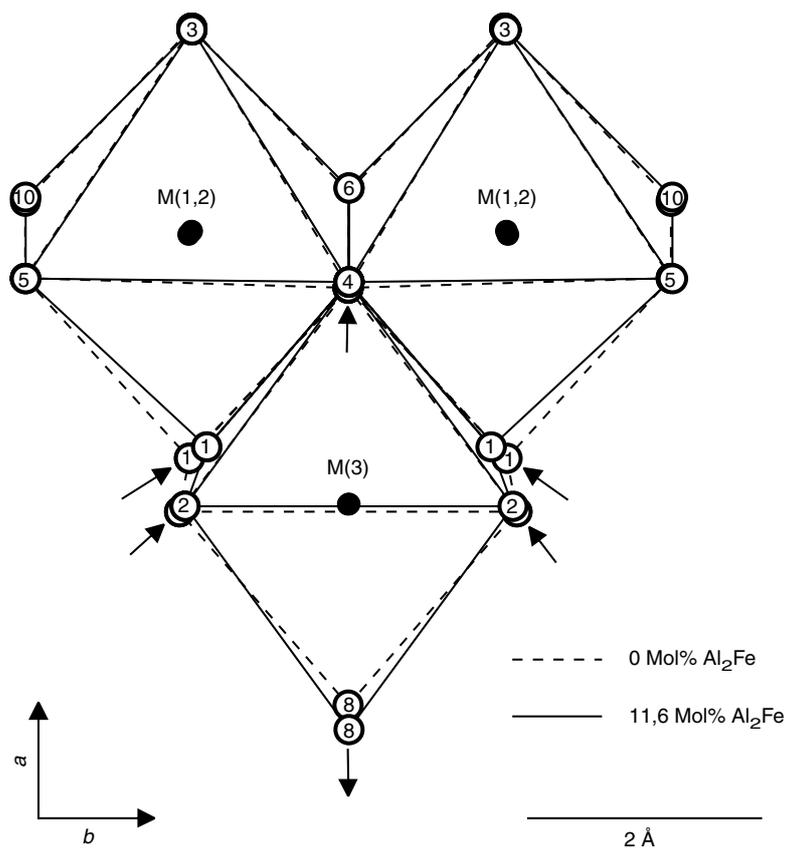


Abb. 1.13: Maßstäbliche Darstellung der M(1,2)- und M(3)-Oktaeder von AB Zoi 3 und AB Zoi 5 als Projektion auf (001). Sehr gut sind die Bewegungen von O(8), O(1) und O(2) mit steigenden Eisengehalten zu erkennen. M(3) wird deutlich verzerrt, während M(1,2) bis auf O(1) relativ unverzerrt bleibt.

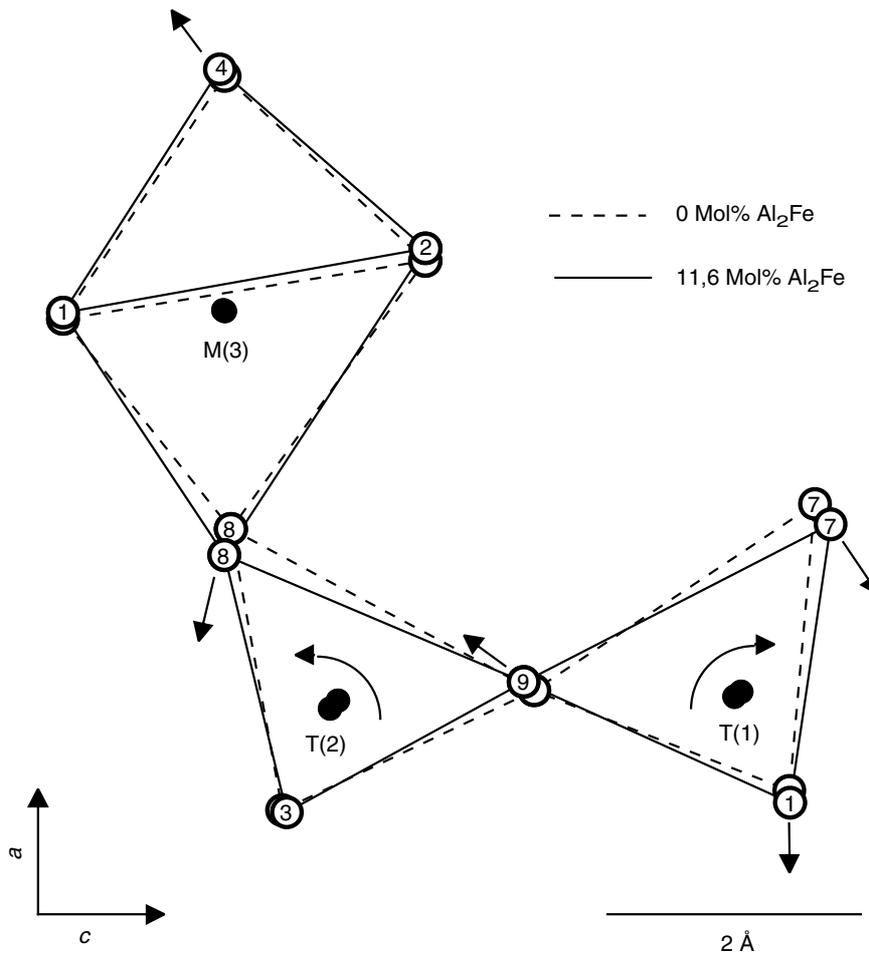


Abb. 1.14: Maßstäbliche Darstellung der M(3)-Oktaeder und T(1)- und T(2)-Tetraeder von AB Zoi 3 und AB Zoi 5 als Projektion auf (010). Die Bewegung von O(8) (Pfeil) mit steigenden Eisengehalten führt zu einer Rotation von T(2), die eine entgegengesetzte Rotation von T(1) hervorruft. Hierdurch bewegt sich vor allem O(7), aber auch O(1). Die Verkipfung von T(1) und T(2) gegeneinander führt zu einer Dehnung in c .

M(3) dehnt sich in a -Richtung aus und wird in b -Richtung gestaucht. Dabei bewegt sich insbesondere O(8) von der Oktaederkette weg, wohingegen sich O(4) nur vergleichsweise wenig auf O(3) bzw. O(6) zubewegt (Abb. 1.13). Gleichzeitig wird der Abstand zwischen O(1) und O(1)' sowie O(2) und O(2)' kleiner. Die Bewegung von O(8) und die damit verbundene Ausdehnung von M(3) in a -Richtung resultiert jedoch nicht in einer Ausdehnung der Struktur in a -Richtung (Abb. 1.14). Vielmehr kommt es zu einer Stauchung von T(2). Da O(3) als apikales Sauerstoff der M(1,2)-Oktaeder relativ stabil sitzt, weicht T(2) der Stauchung durch eine Rotation um O(3) aus (Abb. 1.14). Diese Rotation bewirkt eine entgegengesetzte Rotation des T(1)-Tetraeders, wodurch T(1) und T(2) gegeneinander verkippt werden. Dadurch vergrößert sich der O(7) – O(9) – O(8) Winkel, bewegt sich O(7) in a - c -Richtung und wird die Si₂O₇-Gruppe in c -Richtung gedehnt (Abb. 1.14).

Das Verhalten der M(3)-Oktaeder sowie der T(1)- und T(2)-Tetraeder ist auch eine mögliche Erklärung für die sprunghaften Änderungen bei etwa 5 Mol% Al₂Fe. Eventuell sind die Spannungen innerhalb der Struktur, die durch die Rotation von T(1) und T(2) hervorgerufen werden, bei etwa 5 Mol% Al₂Fe in Modifikation I so groß, daß die Struktur steigende Eisengehalte nicht durch eine weitere Rotation kompensieren kann. Als Folge kommt es zu einer sprunghaften Ausdehnung der Struktur in a und einer Relaxation der internen Spannungen durch eine Rückrotation von

T(1) und T(2). Die etwas geräumigere Modifikation II kann nun weiter steigende Eisengehalte durch neuerliche Rotation von T(1) und T(2) kompensieren. Da diese Rotation in Modifikation II jedoch ebenfalls interne Spannungen hervorruft, liegt die Vermutung nahe, daß die Eisengehalte in Zoisit strukturell begrenzt sind, und sich Modifikation II, wenn die internen Spannungen zu groß werden, in die monokline Struktur umwandelt.

Die *P-V-T-X* Daten zeigen, daß unter normalen geologischen Bedingungen Zoisit im Vergleich zu Klinozoisit stets das kleinere Molvolumen besitzt. Dies bedeutet, daß Zoisit unter strukturellem Gesichtspunkt die Hochdruckmodifikation sein muß. Dies stimmt gut mit den Ergebnissen von Teil 3 dieser Arbeit zu den Phasenbeziehungen zwischen Zoisit und Klinozoisit überein.

Teil 2

Die Konsequenzen des Einbaues von Fe³⁺ auf die Zoisitstruktur: FTIR-Spektroskopie synthetischer Zoisite

ZUSAMMENFASSUNG

Die in Teil 1 beschriebenen Hochdrucksynthesen AB Zoi 1 bis AB Zoi 5 wurden infrarotspektroskopisch untersucht. Die bei 25°C gemessenen Spektren umfassen den Wellenzahlbereich 5000 – 350 cm⁻¹. Im Bereich 3600 – 2000 cm⁻¹ wurden zusätzlich von allen Proben Spektren bei –180°C, von AB Zoi 5 außerdem bei –80 und 125°C aufgenommen.

Das Proton ist in Zoisit ausschließlich an O(10) gebunden. Allerdings bildet es zwei verschiedene Wasserstoffbrücken zu O(4) [O(10) – H ... O(4)] bzw. O(2) [O(10) – H ... O(2)] der parallelen Oktaederkette aus.

Die Wasserstoffbrücke O(10) – H ... O(4) ist gestreckt oder schwach gebogen und besitzt ihre Streckschwingung im Bereich 3150 – 3200 cm⁻¹. In eisenhaltigem Zoisit zeigt sie eine Aufspaltung in zwei Banden. Ihre signifikanteste Bande (Bande 5) liegt bei 3150 – 3160 cm⁻¹, verschiebt sich mit steigenden Eisengehalten zu höheren Wellenzahlen und wird der Konfiguration Al₂^[M(1,2)]-O(10)H ... O(4)-Al₂^[M(1,2)]Al^[M(3)] zugeordnet. Ihre integrale Intensität nimmt mit steigenden Eisengehalten ab. Die zweite, nur in eisenhaltigem Zoisit vorkommende Bande (Bande 4) liegt bei etwa 3195 cm⁻¹ und repräsentiert die Konfiguration Al₂^[M(1,2)]-O(10)H ... O(4)-Al₂^[M(1,2)]Fe^{3+[M(3)]}. Ihre integrale Intensität nimmt mit steigenden Eisengehalten zu.

Die Wasserstoffbrücke O(10) – H ... O(2) besitzt ihre Streckschwingung bei 3260 – 3240 cm⁻¹ (Bande 2). Mit steigenden Eisengehalten verschiebt sie sich zu niedrigeren Wellenzahlen. Symmetrieüberlegungen sowie die Bandencharakteristika von Bande 2 deuten darauf hin, daß sie zwischen den beiden symmetrisch angeordneten Sauerstoffen O(2) und O(2)' gegabelt ist.

Eine Bande bei etwa 2170 cm⁻¹ (Bande 9) wird als erster Oberton der „in-plane“ Biegeschwingung der Wasserstoffbrücke O(10) – H ... O(2) interpretiert. Bande 9 verschiebt sich mit steigenden Eisengehalten zu niedrigeren Energien.

Sämtliche Banden im Bereich der Gitterschwingungen verschieben sich mit steigenden Eisengehalten zu niedrigeren Wellenzahlen.

Als Folge der thermischen Ausdehnung verschieben sich die Banden 2, 4 und 5 mit steigenden Temperaturen zu höheren, Bande 9 dagegen zu niedrigeren Energien. Die Temperaturabhängigkeit der Banden 2, 4 und 5 liegt in der gleichen Größenordnung wie die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Zoisit.

2.1 Einleitung

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) ist eine sehr wirksame und zudem vergleichsweise einfache und schnelle Methode, um Kristallstrukturen zu untersuchen. Insbesondere die IR-Spektroskopie OH-haltiger Minerale im Bereich der OH-Ladungsschwingungen (≈ 3000 – 3700 cm⁻¹) liefert viele strukturelle und kristallchemische Informationen. So bestimmten Gottschalk & Andrut (1998) die Besetzung der A-Position in synthetischen (Na,K)-Richteriten und Gottschalk et al. (1999) die Besetzung der M4-Position in synthetischen Tremoliten mit Hilfe der IR-Spektroskopie. Della Ventura et al. (1996) untersuchten mittels IR-Spektroskopie den Sr und Mn³⁺ Einbau in natürlichen, monoklinen Epidotmineralen.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Klinozoisit wurden u.a. von Langer & Raith (1974) durchgeführt, solche an Zoisit von Linke (1970), Langer & Raith (1974) sowie Langer & Lattard (1980). In Klinozoisit fanden Langer & Raith (1974) eine OH-Absorptionsbande bei $\nu_{\text{OH}} \sim 3320 - 3370 \text{ cm}^{-1}$, die sich mit steigenden Eisengehalten zu höheren Wellenzahlen verschiebt. In Zoisit fanden Linke (1970), Langer & Raith (1974) sowie Langer & Lattard (1980) eine signifikante OH-Absorptionsbande bei $\nu_{\text{OH}} \sim 3160 \text{ cm}^{-1}$. Diese Absorptionsbande wird der Streckschwingung der OH-Gruppe zugeordnet, die das Proton mit O(10) bildet und die eine Wasserstoffbrückenbindung mit O(4) besitzt (Konfiguration O(10) - H ... O(4); Dollase, 1968). Langer & Raith (1974) und Langer & Lattard (1980) fanden in Zoisit eine weitere Absorptionsbande bei $\nu \sim 2160 \text{ cm}^{-1}$, die sie einer zweiten OH-Gruppe mit der Konfiguration O(x) - H ... O(y) zuschrieben, ohne jedoch bestimmen zu können, welche Sauerstoffatome an dieser Konfiguration beteiligt sind. Die Daten von Langer & Raith (1974) deuten desweiteren darauf hin, daß sich beide Absorptionsbanden in Zoisit mit steigendem Eisengehalt zu niedrigeren Wellenzahlen verschieben (0 Gew.% Fe_2O_3 : $\nu_{\text{OH}} = 3160 \text{ cm}^{-1}$ und 2165 cm^{-1} ; 1,68 Gew.% Fe_2O_3 : $\nu_{\text{OH}} = 3157 \text{ cm}^{-1}$ und 2160 cm^{-1}), wobei diese Korrelation nicht eindeutig ist. Winkler et al. (1989) untersuchten den Einfluss des Druckes auf die Lage der Absorptionsbanden in Zoisit. Mit steigendem Druck verschiebt sich die OH-Bande bei $\nu_{\text{OH}} \sim 3160 \text{ cm}^{-1}$ zu niedrigeren Wellenzahlen, die Absorptionsbande bei $\nu \sim 2160 \text{ cm}^{-1}$ jedoch zu höheren Wellenzahlen. Diese unterschiedlichen Druckabhängigkeiten beider Bandenlagen sowie die Ergebnisse polarisierter Einkristall IR-Spektren deuten darauf hin, daß es sich bei der Absorptionsbande bei $\nu \sim 2160 \text{ cm}^{-1}$ nicht um eine weitere OH-Bande handelt, sondern vielmehr um eine Kombinationsschwingung oder aber um den ersten Oberton der Biegeschwingung der „normalen“ OH-Bande (Winkler et al., 1989).

Bei den aufgeführten Arbeiten fehlen bisher systematische infrarotspektroskopische Untersuchungen synthetischer, eisenhaltiger Zoisite. So ist nicht eindeutig geklärt, wie sich die IR-Spektren von Zoisit mit steigenden Eisengehalten verändern und wie die Temperaturabhängigkeiten der Bandenlagen sind. Desweiteren ist unklar, warum Zoisit eine weitere Bande bei $\nu \sim 2160 \text{ cm}^{-1}$ besitzt, die in Klinozoisit trotz ähnlicher Struktur und insbesondere ähnlichem OH-Environment nicht auftritt.

Teil 2 dieser Arbeit präsentiert die ersten systematischen infrarotspektroskopischen Untersuchungen an synthetischen, eisenführenden Zoisiten. Als Proben dienen die in Teil 1 dieser Arbeit beschriebenen Hochdrucksynthesen AB Zoi 1 bis AB Zoi 5, so daß einerseits eine eindeutige Zuordnung der IR Spektren zur Zusammensetzung der Zoisite möglich ist, andererseits die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie direkt mit den Ergebnissen der Infrarotspektroskopie verglichen werden können. Ziel von Teil 2 ist es, folgende Fragen zu beantworten:

- 1) Wie verschieben sich die Infrarot Absorptionsbanden im Bereich der Gitterschwingungen mit steigenden Eisengehalten?
- 2) Wie verschieben sich die Infrarot Absorptionsbanden im Wellenzahlbereich 3600 bis 2000 cm^{-1} in Abhängigkeit vom Eisengehalt und von der Temperatur?
- 3) Wie verändert sich die OH-Bande der Konfiguration O(10) - H ... O(4) mit steigenden Eisengehalten?
- 4) Gibt es Hinweise auf eine weitere OH-Gruppe in Zoisit? Falls ja, wo ist diese lokalisiert?
- 5) Um was für eine Bande handelt es sich bei $\nu \sim 2160 \text{ cm}^{-1}$.

2.2 Methodik

Das experimentelle Syntheseverfahren sowie die experimentelle Technik sind in Teil 1 beschrieben.

Die Infrarot (IR) Absorptionsspektren wurden am GFZ Potsdam mit einem Bruker IFS 66v FTIR Spektrometer an Pulverpreßtablettten gemessen. Jeweils 1 mg Probensubstanz wurde fein gemahlen, mit 450 mg KBr homogenisiert und die Mischung anschließend im Vakuum zu transparenten Tablettten mit einem Durchmesser von 13 mm gepreßt. Anschließend wurden die Tablettten bei 110°C für mindestens drei Tage getrocknet. Für die Messungen wurde die Probenkammer des Spektrometers bis auf etwa 200 Pa evakuiert, um auszuschließen, daß eventuell in der Probenkammer befindliches H₂O und CO₂ die Messungen beeinflussen. Die Spektren im Wellenzahlbereich 3600 - 2000 cm⁻¹ wurden mit einer Auflösung von 0,25 cm⁻¹ aufgenommen, die Auflösung im Wellenzahlbereich 1300 bis 350 cm⁻¹ beträgt 2 cm⁻¹.

Die Spektren im Wellenzahlbereich 1300 bis 350 cm⁻¹ wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Im Wellenzahlbereich 3600 bis 2000 cm⁻¹ wurden zusätzlich Spektren bei -180°C (Kühlmittel: flüssiger Stickstoff) aufgenommen. Um den Einfluß der Temperatur auf die OH-Schwingungen sowohl von Zoisit als auch Klinozoisit zu bestimmen, wurden von AB Zoi 5 außerdem bei -80 und 125°C Spektren gemessen. In allen Spektren wird die Extinktion als Funktion der Wellenzahl dargestellt. Die Untergrundkorrektur sowie die Bestimmung der Zentren, Halbwertsbreiten und integralen Intensitäten der Absorptionsbanden wurden mit dem Programm *PeakFit* von Jandel Scientific durchgeführt.

2.3 Ergebnisse

Die gemessenen IR Absorptionsspektren sind in den Abbildungen 2.1 bis 2.4 und 2.6 dargestellt, die Zentren, Halbwertsbreiten und integralen Intensitäten der gefitteten Banden sind in den Tabellen 2.1 bis 2.3 und 2.5 zusammengefaßt.

Da die Proben AB Zoi 2, AB Zoi 4 und AB Zoi 5 sowohl Zoisit als auch Klinozoisit enthalten (siehe Teil 1, Tabelle 1.3), sind die IR-Spektren dieser Proben ebenfalls Mischungen aus Zoisit- und Klinozoisitspektren. Bei der Zuordnung der IR-Banden wird zwischen Zoisit- (normale Ziffern) und Klinozoisit-Banden (kursive, unterstrichene Ziffern) unterschieden. Die Zuordnung der Banden zu Zoisit bzw. Klinozoisit erfolgt an Hand der von Langer & Raith (1974) veröffentlichten IR-Spektren von Zoisit und Klinozoisit. Die Numerierung der Banden erfolgt kontinuierlich von hohen zu niedrigen Wellenzahlen.

Alle 5 Proben können anhand der auftretenden Absorptionsbanden in die drei Bereiche 3600 – 2950 cm⁻¹, 2275 – 2100 cm⁻¹ und 1300 – 350 cm⁻¹ unterteilt werden, zwischen denen keine Absorptionsbanden auftreten. Aus diesem Grund werden die drei Bereiche im Folgenden getrennt behandelt.

2.3.1 Wellenzahlbereich 3600 – 2950 cm⁻¹

Das Spektrum von eisenfreiem Zoisit bei 25°C zeigt insgesamt vier Banden (Abb. 2.1). Die signifikanteste Bande 5 besitzt ihr Zentrum bei 3152,92 cm⁻¹ sowie zwei schwach ausgeprägte Satelliten bei 3214,8 cm⁻¹ (Bande 3) und 3065,5 cm⁻¹ (Bande 7).

Tabelle 2.1: Zentren [cm^{-1}], Halbwertsbreiten [cm^{-1}] und Intensitäten der Zoisit und Klinozoisit IR-Banden im Bereich $3600 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ bei 25°C

Versuch		AB Zoi 3	AB Zoi 1	AB Zoi 2	AB Zoi 4	AB Zoi 5	
Zoisitzusammensetzung [Mol% Al_2Fe]		0,0(0)	3,5(1,2)	6,2(2,3)	9,6(2,3)	11,6(1,9)	
Bande							
Zoi	Kzo						
	<u>1</u>	Zentrum	/	/	n.a.	3405,4(4)	3410,0(3)
		FWHM				54,5(1,1)	65,2(8)
	<u>2</u>	Zentrum	/	/	n.a.	3331,97(10)	3334,99(4)
		FWHM				52,3(2)	48,95(9)
		Intensität				4,5	12,9
1		Zentrum	/	3286,2(1,6)	3292(6)	3290,5(1,8)	n.a.
		FWHM		47,3(1,7)	49(5)	38(3)	
2		Zentrum	3259,6(5)	3255,6(9)	3257(4)	3249(4)	3243(5)
		FWHM	59,9(9)	49(4)	46(11)	56(16)	52(23)
		Intensität	2,7	1,9	1,6	1,5	1,5
3		Zentrum	3214,8(9)	3226,3(7)	n.a.	n.a.	n.a.
		FWHM	65(3)	37(4)			
4		Zentrum	/	3194,6(9)	3198(4)	3191,4(9)	3190,8(1,8)
		FWHM		46(3)	46(12)	46(4)	53(9)
		Intensität		1,2	1,4	1,1	1,4
5		Zentrum	3152,92(3)	3154,59(7)	3159,0(5)	3159,4(2)	3160,4(4)
		FWHM	52,77(8)	53,2(2)	55,7(7)	57,3(4)	56,2(7)
		Intensität	22,3	17,6	13,4	8,4	5,9
6		Zentrum	/	3098,8(4)	3097,3(1,2)	3102,9(6)	3102,0(1,4)
		FWHM		39,3(1,5)	39(4)	43(3)	50(7)
7		Zentrum	3065,5(3)	3058,2(4)	3060,9(1,6)	3065,7(6)	3060,4(1,3)
		FWHM	53,5(1,1)	46,2(9)	39(3)	38,0(1,3)	43(3)
8		Zentrum	2194,0(3)	2196,3(9)	2197,1(1,3)	2201,2(1,2)	n.a.
		FWHM	18,6(5)	31,9(1,2)	39,4(1,8)	33(2)	
9		Zentrum	2172,53(3)	2171,13(4)	2169,04(7)	2167,35(4)	2167,50(5)
		FWHM	24,18(12)	26,79(11)	27,6(2)	30,4(2)	31,6(1)
		Intensität	0,84	0,75	0,76	0,40	0,25
10		Zentrum	2146,9(3)	2144,06(18)	2141,6(3)	2140,6(3)	2140,8(4)
		FWHM	18,5(6)	16,6(5)	17,4(9)	18,0(7)	15,2(8)

Anmerkungen: Klinozoisitzusammensetzung nicht bekannt (siehe Teil 1); FWHM: Halbwertsbreite der Banden; Intensität: integrale Intensität der Bande; /: Bande nicht vorhanden; n.a.: Bande aufgrund zu geringer Intensität nicht aufzulösen; in Klammern der Fehler 2σ der letzten Dezimalen

Eine weitere relativ gut ausgebildete Bande befindet sich bei $3259,6 \text{ cm}^{-1}$ (Bande 2) (Tabelle 2.1; Abb. 2.1). Die Banden 2, 5, und 7 treten auch in den anderen Proben auf, Bande 3 ist nur noch in AB Zoi 1 zu erkennen (Abb. 2.1). In den eisenhaltigen Proben kommen drei weitere Banden hinzu, die relativ gut ausgebildete Bande 4 bei etwa 3195 cm^{-1} sowie die zwei nur sehr schwach ausgebildeten Banden 1 und 6 bei etwa 3290 cm^{-1} bzw. 3100 cm^{-1} (Tabelle 2.1; Abb. 2.1), wobei Bande 1 in AB Zoi 5 nicht mehr zu erkennen ist. Die Spektren von AB Zoi 4 und AB Zoi 5 zeigen zusätzlich zwei Klinozoisit-Banden bei etwa 3405 cm^{-1} (Bande 1) und 3335 cm^{-1} (Bande 2).

Die Spektren bei -180°C zeigen die gleichen Charakteristika wie die Spektren bei 25°C , wobei die Zentren aller Banden bei -180°C zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind (Tabelle 2.2; Abb. 2.2). Wie bei 25°C besitzt eisenfreier Zoisit bei -180°C vier Banden, die signifikanten Banden 2 und 5 sowie die beiden Satelliten 3 und 7. In den eisenhaltigen Zoisiten kommen wie bei 25°C die Banden 1, 4 und 6 hinzu (Abb. 2.2). Im Gegensatz zu den Spektren bei 25°C ist Bande 2 jedoch in allen fünf Proben deutlicher zu erkennen (Abb. 2.1, 2.2). AB Zoi 4 und AB Zoi 5 zeigen wiederum die Klinozoisit-Bande 2, wohingegen die Klinozoisit-Bande 1 nicht eindeutig zu erkennen ist (Abb. 2.2).

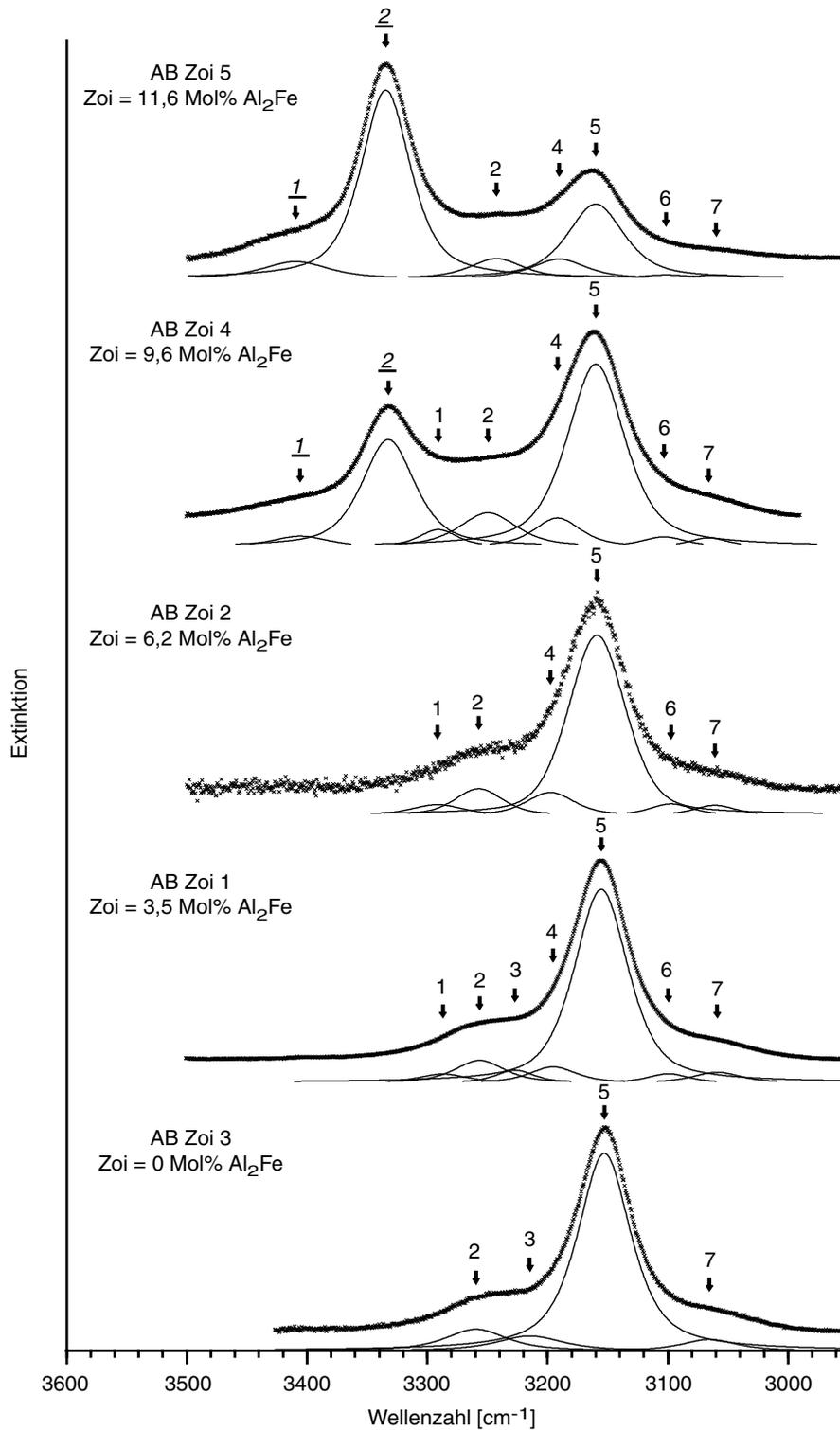


Abb. 2.1: IR-Spektren der Proben AB Zoi 1 bis AB Zoi 5 im Bereich 3600 – 2950 cm⁻¹ bei 25°C. Die oberen Kurven sind die gemessenen Spektren, die dünnen Linien repräsentieren die angefitzten Banden. 1 und 2 in AB Zoi 4 und AB Zoi 5 sind Klinozoisitbanden, alle anderen Banden sind Zoisitbanden. Eisenfreier Zoisit (AB Zoi 3) zeigt insgesamt vier Banden, eisenhaltiger Zoisit im Idealfall (AB Zoi 1) sieben Banden.

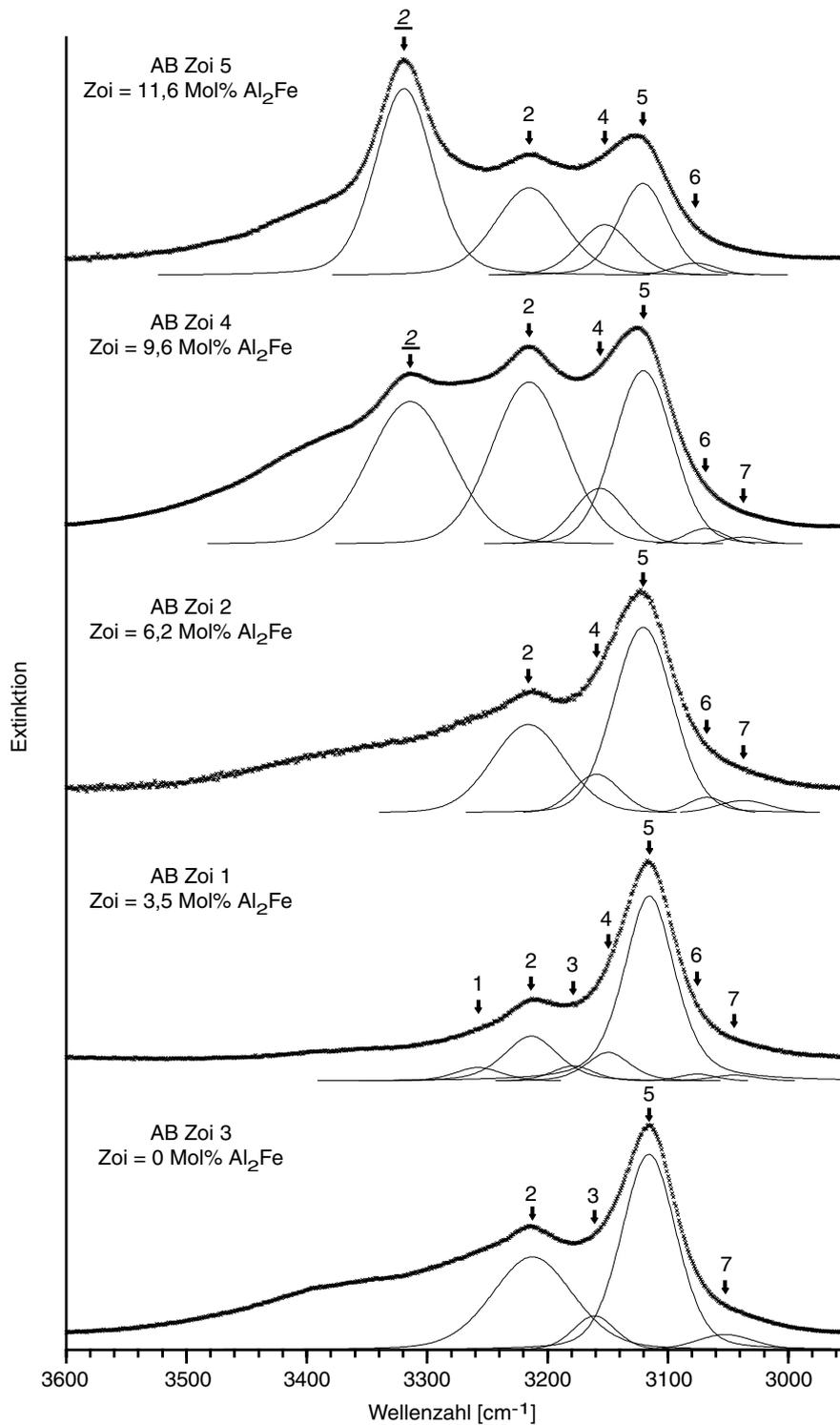


Abb. 2.2: IR-Spektren der Proben AB Zoi 1 bis AB Zoi 5 im Bereich 3600 – 2950 cm⁻¹ bei -180°C. Wie in Abb. 2.1 repräsentieren die oberen Kurven die gemessenen Spektren und die dünnen Linien die angefitzten Banden. Die Spektren ähneln denen bei 25°C (Abb. 2.1), sind jedoch generell zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Im Vergleich zu Abb. 2.1 ist die Bande 2 deutlicher ausgeprägt.

Tabelle 2.2: Zentren [cm^{-1}] und Halbwertsbreiten [cm^{-1}] der Zoisit und Klinozoisit IR-Banden im Bereich 3600 – 2100 cm^{-1} bei -180°C

Versuch	AB Zoi 3	AB Zoi 1	AB Zoi 2	AB Zoi 4	AB Zoi 5		
Zoisitzusammensetzung [Mol% Al_2Fe]	0,0(0)	3,5(1,2)	6,2(2,3)	9,6(2,3)	11,6(1,9)		
Bande							
Zoi	Kzo						
	<u>2</u>	Zentrum	/	/	n.a.	3314,1(1,3)	3319,15(8)
		FWHM				82(5)	57,1(4)
1		Zentrum	/	3257,6(7)	n.a.	n.a.	n.a.
		FWHM		47(3)			
2		Zentrum	3212,5(3)	3213,7(5)	3216(8)	3215(4)	3215(3)
		FWHM	79,4(1,5)	53,3(1,8)	71(26)	73(20)	68(18)
3		Zentrum	3161,00(16)	3178,7(9)	n.a.	n.a.	n.a.
		FWHM	41,5(7)	42(4)			
4		Zentrum	/	3149,5(6)	3159(6)	3157(5)	3152(3)
		FWHM		44(3)	46(10)	52(9)	53(18)
5		Zentrum	3115,71(4)	3115,37(12)	3120,5(1,0)	3120,3(1,5)	3120,7(1,7)
		FWHM	53,40(12)	53,2(2)	57,9(1,5)	57,8(1,3)	48(9)
6		Zentrum	/	3075,6(8)	3067,6(7)	3068,8(5)	3077(7)
		FWHM		38(4)	37(2)	38,7(1,7)	45(4)
7		Zentrum	3052,3(3)	3045(2)	3037(3)	3037,4(1,4)	n.a.
		FWHM	56,7(7)	48(2)	51(3)	38,4(1,4)	
8		Zentrum	2211,0(4)	2212,8(4)	2206,5(1,5)	2208,6(1,4)	n.g.
		FWHM	18,3(5)	17,9(6)	21,6(1,2)	19,4(1,3)	
9		Zentrum	2193,60(6)	2193,07(4)	2189,80(15)	2189,10(9)	n.g.
		FWHM	19,83(18)	22,2(2)	21,1(5)	22,9(6)	
10		Zentrum	2176,0(3)	2176,3(4)	2173,1(4)	2171,1(4)	n.g.
		FWHM	12,6(5)	13,7(7)	14,0(6)	15,6(6)	

Anmerkungen: Klinozoisitzusammensetzung nicht bekannt (siehe Teil 1); FWHM: Halbwertsbreite der Banden; /: Bande nicht vorhanden; n.a.: Bande aufgrund zu geringer Intensität nicht aufzulösen; n.g.: nicht gemessen; in Klammern der Fehler 2σ der letzten Dezimalen

2.3.2 Wellenzahlbereich 2275 – 2100 cm^{-1}

Im Wellenzahlbereich 2275 bis 2100 cm^{-1} (Abb. 2.3) sind die Spektren sehr einheitlich. Bei 25°C zeigen alle fünf Proben eine charakteristische, deutliche Bande bei etwa 2170 cm^{-1} (Bande 9) (Tabelle 2.1; Abb. 2.3a), die bei etwa 2195 cm^{-1} bzw. 2145 cm^{-1} zwei undeutliche Satelliten besitzt (Banden 8 und 10). Bei -180°C sind ebenfalls die Banden 8, 9 und 10 zu erkennen. Allerdings sind ihre Zentren um etwa 20 – 30 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben (Tabelle 2.2; Abb. 2.3b). Aufgrund von Meßproblemen liegen von AB Zoi 5 keine Spektren bei -180°C vor (Abb. 2.3b).

2.3.3 Wellenzahlbereich 1300 – 350 cm^{-1}

Aufgrund der vergleichbaren Strukturen von Zoisit und Klinozoisit kommt es in den IR-Spektren der Versuche AB Zoi 4 und AB Zoi 5, in denen signifikant große Anteile von Klinozoisit entstanden (siehe Tabelle 1.3), im Bereich der Gitterschwingungen zu einer starken Überlagerung von Zoisit- und Klinozoisitbanden gleicher oder ähnlicher Wellenzahl. Da eine detaillierte Aufgliederung der Gitterschwingungen von AB Zoi 4 und AB Zoi 5 im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich ist, werden in den Spektren der Versuche AB Zoi 4 und AB Zoi 5 nur die Banden angegeben, die aufgrund der Spektren von Langer & Raith (1974) eindeutig Zoisit oder Klinozoisit zugeordnet werden können.

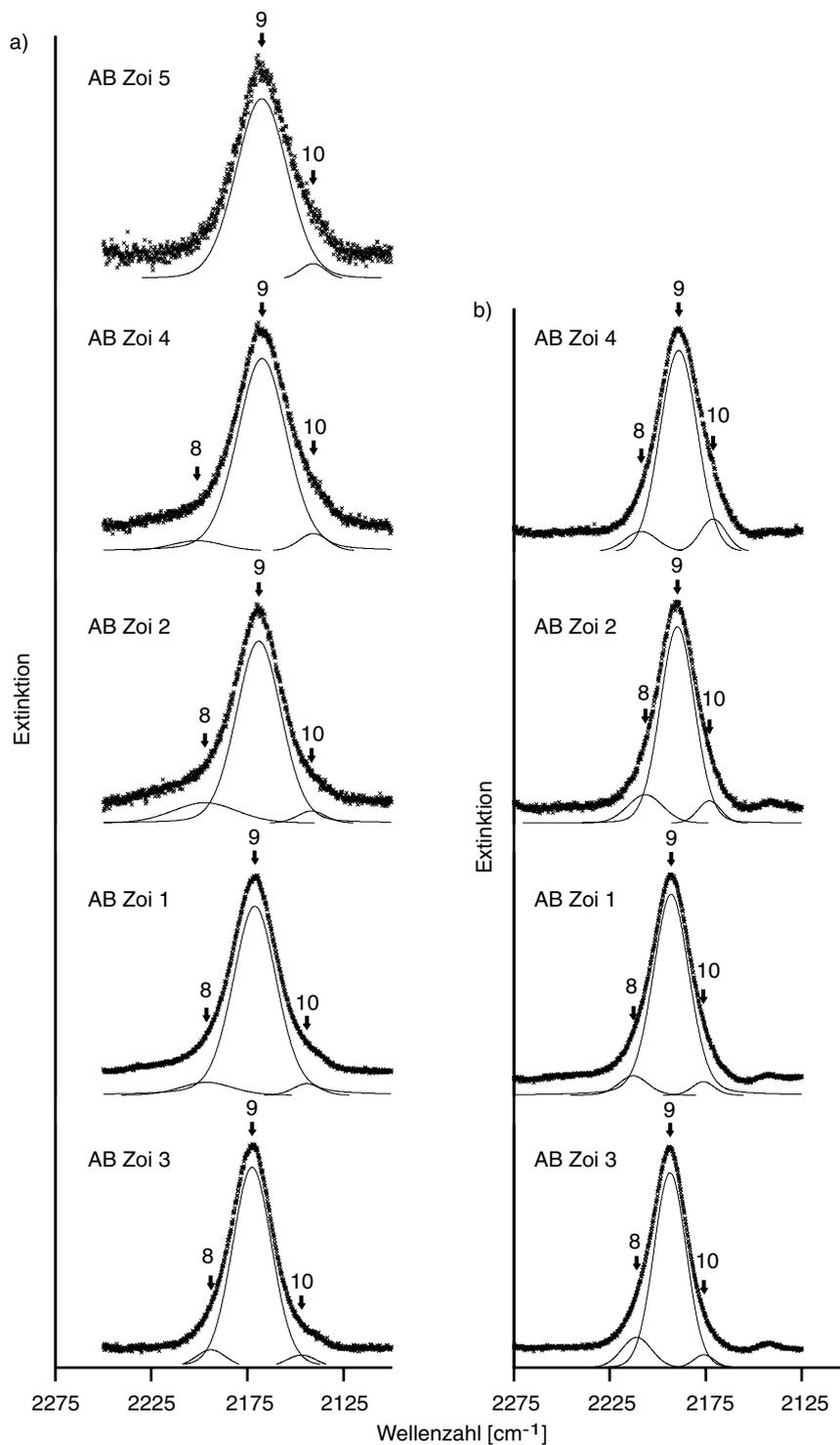


Abb. 2.3: IR-Spektren der Proben AB Zoi 1 bis AB Zoi 5 im Bereich 2275 - 2100 cm^{-1} bei 25°C bzw. der Proben AB Zoi 1 bis AB Zoi 4 bei -180°C . Wie in Abb. 2.1 und 2.2 sind die gemessenen Spektren und die angefitzten Banden dargestellt. Die Spektren aller Proben sind sehr einheitlich. Sie zeigen eine signifikante Bande bei etwa 2170 cm^{-1} (a) bzw. 2190 cm^{-1} (b) mit jeweils zwei schwach ausgeprägten Satelliten. Im Gegensatz zu den Banden im Bereich 3600 – 2950 cm^{-1} verschieben sich die Banden im Bereich 2275 – 2100 cm^{-1} mit sinkender Temperatur zu höheren Wellenzahlen.

Da die Modalgehalte von Zoisit in den Versuchen AB Zoi 1 bis AB Zoi 3 > 95 Vol% sind (siehe Tabelle 1.3), tritt in ihren Spektren dieses Problem nicht auf, so daß alle Banden Zoisit zugeschrieben werden können. Änderungen in ihren Spektren sind somit auf unterschiedliche Eisengehalte in den Zoisiten zurückzuführen.

Tabelle 2.3: Zentren [cm^{-1}] der Zoisit und Klinozoisit IR-Banden im Bereich der Gitterschwingungen von 1300 – 350 cm^{-1}

Versuch	AB Zoi 3	AB Zoi 1	AB Zoi 2	AB Zoi 4	AB Zoi 5
Zoisitzusammensetzung [Mol% Al_2Fe]	0,0(0)	3,5(1,2)	6,2(2,3)	9,6(2,3)	11,6(1,9)
Bande					
Zoi	Kzo				
11		1160(4) S	1162(3) S	1161,4(8) S	1161(2) sS
12		1126,1(5)	1128(3)	1126,8(3)	Ü
13		1110,5(8) S	1110(2) S	1109(1) S	Ü
	<u>3</u>	/	/	n.a.	1048,0(6)
14		975,1(7) sS	983(13) sS	980(2) sS	Ü
15		952,2(2)	950(2)	951,3(4)	Ü
16		930,3(2) S	930(3) S	930,9(7) sS	930(1) sS
17		910,1(3)	909(5)	909(1)	Ü
18		892,7(4) sS	893(5) sS	893(1) sS	Ü
19		878,6(5) S	879(5) sS	879(2) sS	880(2) sS
20		861,5(3)	861(2)	860,8(6)	Ü
	<u>4</u>	/	/	n.a.	n.a.
21		779,6(6)	779(2)	778(1)	778(3)
22		757,3(4)	757(1)	754,8(5)	754,7(8)
23		717,8(3)	718(2)	717,6(6)	719(1) S
24		698,6(2)	698,5(9)	697,8(3)	Ü
25		677,7(9) S	678(6) S	677(1) S	Ü
26		660,2(3)	657,6(7)	659,2(7)	Ü
27		621,48(9)	620,1(4)	620,4(2)	619,2(4)
28		600,1(3)	600(1)	599,4(3)	Ü
29		580,6(3)	579(2)	578,4(6)	Ü
30		568(1) sS	565(3) sS	565(1) sS	Ü
31		553(3) sS	555(11) sS	552(4) sS	Ü
32		529,3(9) S	530(4) sS	532(2) sS	Ü
33		515,2(4)	516(2)	515,4(6)	Ü
	<u>5</u>	/	/	n.a.	n.a.
34		488,2(4) S	487(2) S	486,1(7)	Ü
35		475,6(5)	475(2)	476(1)	Ü
	<u>6</u>	/	/	n.a.	462(2) S
36		444,7(3)	443,1(3)	443,5(2)	440,8(4)
	<u>7</u>	/	/	n.a.	n.a.
37		419,4(2)	418,9(5)	417,9(3)	Ü
38		397,8(1)	394,5(3)	396,0(2)	Ü

Anmerkungen: Klinozoisitzusammensetzung nicht bekannt (siehe Teil 1); S = Schulter; sS = schwach ausgeprägte Schulter; /: Bande nicht vorhanden; n.a.: Bande aufgrund zu geringer Intensität nicht aufzulösen; Ü: Bandenlage der Zoisitbande wegen Überlagerung mit Klinozoisitbande nicht exakt zu bestimmen (siehe Text); in Klammern der Fehler 2σ der letzten Dezimale

Die Zoisitspektren der Versuche AB Zoi 1 bis AB Zoi 3 sind sehr ähnlich und können in drei Bereiche von 1200 bis 1050 cm^{-1} , 1000 bis 800 cm^{-1} und 800 bis 350 cm^{-1} unterteilt werden (Tabelle 2.3; Abb. 2.4). Im Bereich 1200 bis 1050 cm^{-1} zeigen alle drei Versuche eine deutliche Bande bei etwa 1130 cm^{-1} (Bande 12), die zwei Satelliten (Banden 11 und 13) besitzt, die jedoch mit steigenden Eisengehalten undeutlicher werden.

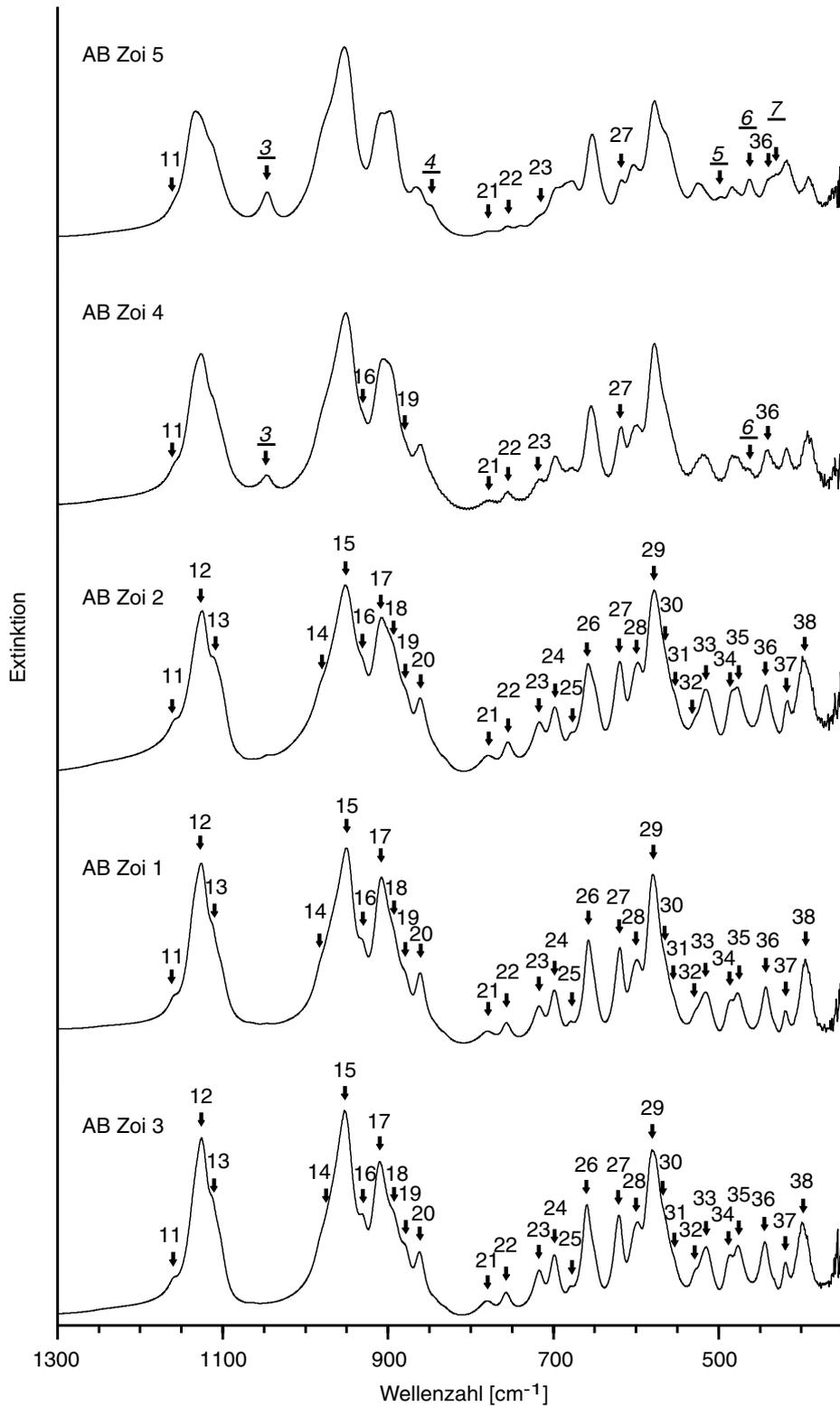


Abb. 2.4: IR-Spektren der Proben AB Zoi 1 bis AB Zoi 5 im Bereich 1300 - 350 cm^{-1} bei 25°C. Die Banden $\underline{3}$ bis $\underline{7}$ in AB Zoi 2, AB Zoi 4 bzw. AB Zoi 5 sind Klinozoisitbanden, die anderen Banden sind Zoisitbanden. Die Spektren können grob in drei Bereiche unterteilt werden: 1200 – 1050 cm^{-1} , 1000 – 800 cm^{-1} und 800 – 350 cm^{-1} .

Der Bereich von 1000 bis 800 cm^{-1} ist durch die drei deutlichen Banden 15 ($\sim 950 \text{ cm}^{-1}$), 17 ($\sim 910 \text{ cm}^{-1}$) und 20 ($\sim 860 \text{ cm}^{-1}$) charakterisiert (Tabelle 2.3; Abb. 2.4). Die Banden 14 ($\sim 980 \text{ cm}^{-1}$), 16 ($\sim 930 \text{ cm}^{-1}$), 18 ($\sim 890 \text{ cm}^{-1}$) und 19 ($\sim 880 \text{ cm}^{-1}$) sind Schultern der Banden 15 und 17. Insbesondere 16 aber auch 18 und 19 werden mit steigenden Eisengehalten undeutlicher (Abb. 2.4). Der Bereich von 800 bis 350 cm^{-1} ist durch die 14 deutlichen Banden 21 – 24, 26 – 29 und 33 – 38 charakterisiert (Tabelle 2.3; Abb. 2.4). Daneben kommen mit 25, 30, 31 und 32 noch vier undeutlich ausgebildete Banden vor (Abb. 2.4).

Von diesen Zoisitbanden können in den Versuchen AB Zoi 4 und AB Zoi 5 nur die Banden 11, 16 (in AB Zoi 4), 19 (in AB Zoi 4), 21 – 23 27 und 36 eindeutig Zoisit zugeordnet werden (Abb. 2.4). Die anderen Banden überlagern mit Klinozoisitbanden gleicher oder ähnlicher Bandenlage. Die Banden 16 und 19 sind nur in AB Zoi 4 zu erkennen und können in AB Zoi 5 aufgrund ihrer geringen Intensitäten nicht mehr aufgelöst werden. In den Versuchen AB Zoi 4 und AB Zoi 5 können die Banden $\underline{3}$ bis $\underline{7}$ eindeutig Klinozoisit zugeordnet werden. Von diesen liegt insbesondere die Bande $\underline{3}$ mit $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ in einem Bereich, in dem Zoisit keine Banden aufweist (Abb. 2.4).

2.3.4 Abhängigkeit der Bandenlagen vom Eisengehalt

Signifikante Änderungen ihrer Lagen mit steigenden Eisengehalten zeigen die Banden 2, 5, 9, 22, 26, 27, 34, 36 und 38 (Tabelle 2.4; Abb. 2.5). Da die Banden 26, 34 und 38 in den Spektren der Versuche AB Zoi 4 und AB Zoi 5 nicht eindeutig lokalisiert werden konnten (s.o.), sind ihre Änderungen mit steigenden Eisengehalten nicht so deutlich zu erkennen wie die Änderungen der anderen Banden. Bande 2 korreliert deutlich negativ, wohingegen Bande 5 positiv mit dem Eisengehalt korreliert. Sämtliche Banden im Bereich der Gitterschwingungen sowie Bande 9 verschieben sich wie Bande 2 mit steigenden Eisengehalten zu niedrigeren Wellenzahlen (Tabelle 2.4; Abb. 2.5).

Tabelle 2.4: Gleichungen der Regressionsgeraden in Abb. 2.5, die die Lagen (ν) der Zoisit IR-Banden mit den Fe^{3+} -Gehalten korrelieren

Bande	Zoi I	Zoi II
2	$\nu = -1,143 * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 3259,6 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\nu = -2,567 * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 3273,1 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
5	$\nu = 0,477 * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 3152,9 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\nu = 0,244 * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 3157,4 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
9	$\nu = -0,400 * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 2172,5 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\nu = -0,308 * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 2170,8 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
22	$\nu = -0,086 * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 757 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\nu = -0,136 * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 756 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
26	$\nu = -0,742 * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 660 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	
27	$\nu = -0,394 * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 622 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\nu = -0,402 * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 623 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
34	$\nu = -0,343 * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 488 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	
36	$\nu = -0,457 * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 445 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\nu = -0,697 * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 448 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
38	$\nu = -0,943 * \text{Mol\% Al}_2\text{Fe} + 398 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	

Anmerkungen: Zoi I < 5 Mol% Al_2Fe ; Zoi II > 5 Mol% Al_2Fe ; da die Zoisitbanden 26, 34 und 38 in AB Zoi 4 und AB Zoi 5 mit Klinozoisitbanden gleicher oder ähnlicher Lagen überlagern, können für diese Banden in Zoi II keine Regressionsgeraden angegeben werden

Wie bei den Röntgendaten (siehe Teil 1) können aufgrund der Bandenverschiebung in Abhängigkeit vom Eisengehalt die beiden Modifikationen Zoi I und Zoi II unterschieden werden. Insbesondere die Banden 2, 22 und 36 zeigen von Zoi I zu Zoi II einen deutlichen Sprung, der in den anderen Banden nicht oder nur sehr undeutlich zu erkennen ist (Abb. 2.5).

Die Banden 26 und 38 deuten einen deutlichen Sprung zwischen Zoi I und Zoi II an, der jedoch aufgrund der fehlenden Daten aus den Versuchen AB Zoi 4 und AB Zoi 5 nicht verifiziert werden kann (Abb. 2.5). Wie bei den Röntgendaten (siehe Teil 1) sind die Änderungen der Banden 2, 22 und 36 in Zoi II deutlich stärker als in Zoi I (Tabelle 2.4).

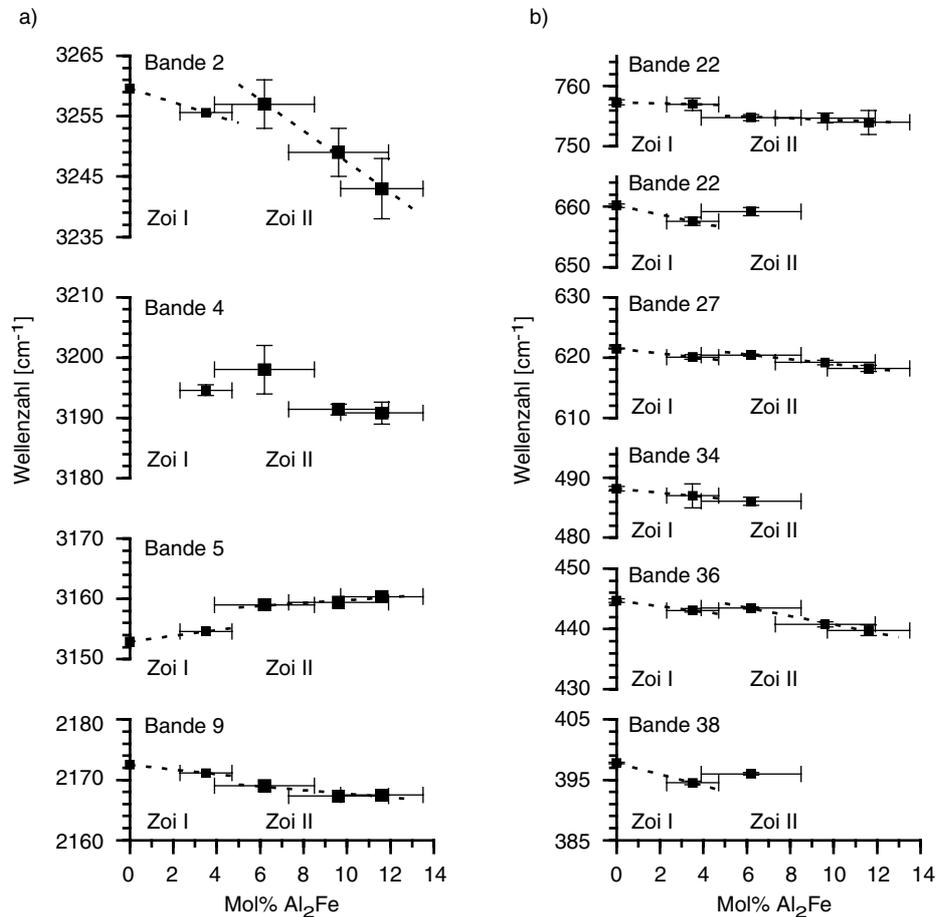


Abb. 2.5: Verschiebung der Bandenlagen in Abhängigkeit vom Eisengehalt in Zoisit. Bande 5 verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen, während sich die Banden 2 und 9 sowie die Banden im Bereich der Gitterschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen verschieben. Wie bei den Röntgendaten (siehe Teil 1) können die beiden Modifikationen Zoi I mit $< 5 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ und Zoi II mit $> 5 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ unterschieden werden.

2.3.5 Abhängigkeit der Bandenlagen im Bereich $3600 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ von der Temperatur

Die Abb. 2.1 – 2.3 zeigen, daß die Lagen sämtlicher Banden im Bereich $3600 - 2950 \text{ cm}^{-1}$ positiv, die im Bereich $2275 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ negativ mit der Temperatur korrelieren. Abb. 2.6 zeigt exemplarisch die IR-Spektren von AB Zoi 5 im Bereich $3600 - 2950 \text{ cm}^{-1}$ bei $-180, -80, 25$ und 125°C . Es ist gut zu erkennen, wie sich sowohl die Zoisit- als auch Klinozoisitbanden mit steigender Temperatur kontinuierlich zu höheren Wellenzahlen verschieben. Allerdings sind die Verschiebungsbeträge nicht einheitlich (Tabelle 2.5; Abb. 2.7).

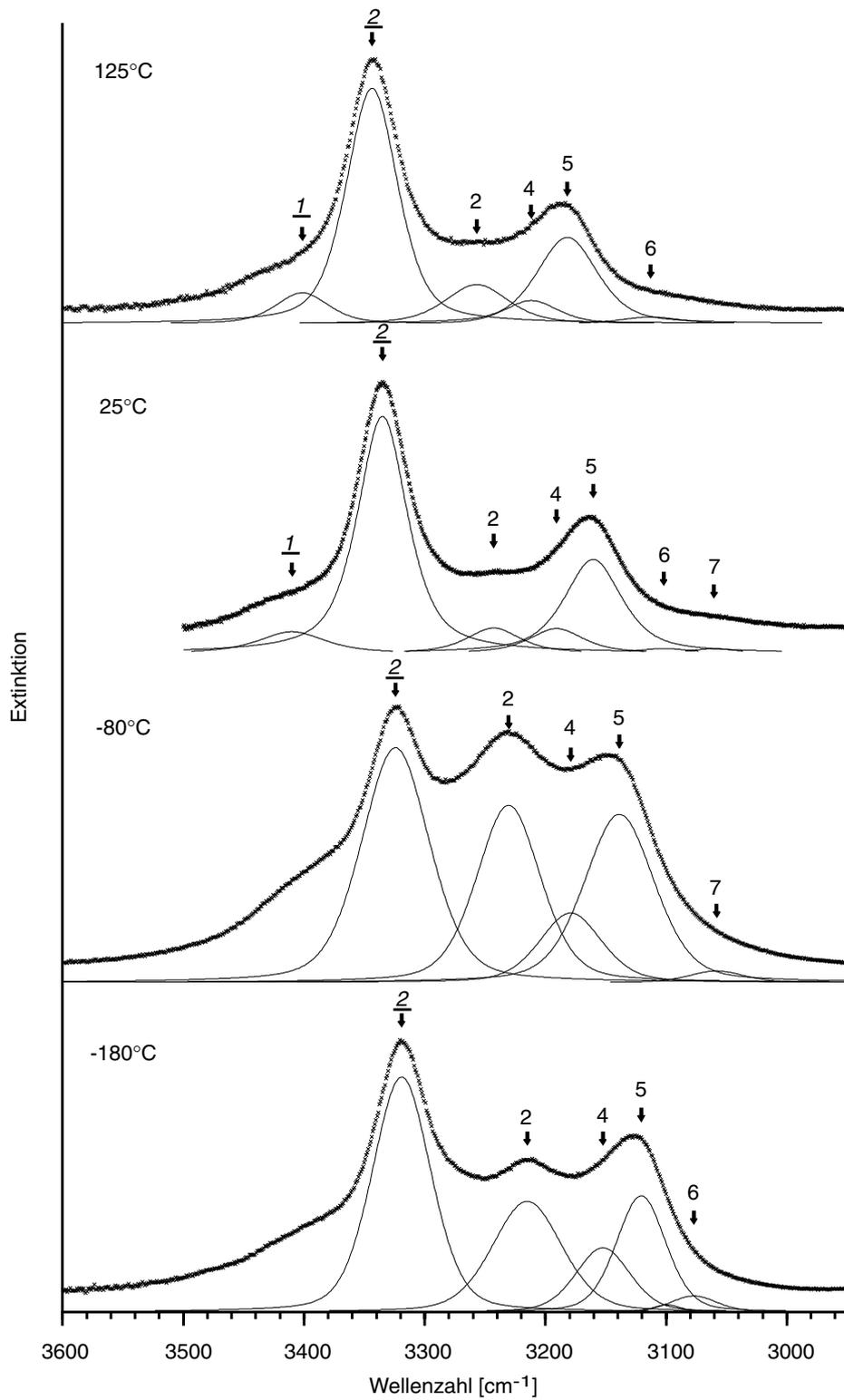


Abb. 2.6: IR-Spektren der Probe AB Zoi 5 im Bereich 3600 – 2950 cm⁻¹ bei -180, -80, 25 und 125°C. Wie in den anderen Abbildungen sind die oberen Kurven die gemessenen Spektren, die dünnen Linien die angefitzten Banden. Es ist deutlich zu erkennen, wie sich alle Banden mit steigenden Temperaturen zu höheren Wellenzahlen verschieben.

Die Klinozoisitbande 2 besitzt mit $0,08 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ eine deutlich geringere Abhängigkeit von der Temperatur als die Zoisitbanden 2, 4 und 5 mit $0,14 - 0,2 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ (Abb. 2.7). Innerhalb der Zoisitbanden zeigen die Banden 4 und 5 mit $0,19$ bzw. $0,2 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ eine identische Korrelation mit der Temperatur, die deutlich positiver ist als bei Bande 2 mit $0,14 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ (Abb. 2.7). Bande 9 verschiebt sich kontinuierlich zu niedrigeren Wellenzahlen (Tabelle 2.5; Abb. 2.7).

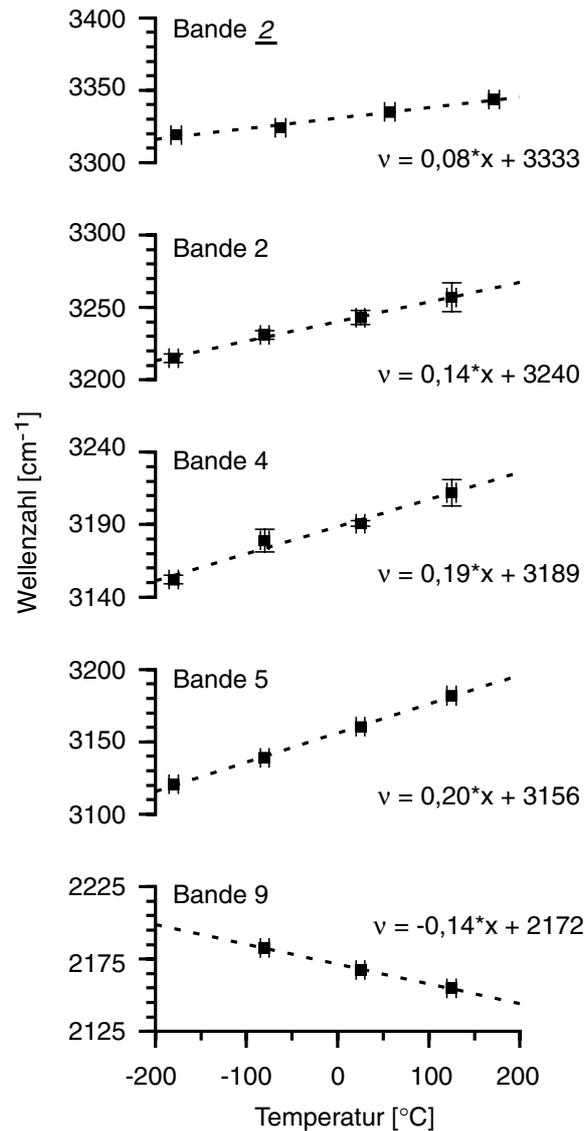


Abb. 2.7: Temperaturabhängigkeiten der Banden 2, 2, 4, 5 und 9 in AB Zoi 5. Die Banden der Ladungsschwingungen (Banden 2, 2, 4 und 5) verschieben sich zu höheren, Bande 9 zu niedrigeren Wellenzahlen. Die Temperaturabhängigkeiten der Zoisitbanden 2, 4 und 5 sind deutlich größer als die der Klinozoisitbande 2.

Tabelle 2.5: Zentren [cm^{-1}] und Halbwertsbreiten [cm^{-1}] der Zoisit und Klinozoisit IR-Banden im Bereich 3600 – 2100 cm^{-1} bei -180°C , -80°C , 25°C und 125°C (Versuch AB Zoi 5, Zoisitzusammensetzung: 11,6(\pm 1,9) Mol% Al_2Fe)

Temperatur			-180°C	-80°C	25°C	125°C
Bande						
Zoi	Kzo					
	<u>1</u>	Zentrum	n.a.	n.a.	3410,0(3)	3401,5(7)
		FWHM			65,2(8)	52(3)
	<u>2</u>	Zentrum	3319,15(8)	3324,2(2)	3334,99(4)	3343,7(3)
		FWHM	57,1(4)	66,5(8)	48,95(9)	50,3(4)
2		Zentrum	3215(3)	3231(3)	3243(5)	3257(10)
		FWHM	68(18)	62(10)	52(23)	62(32)
4		Zentrum	3152(3)	3179(8)	3190,8(1,8)	3212(9)
		FWHM	53(18)	61(16)	53(9)	52(27)
5		Zentrum	3120,7(1,7)	3139(2)	3160,4(4)	3181,9(1,4)
		FWHM	48(9)	68(5)	56,2(7)	58,9(1,1)
6		Zentrum	3077(7)	n.a.	3102,0(1,4)	3113(8)
		FWHM	45(4)		50(7)	57(14)
7		Zentrum	n.a.	3058(4)	3060,4(1,3)	n.a.
		FWHM		54(4)	43(3)	
9		Zentrum	n.g.	2182,7(2)	2167,50(5)	2154,73(5)
		FWHM		27,6(3)	31,6(1)	36,92(15)
10		Zentrum	n.g.	2165(2)	2140,8(4)	n.a.
		FWHM		23(2)	15,2(8)	

Anmerkungen: FWHM: Halbwertsbreite der Banden; n.a.: Bande aufgrund zu geringer Intensität nicht aufzulösen; n.g.: nicht gemessen; in Klammern der Fehler 2σ der letzten Dezimalen

2.4 Diskussion

2.4.1 Wellenzahlbereich 3600 – 2100 cm^{-1}

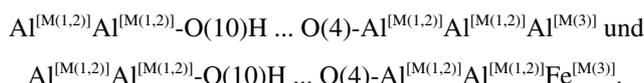
Die in den Spektren auftretenden kontinuierlichen und diskontinuierlichen Änderungen sind zum einen auf zunehmende Eisengehalte in den Zoisiten, zum anderen auf sich ändernde Modalgehalte von Zoisit und Klinozoisit zurückzuführen. Die relativen Gesamtintensitäten der Zoisit- bzw. Klinozoisitbanden stimmen sehr gut mit den Ergebnissen zu den Modalgehalten von Zoisit und Klinozoisit aus Teil 1 überein (Tabelle 2.6, vergl. Tabelle 1.3). So zeigen AB Zoi 3, AB Zoi 1 und AB Zoi 2 nur Zoisitbanden, wohingegen in AB Zoi 4 und AB Zoi 5 deutliche Klinozoisitbanden zu erkennen sind. Für AB Zoi 4 und AB Zoi 5 ergeben sich relative Gesamtintensitäten für die Zoisitbanden von 72 bzw. 41% und für die Klinozoisitbanden von 28 bzw. 59% (Tabelle 2.6). Die in Teil 1 bestimmten Modalgehalte von Zoisit und Klinozoisit in diesen Proben betragen 70 bzw. 39 Vol% für Zoisit und 27 bzw. 55 Vol% für Klinozoisit (siehe Tabelle 1.3).

Die kontinuierlichen Änderungen der Zoisitbanden mit steigenden Eisengehalten erlauben eine Zuordnung der einzelnen Banden zu ganz bestimmten lokalen Environments. Die signifikanteste und in allen fünf Proben auftretende Bande 5 sowie die nur in den eisenhaltigen Proben auftretende Bande 4 können auf die Streckschwingung der OH-Gruppe zurückgeführt werden, die das Proton mit O(10) bildet (Dollase, 1968; Langer & Raith, 1974). Die Banden 3 und 7 bzw. 1 und 6 stellen Kombinationsschwingungen der Banden 5 bzw. 4 mit Gitterschwingungen im Bereich von 100 cm^{-1} dar. Das lokale Environment dieser OH-Gruppe ist in Abb. 2.8 dargestellt. Die O(10) – H-Gruppe bildet eine Wasserstoffbrücke zu O(4) der parallelen Oktaederkette aus. Von den beiden Sauerstoffen O(4) und O(10) der Wasserstoffbrücke wird O(10)

Tabelle 2.6: Relative Gesamtintensitäten der Zoisit und Klinozoisit IR-Banden im Bereich 3600 – 2100 cm⁻¹ sowie relative Intensitäten der Zoisit IR-Banden 2, 4, 5 und 9

Versuch		AB Zoi 3	AB Zoi 1	AB Zoi 2	AB Zoi 4	AB Zoi 5
relative Gesamtintensitäten						
Zoi	[%]	100	100	100	72	41
Kzo	[%]	0	0	0	28	59
relative Intensitäten in Zoisit						
Bande						
2	[%]	10,4	8,9	9,3	13,2	16,6
4	[%]	0	5,6	8,2	9,6	15,4
5	[%]	86,3	82,1	78,1	73,7	65,2
9	[%]	3,3	3,4	4,4	3,5	2,8

von zwei benachbarten M(1,2)-Oktaedern geteilt, O(4) aber von zwei benachbarten M(1,2)-Oktaedern sowie einem M(3)-Oktaeder. Da Fe³⁺ nur auf M(3) eingebaut wird (siehe Teil 1), bedeutet dies, daß O(10) stets von zwei Al, O(4) jedoch entweder von drei Al oder aber von zwei Al und einem Fe koordiniert wird. So können zwei Konfigurationen unterschieden werden:



Teil 1 hat gezeigt, daß mit steigenden Eisengehalten O(4) in M(1,2) gedrückt wird (Pfeil in Abb. 2.8), wodurch sich der Abstand O(4) – O(10) vergrößert. Dies bedeutet, daß die OH-Bande der Konfiguration b) bei etwas höheren Wellenzahlen liegen muß als die OH-Bande der Konfiguration a), da die Wasserstoffbrückenbindung etwas geschwächt wird. In guter Übereinstimmung ist die nur in den eisenhaltigen Proben auftretende Bande 4 gegenüber Bande 5 um etwa 40 cm⁻¹ zu höheren Energien verschoben (Tabelle 2.1; Abb. 2.1).

Ein weiteres Argument für die Zuordnung der Banden 4 und 5 zu den Konfigurationen b) bzw. a) sind die relativen Intensitäten beider Banden: Mit steigenden Eisengehalten nimmt die relative Intensität der Bande 5 von 86,3% bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 65,2% bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) ab, im Gegenzug nimmt die relative Intensität der Bande 4 von 0% bei 0 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 3) auf 15,4% bei 11,6 Mol% Al₂Fe (AB Zoi 5) zu (Tabelle 2.6). Ein analoges Verhalten fanden Della Ventura et al. (1996) in natürlichen Piemontiten, in denen der Einbau von Mn³⁺ auf M(3) ebenfalls eine Aufspaltung der O(10) – H ... O(4) Bande in zwei Banden bewirkt, die die Besetzung von M(3) mit (Al,Fe) bzw. Mn³⁺ widerspiegeln. Da die O(10) – H ... O(4) Wasserstoffbrückenbindung annähernd parallel der c-Achse ausgebildet ist (Abb. 2.8), spiegelt die Verschiebung der Bande 5 zu höheren Wellenzahlen mit steigenden Eisengehalten die Ausdehnung der Struktur in c wider. In Bande 4 ist eine solche Verschiebung aus zwei Gründen nicht zu erkennen. Zum einen ist die genaue Lage der Bande 4 nur recht ungenau zu bestimmen, da sie unter der Flanke von Bande 5 liegt. Zum anderen, und dies ist die Hauptursache, zeigt Tabelle 2.4, daß Bande 5 für Eisengehalte von 100 Mol% Al₂Fe, was der Konfiguration b) entspricht, bei Wellenzahlen von etwa 3190 cm⁻¹ liegt, also genau in dem Wellenzahlbereich, in dem Bande 4 schon liegt. Dies bedeutet, daß die Gesamtausdehnung der Struktur auf die Lage von Bande 4 keine signifikanten Auswirkungen besitzt.

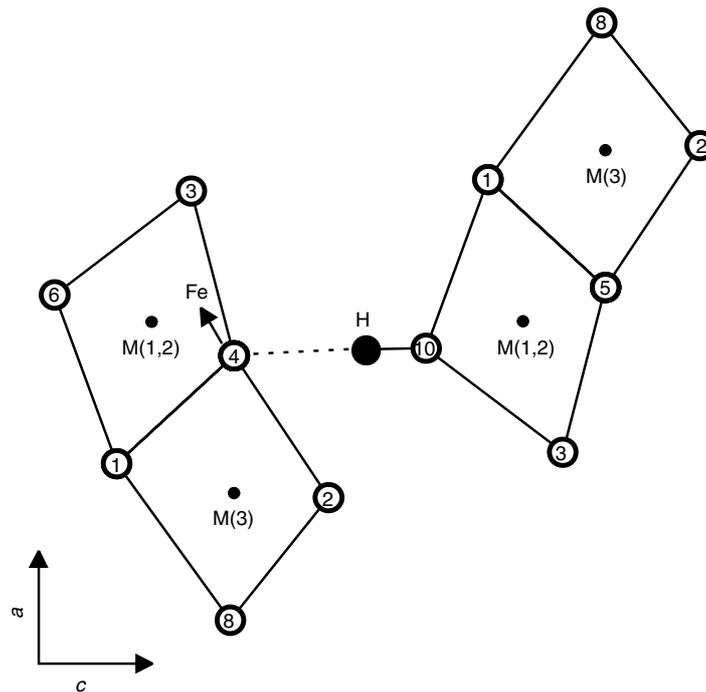


Abb. 2.8: Darstellung des lokalen Environments der Haupt OH-Gruppe in Zoisit. Das Proton ist an O(10) gebunden und bildet eine Wasserstoffbrücke mit O(4) der parallelen Oktaederkette [O(10) – H ... O(4)]. Da O(4) von zwei M(1,2)-Oktaedern und einem M(3)-Oktaeder koordiniert wird, können zwei verschiedene Konfigurationen auftreten. Ist M(3) von Al besetzt, liegt die Konfiguration a) $\text{Al}_2^{[\text{M}(1,2)]}\text{-O}(10)\text{H} \dots \text{O}(4)\text{-Al}_2^{[\text{M}(1,2)]}\text{Al}^{[\text{M}(3)]}$ vor, ist M(3) jedoch von Fe^{3+} besetzt, die Konfiguration b) $\text{Al}_2^{[\text{M}(1,2)]}\text{-O}(10)\text{H} \dots \text{O}(4)\text{-Al}_2^{[\text{M}(1,2)]}\text{Al}^{[\text{M}(3)]}$. Teil 1 hat gezeigt, daß der Einbau von Fe^{3+} auf M(3) O(4) in den M(1,2)-Oktaeder drückt (Pfeil), wodurch sich der O(10) – O(4) Abstand vergrößert und die Stärke der Wasserstoffbrücke abnimmt. Dies führt dazu, daß die OH-Schwingung bei Konfiguration b) höhere Energien besitzt als bei Konfiguration a).

Aus der Lage der OH-Streckschwingung kann der Abstand der beiden an der Wasserstoffbrücke beteiligten Sauerstoffatome berechnet werden. Bellamy & Owens (1969) geben für die Energieverschiebung der OH-Bande und den Sauerstoffabstand in einer Wasserstoffbrücke folgenden Zusammenhang an:

$$\Delta\nu_{\text{OH}} = 50 * [(d/R)^{12} - (d/R)^6],$$

mit $\Delta\nu_{\text{OH}} = 3700 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{OH}}$, R = Abstand der beiden Sauerstoffatome und $d = 3,35 \text{ \AA}$. Auflösung der Gleichung nach R ergibt

$$R = [(5d^6/\Delta\nu_{\text{OH}}) * (\pm (2\Delta\nu_{\text{OH}} + 25)^{1/2} - 5)]^{1/6}.$$

Für die Banden 4 und 5 ergeben sich daraus O(4) – O(10) Abstände von 2,690 – 2,694 Å (Bande 4) bzw. 2,676 – 2,679 Å (Abb. 2.9a). Nakamoto et al. (1955) fanden für $\nu < 3200 \text{ cm}^{-1}$ eine lineare Beziehung der Form

$$R = 2,2466 * 10^{-4} * \nu_{\text{OH}} + 2,0370$$

zwischen Länge R der Wasserstoffbrücke und ihrer Bandenlage. Ihre Daten ergeben mit 2,754 – 2,755 Å für Bande 4 und 2,745 – 2,747 Å für Bande 5 deutlich längere O(10) – O(4) Abstände als die Daten von Bellamy & Owens (1969). Libowitzky (1999) gibt für die Lage der OH-Bande und den Sauerstoffabstand innerhalb der Wasserstoffbrücke den Zusammenhang

$$\nu_{\text{OH}} = 3592 - 304 \cdot 10^9 \cdot e^{(-d/0,1321)}$$

an, mit ν_{OH} = Lage der OH-Streckschwingung und d = Sauerstoffabstand. Die mit seinen Daten berechneten O(10) – O(4) Abstände liegen mit 2,702 - 2,701 Å für Bande 4 sowie 2,689 – 2,691 Å für Bande 5 zwischen den Ergebnissen nach Bellamy & Owens (1969) und Nakamoto et al. (1955). Die in Teil 1 aus den Röntgendaten ermittelten O(10) – O(4) Abstände schwanken zwischen 2,63 und 2,74 Å (siehe Tabelle 1.6) und umfassen sowohl die Ergebnisse nach Bellamy & Owens (1969), Nakamoto et al. (1955) als auch Libowitzky (1999). Allerdings ist der Fehler der Röntgendaten so groß (0,03 – 0,08 Å), daß mit ihrer Hilfe keine Bewertung der IR-Abstände möglich ist. Ein weiteres Problem bei der Bestimmung der Sauerstoffabstände aus den IR-Daten ist, daß sowohl die Daten von Bellamy & Owens (1969), Nakamoto et al. (1955) als auch Libowitzky (1999) nur für ideal gestreckte Wasserstoffbrücken gelten. Da in Teil 1 die Position des Wasserstoffes nicht verfeinert wurde, kann über die Geometrie der O(10) – H ... O(4) Wasserstoffbrücke keine Aussage gemacht werden.

Bei O(10) – H ... O(4) können nur die beiden Konfigurationen a) und b) auftreten, so daß die in allen Proben vorkommende Bande 2 nicht auf diese Wasserstoffbrücke zurückgeführt werden kann. Auch verschiebt sich Bande 2 mit steigenden Eisengehalten im Gegensatz zu den Banden 4 und 5 zu deutlich niedrigeren Wellenzahlen (Abb. 2.5), ein weiteres Indiz, daß sie eine andere Ursache besitzen muß als die Banden 4 und 5. Einen möglichen Hinweis auf eine weitere OH-Gruppe O(x) – H mit entsprechender Wasserstoffbrücke O(x) – H ... O(y) in der Zoisitstruktur geben die Gesamtbindungsstärken der einzelnen Sauerstoffe. Aus den Strukturdaten von Teil 1 kann für alle Sauerstoffe die Gesamtbindungsstärke berechnet werden (Brese & O'Keeffe, 1991). Tabelle 2.7 zeigt, daß neben O(10), welches mit einer Gesamtbindungsstärke von 1,02 – 1,17 stark untersättigt ist, die Sauerstoffe O(1), O(2), O(4), O(8) und O(7) ebenfalls nicht vollständig abgesättigt sind.

Tabelle 2.7: Gesamtbindungsstärken der Sauerstoffe in Zoisit

Versuch	AB Zoi 3	AB Zoi 1	AB Zoi 2	AB Zoi 4	AB Zoi 5
Zoisitzusammensetzung [Mol% Al ₂ Fe]	0,0(0)	3,5(1,2)	6,2(2,3)	9,6(2,3)	11,6(1,9)
Sauerstoff					
O(1)	1,84(9)	1,79(9)	1,81(9)	1,72(14)	1,7(2)
O(2)	1,78(9)	1,81(9)	1,78(9)	1,77(14)	1,8(3)
O(4)	1,79(9)	1,73(9)	1,77(9)	1,74(14)	1,7(2)
O(7)	1,92(10)	1,94(10)	2,00(10)	1,85(15)	1,9(3)
O(8)	1,77(9)	1,81(9)	1,84(9)	1,84(15)	2,0(3)
O(3)	2,16(11)	2,13(11)	2,13(11)	2,12(17)	2,0(3)
O(5)	2,19(11)	2,16(11)	2,18(11)	2,12(17)	2,1(3)
O(6)	2,04(10)	2,10(10)	2,05(10)	2,16(17)	2,1(3)
O(9)	1,98(10)	2,10(10)	2,05(10)	2,16(17)	2,4(3)
O(10) ^{a)}	1,17(6)	1,10(6)	1,15(6)	1,14(9)	1,02(14)

Anmerkungen: ^{a)}: ohne H; in Klammern der Fehler (2σ) der letzten Dezimalen

Da O(4) an der Wasserstoffbrücke zu O(10) beteiligt ist, bleiben O(1), O(2), O(7) und O(8) als untersättigte Sauerstoffe übrig, die an einer weiteren O(x) – H ... O(y) Wasserstoffbrücke beteiligt sein können. Die Länge dieser Wasserstoffbrücke beträgt 2,718 - 2,708 Å (Bellamy & Owens, 1969) (Abb. 2.9a), etwa 2,78 Å (Nakamoto et al., 1955) bzw. 2,726 – 2,719 Å (Libowitzky, 1999).

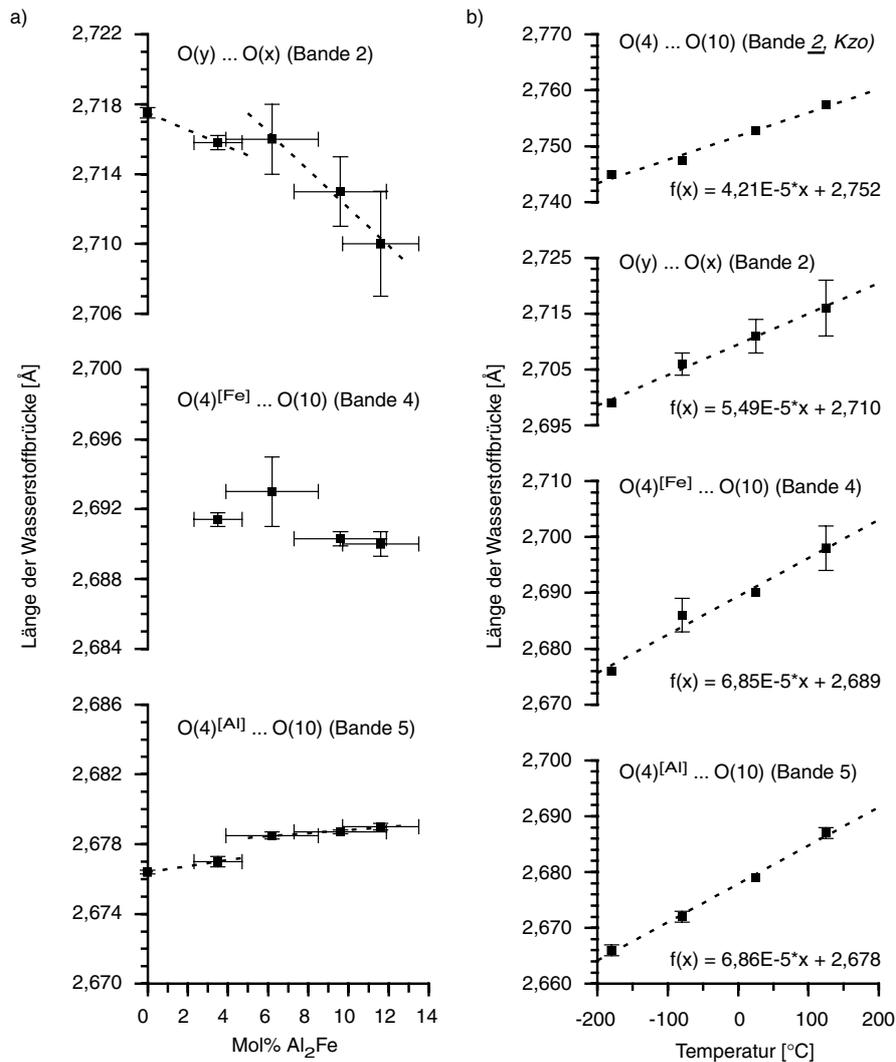


Abb. 2.9: Aus den Bandenlagen berechnete Sauerstoffabstände der den Banden zugrundeliegenden Wasserstoffbrücken. a) Sauerstoffabstände der Wasserstoffbrücken der Banden 2, 4 und 5 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Mit steigenden Eisengehalten wird O(y) – O(x) deutlich kürzer, während O(4)^[Al] – O(10) etwas länger wird. O(4)^[Fe] – O(10) zeigt keine eindeutige Korrelation mit der Zusammensetzung. b) Veränderung der Sauerstoffabstände der Wasserstoffbrücken der Banden 2, 4 und 5 mit steigenden Temperaturen. Alle vier Banden zeigen eine deutliche, lineare Vergrößerung des O – O Abstandes mit steigenden Temperaturen. Die Änderungen der Bandenlagen liegen zwischen $4 - 7 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}/^\circ\text{C}$.

Allerdings liegt Bande 2 mit $\nu \sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ außerhalb des von Nakamoto et al. (1955) gefundenen Bereiches der linearen Abhängigkeit von Wellenzahl und Länge der Wasserstoffbrückenbindung, so daß ihre Daten nur eine grobe Abschätzung erlauben.

Die Daten aus Teil 1 zeigen, daß O(1) nicht an der O(x) – H ... O(y) Wasserstoffbrücke beteiligt sein kann, da alle Sauerstoffe, deren Abstand zu O(1) im Bereich der Länge der Wasserstoffbrücke liegen, mit O(1) Kanten von Koordinationspolyedern bilden. Sauerstoffpaare, die aufgrund ihres Abstandes die O(x) – H ... O(y) Wasserstoffbrücke bilden können und zu jeweils anderen Koordinationspolyedern gehören, sind O(2) – O(10), O(7) – O(3) und O(8) – O(2).

Ihre Abstände sind in Abb. 2.10 dargestellt. O(2) – O(10) zeigt eine vergleichbare Abhängigkeit vom Eisengehalt wie O(y) ... O(x) (Abb. 2.9a) und nimmt mit steigenden Eisengehalten von etwa 2,95 Å auf etwa 2,83 Å ab (Abb. 2.10a). O(7) – O(3) wird mit steigenden Eisengehalten im Gegensatz zu O(y) ... O(x) deutlich länger (Abb. 2.10b) und kann deshalb nicht die Wasserstoffbrücke bilden. O(8) – O(2) wird wie O(2) – O(10) mit steigenden Eisengehalten kürzer (Abb. 2.10c), ist jedoch mit 3,34 – 3,47 Å signifikant länger als O(y) ... O(x) (Abb. 2.9a). Die strukturellen Daten deuten darauf hin, daß Bande 2 eine Wasserstoffbrücke zwischen O(2) und O(10) repräsentiert. Dies bedeutet, daß in Zoisit das Proton, wie von Ito et al. (1954), Hanisch & Zemann (1966), Dollase (1968), Linke (1970), Gabe et al. (1973) und Smith et al. (1987) postuliert, ausschließlich an O(10) gebunden ist, jedoch zwei verschiedene Wasserstoffbrücken O(10) – H ... O(4) und O(10) – H ... O(2) ausbildet, von denen die erste deutlich dominiert. Eine zweite Wasserstoffbrücke O(10) – H ... O(2) wurde auch von Smith et al. (1987) diskutiert. Allerdings fanden sie weder eindeutige Beweise für noch gegen eine solche Wasserstoffbrücke.

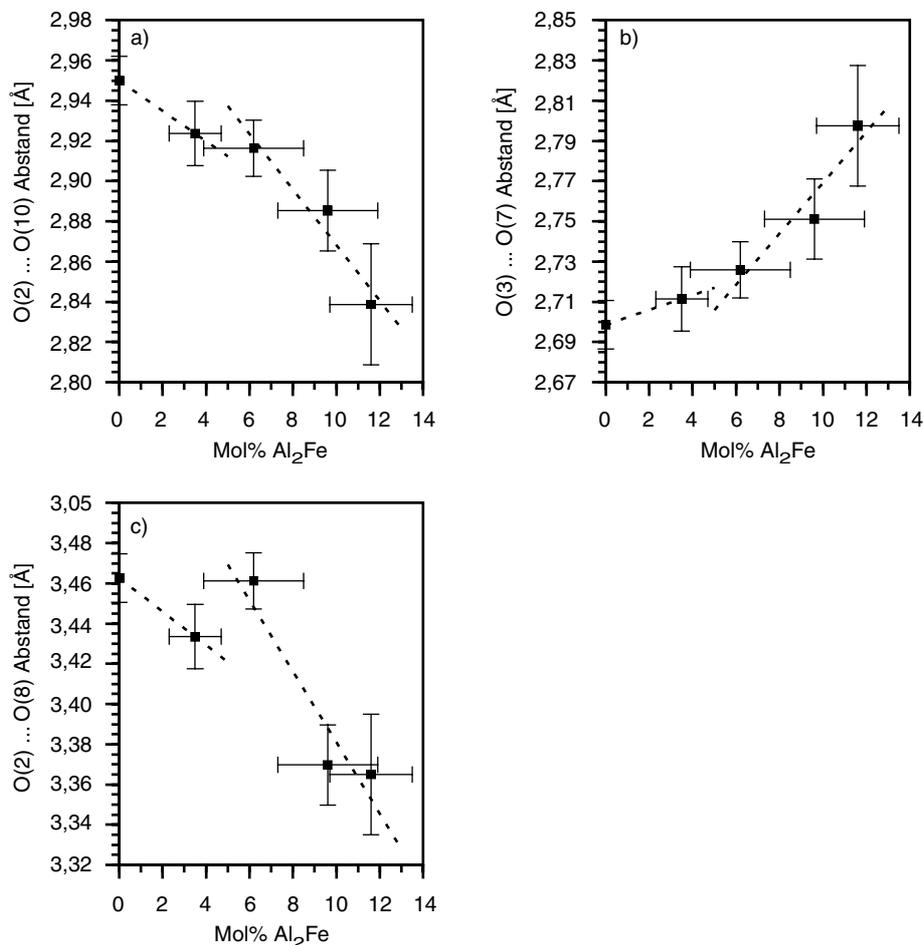


Abb. 2.10: Aus den Röntgendaten von Teil 1 berechnete Sauerstoffabstände der potentiellen Wasserstoffbrücken O(2) ... O(10), O(3) ... O(7) und O(2) ... O(8).

Eine zweite Wasserstoffbrücke könnte erklären, warum in Zoisit mit Bande 9 eine Bande auftritt, die in Klinozoisit nicht zu beobachten ist. Winkler et al. (1989) führen Bande 9 auf den ersten Oberton der „in-plane“ Biegeschwingung einer Wasserstoffbrücke zurück, wobei sie von der O(10) – H ... O(4) Wasserstoffbrücke ausgehen. Da das lokale Environment der O(10) – H ... O(4) Wasserstoffbrücke in Zoisit und Klinozoisit praktisch identisch ist, sollte ein solcher Oberton auch in den Klinozoisitspektren zu beobachten sein, der jedoch in diesen Spektren nicht zu identifizieren ist (Langer & Raith, 1974). Repräsentiert Bande 9 jedoch den ersten Oberton der „in-plane“ Biegeschwingung der O(10) – H ... O(2) Wasserstoffbrücke, erklärt dies, warum in den Klinozoisitspektren eine vergleichbare Bande nicht auftritt, da die dazugehörige Wasserstoffbrücke fehlt. Gegen eine Interpretation der Bande 9 als ersten Oberton der O(10) – H ... O(2) Biegeschwingung spricht allerdings, daß sich sowohl Bande 2 als auch Bande 9 mit steigenden Eisengehalten zu niedrigeren Wellenzahlen verschieben (Abb. 2.5). Die Verschiebung von Bande 2 zu niedrigeren Wellenzahlen belegt, daß mit steigenden Eisengehalten die O(10) – H ... O(2) Wasserstoffbrücke stärker wird. Da sich Biegeschwingungen mit zunehmender Stärke der Wasserstoffbrücke zu höheren Wellenzahlen verschieben (Novak, 1974; Hadzi & Bratos, 1976), sollte sich auch Bande 9 zu höheren Wellenzahlen verschieben. Eine mögliche Erklärung für das Verhalten der Bande 9 ist eine Gabelung der Wasserstoffbrücke. Für eine solche Gabelung spricht, daß O(10) wie auch das Proton auf einer Spiegelebene liegen, O(2) jedoch eine allgemeine Position besitzt (siehe Teil 1). Dies bedeutet, daß sowohl O(10) als auch das Proton gleich weit von zwei symmetrisch zur Spiegelebene angeordneten O(2) entfernt sind und so auch die Ladungsverteilung zwischen den beiden O(2) und dem Proton sowie O(10) symmetrisch sein muß. Eine Gabelung ist konsistent damit, daß die aus den Röntgendaten ermittelten O(10) – O(2) Abstände (Abb. 2.10a) deutlich länger sind als die aus den IR-Daten bestimmten (Abb. 2.9a), da bei gegabelten Wasserstoffbrücken die aus den IR-Daten ermittelten O – O Abstände stets kürzer sind als die realen Abstände (Nakamoto et al., 1955, Libowitzky, 1999). Die Biegeschwingung einer gegabelten Wasserstoffbrücke sollte im Gegensatz zu einer gestreckten Wasserstoffbrücke nicht nur von der Stärke der Wasserstoffbrücke selbst, sondern auch von der Stärke der Gabelung abhängen, wobei eine schwächere Gabelung eine Verschiebung zu niedrigeren Energien bewirken sollte. Ist diese Überlegung korrekt, so spiegelt die Verschiebung der Bande 9 zu niedrigeren Wellenzahlen die Verkürzung des O(2) – O(2) Abstandes mit steigenden Eisengehalten (siehe Teil 1) wider, der zu einer schwächeren Gabelung der O(10) – H ... O(2) Wasserstoffbrücke führt. Da die Gabelung einer Wasserstoffbrücke eine verglichen mit einer gestreckten Wasserstoffbrücke generell höhere Energie der Biegeschwingung bewirkt, kann die Gabelung der O(10) – H ... O(2) Wasserstoffbrücke auch die relativ energiereiche Lage der Bande 9 erklären. Nach den Ergebnissen von Stubican & Roy (1961), Vedder & McDonald (1963) und Russel et al. (1970) sollte der erste Oberton der Biegeschwingung bei niedrigeren Energien von ca. 1950 – 2000 cm⁻¹ liegen. Langer & Raith (1974) führten dies als Argument gegen die Interpretation von Bande 9 als ersten Oberton der Biegeschwingung an. Da die Daten von Stubican & Roy (1961), Vedder & McDonald (1963) und Russel et al. (1970) jedoch nur für gestreckte Wasserstoffbrücken gelten, können sie nicht direkt auf die Wasserstoffbrücke O(10) – H ... O(2) übertragen werden.

2.4.2 Abhängigkeit der Bandenlagen im Bereich 3600 – 2000 cm⁻¹ von der Temperatur

Die positive Korrelation der Banden 2, 4 und 5 und die negative Korrelation der Bande 9 mit der Temperatur (Abb. 2.7) bestätigen, daß die Banden 2, 4 und 5 auf OH-Streckschwingungen zurückzuführen sind, Bande 9 jedoch keine OH-Streckschwingung präsentiert. Die Verschiebung der Banden 2, 4 und 5 zu höheren Wellenzahlen spiegelt die Ausdehnungen der Klinozoisit- bzw. Zoisitstruktur mit steigenden Temperaturen wider, die zu einer Längung der

Wasserstoffbrücken führen, wodurch die Streckschwingungen zu höheren Energien verschoben werden (Lutz, 1995). Die Umrechnung der Bandenlagen in O – O Abstände nach Bellamy & Owens (1969) ergibt Temperaturkoeffizienten für die O – O Abstände in der Größenordnung von $10^{-5} \text{ \AA}/^\circ\text{C}$ (Abb. 2.9b). Diese stimmen gut mit den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Zoisit bzw. Klinozoisit überein, die ebenfalls in der Größenordnung von $10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ liegen (Pawley et al., 1996). Die geringere Temperaturabhängigkeit der Klinozoisitbande 2 (Abb. 2.9b) spiegelt dabei die geringere thermische Ausdehnung von Klinozoisit im Vergleich zu Zoisit wider (Pawley et al., 1996). Die geringere Temperaturabhängigkeit der Zoisitbande 2 im Vergleich zu den Zoisitbanden 4 und 5, die praktisch identische Temperaturabhängigkeiten besitzen (Abb. 2.9b), belegt, daß Bande 2 und die Banden 4 und 5 auf zwei unterschiedliche OH-Environments zurückzuführen sind. Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit ist die Folge einer unterschiedlichen Orientierung der beiden zugrundeliegenden Wasserstoffbrücken. Die Wasserstoffbrücke O(10) – H ... O(4) ist praktisch parallel [001] orientiert. Da dies die Richtung der größten thermischen Ausdehnung in Zoisit ist (Pawley et al., 1996), zeigen die Banden 4 und 5 ebenfalls die größte Temperaturabhängigkeit. Die potentielle Wasserstoffbrücke O(10) – H ... O(2) ist dagegen in etwa [1k1] orientiert. Da [100] die geringste thermische Ausdehnung in Zoisit besitzt (Pawley et al., 1996), ist die Temperaturabhängigkeit von O(10) – H ... O(2) ebenfalls kleiner.

Die Verschiebung der Bande 9 zu niedrigeren Wellenzahlen mit steigenden Temperaturen (Abb. 2.7) ist konsistent mit der Interpretation dieser Bande als erstem Oberton der Biegeschwingung einer Wasserstoffbrücke von Winkler et al. (1989). Biegeschwingungen verschieben sich zu niedrigeren Wellenzahlen mit abnehmender Stärke der Wasserstoffbrücke (Novak, 1974; Hadzi & Bratos, 1976). Mit steigenden Temperaturen dehnt sich die Struktur aus, wodurch die Stärke der Wasserstoffbrücke abnimmt und sich die Frequenz der entsprechenden Biegeschwingung zu niedrigeren Energien verschiebt.

2.4.3 Wellenzahlbereich 1300 – 350 cm^{-1}

Die gemessenen IR-Spektren stimmen sehr gut mit den von Langer & Raith (1974) veröffentlichten Spektren im Bereich der Gitterschwingungen von Zoisit und Klinozoisit überein. Eine genaue Zuordnung der einzelnen Zoisitbanden zu spezifischen Schwingungen kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden. Allerdings ist eine grobe Zuordnung möglich. Die Banden im Bereich 1200 bis 850 cm^{-1} können auf Si – O Schwingungen innerhalb der SiO_4 -Tetraeder und Si_2O_7 Gruppen zurückgeführt werden, die Banden im Niedrigenergiebereich von 800 - 350 cm^{-1} auf A – O bzw. M – O Schwingungen (Langer & Raith, 1974).

Die negative Korrelation der Banden 22, 26, 27, 34, 36 und 38 mit steigenden Eisengehalten stimmt gut mit dem Verhalten vergleichbarer Banden in Klinozoisit überein (Langer & Raith, 1974). Die Änderungen der Bandenlagen mit steigenden Eisengehalten sind in Zoisit jedoch sehr viel größer als in Klinozoisit. Bis auf Bande 22 sind die Änderungen der Zoisitbanden mit $-0,343$ bis $-0,943 \text{ cm}^{-1}/\text{Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ (Tabelle 2.4) deutlich größer als die Änderungen vergleichbarer Banden in Klinozoisit mit $-0,132$ bis $-0,272 \text{ cm}^{-1}/\text{Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ (Langer & Raith, 1974).

2.5 Schlußfolgerungen

Die Kombination der IR-Spektroskopie mit den Strukturdaten der Röntgendiffraktometrie aus Teil 1 ermöglicht eine sehr detaillierte und genaue Interpretation der IR-Spektren und liefert wichtige Antworten auf die in der Einleitung aufgeworfenen offenen Fragen. Die wichtigsten Ergebnisse von Teil 2 sind im Einzelnen:

- 1) Es gibt keine Hinweise darauf, daß das Proton in Zoisit an andere Sauerstoffe als O(10) gebunden ist.
- 2) Die O(10) – H Gruppe bildet zwei unterschiedliche Wasserstoffbrücken zu O(4) bzw. O(2) der benachbarten Oktaederkette aus. Die integralen Intensitätsverhältnisse der beiden Wasserstoffbrücken O(10) – H ... O(4) und O(10) – H ... O(2) betragen etwa 9 : 1. Symmetrieüberlegungen sowie die Bandencharakteristika von Bande 2 deuten darauf hin, daß die Wasserstoffbrücke zu O(2) gegabelt ist.
- 3) Bei O(10) – H ... O(4) können die Banden 4 und 5 unterschieden werden, die die unterschiedliche Besetzung des M(3)-Oktaeders mit Al bzw. Fe³⁺ widerspiegeln. Bande 4 liegt unabhängig vom Eisengehalt bei etwa 3195 cm⁻¹ und ist auf die Konfiguration Al^[M(1,2)]Al^[M(1,2)]-O(10)H ... O(4)-Al^[M(1,2)]Al^[M(1,2)]Fe^[M(3)] zurückzuführen. Bande 5 bei etwa 3155 cm⁻¹ verschiebt sich aufgrund der Ausdehnung der Struktur mit steigenden Eisengehalten zu höheren Wellenzahlen und repräsentiert die Konfiguration Al^[M(1,2)]Al^[M(1,2)]-O(10)H ... O(4)-Al^[M(1,2)]Al^[M(1,2)]Al^[M(3)].
- 4) Die zweite Wasserstoffbrücke zu O(2) hat ihre Bande bei etwa 3255 cm⁻¹ (Bande 2) und verschiebt sich mit steigenden Eisengehalten zu niedrigeren Wellenzahlen.
- 5) Das Verhalten der Bande 9 bei etwa 2160 cm⁻¹ ist konsistent mit ihrer Interpretation als ersten Oberton der „in-plane“ OH-Biegeschwingung. Allerdings deuten ihre Charakteristika darauf hin, daß es sich nicht um die „in-plane“ Biegeschwingung von O(10) – H ... O(4), sondern um die „in-plane“ Biegeschwingung von O(10) – H ... O(2) handelt. Mit steigenden Eisengehalten verschiebt sich Bande 9 zu niedrigeren Energien.
- 6) Die Lagen der Banden 2, 5 und 9 erlauben aufgrund ihrer Abhängigkeit vom Eisengehalt eine Bestimmung der Zoisitzusammensetzung. Die integralen Intensitätsverhältnisse der Banden 4 und 5 erlauben eine qualitative Abschätzung der Eisengehalte in Zoisit.
- 7) Die auf die Streckschwingungen der OH-Gruppe zurückzuführenden Banden 2, 4 und 5 verschieben sich mit steigenden Temperaturen zu höheren Energien, die auf die Biegeschwingung zurückzuführende Bande 9 verschiebt sich zu niedrigeren Energien.
- 8) Als Folge der Ausdehnung der Struktur mit steigenden Eisengehalten verschieben sich sämtliche Gitterschwingungen, die eine Abhängigkeit von Eisengehalt aufweisen, zu niedrigeren Energien.

Desweiteren hat Teil 2 gezeigt, daß die IR-Spektroskopie sehr gut geeignet ist, die beiden Modifikationen Zoisit und Klinozoisit zu unterscheiden. Aufgrund der Abhängigkeit der Bandenlagen der Banden 2, 5 und 9 in Zoisit und der Bande 2 in Klinozoisit (Langer & Raith, 1974) von den Eisengehalten können zudem die Zusammensetzungen der beiden Modifikationen bestimmt werden. Außerdem kann die Zusammensetzung von Zoisit über die integralen Intensitäten der Banden 4 und 5 zumindest qualitativ abgeschätzt werden. Da die IR-Spektroskopie mit sehr geringen Probenmengen bzw. sehr kleinen Probenvolumina auskommt, bietet sie eine sehr gute und zudem schnelle Methode, auch solche Zoisit- bzw. Klinozoisitproben qualitativ und quantitativ zu untersuchen, bei denen andere Methoden wie Röntgendiffraktometrie oder Elektronenstrahlmikrosonde keine Ergebnisse liefern können. Ein weiterer Vorteil der IR-

Spektroskopie ist, daß sie auch an Dünnschliffen durchgeführt werden kann. Bisher wurden weder in Zoisit noch in Klinozoisit mikroskopische Entmischungsphänomene nachgewiesen. Eine Möglichkeit, eventuelle submikroskopische Entmischungen zu untersuchen, sind transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen, die jedoch sehr aufwendig sind. Hier könnten IR-spektroskopische Untersuchungen geeigneter natürlicher Proben helfen, Entmischungen der beiden Modifikationen im submikroskopischen Bereich zu finden und insbesondere die Zusammensetzungen der beiden koexistierenden Phasen zu bestimmen.

Teil 3

Experimentelle Bestimmung der Zoisit – Klinozoisit Phasenbeziehungen im System CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (CFASH)

ZUSAMMENFASSUNG

Bei 0,5 GPa/500 – 650°C und 2,0 GPa/600 – 800°C sowie f_{O_2} des Hämatit-Magnetit Puffers wurden Syntheseexperimente im System CFASH (CaO – Fe₂O₃ – Al₂O₃ – SiO₂ – H₂O) durchgeführt. Stöchiometrische Oxid-Hydroxid Mischungen, denen natürliche Zoisit- und Klinozoisitkeime zugegeben wurden, dienten als Ausgangszusammensetzungen. Die eingewogenen Al/Fe³⁺ Verhältnisse entsprechen Zoisit- bzw. Klinozoisitzusammensetzungen von 0 – 100 Mol% Al₂Fe bei 0,5 GPa sowie 20 – 40 Mol% Al₂Fe bei 2,0 GPa (Mol% Al₂Fe = Fe³⁺/(Fe³⁺+Al-2)*100). In Abhängigkeit von P , T und X entstanden an den Keimen orthorhombische und/oder monokline Anwachssäume, die bis zu > 100 µm mächtig und homogen zusammengesetzt sind. Aus den mit der EMS bestimmten Zusammensetzungen dieser Anwachssäume werden die Phasenbeziehung zwischen Zoisit und Klinozoisit bei 0,5 und 2,0 GPa sowie die Phasenbeziehungen innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe bei 0,5 GPa ermittelt.

Zoisit ist die Hoch- T und Hoch- P Modifikation und unabhängig von P und T eisenärmer als koexistierender Klinozoisit. Mit steigendem P und T nehmen seine maximalen Eisengehalte zu und sind durch Mol% Al₂Fe_{max}^{Zoi} = 0,019* T + 3,1* P – 5,63 (T in °C, P in GPa) gegeben. Der Einbau von Fe³⁺ stabilisiert Zoisit gegenüber Grandit und dehnt sein Stabilitätsfeld zu höheren Temperaturen aus.

Bei 0,5 GPa existieren innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe zwei Modifikationen Klinozoisit I und Klinozoisit II. Das Stabilitätsfeld von Klinozoisit I ist sehr schmal und auf Zusammensetzungen zwischen ~ 15 und 25 Mol% Al₂Fe beschränkt. Die obere thermische Stabilität von Klinozoisit I liegt bei ~ 630°C/0,5 GPa. Zwischen ~ 25 – 50 Mol% Al₂Fe existiert innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe ein 2-Phasenfeld Klinozoisit I – Klinozoisit II. Bei Eisengehalten > ~ 50 Mol% Al₂Fe ist Klinozoisit II stabil. Die Eisengehalte in Klinozoisit I, der mit Zoisit koexistiert, nehmen mit steigenden Temperaturen zu. Die minimalen Eisengehalte in Klinozoisit I als Funktion von T bei 0,5 GPa sind durch Mol% Al₂Fe_{min}^{Kzo} = 0,044* T – 6,85 (T in °C) definiert. Oberhalb der thermischen Stabilität von Klinozoisit I koexistiert Zoisit mit Klinozoisit II.

Wie bei 0,5 GPa nehmen auch bei 2,0 GPa die Eisengehalte in Klinozoisit, der mit Zoisit koexistiert, mit steigenden Temperaturen zu. Die minimalen Eisengehalte in Klinozoisit, der bei 2,0 GPa mit Zoisit koexistiert, sind definiert durch Mol% Al₂Fe_{min}^{Kzo} = 0,038* T – 1,12 (T in °C). Allerdings ist nicht klar, ob es sich bei dem Klinozoisit bei 2,0 GPa um Klinozoisit I oder Klinozoisit II handelt.

Eine Extrapolation der Zusammensetzungen der koexistierenden Zoisit – Klinozoisit Paare bei 0,5 und 2,0 GPa auf eisenfreie Zusammensetzungen ergibt für die hypothetische Endgliedreaktion eisenfreier Klinozoisit = eisenfreier Zoisit Gleichgewichtstemperaturen von $T = 185 \pm 30^\circ\text{C}$ bei 0,5 GPa und $T = 0 \pm 30^\circ\text{C}$ bei 2,0 GPa. Die Reaktion besitzt eine negative Steigung von $-8 \pm 4 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$. $\Delta S_{(298,P)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ der Reaktion beträgt 2,30 J/K*Mol bei 0,5 GPa und 1,66 J/K*Mol bei 2,0 GPa, $\Delta H_{(298,P)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ der Reaktion 1350 J/Mol bei 0,5 GPa und 1690 J/Mol bei 2,0 GPa. In Bezug auf die untere thermische Stabilität von eisenfreiem Zoisit ist diese Reaktion jedoch unabhängig von P und T metastabil.

3.1 Einleitung

Zoisit und Klinozoisit sind die wichtigsten und verbreitetsten Vertreter der Epidot Mineralgruppe. Als Ca-Al-Mineralen kommen sie typischerweise in Metabasiten, Metagrauwacken und Kalksilikaten vor. Beide sind über einen weiten *P-T* Bereich in der Grünschiefer-, Blauschiefer-, Epidot-Amphibolit- und Amphibolitfazies stabil. Zoisit ist außerdem ein typisches Mineral in Eklogiten, in denen er zu den Abbauparagenesen von Lawsonit und Anorthit gehört. Er kann als Vertreter der Anorthitkomponente in Hochdruckgesteinen angesehen werden, in denen Anorthit aufgrund der *P-T* Bedingungen nicht mehr stabil ist. Trotz ihrer offensichtlichen petrologischen Bedeutung sind jedoch die Phasenbeziehungen zwischen Zoisit und Klinozoisit nur sehr ungenau bekannt. Ebenso sind die Effekte struktureller und chemischer Variationen auf Reaktionen, an denen Zoisit und/oder Klinozoisit beteiligt sind, noch nicht vollständig verstanden.

Zoisit und Klinozoisit bilden die orthorhombischen (Zoisit) bzw. monoklinen (Klinozoisit) Glieder der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}(\text{O}/\text{OH}) - \text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}(\text{O}/\text{OH})$. Das ("hypothetische") Eisenendglied (Pistazit sensu stricto) ist bisher aus der Natur nicht bekannt. Untersuchungen an natürlichen Zoisiten und Klinozoisiten deuten darauf hin, daß die maximalen Eisengehalte in Klinozoisit etwa 1,1 Fe^{3+} pro Formeleinheit betragen, wohingegen die maximalen Eisengehalte in Zoisit mit $< 0,2 \text{ Fe}^{3+}$ pro Formeleinheit deutlich niedriger sind. Sowohl in Zoisit als auch in Klinozoisit mit $< 0,7 \text{ Fe}^{3+}$ pro Formeleinheit wird Fe^{3+} ausschließlich auf M(3) eingebaut (siehe Teil 1; Fehr & Heuß-Aßbichler, 1997), so daß die Zusammensetzung der beiden Modifikationen als Mol% der $\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}$ -Komponente ausgedrückt werden kann [$\text{Mol\% Al}_2\text{Fe} = \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Al} - 2) \cdot 100$]. Da die isomorphe Substitution $\text{Al}_1\text{Fe}^{3+}_{+1}$ in beiden Mischkristallreihen abläuft, hängt die strukturelle Transformation von der monoklinen zur orthorhombischen Form nicht nur von *P* und *T* ab, sondern ebenso von der Zusammensetzung beider Modifikationen. Dies bedeutet, daß sowohl die Art der Modifikation selbst als auch ihre Zusammensetzung Rückschlüsse auf die *P-T* Bildungsbedingungen erlauben und die Phasenbeziehungen zwischen Zoisit und Klinozoisit ein wichtiges potentielles Geothermobarometer in niedrig- bis mittelgradigen Metabasiten und Metakalksilikaten darstellen.

Der derzeitige Kenntnisstand hinsichtlich der Phasenbeziehungen zwischen Zoisit und Klinozoisit kann wie folgt zusammengefaßt werden. Myer (1966) untersuchte amphibolitfazielle Zoisit und/oder Klinozoisit führende Gesteine unterschiedlichster Lithologien von Trollheimen (Norwegen). Er fand, daß die Zoisite eisenärmer sind als die koexistierenden Klinozoisite (Zoisit $< 11 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$; Klinozoisit $> 36 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$). Aus dem Auftreten von entweder Zoisit, Klinozoisit oder Zoisit + Klinozoisit folgerte er, daß bei gleichen *P-T* Bedingungen die Gesamtgesteinschemie bestimmt, welche der beiden Modifikationen auftritt. Ackermann & Raase (1973) bestätigten die Ergebnisse von Myer (1966) in einer Untersuchung an niedrig-amphibolitfaziellen Biotitschiefern der Hohen Tauern (Österreich). Sie fanden koexistierende Zoisit-Klinozoisit Paare mit Zoisit = 10 – 16 Mol% Al_2Fe und Klinozoisit = 27 – 33 Mol% Al_2Fe . Aufgrund der Zonierungen der Kristalle spekulierten sie, daß sowohl in Zoisit als auch in Klinozoisit mit steigenden Temperaturen die Fe^{3+} -Gehalte abnehmen. Im Gegensatz zu ihnen fand Raith (1976) in einem metamorphen Profil durch die penninischen Serien des Tauern Fensters (Österreich), daß mit steigendem metamorphen Grad die Fe^{3+} -Gehalte in Zoisit zunehmen (Obere Grünschieferfazies: 5 – 10 Mol% Al_2Fe , Amphibolitfazies: ~ 18 Mol% Al_2Fe). Enami & Banno (1980) analysierten koexistierende Zoisit – Klinozoisit Paare in Metabasiten aus unterschiedlichen metamorphen Fazies. Nach ihren Daten nehmen sowohl in Zoisit als auch in Klinozoisit die Fe^{3+} -Gehalte mit steigenden metamorphen Bedingungen zu. Grünschieferfazielle Paragenesen zeigen Zoisit ~ 7,5 Mol% Al_2Fe und Klinozoisit ~ 28 Mol% Al_2Fe , solche der oberen Epidot-Amphibolit Fazies Zoisit ~ 16 Mol% Al_2Fe und

Klinozoisit ~ 42 Mol% Al_2Fe . Franz & Selverstone (1992) konstruierten aus koexistierenden Zoisit – Klinozoisit Paaren unterschiedlichster Lithologien, Herkunft und Bildungsbedingungen ein empirisches Phasendiagramm für die Klinozoisit – Zoisit Transformation. Aufgrund der P - T Bedingungen unterscheiden sie zwischen Gesteinen, die bei niedrigen bis mittleren Drucken ($< 1,0$ GPa) und solchen, die bei hohen Drucken ($> 1,0$ GPa) gebildet wurden. Die prinzipielle Form und Lage ihres Phasendiagramms stimmen gut mit den Ergebnissen von Enami & Banno (1980) überein. Ihre Ergebnisse zeigen, daß mit steigender Temperatur beide koexistierenden Phasen Fe^{3+} reicher werden. Der Einfluß des Drucks auf die Zusammensetzung beider Phasen ist bei Zoisit nur gering, bei Klinozoisit jedoch signifikant. Koexistierende Zoisit – Klinozoisit Paare besitzen in den Niedrig- bis Mitteldruckgesteinen 8 – 12 Mol% Al_2Fe in Zoisit und 25 – 40 Mol% Al_2Fe in Klinozoisit, solche in Hochdruckgesteinen 10 – 13 Mol% Al_2Fe in Zoisit aber 32 – 48 Mol% Al_2Fe in Klinozoisit. Die einzige bisher publizierte experimentelle Studie zu den Phasenbeziehungen zwischen Fe^{3+} führendem Zoisit und Klinozoisit stammt von Prunier & Hewitt (1985). Bei ca. 0,65 GPa/650°C fanden sie Zoisit mit < 18 Mol% Al_2Fe und Klinozoisit mit > 57 Mol% Al_2Fe .

Die Transformation von Fe^{3+} freiem Klinozoisit zu Fe^{3+} freiem Zoisit wurde von Holdaway (1972) und von Jenkins et al. (1983, 1985) untersucht. Aus seinen Daten schloß Holdaway (1972), daß bei Druckbedingungen von 100 – 700 MPa Zoisit erst bei Temperaturen oberhalb etwa 560°C stabil wird und bei niedrigeren Temperaturen Klinozoisit die stabile Modifikation ist. Eine ähnlich hohe Transformationstemperatur fand Holland (1984). Seine Versuche zu Klinozoisit/Zoisit-Synthesen mit Sclerit bei 1,5 GPa deuten auf Gleichgewichtstemperaturen von $500 \pm 25^\circ\text{C}$ hin. Zu signifikant anderen Ergebnissen kamen Jenkins et al. (1983, 1985). Ihre Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Klinozoisit – Zoisit Transformation im Fe^{3+} freien System schon bei Temperaturen unterhalb $\sim 200^\circ\text{C}$ abläuft. Eine solch niedrige Temperatur steht im Einklang mit den Beobachtungen an natürlichen Zoisit – Klinozoisit Paaren von Enami & Banno (1980) und Franz & Selverstone (1992).

Aufgrund dieser sich zum Teil deutlich widersprechenden Ergebnisse der unterschiedlichen Studien sind folgende Fragen noch immer unbeantwortet:

- 1) Wieviel Fe^{3+} kann maximal in die orthorhombische Struktur eingebaut werden?
- 2) Wie ist die P - T Abhängigkeit für diesen Einbau?
- 3) Wie sieht das exakte 2-Phasenfeld von Zoisit und Klinozoisit bei verschiedenen P und T aus?
- 4) Was sind die Gleichgewichtsbedingungen für die Reaktion Klinozoisit = Zoisit im Fe^{3+} freien System?
- 5) Welchen Einfluß besitzt f_{O_2} auf die Phasenbeziehungen?
- 6) Wie sehen die Phasenbeziehungen zwischen Zoisit und den anderen Phasen im System CFASH aus und wie ändern sich diese mit P , T und f_{O_2} ?

Teil 3 dieser Arbeit präsentiert die ersten systematischen, experimentellen Daten zu den Fragen (1) bis (4) und wird die Fragen (5) und (6) diskutieren. Ausgehend von Syntheseexperimenten im System CFASH bei 0,5 und 2,0 GPa und Temperaturen von 500 - 800°C werden die Zusammensetzungen koexistierender Zoisite und Klinozoisite bestimmt und ihr 2-Phasenfeld in Abhängigkeit von P und T konstruiert. Aus diesen Daten werden die Gleichgewichtstemperaturen der Fe^{3+} freien Reaktion Klinozoisit = Zoisit bei 0,5 und 2,0 GPa ermittelt und $\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ und $\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ der Reaktion bestimmt. Für 0,5 GPa werden außerdem die Phasenbeziehungen innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe diskutiert.

3.2 Methodik

3.2.1 Experimentelles Verfahren

Ausgangszusammensetzungen sowohl der Hydrothermalexperimente als auch der Piston-Zylinder Experimente sind Oxid-Hydroxid-Mischungen, die in den stöchiometrischen Verhältnissen der gewünschten Zoisit- bzw. Klinozoisitzusammensetzungen eingewogen wurden (Tabellen 3.1 & 3.2). Die eingewogenen Al/Fe³⁺-Verhältnisse entsprechen in den Hydrothermalversuchen Zoisit- bzw. Klinozoisitzusammensetzungen von 0 – 100 Mol% Al₂Fe (Tabelle 3.1), in den Piston-Zylinder Versuchen von 20 – 40 Mol% Al₂Fe (Tabelle 3.2). Um die inkongruente Löslichkeit von Zoisit und Klinozoisit in superkritischen Fluiden zu kompensieren und Quarzsättigung sicherzustellen, wurden alle Versuche mit 10 Gew.% SiO₂-Überschuß, bezogen auf die stöchiometrische Zusammensetzung, durchgeführt. Um die Reaktionskinetik zu erniedrigen, wurde allen Versuchen eine 1 molare CaBr₂-Lösung zugegeben (Zimmermann et al., 1996). Da erste, ungekeimte Versuche sehr inhomogen zusammengesetzte und extrem kleine Kristalle ergaben, wurden alle Versuche mit natürlichen Kristallen als Keimen durchgeführt und die an den Keimen angewachsenen Säume analysiert. Als Keime dienten in allen Versuchen jeweils 4 Zoisit- und 4 Klinozoisitbruchstücke. Die Zoisitkeime sind eisenfreie Tansanite, die etwa 0,3 Gew.% V₂O₃ enthalten. Die Klinozoisitkeime haben 6 – 7 Gew.% Fe₂O₃ (entsprechend 40 – 50 Mol% Al₂Fe) und enthalten Spuren (< 0,4 Gew.%) von Mn₂O₃ und V₂O₃. Aufgrund dieser chemischen Charakteristika können die Keime sehr gut von den neu gewachsenen Zoisit- bzw. Klinozoisitkristallen unterschieden werden.

3.2.2 Experimentelle Technik

3.2.2.1 Hydrothermalexperimente

Die Hydrothermalexperimente wurden im Hydrothermallabor der Technischen Universität Berlin mit Ni-Autoklaven in horizontalen, extern beheizten Öfen durchgeführt. Als Druckmedium diente destilliertes H₂O. Zur Verringerung des Autoklavenvolumens wurden Ni-Stäbe in die Autoklavenbohrung eingeführt. Die Druckkontrolle erfolgte mit einem geeichten Manometer. Während der ersten 2 bis 4 Versuchstage wurde der Druck täglich kontrolliert. Bei stabilen Druckverhältnissen wurde anschließend nur noch einmal pro Woche der Druck kontrolliert, bei instabilen Verhältnissen entsprechend öfter. Die Hauptfehlerquelle bei der Druckangabe sind Druckschwankungen während des Versuches, die z.B. bei einer Druckkontrolle erfolgen können. Der gerätespezifische Fehler spielt dagegen eine vernachlässigbare Rolle. Der Gesamtfehler der Druckangabe wird auf ± 10 MPa geschätzt. Die Temperaturen wurden mit einem außenliegenden NiCrNi-Thermoelement gemessen, welches in einer Bohrung der Autoklavenwand etwa 4 mm neben der Probenkapsel plaziert wurde. Der Gesamtfehler der Temperaturbestimmung setzt sich aus Temperaturgradienten in der Probenkapsel, Meßfehlern, Geräteeichung und Schwankungen während der Temperaturregelung zusammen und beträgt < ± 10°C. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur auf den Zieldruck von 0,5 GPa gebracht und anschließend isobar bis zur Zieltemperatur aufgeheizt. Nach Versuchsende wurden die Proben mit Druckluft isobar in < 3 min auf unter 300°C abgekühlt. Nach vollständiger Abkühlung wurde der Druck abgelassen. Je nach Versuchstemperatur betrug die Versuchsdauer zwischen 3 und 6 Wochen (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Ausgangsmischungen und Versuchsbedingungen der Hydrothermalversuche

Versuch	AB 47	AB 48	AB 49	AB 50	AB 51	AB 52	AB 55	AB 57	AB 58	AB 59	AB 62
Pausch	0	5	10	15	20	25	10	20	25	0	15
[Mol% Al ₂ Fe]											
Einwaage											
Feststoffe:											
SiO ₂ [mg]	15,90	15,87	15,78	15,78	15,70	15,63	15,78	15,70	15,63	15,87	15,74
Al ₂ O ₃ [mg]	12,25	12,01	11,77	11,54	11,30	11,07	11,78	11,30	11,07	12,25	11,54
Fe ₂ O ₃ [mg]	0,00	0,32	0,64	0,96	1,26	1,57	0,63	1,27	1,57	0,00	0,95
Ca(OH) ₂ [mg]	11,86	11,83	11,81	11,77	11,74	11,70	11,81	11,73	11,71	11,87	11,77
Fluid:											
Im CaBr ₂ [mg]	24,11	24,25	23,47	24,27	23,24	24,89	25,18	24,11	24,41	25,63	25,65
Keime:											
Tansanit	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Klinozoisit	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Pufferkapsel:											
HM-Puffer [mg]	241	236	256	241	236	256	202	201	202	203	203
H ₂ O-Fluid [µl]	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Kapseln											
Probenkapsel:											
Material	Pt										
Länge x Ø [mm]	30x3										
Pufferkapsel:											
Material	Au										
Länge x Ø [mm]	40x5,5										
Versuchsbedingungen											
Druck [GPa]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Temperatur [°C]	600	600	600	600	600	600	500	500	500	500	500
Dauer [Tage]	28	28	28	28	28	28	42	42	42	42	42

(fortgesetzt)

Tabelle 3.1 (Fortsetzung)

Versuch	AB 68	AB 69	AB 70	AB 72	AB 73	AB 74	AB 75	AB 76	AB 77	AB 78	AB 79
Pausch	5	10	15	40	0	12,5	40	60	100	45	100
[Mol% Al ₂ Fe]											
Einwaage											
Feststoffe:											
SiO ₂ [mg]	15,84	15,79	15,75	15,53	15,86	15,77	15,52	15,39	15,02	15,48	15,02
Al ₂ O ₃ [mg]	12,02	11,78	11,54	10,38	12,25	11,66	10,39	9,48	7,72	10,16	7,72
Fe ₂ O ₃ [mg]	0,32	0,64	0,95	2,50	0,00	0,79	2,51	3,71	6,05	2,81	6,04
Ca(OH) ₂ [mg]	11,83	11,79	11,76	11,59	11,86	11,78	11,60	11,46	11,21	11,57	11,21
Fluid:											
Im CaBr ₂ [mg]	24,99	24,56	25,73	24,79	24,23	22,49	23,10	23,13	21,38	23,64	23,59
Keime:											
Tansanit	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Klinozoisit	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Pufferkapsel:											
HM-Puffer [mg]	191	180	203	180	203	209	209	200	200	200	200
H ₂ O-Fluid [µl]	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Kapseln											
Probenkapsel:											
Material	Pt										
Länge x Ø [mm]	30x3	30x3	30x3	30x3	30x3	20x3	20x3	20x3	20x3	20x3	20x3
Pufferkapsel:											
Material	Au										
Länge x Ø [mm]	40x5,5	40x5,5	40x5,5	40x5,5	40x5,5	50x5,5	50x5,5	50x5,5	50x5,5	50x5,5	50x5,5
Versuchsbedingungen											
Druck [GPa]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Temperatur [°C]	650	650	650	650	650	550	550	550	550	650	650
Dauer [Tage]	21	21	21	21	21	42	42	42	42	42	42

(fortgesetzt)

Tabelle 3.1 (Fortsetzung)

Versuch	AB 84	AB 85	AB 87	AB 88	AB 91	AB 92	AB 93	AB 94	AB 95	AB 96
Pausch	40	12,5	100	60	60	100	15	35	12,5	35
[Mol% Al ₂ Fe]										
Einwaage										
Feststoffe:										
SiO ₂ [mg]	15,53	15,77	15,02	15,35	15,35	15,02	15,76	15,57	15,77	15,58
Al ₂ O ₃ [mg]	10,38	11,66	7,73	9,48	9,48	7,72	11,55	10,61	11,66	10,61
Fe ₂ O ₃ [mg]	2,51	0,79	6,05	3,71	3,71	6,05	0,95	2,20	0,80	2,20
Ca(OH) ₂ [mg]	11,59	11,78	11,21	11,46	11,47	11,21	11,76	11,63	11,78	11,62
Fluid:										
1m CaBr ₂ [mg]	24,72	23,50	24,45	24,59	24,12	22,87	25,68	24,66	24,19	25,05
Keime:										
Tansanit	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Klinozoisit	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Pufferkapsel:										
HM-Puffer [mg]	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
H ₂ O-Fluid [µl]	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Kapseln										
Probenkapsel:										
Material	Pt									
Länge x Ø [mm]	20x3									
Pufferkapsel:										
Material	Au									
Länge x Ø [mm]	50x5,5									
Versuchsbedingungen										
Druck [GPa]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Temperatur [°C]	500	500	500	500	600	600	625	625	575	575
Dauer [Tage]	42	42	42	42	21	21	21	21	28	28

Anmerkung: Mol% Al₂Fe = Fe³⁺/(Fe³⁺+Al-2)*100

Die Probenkapseln wurden in konventioneller Doppelkapseltechnik hergestellt. Die eigentlichen Probenkapseln waren 2 – 3 cm lang und bestanden aus einem Platin-Rohr von 3 mm Durchmesser und einer Wandstärke von 0,1 mm. Das Platin-Rohr wurde einseitig mit einem Lichtbogenschweißgerät zugeschweißt, mit dem Probenmaterial befüllt und das offene Ende ebenfalls geschweißt. Die Kapseln wurden im Trockenschrank bei 110°C mindestens 2 Stunden geheizt, um sie auf Dichtigkeit zu überprüfen. Kapseln, die anschließend einen Gewichtsverlust zeigten, wurden aussortiert. Die Kapseln wurden jeweils mit etwa 20 µl 1 molarer CaBr₂-Lösung und etwa 40 mg Probenmaterial (inkl. Keime) beschickt (Tabelle 3.1). Die Pufferkapseln waren 4 - 5 cm lange Goldkapseln aus Au-Rohr mit einem Durchmesser von 4,8 bis 5,5 mm und einer Wandstärke von 0,2 mm. Als Puffergemisch diente ein Hämatit-Magnetit-Feststoffpuffer mit einem Hämatit-Magnetit Ausgangsverhältnis von 9:1. In jede Pufferkapsel wurden zwei Probenkapseln zusammen mit etwa 200 mg Puffergemisch und etwa 200 µl H₂O gegeben (Tabelle 3.1). Die befüllten und geschweißten Pufferkapseln wurden ebenfalls mindestens zwei Stunden im Trockenschrank bei 110°C geheizt und auf ihre Dichtigkeit geprüft. Nach Versuchsende wurden sowohl die Pufferkapseln als auch die eigentlichen Probenkapseln gewogen, um sie auf Dichtigkeit während des Versuches zu überprüfen. Anschließend wurden sie geöffnet und getrocknet. Das Puffergemisch wurde optisch und röntgenographisch auf Koexistenz beider Pufferphasen untersucht. Die Keime wurden unter einem Binokular aus dem Probengemisch gepickt. Von ihnen wurden Dünnschliffe angefertigt, die optisch, mit der Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) und dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht wurden. Das feinkörnige Probenmaterial wurde in einem Achatmörser gemörsert und mit Aceton auf einem Objektträger fixiert. Anschließend wurde röntgenographisch der Phasenbestand analysiert.

3.2.2.2 Piston-Zylinder Versuche

Der Versuchsaufbau der Piston-Zylinder Versuche ist in Teil 1 beschrieben. Wie die Hydrothermalexperimente wurden die Piston-Zylinder Experimente in konventioneller Doppelkapseltechnik durchgeführt. Die Probenkapseln waren entweder 7 x 2,2 mm große Ag₇₀Pd₃₀-Kapseln oder 1 cm lange Au-Kapseln mit 3 mm Durchmesser und einer Wandstärke von 0,2 mm. Die Ag₇₀Pd₃₀-Kapseln wurden aus einem Ag₇₀Pd₃₀-Stab als kleine Töpfchen hergestellt, mit 5 µl 1 molarer CaBr₂-Lösung und etwa 20 mg Probenmaterial beschickt, mit einem Deckel verschlossen, dann gebördelt und kalt geschweißt (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Ausgangsmischungen und Versuchsbedingungen der Piston-Zylinder Versuche

Versuch	AB P1	AB P2	AB P3	AB P4	AB P5	AB P6	AB P7	AB P8	AB P9	AB P10
Pausch [Mol% Al ₂ Fe]	20	40	20	40	20	40	20	25	20	25
Einwaage										
Feststoffe:										
SiO ₂ [mg]	7,85	7,77	7,86	7,76	7,85	7,76	11,78	11,72	11,77	11,72
Al ₂ O ₃ [mg]	5,65	5,19	5,65	5,20	5,66	5,19	8,48	8,30	8,47	8,30
Fe ₂ O ₃ [mg]	0,64	1,25	0,64	1,26	0,63	1,25	0,95	1,18	0,94	1,17
Ca(OH) ₂ [mg]	5,86	5,80	5,87	5,79	5,86	5,79	8,81	8,77	8,80	8,78
Fluid:										
1m CaBr ₂ [µl]	5	5	5	5	5	5	10	10	10	10
Keime:										
Tansanit	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Klinozoisit	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Pufferkapsel:										
HM-Puffer [mg]	200	200	200	200	200	200	400	400	400	400
H ₂ O-Fluid [µl]	20	20	20	20	20	20	40	40	40	40
Kapseln										
Probenkapsel:										
Kapselart	Dose	Dose	Dose	Dose	Dose	Dose	Rohr	Rohr	Rohr	Rohr
Material	Ag ₇₀ Pd ₃₀	Au	Au	Au	Au					
Länge x Ø [mm]	7x2,2	7x2,2	7x2,2	7x2,2	7x2,2	7x2,2	10x3	10x3	10x3	10x3
Schweißart	kalt	kalt	kalt	kalt	kalt	kalt	Licht- bogen	Licht- bogen	Licht- bogen	Licht- bogen
Pufferkapsel:										
Material	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Ag	Ag	Ag	Ag
Länge x Ø [mm]	10x5,5	10x5,5	10x5,5	10x5,5	10x5,5	10x5,5	13x7	13x7	13x7	13x7
Versuchsbedingungen										
Druck [GPa]	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Temperatur [°C]	700	700	600	600	800	800	750	750	650	650
Dauer [Tage]	3	3	3	3	4	4	3	3	5	5

Anmerkung: Mol% Al₂Fe = Fe³⁺/(Fe³⁺+Al-2)*100

Die Au-Kapseln wurden aus Au-Rohr hergestellt, welches auf einer Seite mit einem Lichtbogenschweißgerät verschlossen wurde. Anschließend wurden die Kapseln mit 10 µl 1 molarer CaBr₂-Lösung und etwa 30 mg Probenmaterial beschickt und dann auf der anderen Seite ebenfalls mit einem Lichtbogenschweißgerät geschweißt. Die Pufferkapseln der Ag₇₀Pd₃₀-Probenkapseln waren 10 x 5,5 mm große Au-Kapseln, die der Au-Probenkapseln 13 x 7 mm große Ag-Kapseln. Beide Pufferkapseln wurden mit 20 bis 40 µl H₂O und einem Hämatit-Magnetit-Feststoffpuffer mit

einem Verhältnis Hämatit:Magnetit = 9:1 befüllt, gebördelt und dann kalt geschweißt (Tabelle 3.2). Wie bei den Hydrothermalversuchen wurde das Puffergemisch nach Versuchsende optisch und röntgenographisch auf Koexistenz beider Pufferphasen untersucht. Die Keime wurden unter einem Binokular aus dem Probengemisch gepickt, als Dünnschliffe präpariert und optisch, mit der EMS und dem REM untersucht. Das Probenpulver wurde in einem Achatmörser gemahlen und mit Aceton auf einem Objektträger fixiert. Anschließend wurden röntgenographisch die vorhandenen Phasen analysiert.

3.2.3 Analytik

Die Zusammensetzungen der Keime und ihrer Anwachsäume wurden am GFZ Potsdam mit einer SX 50 und einer SX 100 der Firma Cameca analysiert. Die genauen Analysebedingungen sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt.

Tabelle 3.3: Analysebedingungen der Mikrosondenmessungen

Element	Si	Al	Fe	Mn	V	Ca
Standard	Wollastonit	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Rhodonit	Vanadinit	Wollastonit
Linie	K α	K α	K α	K α	K α	K α
Kristall	TAP	TAP	LIF	PET	PET	PET
Nachweisgrenze [ppm]	572	868	3077	1368	613	1250
Wertigkeit	4+	3+	3+	3+	3+	2+
Mikrosondentyp				SX 50		
Beschleunigungsspannung				15,0 kV		
Probenstrom				15,0 nA		
Zählzeiten						
Peak [sek]				20		
Hintergrund [sek]				10		
Korrekturprogramm				PAP		

Da die Zusammensetzungen der einzelnen Produktphasen des Probenpulvers mit der Mikrosonde aufgrund der kleinen Korngrößen innerhalb der Probenpulvers ($\ll 5 \mu\text{m}$) nicht bestimmt werden konnten, liegen ausschließlich Mikrosondendaten der Keime und ihrer Anwachsäume vor. Die Unterscheidung zwischen orthorhombischer und monokliner Symmetrie der Anwachsäume erfolgte anhand optischer Kriterien wie Interferenzfarbe und Auslöschungsschiefe. Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an der Technischen Universität Berlin an einem Hitachi S-4000 Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme wurden an der Technischen Universität Berlin an einem Philips PW 1820 Röntgendiffraktometer mit automatischer Divergenzblende und Monochromator an rotierenden Pulverproben aufgenommen. Der Aufnahmebereich reichte von $2\Theta = 20^\circ$ bis $2\Theta = 60^\circ$. Er wurde im "Stepscan"-Verfahren mit Schrittweiten von $2\Theta = 0,02^\circ$ und einer Schrittgeschwindigkeit von 2 Sek/Schritt abgefahren. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm X'Pert 1.2 der Firma Philips.

Die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen der Mineralnamen sind in Tabelle 3.4 zusammengefaßt. Abb. 3.1 zeigt die Zusammensetzungen der für diese Arbeit relevanten Phasen in den ternären Diagrammen CaO – Al₂O₃ – SiO₂ (für das CASH-System; projiziert von H₂O) und CaO – Fe₂O₃ – Al₂O₃ (für das CFASH-System; projiziert von Quarz und H₂O).

Tabelle 3.4: Abkürzungen und Zusammensetzungen der Mineralphasen

Abkürzung	Mineral	Zusammensetzung
An	Anorthit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
And	Andradit	$\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Coe	Coesit	SiO_2
Gro	Grossular	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Grt	Grandit-Mischkristall	$\text{Ca}_3(\text{Al,Fe}^{3+})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Hm	Hämatit	Fe_2O_3
Ka	Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Ko	Korund	Al_2O_3
Ky	Kyanit	Al_2SiO_5
Kzo	Klinozoisit (Al-Endglied)	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$
Kzo _{ss}	Klinozoisit (Al,Fe ³⁺ -Mischkristall)	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$
La	Lawsonit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ma	Margarit	$\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Mag	Magnetit	Fe_3O_4
Py	Pyrophyllit	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Qz	Quarz	SiO_2
Sco	Scolezit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Sil	Sillimanit	Al_2SiO_5
Wo	Wollastonit	CaSiO_3
Zoi	Zoisit (Al-Endglied)	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$
Zoi _{ss}	Zoisit (Al,Fe ³⁺ -Mischkristall)	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$

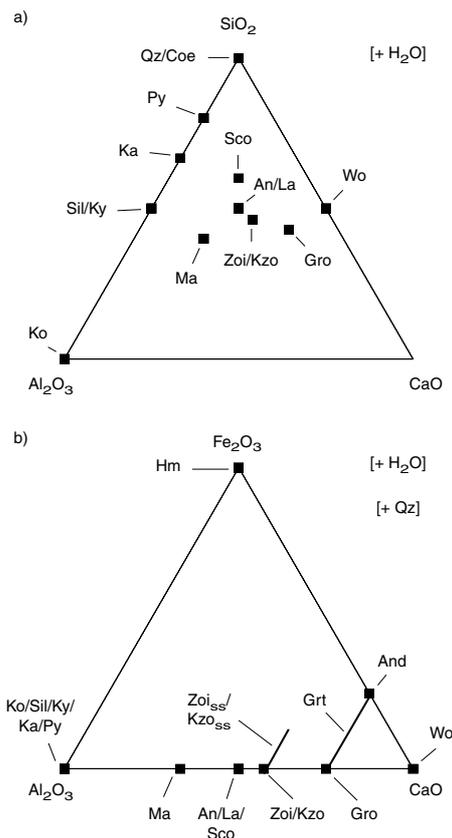


Abb. 3.1: Darstellung der für diese Arbeit relevanten Mineralphasen im $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ Diagramm des eisenfreien CASH-Systems (a) sowie im $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Diagramm des eisenführenden CFASH-Systems (b). Die Mineralphasen sind von H_2O (a) bzw. H_2O und Quarz (b) projiziert. (Abkürzungen siehe Tabelle 3.4)

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Petrographie der Syntheseprodukte

3.3.1.1 Hydrothermalversuche; 0,5 GPa/500 – 650°C

Die Ergebnisse der Hydrothermalversuche sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Bis auf die Versuche AB 69, AB 72, AB 93 und AB 94 bei 625 bzw. 650°C, deren Puffer bei Versuchsende nur aus Magnetit bestanden, sind in allen Versuchen bei Versuchsende sowohl Magnetit als auch Hämatit im Puffergemisch röntgenographisch nachweisbar. Produktphasen der Hydrothermalversuche sind Anorthit, Granat, Quarz, Klinozoisit und Zoisit in unterschiedlichen Modalgehalten sowie in AB 55 zusätzlich Scolezit (Tabelle 3.5). In den Versuchen mit einer Pauschalzusammensetzung von 100 Mol% Al_2Fe (AB 77, AB 79, AB 87 und AB 92) kommt als Produktphase Hämatit hinzu, und es fehlt Anorthit (Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5: Ergebnisse der Hydrothermal-Versuche

Versuch	Pausch [Mol% Al_2Fe]	T [°C]	Produktphasen	Anwachsfläche		Pseud.	Puffer
				orth.	mkl.		
AB 47	0%	600	An; Grt	nein	nein	nein	Mag; (Hm)
AB 48	5%	600	An; Grt; Qz	nein	nein	nein	Mag; (Hm)
AB 49	10%	600	An; Kzo _{ss} ; Grt; Qz	ja	ja	nein	Mag; Hm
AB 50	15%	600	An; Kzo _{ss} ; Grt; Qz	nein	ja	nein	Mag; (Hm)
AB 51	20%	600	An; Kzo _{ss} ; Grt; Qz	nein	ja	nein	Mag; (Hm)
AB 52	25%	600	An; Kzo _{ss} ; Grt; Qz	nein	ja	nein	Mag; Hm
AB 55	10%	500	Kzo _{ss} ; Qz; (An); (Sco)	ja	ja	nein	Mag; Hm
AB 57	20%	500	Kzo _{ss} ; Grt; Qz	nein	nein	nein	Mag; Hm
AB 58	25%	500	Kzo _{ss} ; Qz; (Grt)	nein	ja	nein	Mag; Hm
AB 59	0%	500	An; Qz; Zoi; (Grt)	nein	nein	nein	Mag; Hm
AB 62	15%	500	Kzo _{ss} ; Grt; Qz	ja	ja	nein	Mag; Hm
AB 68	5%	650	An; Kzo _{ss} ; Grt; Qz	nein	nein	nein	Mag; (Hm)
AB 69	10%	650	An; Grt; Kzo _{ss}	nein	nein	nein	Mag
AB 70	15%	650	An; Kzo _{ss} ; Grt; Qz	nein	nein	nein	Mag; (Hm)
AB 72	40%	650	An; Kzo _{ss} ; Grt; Qz	nein	nein	ja	Mag
AB 73	0%	650	An; Grt; Qz	nein	nein	nein	Mag; (Hm)
AB 74	12,5%	550	An; Kzo _{ss} ; Qz	ja	ja	nein	Mag; Hm
AB 75	40%	550	Kzo _{ss} ; Grt; Qz	nein	ja	nein	Mag; Hm
AB 76	60%	550	Kzo _{ss} ; Grt; Qz	nein	ja	nein	Mag; Hm
AB 77	100%	550	Kzo _{ss} ; Grt; Qz; Hm	nein	ja	ja	Mag; Hm
AB 78	45%	650	An; Kzo _{ss} ; Grt; Qz	ja	nein	nein	Mag; Hm
AB 79	100%	650	Kzo _{ss} ; Grt; Qz; Hm	nein	ja	ja	Mag; Hm
AB 84	40%	500	Kzo _{ss} ; Grt; Qz	nein	ja	nein	Mag; Hm
AB 85	12,5%	500	Kzo _{ss} ; Grt; Qz; (Zoi _{ss})	nein	nein	nein	Mag; Hm
AB 87	100%	500	Kzo _{ss} ; Grt; Qz; Hm	nein	ja	ja	Mag; Hm
AB 88	60%	500	Grt; Kzo _{ss} ; Qz	nein	ja	nein	Mag; Hm
AB 91	60%	600	Kzo _{ss} ; Qz; (Grt)	nein	ja	ja	Mag; (Hm)
AB 92	100%	600	Kzo _{ss} ; Grt; Qz; (Hm)	nein	ja	ja	Mag; (Hm)
AB 93	15%	625	An; Kzo _{ss} ; Grt; Qz	ja	nein	nein	Mag
AB 94	35%	625	An; Kzo _{ss} ; Grt; Qz	nein	nein	nein	Mag
AB 95	12,5%	575	An; Kzo _{ss} ; Qz; (Zoi _{ss})	ja	ja	nein	Mag; (Hm)
AB 96	35%	575	Kzo _{ss} ; Grt; Qz	nein	ja	nein	Mag; (Hm)

Anmerkungen: Pseud = pseudomorpher Ersatz von Zoisitkeimen durch eisenreichen Zoisit bzw. Klinozoisit; () Spurengehalte; Reihenfolge der Produktphasen ± Häufigkeit; Mol% Al_2Fe = $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Al-2)*100$; orth. = orthorhombisch; mkl. = monoklin;

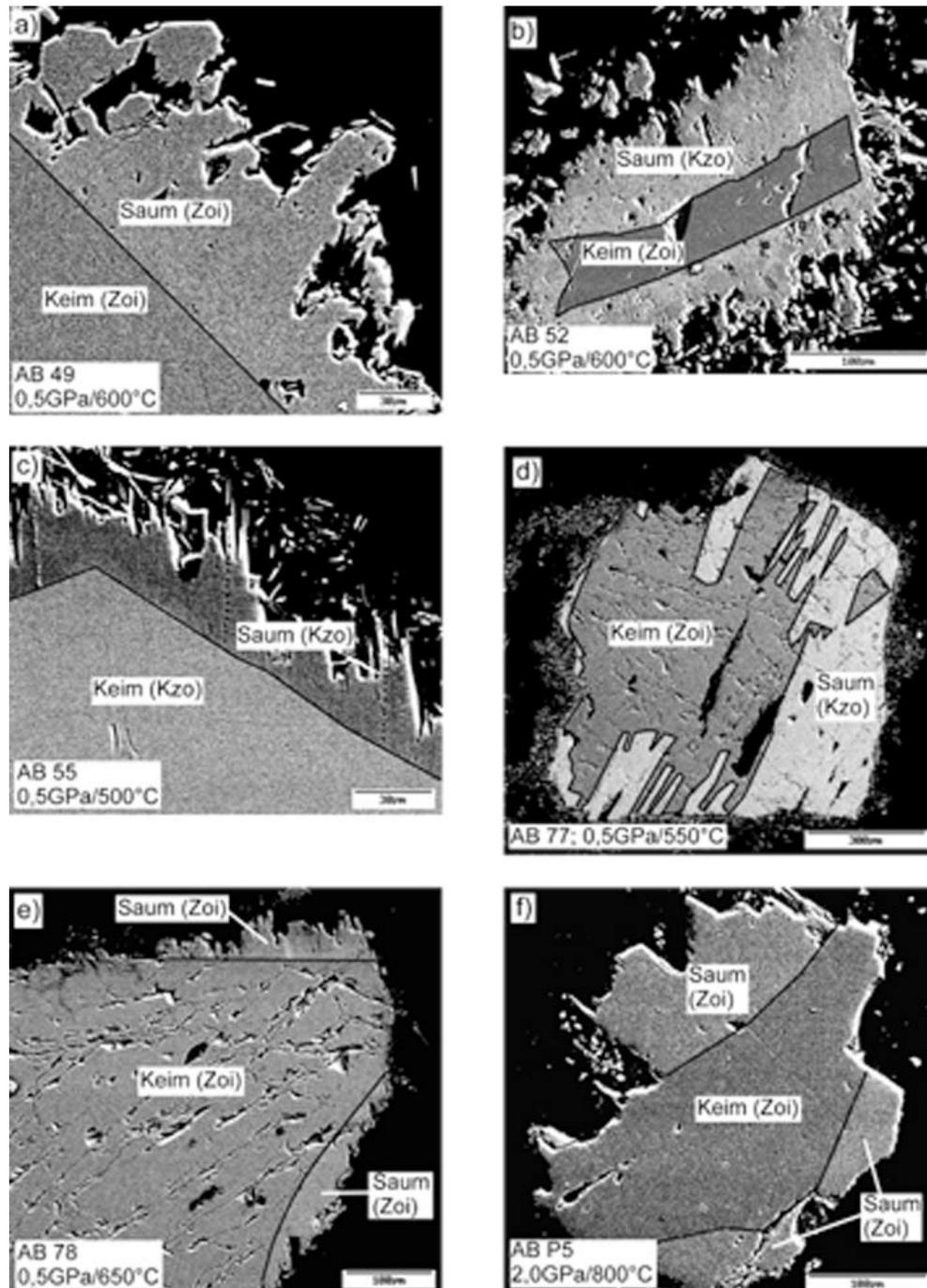


Abb. 3.2: Aufnahmen exemplarischer Anwachssäume der Hydrothermalversuche (a – e) und der Piston-Zylinder Versuche (f) mit rückgestreuten Elektronen. Deutlich sind die scharfen Kontakte zwischen den Keimen und den Anwachssäumen zu erkennen. Die Zusammensetzungsprofile der abgebildeten Anwachssäume sind in Abb. 3.3 dargestellt.

Nicht in allen Versuchen wurden Anwachssäume an den Keimen gefunden (Tabelle 3.5; Abb. 3.2). Koexistierende orthorhombische und monokline Anwachssäume bildeten sich in den Versuchen AB 49, AB 55, AB 62, AB 74 und AB 95. Optische Untersuchungen sowie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit rückgestreuten Elektronen zeigen

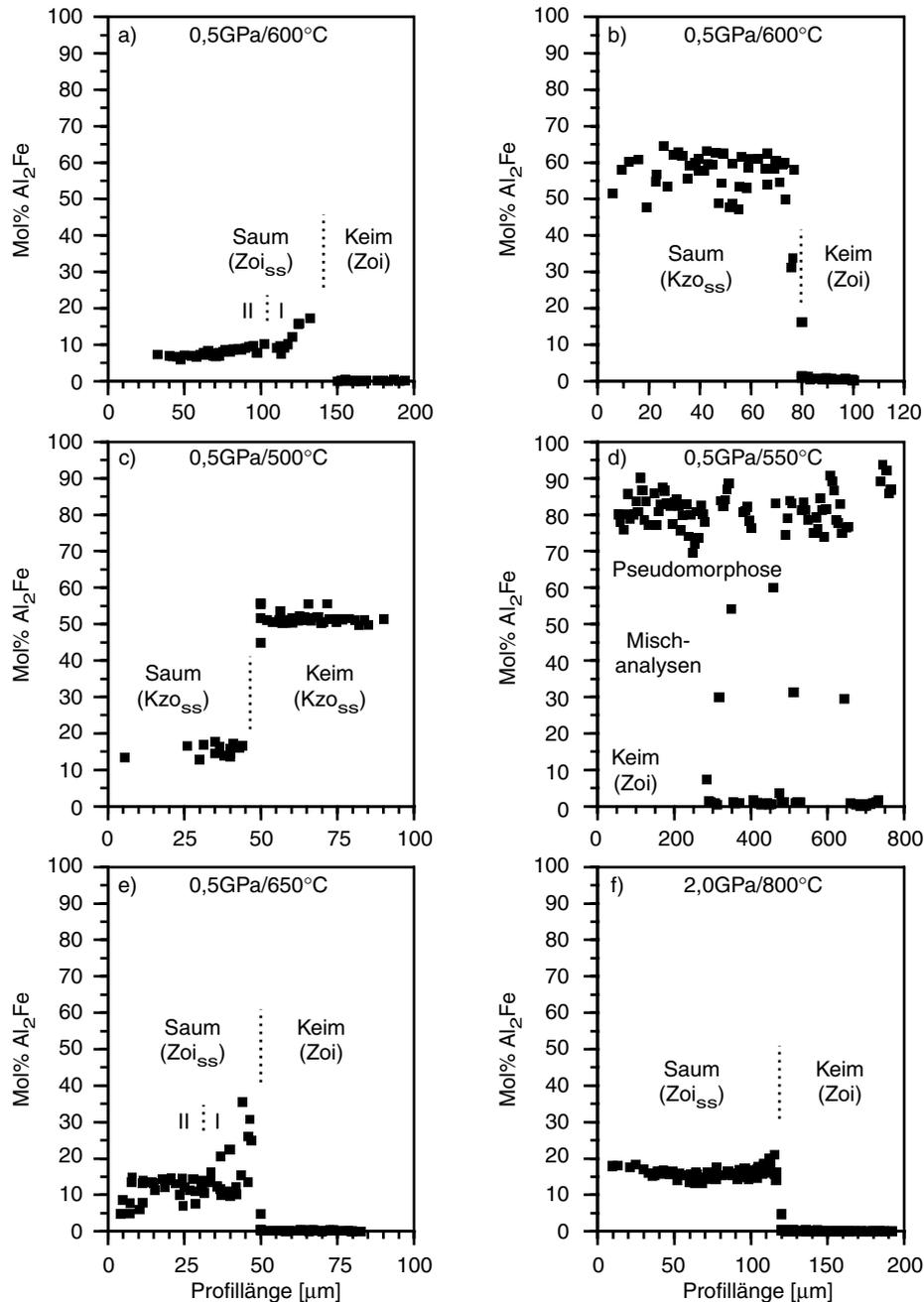


Abb. 3.3: Zusammensetzungsprofile der in Abb. 3.2 gezeigten Anwachssäume. Die Kontakte zwischen Keim und Anwachssaum sind generell scharf und die Anwachssäume homogen zusammengesetzt. Die orthorhombischen Anwachssäume in a) und e) zeigen zwei Bereiche: Bereich I ist etwa 20 μm mächtig sowie eisenreicher und inhomogener als Bereich II. Bereich II ist homogen zusammengesetzt und repräsentiert Gleichgewichtsbedingungen.

generell scharfe Kontakte zwischen den Anwachssäumen und den Keimen und deuten darauf hin, daß die Anwachssäume homogen zusammengesetzt sind (Abb. 3.2). In Abhängigkeit von der Temperatur schwanken die Mächtigkeiten der Anwachssäume zwischen < 30 μm und > 100 μm (Abb. 3.2a – c, e). In den Versuchen AB 72, AB 77, AB 79, AB 87, AB 91 und AB 92 werden die Zoisitkeime pseudomorph durch eisenreichen Zoisit (in AB 91) bzw. eisenreichen Klinozoisit ersetzt (Abb. 3.2d).

Exemplarische Zusammensetzungsprofile sind in Abb. 3.3a – c, e dargestellt. Die Kontakte zwischen den Anwachssäumen und den Keimen sind sehr scharf. Die in den Keimen enthaltenen Spurenelemente V und Mn belegen, daß ein chemischer Austausch zwischen Anwachssaum und Keim auf einen Bereich $< 5 \mu\text{m}$ beschränkt ist. Bei den orthorhombischen Anwachssäumen an Zoisitkeimen kann zwischen einem inneren Bereich I und einem äußeren Bereich II unterschieden werden (Abb. 3.3a, e). Der Bereich I ist etwa $10 - 30 \mu\text{m}$ mächtig und befindet sich am direkten Kontakt zum Keim. Er ist meist recht inhomogen zusammengesetzt und weist höhere Eisengehalte auf als der Bereich II (Abb. 3.3a, e). Der Bereich II fängt etwa $10 - 30 \mu\text{m}$ entfernt vom Kontakt zum Keim an und ist deutlich homogener zusammengesetzt als Bereich I (Abb. 3.3a, e). Wie Bereich II der orthorhombischen Anwachssäume sind die monoklinen Anwachssäume sehr homogen zusammengesetzt (Abb. 3.3b, c). Die Pseudomorphosen (Versuche AB 72, AB 77, AB 79, AB 87, AB 91 und AB 92) sind generell inhomogener zusammengesetzt als die Anwachssäume (Abb. 3.3d).

Aus den homogenen Bereichen wurden für jeden Versuch die durchschnittlichen Zusammensetzungen der orthorhombischen bzw. monoklinen Anwachssäume bestimmt (Tabelle 3.6). Zwischen den Pauschalzusammensetzungen der Versuche, den Synthesetemperaturen sowie der Modifikation (orthorhombisch oder monoklin) und durchschnittlichen Zusammensetzung der Anwachssäume besteht ein Zusammenhang. Bei $T = 500 - 600^\circ\text{C}$ und Pauschalzusammensetzungen von $10 - 15 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ (Versuche AB 49, AB 50, AB 55, AB 62, AB 74 und AB 95) sowie $T = 625$ bzw. 650°C und Pauschalzusammensetzungen von 15 bzw. $45 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ (Versuche AB 93 bzw. AB 78) entstehen orthorhombische und/oder monokline Anwachssäume, wobei die orthorhombischen Anwachssäume mit $3,0 - 11,2 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ eisenärmer, die monoklinen Anwachssäume mit $15,6 - 22 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ eisenreicher als die jeweiligen Pauschalzusammensetzungen sind (Tabelle 3.6). Bei Pauschalzusammensetzungen von $20 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ bei $T = 600^\circ\text{C}$ (AB 51), $25 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ bei $T = 500^\circ\text{C}$ (AB 58), $60 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ bei $T = 500, 550$ bzw. 600°C (AB 88, AB 76 bzw. AB 91) sowie $100 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ bei $T = 550^\circ\text{C}$ (AB 77) entstanden ausschließlich monokline Anwachssäume, deren durchschnittliche Zusammensetzungen innerhalb der Fehler den jeweiligen Pauschalzusammensetzungen entsprechen (Tabelle 3.6). Bei Pauschalzusammensetzungen von $25 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ bei $T = 600^\circ\text{C}$ (AB 52), $35 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ bei $T = 575^\circ\text{C}$ (AB 96), $40 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ bei $T = 500$ bzw. 550°C (AB 84 bzw. AB 75) sowie $100 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ bei $T = 500, 600$ bzw. 650°C (AB 87, AB 92 bzw. AB 79) entstanden ein oder zwei monokline Anwachssäume, deren Zusammensetzungen eisenärmer oder eisenreicher als die jeweiligen Pauschalzusammensetzungen sind (Tabelle 3.6).

Die Zusammensetzungen der Pseudomorphosen in den Versuchen AB 72, AB 77, AB 79, AB 87, AB 91 und AB 92 zeigen ein sehr uneinheitliches Bild (Tabelle 3.6). Bei $T = 600^\circ\text{C}$ und einer Pauschalzusammensetzung von $60 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ (AB 91) bzw. $T = 650^\circ\text{C}$ und einer Pauschalzusammensetzung von $40 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ (AB 72) stimmen die Zusammensetzungen der Pseudomorphosen mit $9,6$ bzw. $10,0 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ gut mit den Zusammensetzungen von $7,9$ bzw. $11,2 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ der orthorhombischen Anwachssäume gleicher Synthesetemperaturen überein. Bei $T = 550^\circ\text{C}$ und einer Pauschalzusammensetzung von $100 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ (AB 77) sind die Pseudomorphosen mit $80 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ deutlich eisenärmer als die monoklinen Anwachssäume desselben Versuches mit $101 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$. Im Gegensatz dazu sind bei $T = 500^\circ\text{C}$ und einer Pauschalzusammensetzung von $100 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ (AB 87) die Zusammensetzungen der Pseudomorphosen und der monoklinen Anwachssäume mit 95 bzw. $93 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ innerhalb ihres Fehlers von $\pm 5 \text{ Mol}\% \text{ Al}_2\text{Fe}$ identisch.

Tabelle 3.6: Durchschnittliche Zusammensetzungen der Anwachsäume und Pseudomorphen der Hydrothermalversuche

Versuch	AB 49	AB 49	AB 50	AB 51	AB 52	AB 52	AB 55
Pausch	10	10	15	20	25	25	10
[Mol% Al ₂ Fe]							
Saum	orth	mkl	mkl	mkl	mkl	mkl	orth
Analysen	34	17	25	19	12	35	5
Mikrosondendaten [Gew. %]							
SiO ₂	39,61 (37)	39,08 (52)	38,86 (48)	39,30 (28)	38,94 (58)	38,21 (28)	37,95 (1,00)
Al ₂ O ₃	31,82 (36)	29,94 (49)	30,33 (29)	30,16 (43)	30,10 (67)	25,91 (60)	31,09 (1,12)
Fe ₂ O ₃	1,29 (17)	3,26 (51)	3,43 (33)	3,45 (51)	3,44 (32)	9,14 (68)	0,98 (14)
Mn ₂ O ₃	n.b.	n.b.	0,01 (1)	n.b.	n.b.	n.b.	0,00 (0)
V ₂ O ₃	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,00 (0)	0,00 (0)
CaO	24,50 (26)	24,18 (24)	24,35 (16)	24,23 (23)	24,20 (33)	23,22 (23)	23,46 (0)
Summe	97,23 (85)	96,46 (91)	96,97 (30)	97,14 (64)	96,69 (1,30)	96,48 (53)	93,48 (2,59)
Strukturformel, normiert auf 12,5 O							
Si	3,04 (1)	3,04 (2)	3,01 (3)	3,04 (1)	3,03 (1)	3,03 (1)	3,02 (3)
Al	2,88 (1)	2,75 (3)	2,77 (3)	2,75 (3)	2,76 (3)	2,43 (5)	2,92 (5)
Fe	0,08 (1)	0,19 (3)	0,20 (2)	0,20 (3)	0,20 (2)	0,55 (5)	0,06 (1)
Mn	/	/	0,00 (0)	/	/	/	0,00 (0)
V	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)
Summe	2,96 (1)	2,94 (2)	2,97 (3)	2,95 (1)	2,96 (1)	2,98 (2)	2,98 (5)
Ca	2,01 (1)	2,02 (1)	2,02 (2)	2,01 (1)	2,02 (2)	1,98 (2)	2,00 (2)
Mol% Al,Fe	7,9 (1,1)	20 (3)	21 (2)	21 (3)	21 (2)	56 (4)	5,9 (8)

(fortgesetzt)

Tabelle 3.6 (Fortsetzung)

Versuch	AB 55	AB 58	AB62	AB 62	AB 72	AB 74
Pausch	10	25	15	15	40	12,5
[Mol% Al ₂ Fe]						
Saum	mkl	mkl	orth	mkl	Pseud	orth
Analysen	15	17	6	24	60	11
Mikrosondendaten [Gew. %]						
SiO ₂	38,21 (94)	37,70 (1,67)	38,43 (77)	38,02 (69)	39,43 (41)	38,81 (25)
Al ₂ O ₃	29,99 (59)	28,22 (1,05)	31,17 (63)	29,12 (40)	31,84 (31)	32,14 (47)
Fe ₂ O ₃	2,50 (25)	3,96 (69)	0,47 (14)	3,57 (31)	1,67 (24)	0,97 (18)
Mn ₂ O ₃	0,01 (1)	n.b.	n.b.	0,01 (1)	n.b.	0,01 (1)
V ₂ O ₃	0,01 (1)	0,01 (1)	0,02 (4)	0,01 (1)	0,02 (1)	0,01 (1)
CaO	23,61 (70)	23,39 (1,03)	23,98 (47)	23,34 (53)	24,48 (17)	24,62 (24)
Summe	94,32 (2,29)	93,28 (4,27)	94,07 (1,88)	94,05 (1,42)	97,44 (66)	96,56 (70)
Strukturformel, normiert auf 12,5 O						
Si	3,03 (1)	3,05 (1)	3,04 (1)	3,04 (2)	3,02 (2)	3,00 (1)
Al	2,81 (3)	2,69 (4)	2,90 (1)	2,74 (4)	2,87 (2)	2,93 (2)
Fe	0,15 (3)	0,24 (4)	0,03 (1)	0,22 (2)	0,10 (2)	0,06 (1)
Mn	0,00 (0)	/	/	0,00 (0)	/	0,00 (0)
V	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)
Summe	2,96 (2)	2,93 (1)	2,93 (1)	2,96 (3)	2,97 (2)	2,99 (2)
Ca	2,01 (2)	2,03 (2)	2,03 (2)	2,00 (3)	2,01 (2)	2,04 (2)
Mol% Al,Fe	15,6 (1,5)	26 (4)	3,0 (9)	22 (2)	10,0 (1,4)	5,8 (1,1)

(fortgesetzt)

Tabelle 3.6 (Fortsetzung)

Versuch	AB 74	AB 75	AB 75	AB 76	AB 77	AB 77
Pausch	12,5	40	40	60	100	100
[Mol% Al ₂ Fe]						
Saum	mkl	mkl	mkl	mkl	mkl	Pseud
Analysen	20	4	76	99	60	268
Mikrosondendaten [Gew. %]						
SiO₂	38,91 (51)	39,16 (39)	38,26 (31)	38,00 (32)	37,16 (25)	37,88 (42)
Al₂O₃	30,57 (34)	30,47 (99)	25,98 (60)	25,46 (55)	20,79 (52)	23,47 (1,24)
Fe₂O₃	2,56 (25)	3,34 (74)	9,50 (71)	10,09 (70)	16,19 (64)	13,16 (1,55)
Mn₂O₃	0,01 (1)	0,00 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,08 (3)	0,01 (1)
V₂O₃	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,14 (4)
CaO	24,43 (32)	24,25 (26)	23,44 (23)	23,37 (22)	23,02 (19)	23,47 (24)
Summe	96,48 (1,00)	97,24 (94)	97,19 (57)	96,93 (76)	97,24 (53)	98,13 (79)
Strukturformel, normiert auf 12,5 O						
Si	3,02 (2)	3,03 (1)	3,02 (1)	3,02 (1)	3,02 (1)	3,01 (1)
Al	2,80 (2)	2,77 (6)	2,42 (5)	2,38 (5)	1,99 (4)	2,20 (10)
Fe	0,15 (2)	0,20 (5)	0,57 (5)	0,61 (4)	0,99 (4)	0,79 (10)
Mn	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,01(0)	0,00 (0)
V	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,01 (1)
Summe	2,95 (2)	2,97 (2)	2,99 (2)	2,99 (2)	2,99 (2)	3,00 (2)
Ca	2,04 (2)	2,01 (2)	1,99 (2)	1,99 (2)	2,00 (2)	2,00 (2)
Mol% Al,Fe	15,8 (1,5)	20 (5)	57 (5)	61 (5)	101 (4)	80 (10)

(fortgesetzt)

Tabelle 3.6 (Fortsetzung)

Versuch	AB 78	AB 79	AB 79	AB 79	AB 79	AB 84
Pausch	45	100	100	100	100	40
[Mol% Al ₂ Fe]						
Saum	orth	mkl	Pseud	Pseud	Pseud	mkl
Analysen	54	11	85	26	66	50
Mikrosondendaten [Gew. %]						
SiO₂	39,62 (16)	37,51 (21)	39,38 (49)	38,23 (29)	37,76 (20)	38,32 (24)
Al₂O₃	32,05 (24)	23,53 (66)	31,36 (22)	26,10 (35)	23,11 (50)	26,25 (36)
Fe₂O₃	1,99 (25)	12,91 (97)	2,68 (25)	9,50 (57)	13,39 (68)	8,96 (41)
Mn₂O₃	0,01 (1)	0,02 (2)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)
V₂O₃	0,01 (1)	0,02 (2)	0,02 (2)	0,15 (2)	0,07 (2)	0,01 (1)
CaO	24,76 (15)	23,15 (25)	24,51 (40)	23,65 (16)	23,34 (18)	23,62 (13)
Summe	98,44 (32)	97,13 (71)	97,96 (43)	97,63 (67)	97,68 (37)	97,17 (46)
Strukturformel, normiert auf 12,5 O						
Si	3,01 (1)	3,01 (1)	3,01 (3)	3,01 (1)	3,02 (1)	3,02 (1)
Al	2,87 (2)	2,22 (6)	2,83 (2)	2,42 (3)	2,18 (4)	2,44 (3)
Fe	0,12 (2)	0,78 (6)	0,16 (2)	0,57 (4)	0,81 (5)	0,53 (3)
Mn	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)
V	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)
Summe	2,99 (1)	3,00 (2)	2,99 (2)	2,99 (2)	2,99 (1)	2,97 (1)
Ca	2,02 (1)	1,99 (1)	2,01 (2)	2,00 (1)	2,00 (2)	2,00 (1)
Mol% Al,Fe	11,2 (1,5)	78 (6)	15,7 (1,4)	57 (3)	82 (4)	55 (3)

(fortgesetzt)

Tabelle 3.6 (Fortsetzung)

Versuch	AB 87	AB 87	AB 88	AB 91	AB 91	AB 92
Pausch	100	100	60	60	60	100
[Mol% Al ₂ Fe]						
Saum	mkl	Pseud	mkl	mkl	Pseud	mkl
Analysen	32	56	51	133	90	23
Mikrosondendaten [Gew. %]						
SiO₂	37,63 (20)	37,38 (34)	37,68 (42)	37,86 (38)	39,62 (27)	37,94 (40)
Al₂O₃	21,85 (55)	21,59 (55)	25,45 (58)	24,52 (89)	32,09 (32)	24,09 (88)
Fe₂O₃	15,02 (59)	15,37 (70)	9,79 (66)	11,50 (1,06)	1,62 (38)	12,13 (1,02)
Mn₂O₃	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)
V₂O₃	0,06 (3)	0,09 (3)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)
CaO	23,16 (25)	23,33 (23)	23,40 (33)	23,54 (25)	24,82 (13)	23,53 (25)
Summe	97,73 (65)	97,77 (83)	96,34 (1,07)	97,42 (77)	98,17 (44)	97,69 (82)
Strukturformel, normiert auf 12,5 O						
Si	3,02 (2)	3,01 (1)	3,01 (1)	3,01 (1)	3,01 (1)	3,02 (1)
Al	2,07 (5)	2,05 (5)	2,40 (5)	2,30 (7)	2,88 (3)	2,26 (7)
Fe	0,91 (4)	0,93 (4)	0,59 (4)	0,69 (7)	0,10 (2)	0,73 (7)
Mn	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)
V	0,01 (1)	0,01 (1)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)
Summe	2,99 (2)	2,99 (2)	2,99 (2)	2,99 (2)	2,98 (1)	2,99 (2)
Ca	1,99 (2)	2,01 (2)	2,01 (2)	2,01 (2)	2,02 (1)	2,00 (2)
Mol% Al,Fe	93 (5)	95 (5)	60 (4)	70 (7)	9,6 (2,3)	74 (7)

(fortgesetzt)

Tabelle 3.6 (Fortsetzung)

Versuch	AB 92	AB 92	AB 93	AB 95	AB 95	AB 96
Pausch	100	100	15	12,5	12,5	35
[Mol% Al ₂ Fe]						
Saum	Pseud	Pseud	orth	orth	mkl	mkl
Analysen	8	10	214	20	13	62
Mikrosondendaten [Gew. %]						
SiO₂	37,67 (32)	37,23 (22)	41,29 (21)	40,96 (74)	40,64 (75)	39,85 (48)
Al₂O₃	22,34 (90)	20,22 (42)	32,92 (30)	32,80 (60)	31,08 (59)	26,85 (82)
Fe₂O₃	14,75 (97)	17,18 (48)	1,65 (28)	1,13 (27)	2,94 (46)	9,67 (1,11)
Mn₂O₃	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)
V₂O₃	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)
CaO	23,47 (12)	23,26 (16)	25,60 (14)	25,37 (32)	24,99 (48)	24,29 (31)
Summe	98,25 (41)	97,90 (41)	101,47 (37)	100,28 (1,53)	99,67 (1,59)	100,67 (1,12)
Strukturformel, normiert auf 12,5 O						
Si	3,01 (1)	3,01 (1)	3,04 (1)	3,04 (2)	3,6 (1)	3,04 (1)
Al	2,10 (7)	1,93 (4)	2,85 (2)	2,87 (2)	2,76 (3)	2,41 (4)
Fe	0,89 (7)	1,05 (3)	0,09 (2)	0,07 (2)	0,17 (3)	0,56 (7)
Mn	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)
V	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)
Summe	2,99 (2)	2,96 (1)	2,96 (1)	2,94 (1)	2,93 (2)	2,97 (2)
Ca	2,01 (2)	2,02 (2)	2,02 (1)	2,02 (3)	2,01 (2)	1,98 (2)
Mol% Al,Fe	90 (7)	107 (4)	9,7 (1,7)	6,8 (1,6)	18,1 (2,8)	57 (7)

Anmerkungen: Mol% Al₂Fe = $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Al}-2)*100$; n.b.: nicht bestimmt; in Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalen

Bei $T = 600^{\circ}\text{C}$ bzw. $T = 650^{\circ}\text{C}$ und Pauschalzusammensetzungen von 100 Mol% Al_2Fe (AB 92 bzw. AB 79) können zwei bzw. drei Zusammensetzungen der Pseudomorphosen unterschieden werden (Tabelle 3.6). In AB 92 sind beide Zusammensetzungen der Pseudomorphosen mit 90 bzw. 107 Mol% Al_2Fe eisenreicher als die monokline Anwachssäume desselben Versuches mit 74 Mol% Al_2Fe . In AB 79 sind zwei der drei Zusammensetzungen der Pseudomorphosen mit 15,7 bzw. 57 Mol% Al_2Fe eisenärmer als die monokline Anwachssäume desselben Versuches mit 78 Mol% Al_2Fe , wohingegen die dritte Zusammensetzung mit 82 ± 4 Mol% Al_2Fe der Zusammensetzung der monokline Anwachssäume mit 78 ± 6 Mol% Al_2Fe entspricht (Tabelle 3.6).

3.3.1.2 Piston-Zylinder Versuche; 2,0 GPa, 600 – 800°C

Die Ergebnisse der Piston-Zylinder Versuche sind in Tabelle 3.7 zusammengefaßt. In allen Versuchen koexistierten bei Versuchsende beide Pufferphasen. Bis auf Versuch AB P6, in dem Klinozoisit und Granat entstanden, sind in allen Versuchen Klinozoisit, Zoisit und Quarz Produktphasen. In den Versuchen AB P2 und AB P7 bis AB P10 kommt als weitere Produktphase Granat hinzu (Tabelle 3.7). Wie in den Hydrothermalversuchen entstehen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Pauschalzusammensetzung keine oder aber orthorhombische und/oder monokline Anwachssäume (Tabelle 3.7). Koexistierende orthorhombische und monokline Anwachssäume entstanden in den Versuchen AB P1, AB P5 und AB P7 bis AB P9, ausschließlich monokline Anwachssäume entstanden in den Versuchen AB P2, AB P6 und AB P10. In den Versuchen AB P3 und AB P4 wurden weder orthorhombische noch monokline Anwachssäume gefunden (Tabelle 3.7). Wie bei den Hydrothermalversuchen sind die Kontakte zwischen den Anwachssäumen und den Keimen sehr scharf (Abb. 3.2f) und die Anwachssäume optisch homogen. Die Mächtigkeiten der Anwachssäume schwanken in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 30 und $> 100 \mu\text{m}$.

Tabelle 3.7: Ergebnisse der Piston-Zylinder-Versuche

Versuch	Pausch [Mol% Al_2Fe]	T [°C]	Produktphasen	Anwachssäume		Puffer
				orth.	mkl.	
AB P1	20	700	Kzo_{ss} ; Zoi_{ss} ; Qz	ja	ja	Mag; Hm
AB P2	40	700	Kzo_{ss} ; Zoi_{ss} ; Qz; Grt	nein	ja	Mag; Hm
AB P3	20	600	Kzo_{ss} ; Zoi_{ss} ; Qz	nein	nein	Mag; Hm
AB P4	40	600	Kzo_{ss} ; Zoi_{ss} ; Qz	nein	nein	Mag; Hm
AB P5	20	800	Kzo_{ss} ; Zoi_{ss} ; Qz	ja	ja	Mag; Hm
AB P6	40	800	Kzo_{ss} ; Grt	nein	ja	Mag; Hm
AB P7	20	750	Kzo_{ss} ; Zoi_{ss} ; Qz; (Grt)	ja	ja	Mag; Hm
AB P8	25	750	Kzo_{ss} ; Zoi_{ss} ; Qz; (Grt)	ja	ja	Mag; Hm
AB P9	20	650	Kzo_{ss} ; Zoi_{ss} ; Qz; Grt	ja	ja	Mag; Hm
AB P10	25	650	Kzo_{ss} ; Zoi_{ss} ; Qz; Grt	nein	ja	Mag; Hm

Anmerkungen: () Spurengehalte; Reihenfolge der Produktphasen \pm Häufigkeit; Mol% $\text{Al}_2\text{Fe} = \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Al} - 2) * 100$; orth. = orthorhombisch; mkl. = monoklin

Die Anwachssäume sind sehr homogen zusammengesetzt (Tabelle 3.8; Abb. 3.3f). Im Gegensatz zu den orthorhombischen Anwachssäumen der Hydrothermalversuche, in denen die Bereiche I und II unterschieden werden können, sind die orthorhombischen Anwachssäume der Piston-Zylinder Versuche über ihre gesamte Mächtigkeit einheitlich zusammengesetzt (Abb. 3.3f).

Tabelle 3.8: Durchschnittliche Zusammensetzungen der Anwachsäume der Piston-Zylinder Versuche

Versuch	AB P1	AB P1	AB P2	AB P5	AB P5	AB P6	AB P7
Pausch	20	20	40	20	20	40	20
[Mol% Al ₂ Fe]							
Saum	orth	mkl	mkl	orth	mkl	mkl	orth
Analysen	6	3	12	91	46	96	258
Mikrosondendaten [Gew. %]							
SiO₂	39,95 (31)	38,05 (1,38)	38,63 (29)	38,68 (38)	38,42 (29)	38,27 (43)	40,99 (17)
Al₂O₃	31,59 (31)	29,25 (86)	27,75 (51)	31,19 (24)	29,35 (47)	28,02 (29)	32,31 (18)
Fe₂O₃	2,34 (22)	4,05 (51)	7,02 (64)	2,76 (22)	5,09 (65)	7,09 (31)	2,52 (20)
Mn₂O₃	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,01 (1)
V₂O₃	0,01 (1)	0,01 (1)	0,02 (2)	0,01 (1)	0,00 (0)	0,00 (1)	0,01 (1)
CaO	24,79 (18)	23,21 (4)	23,83 (27)	24,44 (17)	24,24 (15)	24,09 (17)	25,04 (14)
Summe	98,68 (66)	94,57 (2,57)	97,26 (66)	97,08 (59)	97,10 (47)	97,48 (64)	100,88 (31)
Strukturformel, normiert auf 12,5 O							
Si	3,03 (1)	3,03 (3)	3,02 (1)	2,99 (2)	3,00 (1)	2,99 (2)	3,04 (1)
Al	2,82 (2)	2,74 (1)	2,56 (4)	2,84 (2)	2,70 (4)	2,58 (2)	2,82 (1)
Fe	0,14 (2)	0,25 (4)	0,42 (4)	0,16 (2)	0,30 (4)	0,42 (2)	0,14 (1)
Mn	/	/	/	/	/	/	0,00 (0)
V	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)
Summe	2,96 (1)	2,99 (3)	2,98 (2)	3,00 (2)	3,00 (1)	3,00 (2)	2,96 (1)
Ca	2,02 (1)	1,98 (2)	2,00 (2)	2,03 (1)	2,03 (1)	2,02 (2)	1,99 (1)
Mol% Al,Fe	14,0 (1,4)	25 (3)	43 (4)	16,0 (1,2)	30 (4)	42 (2)	14,6 (1,2)

(fortgesetzt)

Tabelle 3.8 (Fortsetzung)

Versuch	AB P7	AB P8	AB P8	AB P9	AB P9	AB P10
Pausch	20	25	25	20	20	25
[Mol% Al ₂ Fe]						
Saum	mkl	orth	mkl	orth	mkl	mkl
Analysen	27	57	28	42	2	5
Mikrosondendaten [Gew. %]						
SiO₂	40,77 (15)	40,48 (19)	40,42 (18)	41,18 (29)	40,73 (2)	40,77 (9)
Al₂O₃	31,00 (22)	32,05 (23)	30,44 (16)	32,45 (25)	30,79 (20)	30,58 (22)
Fe₂O₃	4,41 (18)	2,71 (19)	4,77 (24)	2,26 (20)	3,96 (9)	4,31 (31)
Mn₂O₃	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,03 (1)	0,01 (1)
V₂O₃	0,01 (1)	0,01 (2)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,01 (2)	0,00 (1)
CaO	24,65 (12)	25,17 (15)	24,83 (14)	25,15 (12)	24,95 (21)	24,59 (14)
Summe	100,86 (35)	100,43 (36)	100,48 (37)	101,06 (51)	100,46 (14)	100,26 (40)
Strukturformel, normiert auf 12,5 O						
Si	3,04 (1)	3,03 (1)	3,03 (1)	3,04 (1)	3,05 (0)	3,05 (1)
Al	2,72 (2)	2,82 (2)	2,69 (1)	2,83 (1)	2,72 (2)	2,69 (2)
Fe	0,25 (1)	0,15 (1)	0,27 (2)	0,13 (1)	0,23 (1)	0,27 (2)
Mn	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)
V	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)	0,00 (0)
Summe	2,97 (1)	2,97 (1)	2,96 (1)	2,96 (1)	2,95 (1)	2,96 (2)
Ca	1,97 (1)	2,01 (1)	2,00 (2)	1,99 (1)	2,00 (2)	1,97 (1)
Mol% Al,Fe	25 (1)	15,8 (1,1)	28 (1)	13,2 (1,2)	24 (1)	28 (2)

Anmerkungen: Mol% Al₂Fe = Fe³⁺/(Fe³⁺+Al-2)*100; n.b.: nicht bestimmt; in Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalen

Wie bei den Hydrothermalversuchen besteht zwischen der Modifikation (orthorhombisch oder monoklin) und durchschnittlichen Zusammensetzung der Anwachssäume und den Synthesetemperaturen und Pauschalzusammensetzungen der Versuche ein enger Zusammenhang (Tabelle 3.8). In den Versuchen, in denen sich sowohl orthorhombische als auch monokline Anwachssäume gebildet haben (AB P1, AB P5, AB P7, AB P8 und AB P9; Tabelle 3.7), sind die orthorhombischen Anwachssäume stets eisenärmer, die monoklinen stets eisenreicher als die Pauschalzusammensetzungen der Versuche (Tabelle 3.8). In den Versuchen AB P2 und AB P6 (Pausch: 40 Mol% Al_2Fe ; $T = 700$ bzw. 800°C) und AB P10 (Pausch: 25 Mol% Al_2Fe ; $T = 650^\circ\text{C}$), in denen ausschließlich monokline Anwachssäume entstanden, stimmen die durchschnittlichen Zusammensetzungen der Anwachssäume mit den Pauschalzusammensetzungen der jeweiligen Versuche überein (Tabelle 3.8).

3.3.2 Zoisit – Klinozoisit Phasenbeziehungen bei 0,5 und 2,0 GPa

Zur Konstruktion des 2-Phasenfeldes Zoisit – Klinozoisit (Abb. 3.4) dienen die durchschnittlichen Zusammensetzungen der koexistierenden orthorhombischen und monoklinen Anwachssäume (Versuche AB 49, AB 55, AB 74 und AB 95 bei 0,5 GPa, Tabelle 3.6; Versuche AB P1, AB P5, AB P7, AB P8 und AB P9 bei 2,0 GPa, Tabelle 3.8). Sowohl bei 0,5 GPa (Abb. 3.4a) als auch bei 2,0 GPa (Abb. 3.4b) definieren die durchschnittlichen Zusammensetzungen der orthorhombischen sowie der monoklinen Anwachssäume die Grenzen des 2-Phasenfeldes. Regressionsgeraden ergeben für 0,5 GPa maximale Eisengehalte in Zoisit von $\text{Mol}\% \text{Al}_2\text{Fe}_{\text{max}}^{\text{Zoi}} = 0,019 * T - 4,08$ sowie minimale Eisengehalte in Klinozoisit von $\text{Mol}\% \text{Al}_2\text{Fe}_{\text{min}}^{\text{Kzo}} = 0,044 * T - 6,85$ (Abb. 3.4a), für 2,0 GPa ergeben sich $\text{Mol}\% \text{Al}_2\text{Fe}_{\text{max}}^{\text{Zoi}} = 0,019 * T + 0,57$ sowie $\text{Mol}\% \text{Al}_2\text{Fe}_{\text{min}}^{\text{Kzo}} = 0,038 * T - 1,12$ (Abb. 3.4b).

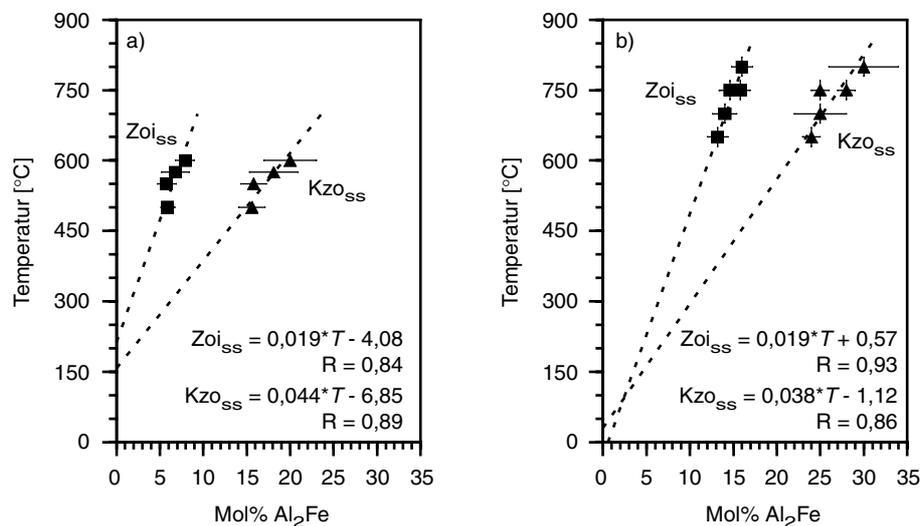
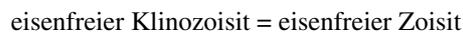


Abb. 3.4: Zoisit – Klinozoisit 2-Phasenfelder bei 0,5 GPa (a) und 2,0 GPa (b). Dargestellt sind die durchschnittlichen Zusammensetzungen der orthorhombischen und monoklinen Anwachssäume mit ihren Standardabweichungen (siehe Tabellen 3.6 & 3.8). Für die Eisengehalte in Zoisit und Klinozoisit wurde jeweils separat eine Regressionsgerade gerechnet. Sowohl bei 0,5 GPa als auch bei 2,0 GPa schneiden sich die Regressionsgeraden von Zoisit und Klinozoisit für 0 Mol% Al_2Fe fast ideal in einem Punkt. Für das eisenfreie System ergeben sich Gleichgewichtstemperaturen für die Reaktion Klinozoisit = Zoisit von $\sim 185 \pm 30^\circ\text{C}$ bei 0,5 GPa und $\sim 0 \pm 30^\circ\text{C}$ bei 2,0 GPa.

Die Temperaturabhängigkeit der maximalen Eisengehalte in Zoisit ist bei 0,5 und 2,0 GPa mit 0,019 Mol% $\text{Al}_2\text{Fe}/^\circ\text{C}$ identisch, die Temperaturabhängigkeit der minimalen Eisengehalte in Klinozoisit ist bei 2,0 GPa mit 0,038 Mol% $\text{Al}_2\text{Fe}/^\circ\text{C}$ etwas geringer als bei 0,5 GPa mit 0,044 Mol% $\text{Al}_2\text{Fe}/^\circ\text{C}$. Als Folge davon öffnet sich das 2-Phasenfeld bei 0,5 GPa mit steigenden Temperaturen etwas stärker als bei 2,0 GPa (Abb. 3.4). Unter der Annahme, daß es sich bei 2,0 GPa um das 2-Phasenfeld Zoisit – Klinozoisit I handelt (s.u.), können die Daten bei 0,5 und 2,0 GPa kombiniert und die maximalen Eisengehalte in Zoisit sowie die minimalen Eisengehalte in koexistierendem Klinozoisit als Funktion von P und T bestimmt werden:

$$\begin{aligned}\text{Mol\% Al}_2\text{Fe}_{\max}^{\text{Zoi}} &= 0,019 * T + 3,1 * P - 5,63 \text{ und} \\ \text{Mol\% Al}_2\text{Fe}_{\min}^{\text{Kzo}} &= (0,046 - 0,004 * P) * T + 3,82 * P - 8,76\end{aligned}$$

mit T in $^\circ\text{C}$ und P in GPa. Eine Extrapolation der 2-Phasenfelder bei 0,5 und 2,0 GPa auf eisenfreie Zusammensetzungen in Zoisit und Klinozoisit ergibt für die Reaktion



Gleichgewichtstemperaturen von $T = 185 \pm 30^\circ\text{C}$ bei 0,5 GPa und $T = 0 \pm 30^\circ\text{C}$ bei 2,0 GPa (Abb. 3.4). Die Endgliedreaktion eisenfreier Klinozoisit = eisenfreier Zoisit besitzt somit eine negative Steigung von $-8 \pm 4 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$.

Aus den maximalen und minimalen Eisengehalten der orthorhombischen bzw. monoklinen Anwachssäume kann der Verteilungskoeffizient K_D für Al und Fe^{3+} zwischen Zoisit und Klinozoisit für die Reaktion Fe-Klinozoisit = Fe-Zoisit berechnet werden:

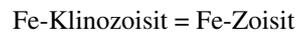
$$K_D = (100 - \text{Mol\% Al}_2\text{Fe}^{\text{Zoi}}) / (100 - \text{Mol\% Al}_2\text{Fe}^{\text{Kzo}}).$$

In Abb. 3.5 sind die berechneten $\ln K_D$'s gegen die reziproke Temperatur [K] aufgetragen. Lineare Regressionsgeraden durch die Datenpunkte sowie die extrapolierten Temperaturen der eisenfreien Endgliedreaktion ($\ln K_D = 0$) aus Abb. 3.4 ergeben für $\ln K_D$ als Funktion der Temperatur

$$\ln K_D = -127,36 * 1/T + 0,277 \text{ bei 0,5 GPa und}$$

$$\ln K_D = -55,06 * 1/T + 0,200 \text{ bei 2,0 GPa}$$

mit T in K. Sowohl in Zoisit (siehe Teil 1) als auch in eisenarmem Klinozoisit mit Eisengehalten $< 70 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ (Fehr & Heuss-Aßbichler, 1997) wird Fe^{3+} ausschließlich auf M(3) eingebaut. In einer kalorimetrischen Studie fanden Smelik et al. (pers. Mitteilung), daß sich Al und Fe^{3+} in Zoisit auf M(3) ideal mischen. Unter der Annahme, daß auch für eisenarmen Klinozoisit die ideale Mischbarkeit von Al und Fe^{3+} auf M(3) gilt, bedeutet dies, daß K_D identisch mit der Gleichgewichtskonstante K der Reaktion



ist. Im Gleichgewicht muß gelten

$$0 = \Delta H_{(298,1)} + \int_{298}^T \Delta C_p dT + \int_1^P \Delta V dP - T \left(\Delta S_{(298,1)} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right) + RT \ln K$$

Sowohl Berman & Brown (1985) als auch Hemingway et al. (1982) geben für Zoisit und Klinozoisit jeweils identische C_p -Funktionen an, so daß $\Delta C_p = 0$ und sich obige Formel zu

$$0 = \Delta H_{(298,1)} + \int_1^P \Delta V dP - T \Delta S_{(298,1)} + RT \ln K$$

vereinfacht. Für $\ln K$ ergibt sich daraus

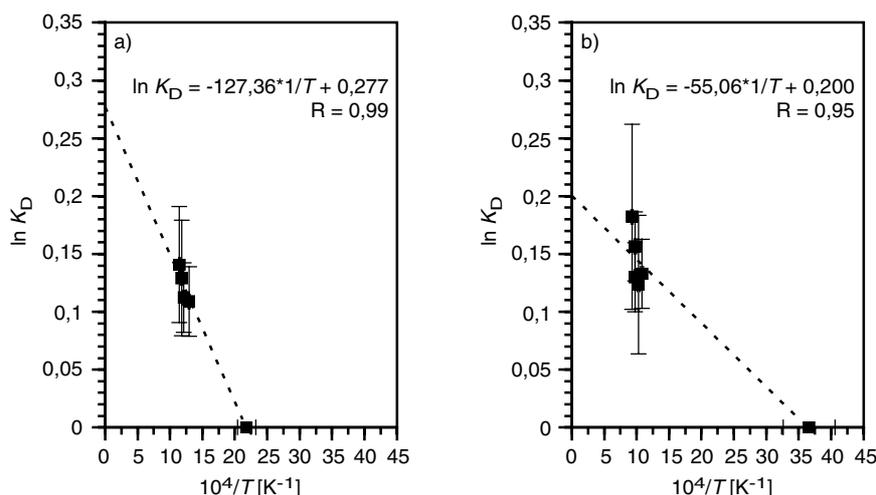


Abb. 3.5: Aus den durchschnittlichen Zusammensetzungen der koexistierenden Anwachssäume berechnete Verteilungskoeffizienten K_D , dargestellt in einem $\ln K_D$ vs. $1/T$ Diagramm. Zusätzlich sind die aus Abb. 3.4 ermittelten Gleichgewichtstemperaturen für das eisenfreie System dargestellt. Sowohl für 0,5 als auch 2,0 GPa sind für sämtliche Datenpunkte Regressionsgeraden gerechnet.

$$\ln K = - \frac{\Delta H_{(298,1)} + \int_1^P \Delta V dP}{RT} + \frac{\Delta S_{(298,1)}}{R}, \text{ mit } P \text{ in bar und } T \text{ in K.}$$

Dies bedeutet, daß $\ln K$ eine lineare Funktion der Form $\ln K = a*1/T + b$ ist, und aus den Regressionsgeraden der Abb. 3.5 sowohl $_{\text{H}}(298,1)_{\text{Kzo-Zoi}}$ als auch $_{\text{S}}(298,1)_{\text{Kzo-Zoi}}$ der eisenfreien Endglied Reaktion Klinozoisit = Zoisit extrahiert werden können. Für $_{\text{V}}$ der Reaktion als Funktion von P wurde mit den Gitterkonstanten der Zusammenhang abgeleitet (Teil 1):

$$\Delta V = -0,0376*P - 0,58 \text{ [cm}^3\text{/Mol]} \text{ mit } P \text{ in GPa, bzw.}$$

$$\Delta V = -0,0376*10^{-5}*P - 0,058 \text{ [J/Mol*bar]} \text{ mit } P \text{ in bar.}$$

Für $\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ und $\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ ergeben sich bei 0,5 GPa

$$\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = R * 0,277 \Rightarrow \Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = 2,30 \text{ J/K*Mol und}$$

$$\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = R * 127,36 - \int_1^P \Delta V dP \Rightarrow \Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = 1350 \text{ J/Mol.}$$

Bei 2,0 GPa ergeben sich

$$\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = R * 0,200 \Rightarrow \Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = 1,66 \text{ J/K*Mol und}$$

$$\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = R * 55,06 - \int_1^P \Delta V dP \Rightarrow \Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = 1690 \text{ J/Mol.}$$

Da die Druckabhängigkeit von ΔV der Reaktion sehr klein ist, kann für den hier betrachteten Druckbereich $\Delta V = \text{konst.}$ angenommen werden. Damit vereinfacht sich die Berechnung von $\ln K$ zu

$$\ln K = - \frac{\Delta H_{(298,1)} + \Delta V \int_1^P dP}{RT} + \frac{\Delta S_{(298,1)}}{R}$$

$$\Rightarrow \ln K = - \frac{\Delta H_{(298,1)} + \Delta V * (P - 1)}{RT} + \frac{\Delta S_{(298,1)}}{R}, \text{ mit } P \text{ in bar und } T \text{ in K.}$$

Mit $\Delta V = -0,058 \text{ J/Mol*bar}$ (siehe Teil 1) ergeben sich dann für $\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$

$$\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = 1350 \text{ J/Mol bei } 0,5 \text{ GPa und } \Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = 1620 \text{ J/Mol bei } 2,0 \text{ GPa.}$$

Die Unterschiede in $\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ und $\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ zwischen den Daten bei 0,5 und 2,0 GPa deuten darauf hin, daß die Annahmen $\Delta C_p = 0$ und/oder ideale Mischung in Zoisit bzw. Klinozoisit nicht stimmen, oder aber daß es sich bei 2,0 GPa um das 2-Phasenfeld Zoisit – Klinozoisit II handelt (s.u.). So gelten die ermittelten ΔS und ΔH nur für $P = 0,5$ bzw. $P = 2,0$ GPa. Unter den Annahmen, daß es sich sowohl bei 0,5 GPa als auch 2,0 GPa um das 2-Phasenfeld Zoisit – Klinozoisit I handelt (s.u.) und daß die Unterschiede in ΔS und ΔH zwischen 0,5 und 2,0 GPa lineare Änderungen mit dem Druck repräsentieren, ergeben sich für Standardbedingungen von $P = 0,0001$ GPa

$$\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = 2,51 \text{ J/Mol*K und } \Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = 1260 \text{ J/Mol}$$

sowie eine Druckabhängigkeit von

$$\Delta S_{(298,P)}^{\text{Kzo-Zoi}} = 2,51 - 0,427*P \text{ [J/Mol*K]} \text{ und}$$

$$\Delta H_{(298,P)}^{\text{Kzo-Zoi}} = 1260 + 180*P \text{ [J/Mol].}$$

Zwischen P , T und K ($= K_D$, siehe oben) ergibt sich für Gleichgewichtsbedingungen somit folgender Zusammenhang:

$$0 = 1260 - 0,058 - 400*P - (2,51 - 0,427*P)*T + RT \ln K_D \text{ (} P \text{ in GPa, } T \text{ in K).}$$

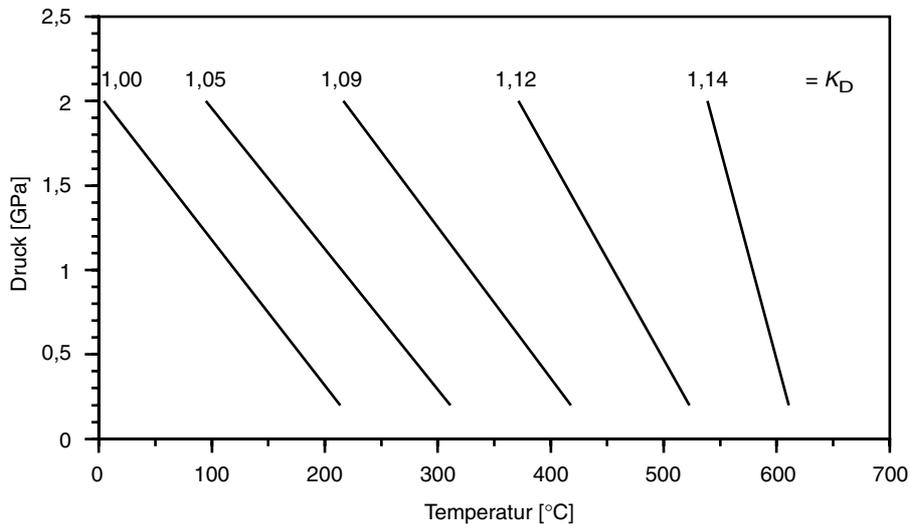


Abb. 3.6: Linien gleichen K_D 's für die Reaktion Fe-Klinozoisit I = Fe-Zoisit in einem P - T Diagramm. Die Linien gleichen K_D 's besitzen generell eine negative Steigung, die jedoch mit steigenden Temperaturen steiler wird. Die Unterschiede in K_D sind aufgrund des sehr schmalen 2-Phasenfeldes (s. Text) nur sehr klein.

Abb. 3.6 zeigt mit dieser Formel berechnete Linien gleichen K_D 's in einem P - T Diagramm. Die Linien gleichen K_D 's verlaufen relativ steil im P - T Feld. Die Steigungen variieren von $-8 \text{ MPa/}^\circ\text{C}$ für $K_D = 1$ bis $-25 \text{ MPa/}^\circ\text{C}$ für $K_D = 1,14$. Auffallend ist, daß die Linien gleichen K_D 's mit steigenden Temperaturen deutlich steiler werden. So hätte die Linie für $K_D = 1,16$ eine positive Steigung von $18 \text{ MPa/}^\circ\text{C}$. Allerdings liegen die Gleichgewichtsbedingungen für $K_D = 1,16$ mit $718^\circ\text{C}/0,2 \text{ GPa}$ bzw. $817^\circ\text{C}/2,0 \text{ GPa}$ im Bereich der oberen thermischen Stabilität von Zoisit und Klinozoisit, so daß die Linie für $K_D = 1,16$ in Abb. 3.6 nicht dargestellt ist.

3.3.3 Klinozoisit Phasenbeziehungen bei 0,5 GPa

In Abb. 3.7 sind die durchschnittlichen Zusammensetzungen sowohl der orthorhombischen als auch der monoklinen Anwachssäume bei 0,5 GPa sowie die Pauschalzusammensetzungen der jeweiligen Versuche dargestellt. Für $T = 500 - 600^\circ\text{C}$ sind deutlich zwei verschiedene Zusammensetzungsbereiche innerhalb der monoklinen Anwachssäume zu erkennen. Eine Gruppe der monoklinen Anwachssäume besitzt eisenarme Zusammensetzungen mit etwa 15 bis 25 Mol% Al_2Fe (Klinozoisit I), die andere Gruppe weist mit $> 50 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ deutlich eisenreichere Zusammensetzungen auf (Klinozoisit II) (Abb. 3.7).

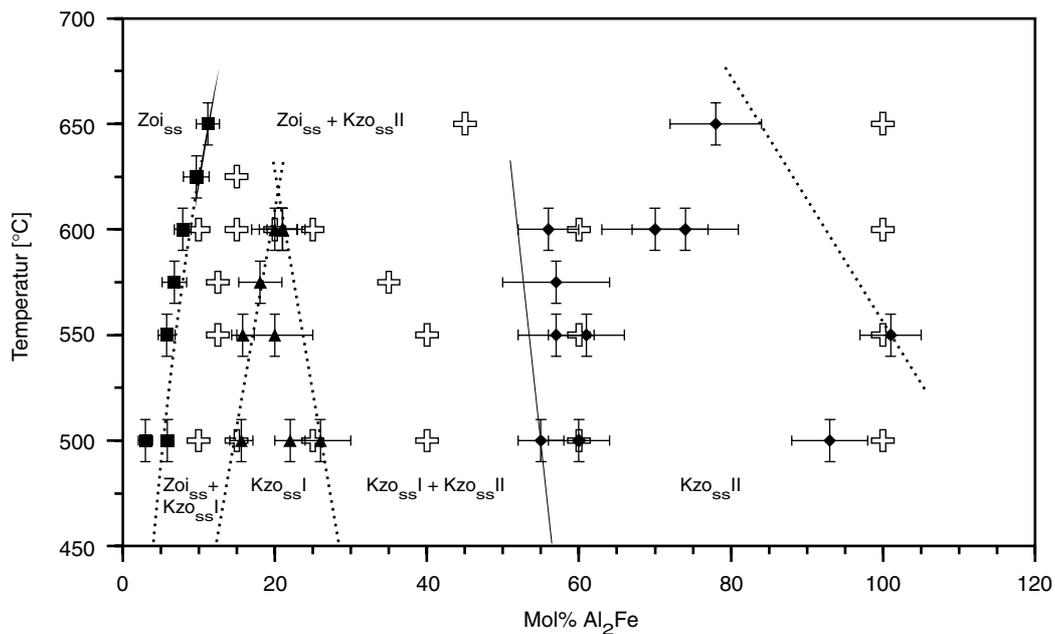


Abb. 3.7: Zoisit – Klinozoisit Phasenbeziehungen bei 0,5 GPa. Dargestellt sind die durchschnittlichen Zusammensetzungen aller Anwachssäume der Versuche bei 0,5 GPa mit ihren Standardabweichungen (siehe Tabelle 3.6). Die nicht ausgefüllten Kreuze repräsentieren die Pauschalzusammensetzungen der einzelnen Versuche. Neben dem 2-Phasenfeld Zoisit – Klinozoisit I sind innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe die zwei Modifikationen Klinozoisit I und II zu unterscheiden. Zwischen beiden existiert im Bereich $\sim 25 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ und $\sim 50 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ ein weiteres 2-Phasenfeld. Das Stabilitätsfeld von Klinozoisit I ist auf $T < \sim 630^\circ\text{C}$ beschränkt. Oberhalb 550°C betragen die maximalen Eisengehalte in Klinozoisit II $< 100 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$.

Die optischen Charakteristika von Klinozoisit I (schiefe Auslöschung, anomal tintenblaue Interferenzfarben) belegen, daß es sich nicht um eine orthorhombische Modifikation handeln kann. Monokline Anwachsäume intermediärer Eisengehalte im Bereich 25 bis 50 Mol% Al_2Fe konnten trotz geeigneter Pauschalzusammensetzungen nicht synthetisiert werden (Abb. 3.7). Bei 500°C und einer Pauschalzusammensetzung von 40 Mol% Al_2Fe (Versuch AB 84) bildete sich Klinozoisit II mit 55 ± 3 Mol% Al_2Fe , bei 550°C und einer Pauschalzusammensetzung von 40 Mol% Al_2Fe (Versuch AB 75) bildeten sich Klinozoisit I und Klinozoisit II mit 20 ± 5 Mol% Al_2Fe bzw. 57 ± 5 Mol% Al_2Fe (Tabelle 3.6). In Versuch AB 96 bei $T = 575^\circ\text{C}$ und einer Pauschalzusammensetzung von 35 Mol% Al_2Fe entstand wie in AB 84 nur Klinozoisit II mit 57 ± 7 Mol% Al_2Fe (Tabelle 3.6). Bei 600°C und einer Pauschalzusammensetzung von 25 Mol% Al_2Fe (Versuch AB 52) bildeten sich wie in AB 75 sowohl Klinozoisit I als auch Klinozoisit II mit 21 ± 2 Mol% Al_2Fe bzw. 56 ± 4 Mol% Al_2Fe (Tabelle 3.6). Dies belegt, daß für $T \leq 600^\circ\text{C}$ zwischen etwa 25 und 50 Mol% Al_2Fe innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe ein 2-Phasenfeld besteht, in dem ein eisenarmer Klinozoisit I mit einem eisenreichen Klinozoisit II koexistiert.

Die Daten zeigen zudem, daß der Zusammensetzungsbereich von Klinozoisit I mit steigenden Temperaturen kleiner wird. So konnte bei $T = 500^\circ\text{C}$ und einer Pauschalzusammensetzung von 25 Mol% Al_2Fe (Versuch AB 58) Klinozoisit I mit 26 ± 4 Mol% Al_2Fe synthetisiert werden (Tabelle 3.6). Im Gegensatz dazu bildete sich bei 600°C und identischer Pauschalzusammensetzung von 25 Mol% Al_2Fe (Versuch AB 52) Klinozoisit I mit nur 21 ± 2 Mol% Al_2Fe (Tabelle 3.6). Bei $T > 600^\circ\text{C}$ konnte kein Klinozoisit I synthetisiert werden. Bei 650°C und einer Pauschalzusammensetzung von 45 Mol% Al_2Fe (Versuch AB 78) entstanden orthorhombische Anwachsäume mit 11,2 Mol% Al_2Fe (Tabelle 3.6; Abb. 3.7). Dies bedeutet, daß sich zwischen $T = 600$ und $T = 650^\circ\text{C}$ die beiden 2-Phasenfelder (Zoisit – Klinozoisit I; Klinozoisit I - Klinozoisit II) schneiden müssen und oberhalb dieser Temperatur Klinozoisit I nicht mehr stabil ist und Zoisit mit Klinozoisit II koexistiert (Abb. 3.7). Da bei 650°C (Versuch AB 78) nur orthorhombische Anwachsäume entstanden (Tabellen 3.5 & 3.6), ist die Zusammensetzung des koexistierenden Klinozoisit II nicht bekannt.

Im Bereich des Klinozoisit I – Klinozoisit II 2-Phasenfeldes besitzt die Temperatur praktisch keinen Einfluss auf die minimalen Eisengehalte in Klinozoisit II, die unabhängig von der Temperatur im Bereich von 55 Mol% Al_2Fe liegen (Abb. 3.7). Abb 3.7 zeigt ebenfalls, daß bei Pauschalzusammensetzungen von 60 Mol% Al_2Fe Klinozoisit II auf der Pauschalzusammensetzung synthetisiert werden konnte.

Da Versuche mit Pauschalzusammensetzungen zwischen 60 und 100 Mol% Al_2Fe fehlen, kann über eventuelle Mischungslücken innerhalb von Klinozoisit II keine Aussage gemacht werden, allerdings weisen die Zusammensetzungen der Pseudomorphosen darauf hin, daß solche Mischungslücken bei 0,5 GPa und $T > 550^\circ\text{C}$ nicht existieren (s.u.). Bei den Versuchen mit Pauschalzusammensetzungen von 100 Mol% Al_2Fe ist gut zu erkennen, daß Klinozoisit II bis $T \sim 550^\circ\text{C}$ auf der Pauschalzusammensetzung synthetisiert werden kann, bei $T > 550^\circ\text{C}$ Klinozoisit II jedoch deutlich eisenärmer als die Pauschalzusammensetzung ist (Abb. 3.7).

3.4 Diskussion

3.4.1 Syntheseprodukte

Um die Ergebnisse der Syntheseeexperimente sinnvoll interpretieren zu können, ist es notwendig zu belegen, daß die Zusammensetzungen der orthorhombischen und monoklinen Anwachsäume, die die Basis der Auswertung darstellen, Gleichgewichtsbedingungen repräsentieren. Die homogenen Zusammensetzungen der Anwachsäume, die Abhängigkeit ihrer Zusammensetzungen von den Pauschalzusammensetzungen sowie konsistente Ergebnisse von

Versuchen unterschiedlicher Pauschalzusammensetzungen sind deutliche Indizien für Gleichgewichtsbedingungen. So sind nicht nur die einzelnen Anwachssäume homogen zusammengesetzt, sondern alle orthorhombischen bzw. monoklinen Anwachssäume innerhalb einer Probe. Die Zusammensetzungsschwankungen zwischen Anwachssäumen verschiedener Keime sind dabei identisch mit den Schwankungen innerhalb einzelner Anwachssäume. Die zwei Zusammensetzungsbereiche, die bei den orthorhombischen Anwachssäumen bei 0,5 GPa unterschieden werden können, werden interpretiert als Folge der besseren Löslichkeit von Eisen gegenüber Aluminium, so daß bei Versuchsbeginn das Fe/Al-Verhältnis im Fluid höher ist, als es der Pauschalzusammensetzung entspricht, und sich zuerst eisenreiche Kristalle bilden. Im Verlauf der Experimente stellen sich dann stabile Verhältnisse ein, in denen das Fe/Al-Verhältnis im Fluid dem Fe/Al-Verhältnis der Pauschalzusammensetzungen entspricht und die orthorhombischen Anwachssäume mit ihrer Gleichgewichtszusammensetzung weiterwachsen.

Ein weiterer Beleg für Gleichgewichtsbedingungen sind die im Rahmen ihrer Fehler identischen Zusammensetzungen der monoklinen Anwachssäume in den Versuchen AB 49, AB 50 und AB 51. Trotz der unterschiedlichen Pauschalzusammensetzungen von 10, 15 und 20 Mol% Al_2Fe haben die monoklinen Anwachssäume einheitliche Eisengehalte von etwa 20 Mol% Al_2Fe (Tabelle 3.6). Dies bedeutet, daß die Pauschalzusammensetzungen von AB 49 und AB 50 mit 10 bzw. 15 Mol% Al_2Fe innerhalb des 2-Phasenfeldes Zoisit – Klinozoisit I liegen müssen, in dem die Zusammensetzungen der beiden koexistierenden Phasen unabhängig von der Pauschalzusammensetzung genau definiert sind. AB 51 liegt mit 20 Mol% Al_2Fe Pauschalzusammensetzung innerhalb der Klinozoisit I Mischkristallreihe, so daß die monoklinen Anwachssäume auf der Pauschalzusammensetzung synthetisiert werden können. Im Rahmen der Fehler identisch zusammengesetzte orthorhombische bzw. monokline Anwachssäume bei unterschiedlichen Pauschalzusammensetzungen weisen auch die Versuche AB P7 und AB P8 auf (Tabellen 3.7 & 3.8), die ebenfalls innerhalb des Zoisit – Klinozoisit 2-Phasenfeldes liegen müssen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Frage, ob sämtliches Eisen als Fe^{3+} oder aber ein Teil als Fe^{2+} vorliegt. Da bei den durch den Hämatit – Magnetit Puffer definierten Sauerstoffugazitäten sowohl Fe^{3+} als auch Fe^{2+} stabil sind und die Syntheseprodukte weder naßchemisch analysiert noch mit Mösbauerspektroskopie untersucht wurden, kann nicht ausgeschlossen werden, daß ein Teil des Eisens als Fe^{2+} vorliegt. Allerdings spricht gegen Fe^{2+} , daß bei den Versuchen mit Pauschalzusammensetzungen von 100 Mol% Al_2Fe als Fe-Überschußphase Hämatit entstand (Tabelle 3.5). Fe^{2+} hätte zu der Bildung von Magnetit führen sollen. Desweiteren ist unwahrscheinlich, daß Fe^{2+} die Zoisit – Klinozoisit Phasenbeziehungen im CFASH-System beeinflusst. In diesem System können weder Zoisit noch Klinozoisit Fe^{2+} in signifikanten Mengen einbauen, da der notwendige Ladungsausgleich $\text{Ca}^{2+}_r\text{A}^{3+}_{+1}$ nicht möglich ist. Fe^{2+} hätte nur einen Einfluß auf die in dieser Arbeit nicht untersuchten Reaktionen zwischen Zoisit bzw. Klinozoisit und anderen Fe^{2+} , Fe^{3+} führenden Phasen wie zum Beispiel Granat.

Wie Abb. 3.1b zeigt, trennen die orthorhombischen bzw. monoklinen Mischkristallreihen von Zoisit bzw. Klinozoisit die Grossular-Andradit Mischkristallreihe von Anorthit, so daß unter Gleichgewichtsbedingungen entweder $\text{Zoi}_{ss}/\text{Kzo}_{ss} + \text{An} + \text{Qz}$ oder $\text{Zoi}_{ss}/\text{Kzo}_{ss} + \text{Grt} + \text{Qz}$ Paragenesen entstehen sollten. In vielen Versuchen bei 0,5 GPa entstanden jedoch sowohl Anorthit als auch Grandit (Tabelle 3.5). Dies kann auf Inhomogenitäten des Probenpulvers innerhalb der Probenkapsel zurückgeführt werden. Die Pauschalzusammensetzungen der Versuche wurden direkt auf den Zusammensetzungen der orthorhombischen bzw. monoklinen Mischkristalle eingewogen. Schon geringe Schwankungen im lokalen Al/Ca-Verhältnis, wie sie zum Beispiel bei nicht vollständiger Homogenisierung des Probengemisches entstehen können, verschieben die lokalen Pauschalzusammensetzungen entweder zur Al- oder zur Ca-Seite, so daß im einen Fall die Paragenese $\text{Zoi}_{ss}/\text{Kzo}_{ss} + \text{An} + \text{Qz}$ im anderen Fall jedoch die Paragenese $\text{Zoi}_{ss}/\text{Kzo}_{ss}$

+ Grt + Qz entsteht. Die einmal gebildeten Anorthit- bzw. Granditkristalle reequilibrieren nicht mehr, sondern bleiben metastabil erhalten. Da jedoch innerhalb eines Versuches die Zusammensetzungen der orthorhombischen bzw. monoklinen Mischkristalle sowohl in den $Zoi_{ss}/Kzo_{ss} + An + Qz$ als auch $Zoi_{ss}/Kzo_{ss} + Grt + Qz$ Paragenesen identisch sein müssen, hat die metastabile Koexistenz beider Paragenesen keinen Einfluß auf die ermittelten Phasenbeziehungen zwischen Zoisit und Klinozoisit bzw. innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe.

Diese Überlegungen sowie die intern konsistenten Ergebnisse bei unterschiedlichen P - T Bedingungen und Pauschalzusammensetzungen sind gute Argumente dafür, daß die Zusammensetzungen der Anwachssäume Gleichgewichtsbedingungen repräsentieren und die aus ihnen abgeleiteten Phasenbeziehungen zwischen Zoisit und Klinozoisit sowie innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe real und nicht Artefakte experimenteller Ungleichgewichte sind.

3.4.2 Zoisit – Klinozoisit Phasenbeziehungen

Die prinzipiellen Charakteristika des in dieser Arbeit bestimmten 2-Phasenfeldes Zoisit – Klinozoisit stimmen sehr gut mit den Arbeiten von Raith (1976), Enami & Banno (1980), Prunier & Hewitt (1985) und Franz & Selverstone (1992) überein. So ist Zoisit die eisenarme Hochtemperaturform, Klinozoisit die eisenreiche Tieftemperaturform. In Übereinstimmung mit den Daten von Enami & Banno (1980), Prunier & Hewitt (1985) und Franz & Selverstone (1992) werden koexistierender Zoisit und Klinozoisit mit steigenden Temperaturen eisenreicher. Allerdings unterscheidet sich die Ausdehnung des in dieser Arbeit bestimmten 2-Phasenfeldes signifikant von den Ergebnissen dieser Autoren. So sind insbesondere die Eisengehalte in Klinozoisit in dieser Arbeit deutlich niedriger, wohingegen die Eisengehalte in Zoisit gut übereinstimmen. Enami & Banno (1980) bestimmten an natürlichen Zoisit – Klinozoisit Paaren aus grünschieferfaziellen bis epidot-amphibolitfaziellen Gesteinen Eisengehalte in Zoisit von $7,5 \pm 3,6$ Mol% Al_2Fe in der Grünschieferfazies bis $15,9 \pm 0,6$ Mol% Al_2Fe in der oberen Epidot-Amphibolitfazies. Koexistierender Klinozoisit hat Eisengehalte von $27,9 \pm 1,2$ Mol% Al_2Fe in der Grünschieferfazies und $42 \pm 1,5$ Mol% Al_2Fe in der oberen Epidot-Amphibolitfazies (Enami & Banno, 1980). In einer experimentellen Studie bei $650^\circ C$ und 0,65 GPa fanden Prunier & Hewitt (1985), daß das 2-Phasenfeld zwischen Zoisit = 18 Mol% Al_2Fe und Klinozoisit = 57 Mol% Al_2Fe liegen muß, ohne jedoch die genauen Grenzen angeben zu können. Franz & Selverstone (1992) untersuchten natürliche Zoisit – Klinozoisit Paare aus Gesteinen unterschiedlicher Lithologien und P - T Bedingungen. Sie konnten grob zwischen Niedrig- bis Mitteldruckparagenesen ($P < 1,0$ GPa) und Hochdruckparagenesen ($P > 1,0$ GPa) unterscheiden. Für $P < 1,0$ GPa betragen die Eisengehalte in Zoisit etwa 8 – 12 Mol% Al_2Fe , für $P > 1,0$ GPa sind sie mit etwa 10 – 13 Mol% Al_2Fe nur gering größer. Koexistierender Klinozoisit hat Eisengehalte von 25 – 40 Mol% Al_2Fe bei $P < 1,0$ GPa und etwa 32 – 48 Mol% Al_2Fe bei $P > 1,0$ GPa (Franz & Selverstone, 1992). Raith (1976) fand in einem metamorphen Profil des Tauern Fensters (Österreich) in Gesteinen der oberen Grünschieferfazies Zoisit mit 5 – 10 Mol% Al_2Fe koexistierend mit Klinozoisit ~ 25 Mol% Al_2Fe . In höhergradigen Gesteinen ist Zoisit deutlich eisenreicher (~ 18 Mol% Al_2Fe), während die Eisengehalte in Klinozoisit unverändert ~ 25 Mol% Al_2Fe betragen (Raith, 1976).

Die Unterschiede in der Ausdehnung des 2-Phasenfeldes zwischen den zitierten Arbeiten und dieser Arbeit können einerseits darauf zurückgeführt werden, daß alle Autoren mit Ausnahme von Prunier & Hewitt (1985) natürliche Zoisit – Klinozoisit Paragenesen untersuchten. Andererseits zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit bei 0,5 GPa, daß in Abhängigkeit von T Zoisit entweder mit Klinozoisit I oder Klinozoisit II koexistiert, wobei der Einfluß von P auf die obere thermische Stabilität von Klinozoisit I nicht bekannt ist (s.u.). Aus diesem Grund ist auch nicht klar, ob die Daten bei 2,0 GPa das 2-Phasenfeld Zoisit – Klinozoisit I oder aber Zoisit – Klinozoisit II widerspiegeln (s.u.). Einzig Franz &

Silverstone (1992) diskutieren den Effekt einer möglichen zweiten Klinozoisitmodifikation auf das 2-Phasenfeld. Die von ihnen angegebene obere thermische Stabilität dieser zweiten Klinozoisitmodifikation ist jedoch mit $\sim 450^\circ\text{C}$ (Silverstone & Spear, 1985; Franz & Silverstone, 1992) deutlich niedriger als die in dieser Arbeit bestimmte von $\sim 630^\circ\text{C}/0,5\text{ GPa}$. Da in den Versuchen bei $625^\circ\text{C}/0,5\text{ GPa}$ und $650^\circ\text{C}/0,5\text{ GPa}$ keine koexistierenden orthorhombischen und monoklinen Anwachssäume gefunden wurden, kann über das 2-Phasenfeld zwischen Zoisit und Klinozoisit II bei $0,5\text{ GPa}$ nur spekuliert werden. Die Ergebnisse der Versuche bei 625°C (AB 93) bzw. 650°C (AB 78) zeigen, daß die maximalen Eisengehalte in Zoisit auch im 2-Phasenfeld Zoisit – Klinozoisit II mit steigenden Temperaturen zunehmen ($9,7 \pm 1,7\text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ bei 625°C bzw. $11,2 \pm 1,5\text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ bei 650°C ; Tabelle 3.6). Da keine koexistierenden monoklinen Anwachssäume synthetisiert wurden, können nur die Pseudomorphosen in Versuch AB 79 (650°C , Pauschalzusammensetzung $100\text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$) einen Hinweis auf die minimalen Eisengehalte in Klinozoisit II liefern. Sie weisen unter anderem eine homogene Zusammensetzung bei $57 \pm 3\text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ (Tabelle 3.6) auf, die die minimalen Eisengehalte in Klinozoisit II bei 650°C repräsentieren könnte. Ist dies richtig, so werden sowohl koexistierende Zoisit – Klinozoisit I Paare als auch Zoisit – Klinozoisit II Paare mit steigenden Temperaturen eisenreicher.

Sowohl Raith (1976), Enami & Banno (1980) als auch Franz & Silverstone (1992) beschreiben insbesondere die von ihnen untersuchten Klinozoisite als zoniert, so daß von der Petrographie nicht eindeutig zu entscheiden ist, welche Zusammensetzung die Gleichgewichtszusammensetzung repräsentiert. So geben Franz & Silverstone (1992) für die Hochdruck Klinozoisite sowohl Kern- als auch Randzusammensetzungen an, wobei die Kernzusammensetzungen mit $\sim 30 - 35\text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ deutlich eisenärmer sind als die Randzusammensetzungen mit $\sim 43 - 48\text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$. Da die Autoren für die Konstruktion des 2-Phasenfeldes die Randzusammensetzungen verwenden, resultiert dies in einem deutlich ausgedehnterem 2-Phasenfeld, als es die Kernzusammensetzungen ergeben würden. Die Kernzusammensetzungen ergeben ein 2-Phasenfeld, daß in etwa den in dieser Arbeit bestimmten Klinozoisitzusammensetzungen bei $2,0\text{ GPa}$ entspricht. Dies deutet darauf hin, daß nicht die Rand-, sondern die Kernzusammensetzungen der von Franz & Silverstone (1992) untersuchten Klinozoisite die Gleichgewichtsbedingungen der Hochdruckmetamorphose widerspiegeln.

Ein weiteres Problem bei der Untersuchung natürlicher Zoisit – Klinozoisit Paragenesen sind die nicht genau definierten P - T Bedingungen. Diese Arbeit hat gezeigt, daß sowohl P als auch T einen Einfluß auf die Lage des 2-Phasenfeldes haben. Da in den von Raith (1976), Enami & Banno (1980) und Franz & Silverstone (1992) untersuchten Gesteinen sowohl P als auch T variieren, beide jedoch nicht genau bestimmt werden konnten, spiegeln die von diesen Autoren konstruierten 2-Phasenfelder den Einfluß von P und von T auf die Zusammensetzungen koexistierender Zoisite und Klinozoisite wider und sind so nicht direkt mit den Ergebnissen dieser Arbeit vergleichbar. Prunier & Hewitt (1985) führten Syntheseexperimente ohne Keime bei $500-650^\circ\text{C}/0,5 - 0,65\text{ GPa}$ sowie Versuche mit Keimen bei $650^\circ\text{C}/0,65\text{ GPa}$ durch. Leider geben sie nur für die Versuche mit Keimen bei $650^\circ\text{C}/0,65\text{ GPa}$ die Zusammensetzungen von Zoisit und Klinozoisit an, so daß aus ihren Daten kein 2-Phasenfeld extrahiert werden kann. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit sollten bei $650^\circ\text{C}/0,65\text{ GPa}$ Zoisit und Klinozoisit II miteinander koexistieren. In guter Übereinstimmung hat der von Prunier & Hewitt (1985) synthetisierte Klinozoisit $\sim 57\text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$. Der koexistierende Zoisit ist jedoch mit $\sim 18\text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ deutlich eisenreicher, als die Ergebnisse dieser Arbeit erwarten lassen, und entspricht in seinem Eisengehalt Klinozoisit I. Allerdings merken die Autoren an, daß die von ihnen bestimmten Zusammensetzungen nicht notwendigerweise Gleichgewichtszusammensetzungen repräsentieren, sondern lediglich Bereiche, in denen die Gibb'sche freie Energie der gebildeten Modifikation niedriger ist als die Gibb'sche freie Energie der anderen

Modifikation bei gleicher Zusammensetzung. Wenn man die Schwierigkeiten bei der Interpretation natürlicher Paragenesen sowie den Einfluß von P und T und die Existenz von Klinozoisit I berücksichtigt, widersprechen die zitierten Arbeiten nicht den Ergebnissen dieser Arbeit.

Deutliche Diskrepanzen gibt es bei der Bestimmung der P - T Bedingungen der eisenfreien Endgliedreaktion Klinozoisit = Zoisit. Die in dieser Arbeit bestimmten P - T Bedingungen von 185°C/0,5 GPa und 0°C/2,0 GPa stimmen gut mit den Daten von Jenkins et al. (1983, 1985) und Franz & Selverstone (1992) überein. Jenkins et al. (1983, 1985) fanden, daß eisenfreier Klinozoisit erst bei Temperaturen unter 200°C stabil wird. Die Daten von Franz & Selverstone (1992) ergeben für die Niedrig- bis Mitteldruckparagenesen Gleichgewichtstemperaturen von ~ 160°C und für die Hochdruckparagenesen Temperaturen, die deutlich unterhalb 100°C liegen. Im Gegensatz zu diesen Arbeiten fanden Holdaway (1972) und Holland (1984) Gleichgewichtstemperaturen für die Endgliedreaktion von $635 \pm 75^\circ\text{C}$ (Holdaway, 1972) bzw. $500 \pm 25^\circ\text{C}$ (Holland, 1984), die deutlich über den in dieser Arbeit ermittelten Gleichgewichtstemperaturen liegen. Die Gründe für diese Diskrepanzen sind nicht klar.

3.4.3 $\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ und $\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ der Reaktion Klinozoisit = Zoisit

Die Kombination der Daten bei 0,5 GPa mit denen bei 2,0 GPa ist nur möglich, wenn es sich bei 2,0 GPa ebenfalls um das 2-Phasenfeld Zoisit – Klinozoisit I handelt (s.u.). Handelt es sich bei 2,0 GPa um das 2-Phasenfeld Zoisit – Klinozoisit II, so deuten die relativ kleinen Unterschiede zwischen den Ergebnissen bei 0,5 GPa und 2,0 GPa darauf hin, daß die energetischen Unterschiede zwischen Klinozoisit I und Klinozoisit II ebenfalls sehr gering sein müssen. Aus diesem Grund ist ein prinzipieller Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Werte von $\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ und $\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ mit in der Literatur veröffentlichten Werten möglich. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte von $\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = 1,26$ kJ/Mol und $\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = 2,51$ J/Mol*K für die eisenfreie Endgliedreaktion Klinozoisit = Zoisit liegen im Bereich der in der Literatur veröffentlichten Werte (Tabelle 3.9). So schwanken die von den verschiedenen Autoren angegebenen Werte für $\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ zwischen 0,377 kJ/Mol (Helgeson et al., 1978) und $4,81 \pm 13,08$ kJ/Mol (Holland & Powell, 1990) und die Werte für $\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ zwischen 0,418 J/Mol*K (Helgeson et al., 1978) und $10,7 \pm 0,6$ J/Mol*K (Gottschalk, 1997) (Tabelle 3.9). Dabei sind die Werte für $\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ und $\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ von Jenkins et al. (1985), Berman (1988), Holland & Powell (1990) und Gottschalk (1997) größer, die von Helgeson et al. (1978) kleiner als die in dieser Arbeit ermittelten (Tabelle 3.9). Alle Daten stimmen jedoch darin überein, daß sowohl $\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ als auch $\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ positiv sind und im Vergleich mit anderen Reaktionen die Unterschiede zwischen Zoisit und Klinozoisit in $H_{(298,1)}$ und $S_{(298,1)}$ sehr klein sind. Smelik et al. (pers. Mitteilung) bestimmten kalorimetrisch $\Delta H_{(298,15)}^0$ von Zoisit. Ihr Wert von $-6880,7 \pm 6,1$ kJ/Mol stimmt gut mit den Daten von Helgeson et al. (1978) überein, ist jedoch kleiner als $\Delta H_{(298,15)}^0$ der anderen Autoren (Tabelle 3.9).

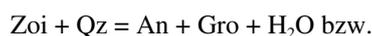
Mit $\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = 1,26$ kJ/Mol aus dieser Arbeit und $\Delta H_{(298,15)}^0 = -6880,7 \pm 6,1$ kJ/Mol von Smelik et al. (pers. Mitteilung) ergibt sich für $\Delta H_{(298,15)}^{\text{Kzo}} = -6881,96$ kJ/Mol. Im Gegensatz zu $\Delta H_{(298,15)}^0$ ist S^0 der verschiedenen Autoren mit 295,000 J/Mol*K (Holland & Powell, 1990) bis 297,576 J/Mol*K (Berman, 1988) sehr ähnlich (Tabelle 3.9). Mit $\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}} = 2,51$ J/Mol*K dieser Arbeit und einem mittleren $S^0 = 296,52$ J/Mol*K ergibt sich $S^0 = 294,01$ J/Mol*K.

Tabelle 3.9: Vergleich der Daten für $\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ und $\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ aus dieser Arbeit mit Literaturdaten sowie ΔH_f^{Zoi} und S^{Zoi} aus der Literatur

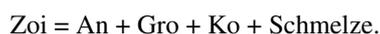
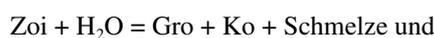
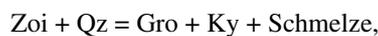
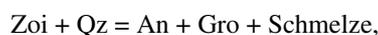
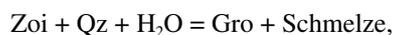
Quelle	$\Delta H_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ [kJ/Mol]	$\Delta S_{(298,1)}^{\text{Kzo-Zoi}}$ [J/Mol*K]	ΔH_f^{Zoi} [kJ/Mol]	S^{Zoi} [J/Mol*K]
diese Arbeit	1,26	2,51	/	/
Berman, 1988	5,48	10,5	- 6889,488	297,576
Chatterjee et al., 1994	/	/	- 6889,362 ± 2,617	297,374 ± 1,418
Gottschalk, 1997	3,63 ± 1,80	10,7 ± 0,6	- 6891,340 ± 0,850	297,382 ± 0,309
Halbach & Chatterjee, 1984	/	/	- 6901,082	296,450
Helgeson et al., 1978	0,377	0,418	- 6879,044	/
Hemingway et al., 1982	/	/	- 6891,177 ± 2,080	295,880 ± 0,720
Holland & Powell, 1990	4,81 ± 13,08	4	- 6896,180 ± 6,540	295,000
Jenkins et al., 1985	4,5	9,35	/	/
Smelik et al., pers. Mitteilung	/	/	- 6880,7 ± 6,1	/

3.4.4 P-T Stabilität von Fe-Zoisit

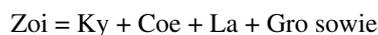
Da die bisherigen Arbeiten zur Stabilität von Zoisit ausschließlich im eisenfreien CASH-System durchgeführt wurden, ist nicht bekannt, welchen Einfluß Fe^{3+} auf die Stabilität von Zoisit ausübt und wie die obere thermische Stabilität von eisenhaltigem Zoisit aussieht. Im eisenfreien CASH-System definieren im Subsolidusbereich die Reaktionen



die oberen thermischen Stabilitäten von Zoisit + Quarz bzw. von Zoisit (Boettcher, 1970). Die entsprechenden schmelzbildenden Zoisitabbaureaktionen im Supersolidusbereich lauten (Boettcher, 1970)



Zu hohen Drücken wird das Zoisit-Stabilitätsfeld von den Reaktionen

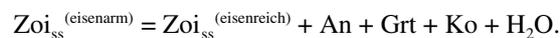
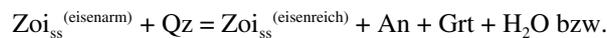


begrenzt (Schmidt & Poli, 1994; Poli & Schmidt, 1998).

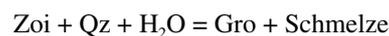
Die obere thermische Stabilität von eisenfreiem Zoisit im Subsolidusbereich wurde u.a. von Winkler & Nitsch (1962), Newton (1965, 1966), Boettcher (1970) und Chatterjee et al. (1984) untersucht. Bei Quarzsättigung liegt die obere thermische Stabilität bei ~ 710°C/0,5 GPa (Winkler & Nitsch, 1962), 620°C/0,5 GPa (Newton, 1966; Boettcher, 1970) bzw. ~ 615°C/0,5 GPa (Chatterjee et al., 1984), die obere Stabilität von Zoisit ohne Quarz bei ~ 740°C/0,5 GPa (Newton, 1965; Boettcher, 1970) bzw. ~ 710°C/0,5 GPa (Chatterjee et al., 1984). Die Abbaureaktionen von Zoisit zu höheren Drücken wurden von Schmidt & Poli (1994) und Poli & Schmidt (1998) untersucht. Die Stabilität von eisenfreiem Zoisit ist auf Drücke < 6 – 6,5 GPa begrenzt. Bei Anwesenheit von Kyanit wird das Stabilitätsfeld von Zoisit stark eingeschränkt und erstreckt sich nur noch über einen P-T Bereich von ~ 750 – ~ 880°C bei 4 GPa und ~ 930

– 990°C bei 6 GPa (Schmidt & Poli, 1994; Poli & Schmidt, 1998). Zu niedrigeren Temperaturen bildet sich Lawsonit, bei höheren Temperaturen setzt Schmelzbildung ein.

Da bei allen oben aufgeführten Zoisit-Abbaureaktionen Zoisit und Granat die einzigen Phasen sind, die Al-Fe³⁺ Mischkristalle bilden, ist für den Einfluß von Fe³⁺ auf die Stabilität von Zoisit ausschlaggebend, wie die Verteilung von Al und Fe³⁺ zwischen Zoisit und Granat ist. Da in dieser Arbeit keine der Zoisit-Abbaureaktionen direkt untersucht wurde und die Zusammensetzung der koexistierenden Granate aufgrund ihrer kleinen Korngrößen nicht mit der Mikrosonde analysiert werden konnte, kann über den Einfluß von Fe³⁺ auf die *P-T*-Stabilität von Zoisit keine konkrete Aussage getroffen werden. Allerdings deuten die Ergebnisse der Versuche bei 0,5 GPa darauf hin, daß Fe³⁺ bevorzugt in Zoisit eingebaut wird und das Stabilitätsfeld von Zoisit vergrößert. So entstanden in den eisenfreien Versuchen bei 600°C (AB 47) und 650°C (AB 73) nur Anorthit und Granat (AB 47) bzw. Anorthit, Granat und Quarz (AB 73) als Produktphasen (Tabelle 3.5), während in den eisenhaltigen Versuchen bei 600°C und 650°C orthorhombische Anwachssäume gebildet wurden. Nach den Daten von Newton (1966), Boettcher (1970) und Chatterjee et al. (1984) liegt die obere thermische Stabilität von Zoisit + Quarz bei ~ 620 ± 10°C/0,5 GPa. Falls Fe³⁺ bevorzugt in Granat eingebaut wird, sollte sich die obere thermische Stabilität zu niedrigeren Temperaturen verschieben, was im Widerspruch zu den Ergebnissen der Versuche bei 625°C/0,5 GPa (AB 93) und 650°C/0,5 GPa (AB 78) steht, in denen homogene orthorhombische Anwachssäume gebildet wurden. Dies bedeutet, daß die oberen thermischen Abbaureaktionen von eisenhaltigem Zoisit kontinuierliche Reaktionen darstellen, bei denen mit steigenden Temperaturen eisenarmer Zoisit zu eisenreicherem Zoisit abgebaut wird. Die entsprechenden Abbaureaktionen im CFASH-System lauten dementsprechend (Abb. 3.8)



Einen weiteren Hinweis darauf, daß Fe³⁺ Zoisit stabilisiert, liefern die Piston-Zylinder Versuche bei 800°C/2,0 GPa. Nach Poli & Schmidt (1998) liegt der wassergesättigte Solidus im CASH-System bei ~ 770°C/2,0 GPa, nach Boettcher (1970) betragen die Gleichgewichtsbedingungen der Reaktion



etwa 810°C/2,0 GPa. Falls Fe³⁺ die Stabilität von Zoisit erniedrigt, sollte bei 800°C/2,0 GPa eisenhaltiger Zoisit nicht mehr stabil sein, vielmehr sollte sich Schmelze bilden. Im Versuch bei 800°C/2,0 GPa und einer Pauschalzusammensetzung von 20 Mol% Al₂Fe (AB P5) konnte jedoch keine Schmelze identifiziert werden, vielmehr entstanden homogene eisenreiche orthorhombische Anwachssäume (Tabellen 3.7 & 3.8).

Auch wenn diese Argumente nicht eindeutig belegen, daß Fe³⁺ das Stabilitätsfeld von Zoisit ausdehnt, sind die Ergebnisse dieser Arbeit leichter mit einer solchen Ausdehnung zu erklären. Insbesondere zeigen die Überlegungen, daß weitere Untersuchungen zu den Stabilitätsbeziehungen im System CFASH notwendig sind. Vor allem die Phasenbeziehungen in CFASH unter Hochdruckbedingungen spielen eine wichtige Rolle, da sie für das Verständnis der Prozesse in Subduktionszonen wichtig sind. Sollte Fe³⁺ das Stabilitätsfeld von Zoisit ausdehnen, hätte dies Konsequenzen auf die obere thermische Stabilität von Lawsonit (Poli & Schmidt, 1998). In diesem Fall würde Lawsonit bei deutlich niedrigeren Temperaturen entwässern und Zoisit eine maßgebliche Fluidquelle darstellen. Dies hätte Konsequenzen auf die Modellierung des Wassertransportes in Subduktionszonen.

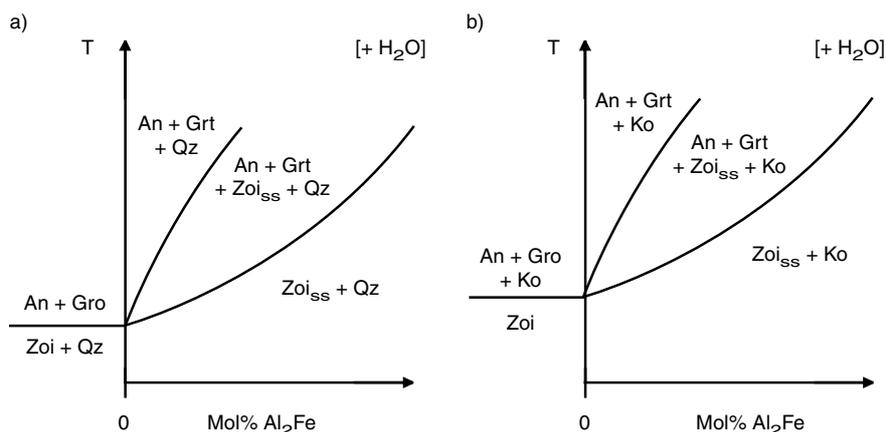


Abb. 3.8: a) Schematische Darstellung der oberen Stabilität von Zoi + Qz (projiziert von H₂O). Im CASH-System lautet die Abbaureaktion $Zoi + Qz = An + Gro$. Fe³⁺ stabilisiert Zoisit gegenüber Grandit, so daß sich im CFASH-System das Stabilitätsfeld von Zoi + Qz zu höheren Temperaturen ausdehnt. Die Abbaureaktion von Zoi + Qz im CFASH-System ist eine kontinuierliche Reaktion $Zoi^{(eisenarm)} + Qz = Zoi^{(eisenreich)} + An + Grt$, bei der mit steigenden Temperaturen sowohl Zoisit als auch Grandit eisenreicher werden. b) Schematische Darstellung der oberen Stabilität von Zoi (projiziert von H₂O). Im CASH-System lautet die Abbaureaktion $Zoi = An + Gro + Ko$. Wie in a) stabilisiert Fe³⁺ Zoisit gegenüber Grandit und ist die Abbaureaktion im CFASH-System eine kontinuierliche Reaktion $Zoi^{(eisenarm)} = Zoi^{(eisenreich)} + An + Grt + Ko$, bei der Zoi und Grt mit steigenden Temperaturen eisenreicher werden.

3.4.5 Klinozoisit Phasenbeziehungen bei 0,5 GPa

Die Daten bei 0,5 GPa zeigen deutlich, daß innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe eine Mischungslücke zwischen ~ 25 Mol% Al₂Fe und ~ 50 Mol% Al₂Fe existiert, die von den beiden monoklinen Modifikationen Klinozoisit I und Klinozoisit II begrenzt wird (Abb. 3.7; 3.9). Eine solche Mischungslücke wird auch von den Daten von Selverstone & Spear (1985) angedeutet. Ihre Daten weisen jedoch darauf hin, daß Klinozoisit I nur bei $T < \sim 450^\circ\text{C}$ stabil ist, wohingegen die in dieser Arbeit ermittelte thermische Stabilität von Klinozoisit I ~ 630°C beträgt. In zwei experimentellen Studien bei 0,3 GPa und Sauerstoffugazitäten des HM-Puffers fanden Fehr & Heuss-Aßbichler (1997) sowie Heuss-Aßbichler & Fehr (1997) ebenfalls eine Mischungslücke zwischen ~ 30 Mol% Al₂Fe und ~ 50 Mol% Al₂Fe. Der von ihnen ermittelte Solvus besitzt eine kritische Temperatur von ~ 730°C. Allerdings haben Fehr & Heuss-Aßbichler (1997) und Heuss-Aßbichler & Fehr (1997) bei ihren Überlegungen nicht den Einfluß des Zoisit – Klinozoisit 2-Phasenfeldes sowie die Möglichkeit, daß sich das 2-Phasenfeld und der Solvus schneiden, berücksichtigt. Strens (1963, 1964) postulierte aufgrund natürlicher, koexistierender Klinozoisite eine Mischungslücke innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe zwischen ~ 35 Mol% Al₂Fe und ~ 75 Mol% Al₂Fe (Abb. 3.9). Eine vergleichbare Mischungslücke beschreibt Hietanen (1974), der in natürlichen Klinozoisiten Entmischungslamellen mit ~ 30 Mol% Al₂Fe und ~ 80 Mol% Al₂Fe fand (Abb. 3.9). Diese von Strens (1963, 1964) und Hietanen (1974) beschriebene Mischungslücke ist signifikant größer als die in dieser Arbeit sowie die von Selverstone & Spear (1985), Fehr & Heuss-Aßbichler (1997) und Heuss-Aßbichler & Fehr (1997) ermittelte Mischungslücke. Ein möglicher Grund hierfür könnte eine zweite Mischungslücke innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe bei höheren Eisengehalten sein.

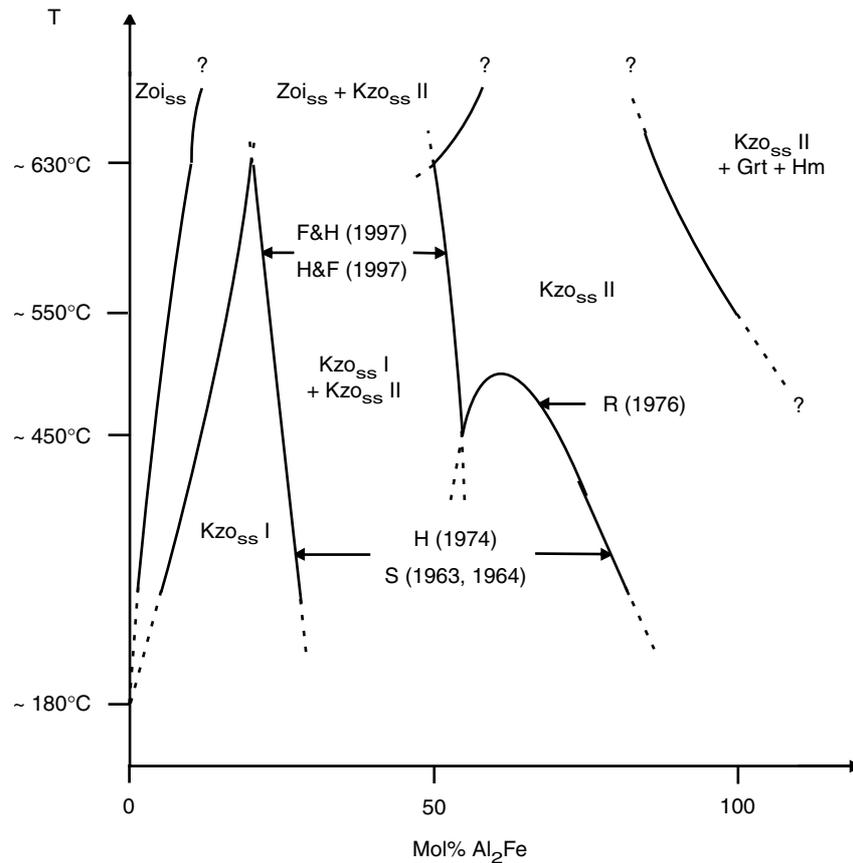
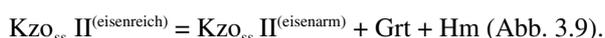


Abb. 3.9: Darstellung der Phasenbeziehungen bei 0,5 GPa zwischen Zoisit und Klinozoisit sowie innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe. Das 2-Phasenfeld Zoisit – Klinozoisit I ist sehr schmal. Die obere thermische Stabilität von Klinozoisit I liegt bei $\sim 630^\circ\text{C}$, bei höheren Temperaturen koexistiert Zoisit mit Klinozoisit II. Zusätzlich zum 2-Phasenfeld zwischen Klinozoisit I und Klinozoisit II, welches auch von Fehr & Heuss-Aßbichler (1997) und Heuss-Aßbichler & Fehr (1997) gefunden wurde, ist die von Raith (1976) postulierte Mischungslücke innerhalb von Klinozoisit II eingetragen. Bei $T < 450 - 500^\circ\text{C}$ schneidet sich die Mischungslücke nach Raith (1976) mit dem 2-Phasenfeld Klinozoisit I – Klinozoisit II, und es bildet sich eine große Mischungslücke innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe, wie sie von Strens (1963, 1964) und Hietanen (1974) beschrieben wurde. Die obere thermische Stabilität von Klinozoisit II ist durch die kontinuierliche Reaktion $\text{Kzo}_{\text{ss}} \text{II}^{(\text{eisenreich})} = \text{Kzo}_{\text{ss}} \text{II}^{(\text{eisenarm})} + \text{Grt} + \text{Hm}$ gegeben, bei der sowohl Grandit als auch Klinozoisit II mit steigenden Temperaturen eisenärmer werden. (F & H, 1997: Fehr & Heuss-Aßbichler, 1997; H & F, 1997: Heuss-Aßbichler & Fehr, 1997; H, 1974: Hietanen, 1974; R, 1976: Raith, 1976; S, 1963, 1964: Strens, 1963, 1964)

Raith (1976) beschreibt eine solche Mischungslücke zwischen $\sim 55 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ und $\sim 60 - 70 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$, die bei einer Temperatur von $\sim 550^\circ\text{C}$ und einer kritischen Zusammensetzung von $\sim 58 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ schließt (Abb. 3.9). Eine vergleichbare Mischungslücke fanden Fehr & Heuss-Aßbichler (1997) und Heuss-Aßbichler & Fehr (1997) zwischen $\sim 54 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ und $\sim 70 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$. Eine Extrapolation ihrer Daten ergibt mit $\sim 790^\circ\text{C}$ (Heuss-Aßbichler & Fehr, 1997) eine signifikant höhere kritische Temperatur für den Solvus als die Daten von Raith (1976). Die Daten dieser Arbeit zeigen, daß für $T > 500^\circ\text{C}$ eine potentielle Mischungslücke bei Eisengehalten $> 60 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ liegen muß, da Versuche mit Pauschalzusammensetzungen von $60 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ homogene monokline Anwachssäume ergaben (Tabelle 3.6; Abb. 3.7). Da für Pauschalzusammensetzungen zwischen 60 und $100 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ keine Versuche durchgeführt wurden, kann eine Mischungslücke in diesem Bereich nicht ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der Versuche bei 600°C zeigen allerdings, daß eine solche Mischungslücke bei $T = 600^\circ\text{C}$ geschlossen sein muß. Die

Zusammensetzungen der Pseudomorphosen in Versuch AB 77 (550°C, Pauschalzusammensetzung 100 Mol% Al₂Fe) von 80 ± 10 Mol% Al₂Fe (Tabelle 3.6) weisen zudem darauf hin, daß die kritische Temperatur einer solchen Mischungslücke eher bei noch tieferen Temperaturen liegen muß. Die in dieser Arbeit ermittelten minimalen Eisengehalte in Klinozoisit II bei 500°C betragen ~ 55 Mol% Al₂Fe (Abb. 3.7). Wenn die von Raith (1976) sowie Fehr & Heuss-Aßbichler (1997) und Heuss-Aßbichler & Fehr (1997) bestimmten koexistierenden Zusammensetzungen bei 500°C von ~ 55 und ~ 63 Mol% Al₂Fe (Raith, 1976) bzw. ~ 52 und ~ 77 Mol% Al₂Fe (Heuss-Aßbichler & Fehr, 1997) stimmen, deutet dies darauf hin, daß sich bei Temperaturen < 400 – 500°C die beiden Mischungslücken innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe schneiden und sich eine große Mischungslücke zwischen ~ 30 Mol% Al₂Fe und ~ 70 – 80 Mol% Al₂Fe bildet (Abb. 3.9). Ein solcher Prozeß könnte die Beobachtungen von Strens (1963, 1964) und Hietanen (1974) erklären, die eine Mischungslücke zwischen ~ 35 und ~ 75 Mol% Al₂Fe bzw. ~ 30 und ~ 80 Mol% Al₂Fe postulieren. In guter Übereinstimmung gibt Strens (1963) für die von ihm untersuchten Klinozoisite mit $T = 250 - 550^\circ\text{C}/P = 0,1 \text{ GPa}$ relativ niedrige Bildungsbedingungen an.

Die Ergebnisse der Versuche mit Pauschalzusammensetzungen von 100 Mol% Al₂Fe (AB 77, AB 79, AB 87, AB 92) spiegeln die obere thermische Stabilität von eisenreichem Klinozoisit wider. Oberhalb von $T = 550^\circ\text{C}$ sind die synthetisierten Klinozoisite deutlich eisenärmer als die Pauschalzusammensetzung von 100 Mol% Al₂Fe (Tabelle 3.6; Abb. 3.7). Gleichzeitig bildete sich in diesen Versuchen Hämatit als weitere Phase. Die Regressionsgerade in Abb. 3.7 ergibt maximale Eisengehalte in Klinozoisit II von ~ 93 Mol% Al₂Fe bei 600°C und ~ 84 Mol% Al₂Fe bei 650°C. Heuss-Aßbichler & Fehr (1997) fanden bei 0,3 GPa maximale Eisengehalte in Klinozoisit II von ~ 96 Mol% Al₂Fe bei 600°C und ~ 88 Mol% Al₂Fe bei 650 °C. Ihre Werte sind etwas größer als die Werte dieser Arbeit, was auf die unterschiedlichen Druckbedingungen oder aber die unterschiedlichen experimentellen Methoden zurückzuführen ist, stimmen aber in ihrem prinzipiellen Trend mit den Daten dieser Arbeit über. Die abnehmenden maximalen Eisengehalte in Klinozoisit II mit steigenden Temperaturen spiegeln den Abbau von Klinozoisit II zu Hämatit und Grandit wider (Abb. 3.9). Da sowohl Klinozoisit II als auch Grandit Al/Fe³⁺-Mischkristalle sind, muß diese Abbaureaktion eine kontinuierliche Reaktion sein. Die vollständige Abbaureaktion lautet dann (projiziert von Quarz und H₂O)



Bei der Reaktion werden sowohl Klinozoisit II als auch der koexistierende Grandit mit steigenden Temperaturen eisenärmer. Diese Reaktion wurde von Liou et al. (1983) beschrieben, die außerdem zeigten, daß solche kontinuierlichen Reaktionen typisch für die Phasenbeziehungen zwischen Klinozoisit, Grandit und (bei tieferen Temperaturen) Prehnit sind.

3.4.6 Phasenbeziehungen im CFASH-System bei 0,5 GPa mit steigenden Temperaturen

Die obigen Überlegungen zu den Zoisit – Klinozoisit Phasenbeziehungen, zur Stabilität von Fe-Zoisit sowie zu den Phasenbeziehungen innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe erlauben eine prinzipielle Darstellung der Phasenbeziehungen bei 0,5 GPa zwischen Zoisit und Klinozoisit sowie den anderen Phasen im CFASH-System mit steigenden Temperaturen (Abb. 3.10 – 3.15). Da es sich bei den Reaktionen im CFASH-System überwiegend um kontinuierliche Reaktionen der Al,Fe³⁺ Mischkristalle Zoisit, Klinozoisit und Grandit handelt, deren genauen T,X -Beziehungen nicht bekannt sind, können nur die diskontinuierlichen Reaktionen des eisenfreien Randsystems CASH als Temperaturmarker dienen, deren Gleichgewichtstemperaturen mit den Daten von Chatterjee et al. (1994) berechnet wurden. Ausgehend von diesen Reaktionen im CASH-System werden die T,X -Beziehungen der entsprechenden kontinuierlichen Reaktionen im CFASH-System qualitativ konstruiert. Dabei wird davon ausgegangen, daß Fe³⁺ sowohl

Zoisit (s.o.) als auch Klinozoisit I gegenüber Grandit stabilisiert. Zur Vereinfachung ist außerdem die potentielle, zweite Mischungslücke innerhalb von Klinozoisit II bei tiefen Temperaturen nicht dargestellt.

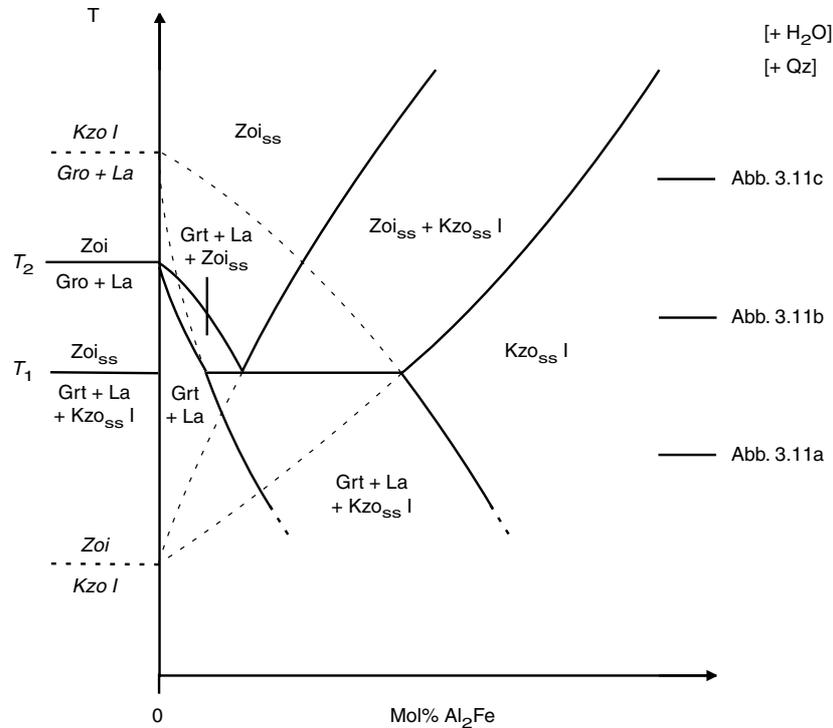
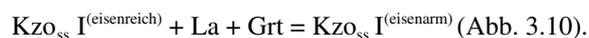


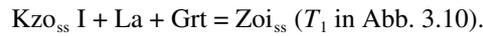
Abb. 3.10: Schematisches $T - X$ Diagramm, das die Phasenbeziehungen zwischen Zoisit, Klinozoisit, Grandit und Lawsonit bei niedrigen Temperaturen und eisenarmen Pauschalzusammensetzungen zeigt (projiziert von H_2O und Qz). Die kräftigen Linien repräsentieren die stabilen Phasenbeziehungen, die dünnen, gestrichelten Linien metastabile Verlängerungen. Unterhalb von T_1 koexistiert Klinozoisit I mit Grandit und Lawsonit und werden sowohl Klinozoisit I als auch Grandit mit steigenden Temperaturen gemäß der kontinuierlichen Reaktion $Grt + La + Kzo_{ss} I^{(eisenreich)} = Kzo_{ss} I^{(eisenarm)}$ eisenärmer. Bei T_1 schneidet diese kontinuierliche Reaktion das Zoisit – Klinozoisit 2-Phasenfeld, und es kommt zu der diskontinuierlichen Reaktion $Grt + La + Kzo_{ss} I = Zoi_{ss}$, die das erste Auftreten von eisenhaltigem Zoisit markiert. Im Zoisit – Klinozoisit I 2-Phasenfeld werden sowohl Zoisit als auch Klinozoisit I mit steigenden Temperaturen eisenreicher, während Zoisit koexistierend mit Grandit und Lawsonit mit steigenden Temperaturen eisenärmer wird. Bei T_2 kommt es zu der diskontinuierlichen, eisenfreien Reaktion $Gro + La = Zoi$, die das erste Auftreten von eisenfreiem Zoisit bei Quarzsättigung darstellt. Auf der rechten Seite der Abbildung ist angegeben, wo die entsprechenden Schnitte der ternären Darstellungen in Abb. 3.11 liegen.

Die Phasenbeziehungen im System CFASH mit steigenden Temperaturen (projiziert von Qz und H_2O) können wie folgt zusammengefaßt werden, wobei nur solche Reaktionen im einzelnen beschrieben werden, die für die Phasenbeziehungen zwischen Zoisit und Klinozoisit bzw. Zoisit/Klinozoisit und anderen Phasen eine wichtige Rolle spielen. Die in den Abb. 3.10 bis 3.15 eingetragenen Zusammensetzungen der Mischkristalle sind nur qualitativ, ebenso stellen die angegebenen Temperaturen nur eine ungefähre Größenordnung dar.

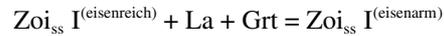
Bei $T \sim 200^\circ C$ (Abb. 3.10, 3.11a) ist noch kein Zoisit stabil. Eisenhaltiger Klinozoisit I koexistiert mit Lawsonit und Grandit. Mit steigenden Temperaturen wird Klinozoisit I eisenärmer gemäß der kontinuierlichen Reaktion



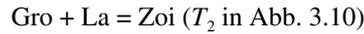
Mit steigenden Temperaturen schneidet diese Reaktion das 2-Phasenfeld Zoisit – Klinozoisit I, und es kommt zu der diskontinuierlichen Reaktion



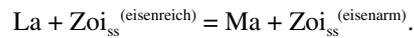
Diese Reaktion markiert das erste Auftreten von Zoisit (Abb. 3.11b; $T \sim 250^\circ\text{C}$). Es entwickelt sich das Zoisit – Klinozoisit I 2-Phasenfeld, bei dem sowohl Zoisit als auch Klinozoisit I mit steigenden Temperaturen eisenreicher werden (Abb. 3.10). Gleichzeitig nehmen die minimalen Eisengehalte in Zoisit nach der kontinuierlichen Reaktion



ab (Abb. 3.10), so daß bei $T \sim 300^\circ\text{C}$ eisenfreier Zoisit gemäß der diskontinuierlichen Reaktion



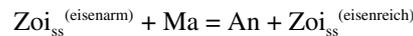
stabil ist (Abb. 3.11c) und Lawsonit und Grossular nicht mehr miteinander stabil vorkommen können. Bei $T \sim 315^\circ\text{C}$ (Abb. 3.11d) tritt Margarit auf und es kommt zu der kontinuierlichen Reaktion



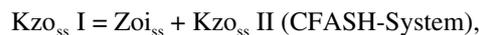
Bei $T \sim 330^\circ\text{C}$ ist Lawsonit nicht mehr stabil und eisenfreier Zoisit koexistiert mit Margarit (Abb. 3.11e). Dies bedeutet, daß Zoisit – Lawsonit Paragenesen bei 0,5 GPa auf ein sehr kleines Temperaturintervall zwischen $T \sim 250^\circ\text{C}$ und $T \sim 330^\circ\text{C}$ beschränkt sind. Bei $T \sim 360^\circ\text{C}$ (Abb. 3.11f) tritt statt Kaolinit Pyrophyllit als Al-reiche Phase auf, bei $T \sim 400^\circ\text{C}$ statt Pyrophyllit Kyanit (Abb. 3.11g). Bei etwa 500°C kommt es im CASH-System zu der diskontinuierlichen Reaktion



die das erste Auftreten von Anorthit markiert und im CFASH-System mit steigenden Temperaturen in die kontinuierliche Reaktion



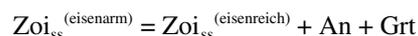
übergeht (Abb. 3.11h; $T \sim 520^\circ\text{C}$). Bei $T \sim 540^\circ\text{C}$ ist Margarit nicht mehr stabil, und Zoisit koexistiert unabhängig vom Eisengehalt mit Anorthit (Abb. 3.11i). Bei $T \sim 600^\circ\text{C}$ tritt statt Kyanit Sillimanit auf. Gleichzeitig ist das Stabilitätsfeld von Klinozoisit I nur noch sehr schmal (Abb. 3.11j, 3.12, 3.14). Bei $T \sim 620^\circ\text{C}$ und $T \sim 630^\circ\text{C}$ kommt es zu den diskontinuierlichen Reaktionen



die die oberen thermischen Stabilitäten von eisenfreiem Zoisit sowie von Klinozoisit I markieren (T_1 bzw. T_2 in Abb. 3.12, 3.14). So koexistieren bei $T \sim 650^\circ\text{C}$ Zoisit mit Klinozoisit II sowie Zoisit mit Anorthit und Grandit (Abb. 3.11k, 3.12, 3.14). Dabei werden mit steigenden Temperaturen koexistierender Zoisit und Klinozoisit II gemäß der kontinuierlichen Reaktion



eisenreicher (Abb. 3.12, 3.14). Zoisit koexistierend mit Anorthit und Grandit wird mit steigenden Temperaturen entsprechend der kontinuierlichen Reaktion



ebenfalls eisenreicher (Abb. 3.12, 3.14).

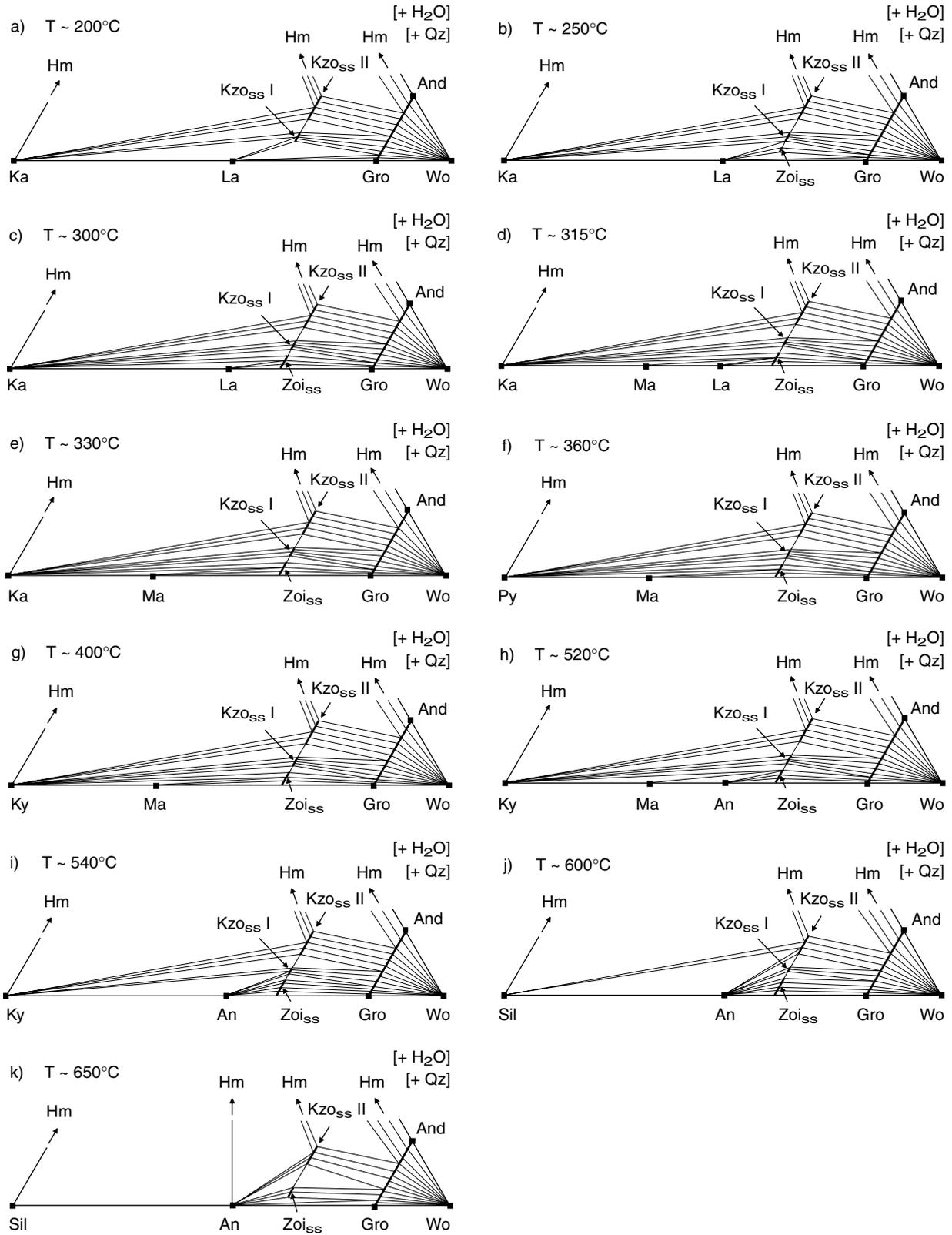
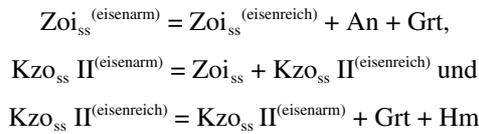


Abb. 3.11: Schematische Darstellungen der Phasenbeziehungen im CFASH-System bei 0,5 GPa mit steigenden Temperaturen (projiziert von H_2O und Qz). Bei den Diagrammen handelt es sich um einen Ausschnitt des ternären $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Diagramms der Abb. 3.1b. Die Konoden wie auch die angegebenen Temperaturen sind nur qualitativ. Isobare $T - X$ Diagramme sind in den Abbildungen 3.10, 3.12 und 3.14 dargestellt.

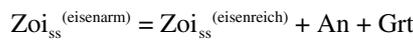
Über die Entwicklung der Phasenbeziehungen für Temperaturen über 650°C und insbesondere die Stabilitäten von Zoisit und Klinozoisit II kann nur spekuliert werden. Die Stabilitätsfelder von Zoisit und Klinozoisit II werden für $T > 650^\circ\text{C}$ von den drei kontinuierlichen Reaktionen



begrenzt (Abb. 3.11k). In Abhängigkeit vom T, X -Verlauf dieser drei Reaktionen sind mit steigenden Temperaturen zwei prinzipielle Szenarien denkbar, die die oberen thermischen Stabilitäten von Zoisit bzw. Klinozoisit II beschreiben.

Szenario 1

Die Reaktion



weist eine größere Temperaturabhängigkeit auf als die beiden anderen Reaktionen (Abb. 3.12, 3.13).

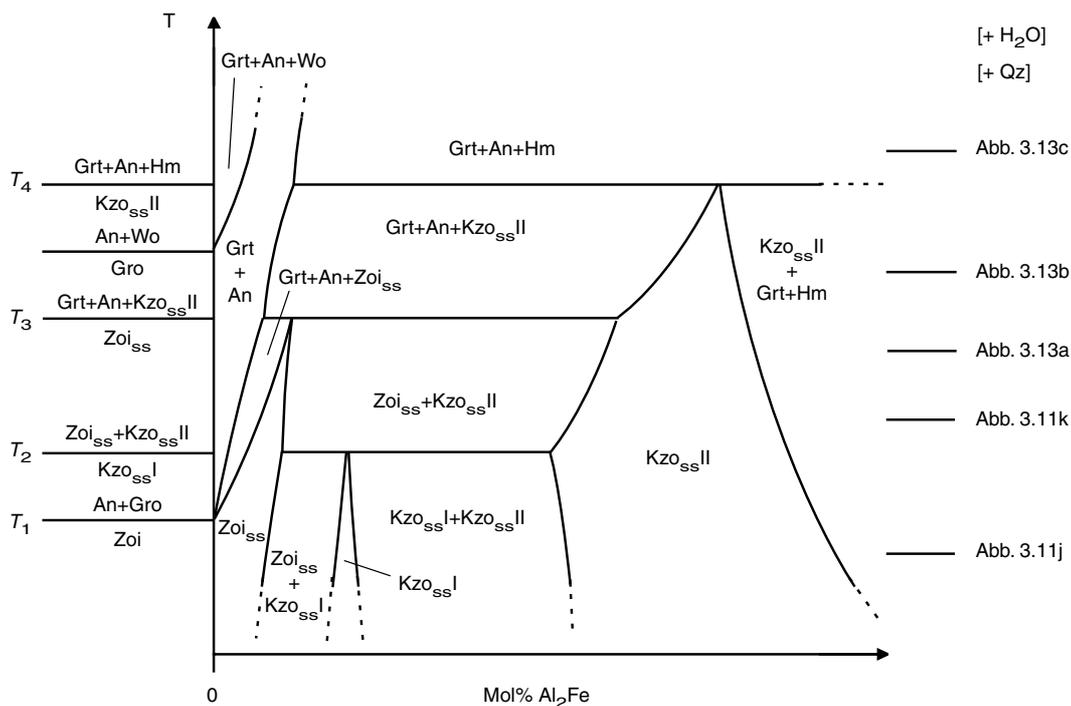
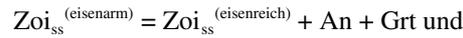


Abb. 3.12: Schematisches $T - X$ Diagramm, das die Phasenbeziehungen zwischen Zoisit, Klinozoisit, Grandit, Anorthit, Hämatit und Wollastonit bei höheren Temperaturen zeigt (projiziert von H_2O und Qz). Sowohl die Temperaturen als auch die Zusammensetzungen der Mischkristalle sind nur qualitativ. Dargestellt sind die potentiellen oberen thermischen Stabilitäten von Zoisit und Klinozoisit (*Szenario 1*). T_1 markiert die obere thermische Stabilität von eisenfreiem Zoisit. Bei T_2 wird Klinozoisit I zu Zoisit und Klinozoisit II abgebaut. Die obere thermische Stabilität von Fe-Zoisit ist durch die Reaktion $\text{Zoi}_{\text{ss}} = \text{Grt} + \text{An} + \text{Kzo}_{\text{ss}} \text{ II}$ gegeben (T_3). Bei T_4 wird Klinozoisit II zu Grandit, Anorthit und Hämatit abgebaut. Rechts sind die Lagen der entsprechenden ternären Diagramme der Abbildungen 3.11 und 3.13 angegeben.

Dies führt dazu, daß das Stabilitätsfeld von Zoisit mit steigenden Temperaturen immer kleiner wird (Abb. 3.12, 3.13a) und sich die beiden kontinuierlichen Reaktionen



schneiden. In diesem Fall kommt es zu der diskontinuierlichen Reaktion



Diese Reaktion würde die obere thermische Stabilität von Fe-Zoisit markieren. Mit weiter steigenden Temperaturen wird das Stabilitätsfeld von Klinozoisit II kleiner (Abb. 3.12, 3.13b). Die beiden kontinuierlichen Reaktionen



schneiden sich, und es kommt zu der diskontinuierlichen Reaktion



die die obere thermische Stabilität von Klinozoisit II darstellt (T_4 in Abb. 3.12, Abb. 3.11c).

Für *Szenario 1* spricht, daß Holdaway (1972) bei der experimentellen Bestimmung der thermischen Stabilität von Klinozoisit fand, daß ein Klinozoisit mit 30 Mol% Al_2Fe in Anwesenheit von Quarz bei $\sim 680^\circ\text{C}/0,5 \text{ GPa}$ zu einem Klinozoisit mit 33 Mol% Al_2Fe sowie Grandit + Anorthit abgebaut wird. Ebenso geben Holdaway (1972) und Liou (1973) als obere thermische Stabilität von Klinozoisit die Reaktion $\text{Kzo} = \text{Grt} + \text{An} + \text{Qz} + \text{Hm} + \text{H}_2\text{O}$ mit P - T Bedingungen von $\sim 780^\circ\text{C}/0,5 \text{ GPa}$ (Holdaway, 1972) bzw. $750^\circ\text{C}/0,5 \text{ GPa}$ (Liou, 1973) an.

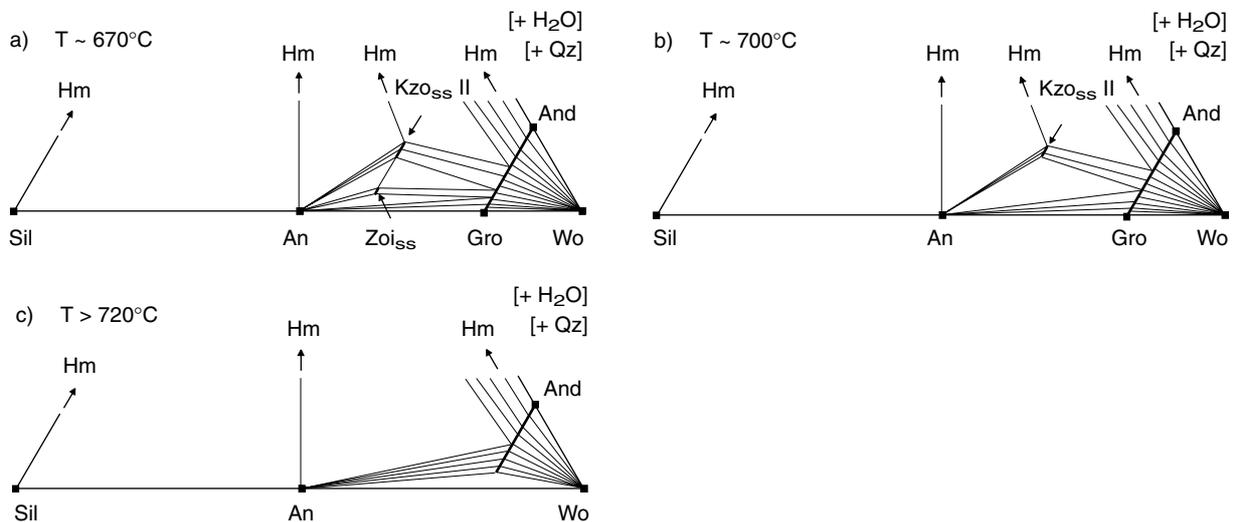
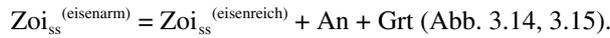


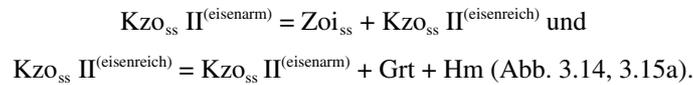
Abb. 3.13: Schematische Darstellung der Phasenbeziehungen im CFASH-System bei 0,5 GPa und Temperaturen oberhalb $\sim 650^\circ\text{C}$ (projiziert von H_2O und Qz), die die potentiellen oberen thermischen Stabilitäten von Zoisit und Klinozoisit zeigen (*Szenario 1*). Die Konoden wie auch die angegebenen Temperaturen sind nur qualitativ.

Szenario 2

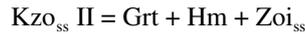
Die Temperaturabhängigkeit der beiden Reaktionen mit Klinozoisit II ist stärker als die der Reaktion



In diesem Fall verkleinert sich das Stabilitätsfeld von Klinozoisit II entsprechend der beiden kontinuierlichen Reaktionen



Die beiden Reaktionen schneiden sich, und es kommt zu der diskontinuierlichen Reaktion



die die obere thermische Stabilität von Klinozoisit II darstellt (T_3 in Abb. 3.14).

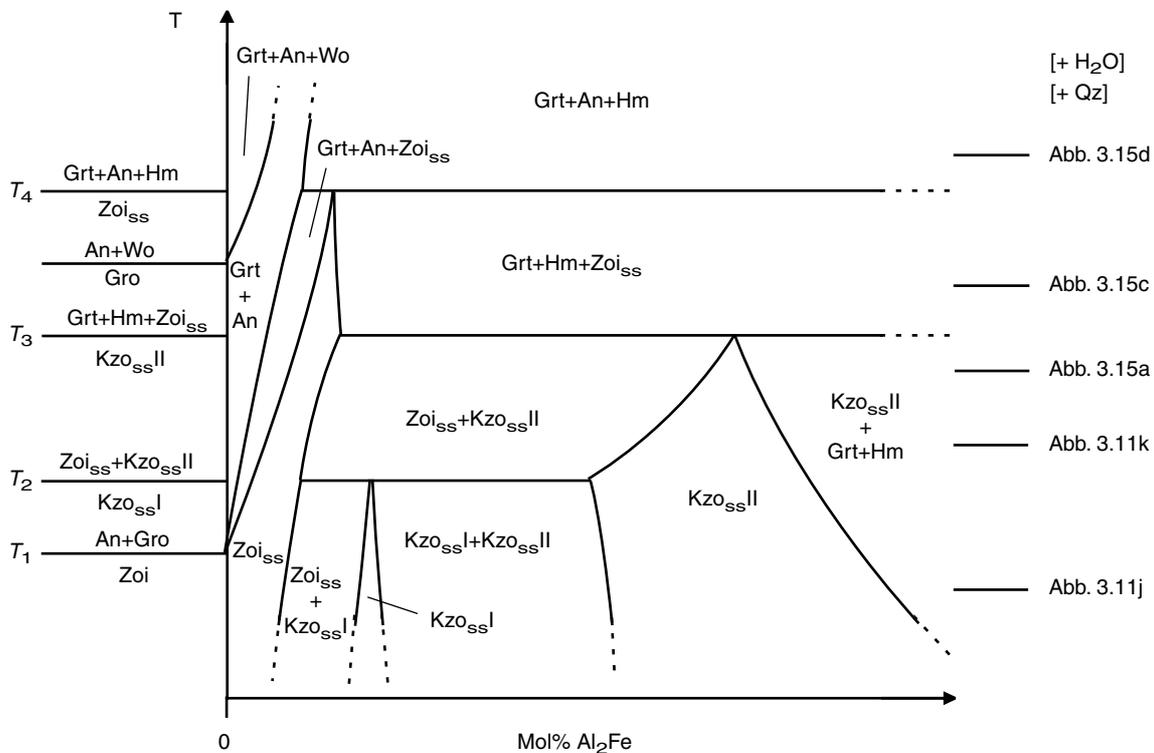


Abb. 3.14: Schematisches $T - X$ Diagramm, das die Phasenbeziehungen zwischen Zoisit, Klinozoisit, Grandit, Anorthit, Hämatit und Wollastonit bei höheren Temperaturen zeigt (projiziert von H_2O und Qz). Sowohl die Temperaturen als auch die Zusammensetzungen der Mischkristalle sind nur qualitativ. Dargestellt sind die potentiellen oberen thermischen Stabilitäten von Zoisit und Klinozoisit (*Szenario 2*). Wie in Abb. 3.12 markiert T_1 die obere thermische Stabilität von eisenfreiem Zoisit und T_2 die obere thermische Stabilität von Klinozoisit I. Im Gegensatz zu *Szenario 1* (Abb. 3.12) ist die obere thermische Stabilität von Klinozoisit II in *Szenario 2* kleiner als von Zoisit und ist durch die Reaktion $\text{Kzo}_{\text{ss}} \text{ II} = \text{Grt} + \text{Hm} + \text{Zoi}_{\text{ss}}$ gegeben (T_3). Fe-Zoisit wird erst bei T_4 instabil gemäß der Reaktion $\text{Zoi}_{\text{ss}} = \text{Grt} + \text{An} + \text{Hm}$. Rechts sind die Lagen der entsprechenden ternären Diagramme der Abbildungen 3.11 und 3.15 angegeben.

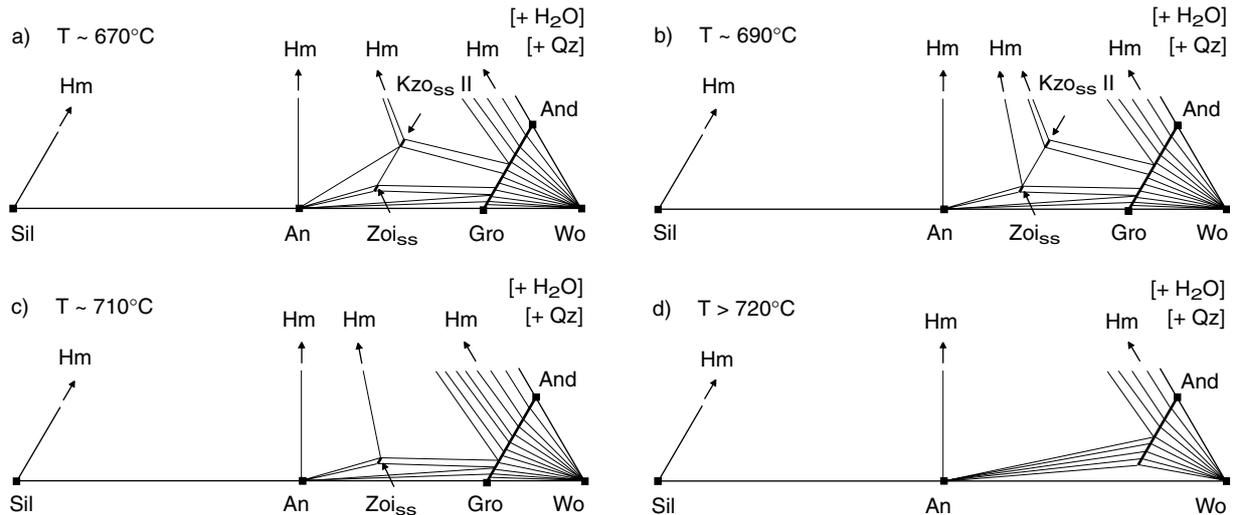
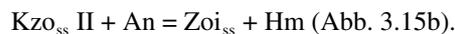
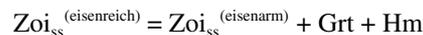
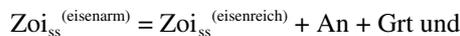


Abb. 3.15: Schematische Darstellung der Phasenbeziehungen im CFASH-System bei 0,5 GPa und Temperaturen oberhalb $\sim 650^\circ\text{C}$ (projiziert von H_2O und Qz), die die oberen thermischen Stabilitäten von Zoisit und Klinozoisit zeigen (*Szenario 2*). Bei den Diagrammen handelt es sich um einen Ausschnitt des ternären $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Diagramms der Abb. 3.1b. Die Konoden wie auch die angegebenen Temperaturen sind nur qualitativ.

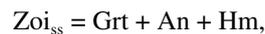
Aufgrund von phasenpetrologischen Überlegungen muß allerdings vorher die Konode $\text{An} - \text{Kzo}_{\text{ss}} \text{ II}$ (Abb. 3.15a) durch die Konode $\text{Zoi}_{\text{ss}} - \text{Hm}$ (Abb. 3.15b) ersetzt werden. Dies geschieht in der diskontinuierlichen Reaktion



Mit steigenden Temperaturen wird das Stabilitätsfeld von Zoisit aufgrund der beiden kontinuierlichen Reaktionen



kleiner (Abb. 3.14, 3.15c). Die beiden Reaktionen schneiden sich, und es kommt zu der diskontinuierlichen Reaktion



die die obere thermische Stabilität von Zoisit in *Szenario 2* darstellt (T_4 in Abb. 3.14).

Bei beiden Szenarien ist jedoch nicht berücksichtigt, daß die Phasenbeziehungen durch schmelzbildende Reaktionen beeinflusst werden können. So fanden Schmidt & Thompson (1996) in einer experimentellen Studie zu Klinozoisit in kalk-alkalinen Magmen, daß im tonalitischen System Klinozoisit mit $\sim 65 \text{ Mol\% Al}_2\text{Fe}$ bis etwa 680°C stabil ist und bei höheren Temperaturen in einer schmelzbildenden Reaktion abgebaut wird.

3.4.7 Der Einfluß von P auf die Stabilitäten von Klinozoisit I und II

Da die Versuche bei 2,0 GPa auf eisenarme Pauschalzusammensetzungen beschränkt sind, können über den Einfluß von P auf die Stabilitäten von Klinozoisit I und II nur prinzipielle Überlegungen angestellt werden. Die Ergebnisse der Versuche bei 2,0 GPa mit Pauschalzusammensetzungen von 40 Mol% Al_2Fe bei $T = 700^\circ\text{C}$ (AB P2) und $T = 800^\circ\text{C}$ (AB P6) zeigen deutlich, daß bei diesen Bedingungen Klinozoisit mit einer Zusammensetzung von 40 Mol% Al_2Fe stabil ist (Tabellen 3.7 & 3.8). Dies deutet darauf hin, daß sich die Phasenbeziehungen innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe mit steigenden Drucken signifikant ändern müssen, da Zusammensetzungen von 40 Mol% Al_2Fe bei 0,5 GPa nicht stabil sind, sondern entweder im 2-Phasenfeld Klinozoisit I – Klinozoisit II oder aber im 2-Phasenfeld Zoisit – Klinozoisit II liegen.

Für diese Änderung der monoklinen Phasenbeziehungen kann es zwei gegensätzliche Ursachen geben. Eine mögliche Ursache ist, daß sich das Stabilitätsfeld von Klinozoisit I mit steigenden Drucken zu deutlich höheren Temperaturen und Eisengehalten ausdehnt. Dies würde bedeuten, daß die monoklinen Zusammensetzungen bei 2,0 GPa ausschließlich Klinozoisit I repräsentieren und das 2-Phasenfeld Klinozoisit I – Klinozoisit II zu höheren Eisengehalten verschoben sein muß. Die andere mögliche Ursache ist, daß sich das Stabilitätsfeld von Klinozoisit I mit steigenden Drucken deutlich verkleinert. Dies würde zu einer Ausdehnung des 2-Phasenfeldes Zoisit – Klinozoisit II zu niedrigeren Temperaturen führen. In diesem Fall würden die monoklinen Zusammensetzungen bei 2,0 GPa ausschließlich Klinozoisit II repräsentieren. Da Klinozoisit II, der mit Zoisit koexistiert, eisenreicher sein muß als Klinozoisit I, könnte eine solche Ausdehnung des 2-Phasenfeldes Zoisit – Klinozoisit II zu niedrigeren Temperaturen erklären, warum natürliche Klinozoisite, die mit Zoisit koexistieren, oft Eisengehalte von ~ 30 – 50 Mol% Al_2Fe aufweisen (siehe auch Teil 4). Ein solcher Prozeß wäre auch im Einklang mit den Daten von Selverstone & Spear (1985), die als obere thermische Stabilität von Klinozoisit I ~ 450°C angeben. Da die von ihnen untersuchten Gesteine Druckbedingungen > 0,5 GPa repräsentieren, würde die verglichen mit den Daten dieser Arbeit bei 0,5 GPa deutlich niedrigere thermische Stabilität von Klinozoisit I den Einfluß des Druckes widerspiegeln.

Solange weitere experimentelle Daten zu den Phasenbeziehungen innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe fehlen, kann nicht abschließend beurteilt werden, welchen Einfluß der Druck auf die monoklinen Phasenbeziehungen hat. Da diese Phasenbeziehungen aber einen erheblichen Einfluß auf die Phasenbeziehungen zwischen Zoisit und Klinozoisit sowie zwischen Zoisit/Klinozoisit und anderen Ca,Al,Fe-Mineralen ausüben, sollten künftige Arbeiten insbesondere diese Phasenbeziehungen bei unterschiedlichen Drucken und Temperaturen untersuchen.

3.4.8 Zoisit - Klinozoisit Phasenbeziehungen als Geothermobarometer

Mit Hilfe der in dieser Arbeit bestimmten Zoisit – Klinozoisit Phasenbeziehungen können die P - T Bedingungen, unter denen sich Zoisit und/oder Klinozoisit gebildet haben, zumindest qualitativ ermittelt werden. In Gesteinen, in denen nur Zoisit oder Klinozoisit vorkommt, können die minimalen bzw. maximalen P - T Bedingungen bestimmt werden.

Die maximalen Eisengehalte in Zoisit als Funktion von P und T sind durch die Formel

$$\text{Mol\% Al}_2\text{Fe}_{\text{Zoi}}^{\text{max}} = 0,019 * T + 3,1 * P - 5,63 \quad (P \text{ in GPa, } T \text{ in } ^\circ\text{C})$$

gegeben. Die Eisengehalte in Zoisit spiegeln demnach die minimalen P - T Bedingungen wider. Da die maximalen Eisengehalte sowohl in den Versuchen bei 0,5 als auch bei 2,0 GPa sehr gut definiert und relativ unabhängig von der Koexistenz von entweder Klinozoisit I oder Klinozoisit II sind, stellen sie prinzipiell ein gutes Geothermobarometer dar. Die Temperaturunsicherheiten der Regressionsgeraden in Abb. 3.4, die die maximalen Eisengehalte in Zoisit definieren, betragen sowohl bei 0,5 als auch 2,0 GPa etwa $\pm 25^\circ\text{C}$. Ein Fehler von $\pm 0,5$ Mol% Al_2Fe bei der Bestimmung der Eisengehalte in Zoisit bewirkt einen Fehler von $\pm 25^\circ\text{C}$ für die berechnete Temperatur. Dies bedeutet, daß mit den maximalen Eisengehalte in Zoisit die Mindesttemperaturen mit einer Unsicherheit von $\pm 50 - \pm 100^\circ\text{C}$ bestimmt werden können. Der Fehler der aus den Eisengehalten in Zoisit ermittelten Mindestdrucke ist größer. So ergeben die Unsicherheiten der Regressionsgeraden in Abb. 3.4 für Drucke < 4 GPa in Abhängigkeit von der Temperatur Fehler von $\pm 0,1 - \pm 0,3$ GPa. Da ein Fehler von $\pm 0,5$ Mol% Al_2Fe bei der Bestimmung der Eisengehalte in Zoisit einem Druck von $\pm 0,16$ GPa entspricht, summieren sich die Fehler der Druckbestimmung mit Hilfe der maximalen Eisengehalte in Zoisit auf $\pm 0,25$ bis $\pm 0,45$ GPa. Dieser Fehler ist vergleichsweise groß. In Anbetracht der Tatsache, daß Zoisit typisch in Hochdruck- und Ultrahochdruckgesteinen mit Bildungsbedingungen > 2,0 GPa ist, erlauben die maximalen Eisengehalte in Zoisit dennoch eine recht gute Druckbestimmung. Da die maximalen

Eisengehalte in Zoisit nur für Temperaturen von 500 – 650°C/0,5 GPa bzw. 650 – 800°C/2,0 GPa bestimmt wurden, aber bis zu Temperaturen von ~ 180°C/0,5 GPa bzw. ~ 0°C/2,0 GPa extrapoliert wurden (Abb. 3.4), wirken sich die Fehler der Regressionsgeraden insbesondere bei niedrigen Temperaturen aus. So sollten die maximalen Eisengehalte in Zoisit als Geothermobarometer für P - T Bedingungen < 400°C/0,5 GPa und < 500°C/2,0 GPa nur mit großer Vorsicht angewendet werden, da die Fehler in diesem P - T Bereich sehr groß sind. Für P - T Bedingungen > 400°C/0,5 GPa bzw. > 500°C/2,0 GPa und bis zu Drucken von ~ 4,0 GPa sind die Fehler der ermittelten P - T Bedingungen < ± 75°C bzw. < ± 0,4 GPa.

Die minimalen Eisengehalte in Klinozoisit I als Funktion von P und T sind definiert als

$$\text{Mol\% Al}_2\text{Fe}_{\text{Kzo}}^{\text{min}} = (0,046 - 0,004 * P) * T + 3,82 * P - 8,76 \quad (P \text{ in GPa}, T \text{ in } ^\circ\text{C}).$$

Die Fehler der Regressionsgeraden in Abb. 3.4 resultieren in einer Ungenauigkeit von T von ± 30 °C. Aufgrund der größeren Temperaturabhängigkeit der Eisengehalte in Klinozoisit I verglichen mit Zoisit ergibt ein Fehler von ± 0,5 Mol% Al₂Fe bei der Bestimmung der Eisengehalte in Klinozoisit I nur einen Fehler in T von ± 20°C. Aus den Eisengehalten in Klinozoisit I können somit die Maximaltemperaturen mit einer Genauigkeit von ± 50°C bestimmt werden. Der Fehler bei der Bestimmung der Maximaldrucke ist dagegen mit ± 0,5 GPa deutlich größer. Die Bestimmung der maximalen P - T Bedingungen auf diese Art ist allerdings nur für Klinozoisit I mit Zusammensetzungen zwischen ~ 10 und 30 Mol% Al₂Fe gültig. Für die in der Natur häufig beobachteten Zusammensetzungen > 30 Mol% Al₂Fe gelten die Berechnungen nicht.

Für koexistierende Zoisit – Klinozoisit I Paare kann theoretisch der Zusammenhang zwischen P , T und K_D

$$0 = 1260 - 0,058 - 400 * P - (2,51 - 0,427 * P) * T + RT \ln K_D \quad (P \text{ in GPa}, T \text{ in K})$$

als Geothermobarometer verwendet werden. Allerdings zeigt Abb. 3.6, daß die Änderungen in K_D aufgrund des sehr schmalen 2-Phasenfeldes äußerst gering sind. Ein Fehler von ± 0,5 Mol% Al₂Fe bei der Bestimmung der Eisengehalte sowohl in Zoisit als auch Klinozoisit resultiert in einem relativen Fehler des berechneten K_D von 5 – 15%. Für die aus dem 2-Phasenfeld berechneten Werte für K_D von 1,00 – 1,14 entsprechen relative Fehler von 5 - 15% absoluten Fehlern von ~ 0,05 – 0,17. Wie Abb. 3.6 zeigt, sind mit solchen Fehlern in K_D keine sinnvollen Aussagen über die P - T Bedingungen zu treffen, da die resultierenden Fehler von P und T > ± 1 GPa bzw. > ± 200°C sind.

3.5 Schlußfolgerungen

Diese Arbeit hat gezeigt, daß das 2-Phasenfeld Zoisit – Klinozoisit I deutlich kleiner ist als bisher angenommen wurde.

Die maximalen Eisengehalte in Zoisit sind durch

$$\text{Mol\% Al}_2\text{Fe}_{\text{Zoi}}^{\text{max}} = 0,019 * T + 3,1 * P - 5,63 \quad (P \text{ in GPa}, T \text{ in } ^\circ\text{C})$$

definiert, die minimalen Eisengehalte in koexistierendem Klinozoisit sind durch

$$\text{Mol\% Al}_2\text{Fe}_{\text{Kzo}}^{\text{min}} = (0,046 - 0,004 * P) * T + 3,82 * P - 8,76 \quad (P \text{ in GPa}, T \text{ in } ^\circ\text{C})$$

gegeben. Aufgrund des schmalen 2-Phasenfeldes stellen koexistierende Zoisit – Klinozoisit I Paragenesen kein sinnvolles Geothermobarometer dar, da die Fehler mit ΔP > ± 1 GPa bzw. ΔT > ± 200°C sehr groß sind. Allerdings erlauben die Eisengehalte in Zoisit bzw. Klinozoisit I für sich betrachtet eine zumindest qualitative Abschätzung der P - T Bedingungen. So können aus den Eisengehalten in Zoisit mit der angegebenen Formel minimale P - T Bedingungen abgeschätzt werden. Für P - T Bedingungen oberhalb etwa 400°C/0,5 GPa betragen die Fehler von T_{min} bzw. P_{min} < ± 75°C bzw. < ± 0,4 GPa. Entsprechend können aus den Eisengehalten in Klinozoisit I die maximalen P - T Bedingungen abgeschätzt werden. Die Fehler von T_{max} bzw. P_{max} betragen ± 50°C bzw. ± 0,5 GPa.

Im Gegensatz zu ihrem nur geringen Nutzen als Geothermobarometer sind die ermittelten Zoisit – Klinozoisit Phasenbeziehungen jedoch gut geeignet, um in natürlichen Zoisit – Klinozoisit Paragenesen Gleichgewichtszusammensetzungen und –paragenesen zu bestimmen sowie eine relative zeitliche Abfolge aufzustellen. Dies bietet im Idealfall die Möglichkeit, klar zwischen prograden und retrograden Paragenesen zu unterscheiden. Dies ist um so wichtiger, da sowohl Zoisit als auch Klinozoisit sehr oft zoniert sind und mit Hilfe petrographischer Methoden oft nicht geklärt werden kann, welche Zonen miteinander im Gleichgewicht standen. So definierten z.B. Franz & Selverstone (1992) aufgrund petrographischer Überlegungen Randzusammensetzungen von zonierten Klinozoisiten als Hochdruckbildungen im Gleichgewicht mit Zoisit (s. o.), wohingegen die in dieser Arbeit ermittelten Phasenbeziehungen klar zeigen, daß die Kernzusammensetzungen der Klinozoisite das Hochdruckstadium repräsentieren, während die Säume einem späteren Stadium zugeordnet werden müssen.

Der Grund für das kleine 2-Phasenfeld ist eine zweite Modifikation Klinozoisit I innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe. Bei 0,5 GPa besitzt Klinozoisit I nur ein sehr kleines Stabilitätsfeld zwischen ~ 15 und 25 Mol% Al_2Fe , das sich zudem mit steigenden Temperaturen verkleinert. Die obere thermische Stabilität von Klinozoisit I liegt bei ~ 630°C/0,5 GPa. Über die Druckabhängigkeit des Stabilitätsfeldes von Klinozoisit I kann keine Aussage getroffen werden. Oberhalb von ~ 630°C/0,5 GPa koexistiert Zoisit mit eisenreicherem Klinozoisit II. Klinozoisit II besitzt Eisengehalte > 45 – 50 Mol% Al_2Fe . Unterhalb von ~ 630°C/0,5 GPa existiert innerhalb der monoklinen Mischkristallreihe ein 2-Phasenfeld zwischen Klinozoisit I mit 20 – 25 Mol% Al_2Fe und Klinozoisit II mit ~ 50 Mol% Al_2Fe .

Die Zusammensetzungen der synthetisierten Zoisite deuten darauf hin, daß Fe^{3+} das Stabilitätsfeld von Zoisit zu höheren Temperaturen ausdehnt. Da die Abbaureaktionen von Zoisit zu granatführenden Paragenesen in Abhängigkeit vom Eisengehalt potentiell sehr gute Geobarometer in Hochdruckgesteinen darstellen, sollten weitere Arbeiten insbesondere diese Abbaureaktionen in Abhängigkeit von P , T , X und f_{O_2} untersuchen. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen können außerdem helfen, Prozesse in Subduktionszonen wie z.B. den H_2O -Transport besser zu verstehen.

Teil 4

Zoisit- und Klinozoisit-Segregationen in Metabasiten (Tauern Fenster, Österreich) als Beleg für Fluid-Gesteinswechselwirkungen unter Hochdruckbedingungen

ZUSAMMENFASSUNG

Zoisit und Klinozoisit führende Hochdruckseggregationen sind weitverbreitet in Granat und Albit führenden Amphiboliten des paläozoischen Teils der Unteren Schieferhülle, südliches zentrales Tauernfenster, Österreich.

Die *Zoisitseggregationen* (primärer Mineralbestand: Zoisit + Quarz + Kalzit) entstanden während eines früh- bis präherzynischen Hochdruckereignisses ($P \gg 1,0$ GPa, $T = 500 - 600^\circ\text{C}$) in hydraulisch gebildeten Brüchen und Hohlräumen. Die hydraulische Bruchbildung war die Folge eines Fluidüberdruckes in den Metabasiten, der sich im Zuge von Entwässerungsreaktionen während der Dekompression aufgebaut hatte. Primärer Zoisit zeigt eine Wachstumszonierung mit eisenarmen Kernen (~ 9 Mol% Al_2Fe) und eisenreichen Rändern (~ 17 Mol% Al_2Fe) und besitzt hohe Sr-, Pb- und Ga-Gehalte sowie Selten-Erd-Element (SEE) Verteilungsmuster, die an den leichten Seltenen Erden (LSEE) angereichert sind. Aufgrund seiner hohen Gehalte an Spurenelementen kontrolliert er den Spurenelementhaushalt der Gesamtseggregation. Während einer herzynischen Deformation bei $\sim 0,7$ GPa/ 600°C wurde der primäre Zoisit geknickt und zerbrochen. Diese Deformation erleichterte den Abbau des primären Zoisits in sekundären Zoisit (~ 13 Mol% Al_2Fe), Klinozoisit (40 - 55 Mol% Al_2Fe), Albit (an_{20}), sekundären Kalzit und Hellglimmer während eines coalpinen Hochdruckereignisses bei 0,9 – 1,2 GPa/ $400 - 500^\circ\text{C}$.

Die *Klinozoisitseggregationen* (primärer Mineralbestand: Klinozoisit + Quarz + Omphazit + Titanit + Chlorit + Kalzit) sind mm- bis cm-mächtige, gängenförmige Körper, die sämtliche Gefügeelemente des amphibolitischen Nebengesteins durchschneiden. Sie bildeten sich während eines coalpinen Hochdruckereignisses bei 0,9 – 1,2 GPa/ $400 - 500^\circ\text{C}$. Im Zuge der alpinen Heraushebung wurde der primäre Omphazit von Amphibol, Albit, Quarz und Klinozoisit pseudomorph ersetzt.

Die Sauerstoffisotopie der *Zoisitseggregationen* und ihres Nebengesteins zeigen ein Gleichgewicht zwischen beiden an und deuten auf eine interne Fluidquelle und eine Pufferung des Fluides durch das Nebengestein hin. Die Mobilität von P, Nb und den LSEE veränderte die Spurenelementzusammensetzung des Nebengesteins in der unmittelbaren Umgebung der *Zoisitseggregationen*: Die Mobilität der LSEE spiegelt sich in abnehmenden Modalgehalten von LSEE reichen Epidoten im Nebengestein sowie in abnehmenden LSEE Gehalten in den LSEE reichen Epidoten in Richtung auf die Seggregationen wider. Dies verändert die SEE Verteilungsmuster des Nebengesteins von LSEE angereichert zu LSEE verarmt. Tektonische Diskriminierungsdiagramme, die auf den Spurenelementgehalten von Metabasiten basieren, sollten deswegen nur mit großer Vorsicht angewandt werden.

4.1 Einleitung

Gänge und Seggregationen werden vielfach benutzt, um Fluidflüsse und Elementmobilitäten während Fluid-Gesteinswechselwirkungen in metamorphen Gesteinen zu bestimmen (Giere, 1990; Philippot & Selverstone, 1991; Giere & Williams, 1992). Fluidflüsse und Elementmobilitäten während blauschiefer- bis eklogitfazieller Fluid-Gesteinswechselwirkungen sind dabei von besonderem Interesse, weil sie direkt mit den Problemen des Fluidtransportes und des Fluidrecyclings während der Subduktion und während Kontinent-Kontinent-Kollisionen

zusammenhängen und verknüpft sind mit subduktionsbezogenen metamorphen Prozessen sowie mit der Entstehung von Magmen an aktiven Plattengrenzen (Selverstone et al., 1992; Bau & Knittel, 1993; Peacock, 1993). Hochdrucksegregationen, die sich in Klüften und anderen Gesteinsfrakturen als Folge von Entwässerungsreaktionen im Nebengestein gebildet haben, können dabei direkte Informationen sowohl bezüglich der Elementmobilitäten als auch der mechanischen Aspekte des Fluidflusses geben.

Zoisit und Klinozoisit sind stabil unter blauschiefer-, eklogit-, epidot-amphibolit- und amphibolitfaziellen Bedingungen und sind weitverbreitet in Metabasiten (Spear, 1993; Poli & Schmidt, 1998). Sie kommen nicht nur als Teil des gesteinsbildenden Mineralbestandes vor (z.B. Selverstone et al., 1992), sondern ebenso als Gang- und Segregationsminerale (Thomas & Franz, 1988). Als OH-Gruppen führende Minerale sind beide in der Lage, während der Subduktion H₂O in die Tiefe zu transportieren. Zusammen mit anderen Mineralen der Epidotgruppe kontrollieren sie den Spurenelementhaushalt von insbesondere Sr, Pb, Mn, Cr und LSEE in hochdruck- und ultrahochdruckfaziellen Metabasiten (z.B. Franz et al., 1996; Nagasaki & Enami, 1998). Aus diesem Grund werden sowohl Stabilität als auch Abbau von Zoisit und/oder Klinozoisit in Hochdruckgesteinen die Spurenelementzusammensetzung von koexistierenden Hochdruckfluiden mitbestimmen und können letztendlich die Spurenelementsignatur von subduktionsbezogenen Magmen beeinflussen.

Teil 4 dieser Arbeit untersucht und beschreibt anhand Zoisit und Klinozoisit führender Hochdrucksegregationen der Unteren Schieferhülle, Tauern Fenster (Österreich), die Spurenelementmobilitäten, Fluidflüsse und die Rolle von Zoisit und Klinozoisit bei hochdruckfaziellen Fluid-Gesteinswechselwirkungen. Zoisit und Klinozoisit führende Hochdrucksegregationen sind schon früher beschrieben worden (z.B. Miller, 1977; Holland, 1979; Thomas & Franz, 1988), aber diese Arbeit präsentiert neben detaillierten petrographischen Beobachtungen sowohl Haupt-, Neben- und Spurenelementdaten als auch stabile Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopendaten von den Nebengesteinen, den Segregationen und den Segregationsmineralen. Ausgehend von diesen Daten wird die Rolle von Zoisit als eines bedeutenden Trägers von Sr, Pb und LSEE diskutiert und ein Modell für die kleinräumige Fluidbewegung und die Spurenelementmobilität während der Bildung der Segregationen präsentiert. Die Daten zeigen, daß neben Si, Al, Ca, Pb, Sr und Ga insbesondere P und die LSEE während der Fluid-Gesteinswechselwirkungen mobilisiert wurden. Diese Mobilisierung führte zu einer deutlichen Veränderung der Spurenelementverteilungsmuster im direkt angrenzenden Nebengestein.

4.2 Geologischer Rahmen und Probenbeschreibung

Die untersuchten Proben stammen aus der Unteren Schieferhülle des südlichen zentralen Tauern Fensters, Österreich (Morteani, 1974; Abb. 4.1a). Bei ihr handelt es sich um eine polymetamorphe Sequenz präherzynischer und permo-mesozoischer Granatglimmerschiefer, Gneise und Amphibolite, die zusammen die Venedigerdecke bilden (Abb. 4.1b) (Frisch, 1977; Raith et al., 1977). Die untersuchten Segregationen kommen in einem fein- bis mittelkörnigen Granatamphibolit, der Lagen riesenkörniger Granate mit Durchmessern von mehreren cm enthält, sowie in einem fein- bis mittelkörnigen Amphibolit mit mm-großen Albitporphyroblasten vor. Reliktische Hochdruckparagenesen, die in dem Granatamphibolit erhalten geblieben sind (Raith et al., 1977), belegen ein erstes Hochdruckereignis mit *P-T* Bedingungen im Übergangsbereich von der Epidot-Blauschieferfazies zur Eklogitfazies von $1,5 \pm 0,2$ GPa und $500 \pm 50^\circ\text{C}$ (genannt HP 1; Zimmermann, 1992).

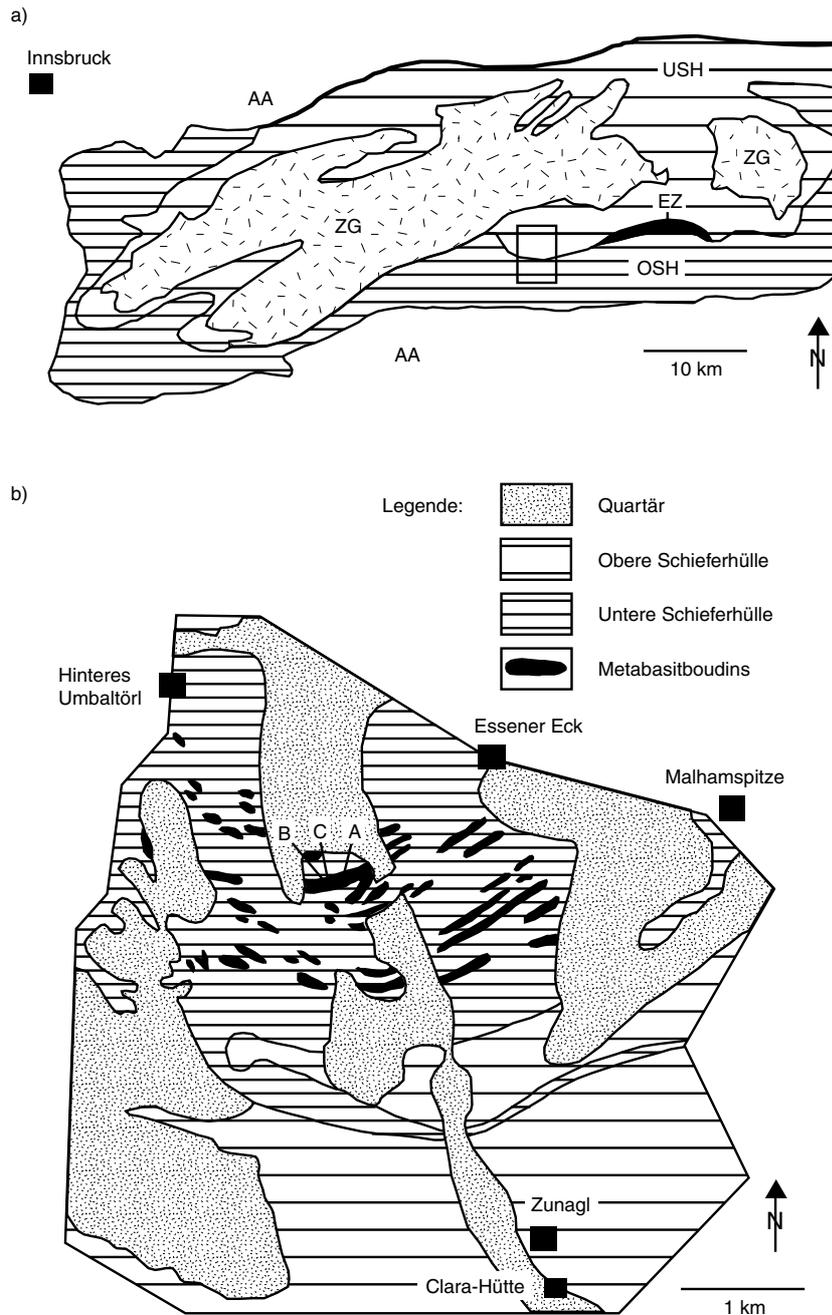


Abb. 4.1: (a) Vereinfachte geotektonische Karte des Tauern Fensters, Österreich. Der Kasten zeigt das Arbeitsgebiet im Umbaltal, Süvnediger (OSH: Obere Schieferhülle; USH: Untere Schieferhülle; ZG: Zentralgneis; EZ: Eklogitzone; AA: Austroalpine Einheiten). (b) Vereinfachte geologische Karte des Umbaltales (modifiziert entsprechend eigener Kartierung) nach der Geologischen Karte der Republik Österreich 1:50,000, Blatt 151 Krimml (Geologische Bundesanstalt Wien, 1979); A, B und C sind die Probenlokalitäten.

Tabelle 4.1: Probenliste

Lokalität	A	A	A	B	C
Zoisitsegregation	ZS-I	ZS-II		ZS-III	ZS-IV
Klinozoisitsegregation			KS-I		
Segregationsproben	ZS-I/1	ZS-II/2 bis ZS-II/7	KS-I/3 bis KS-I/7	ZS-III/7; ZS-III/15	ZS-IV/5
Nebengesteinsproben		ZS-II/1	KS-I/1; KS-I/2	ZS-III/1 bis ZS-III/6; ZS-III/8 bis ZS-III/13	ZS-IV/1 bis ZS-IV/4
Mineralseparate					
Zoi		ZS-II/Zoi1 bis ZS-II/Zoi8		ZS-III/Zoi1 bis ZS-III/Zoi6	
Kal		ZS-II/Kal1 bis ZS-II/Kal4			
Chl		ZS-II/Chl1; ZS-II/Chl2			
Qz		ZS-II/Qz1; ZS-II/Qz2			

Abkürzungen: ZS = Zoisitsegregation; KS = Klinozoisitsegregation; Zoi = Zoisit; Kal = Kalzit; Chl = Chlorit; Qz = Quarz

Tabelle 4.2a: Mineralogie der Segregationsproben

Probe	Zoi	Kzo/p	Kzo/s	Qz	Kal	Pl	Ms	Pg	Chl	Am	Pseud	Ttn
ZS-I												
ZS-I/1	+	-	+++	-	+	-	oo	+	-	-	-	-
ZS-II												
ZS-II/2	++++	-	oo	+++	oo	o	oo	-	oo	-	-	-
ZS-II/3	++++	-	ooo	++	o	oo	oo	-	ooo	-	-	-
ZS-II/4	++++	-	ooo	+++	ooo	oo	ooo	ooo	ooo	-	-	-
ZS-II/5	++++	-	ooo	+++	o	oo	ooo	ooo	ooo	-	-	-
ZS-II/6	+++	-	ooo	++++	oo	oo	ooo	-	ooo	-	-	-
ZS-II/7	++++	-	ooo	+++	oo	oo	ooo	-	ooo	-	-	-
ZS-III												
ZS-III/7	++++	-	ooo	+++	oo	oo	ooo	-	ooo	-	-	-
ZS-III/15	++++	-	ooo	+++	oo	ooo	ooo	-	ooo	-	-	-
ZS-IV												
ZS-IV/5	+++	-	oo	+++	oo	oo	-	-	ooo	-	-	-
KS-I												
KS-I/3	-	+++	-	++	o	-	-	-	oo	oo	+	-
KS-I/4	-	+++	-	+++	o	-	-	-	oo	oo	oo	ooo
KS-I/5	-	++++	-	-	o	-	-	-	oo	oo	oo	ooo
KS-I/6	-	++++	-	+++	-	-	-	-	-	-	o	-
KS-I/7	-	++++	-	+	ooo	-	-	-	oo	oo	-	ooo

Abkürzungen: Zoi = Zoisit; Kzo/p = primärer Klinozoisit; Kzo/s = sekundärer Klinozoisit; Qz = Quarz; Kal = Kalzit; Pl = Plagioklas; Ms = Muskowit; Pg = Paragonit; Chl = Chlorit; Am = Amphibol; Pseud = Pseudomorphosen nach Omphazit; Ttn = Titanit; +++++ ≥ 50 Vol%; ++++ = 30 - 50 Vol%; +++ = 20 - 30 Vol%; ++ = 10 - 20 Vol%; + = 5 - 10 Vol%; oo = 1 - 5 Vol%; ooo ≤ 1 Vol%; - = nicht vorhanden

Tabelle 4.2b: Mineralogie der Nebengesteinsproben

Lithologie/ Probe	Dist	Am	Pl	Grt	Ttn	Chl	Kal	Op	Bt	Kzo	Zoi	Ms	Qz	Zrn	Ap	Aln
Grt-Amph																
ZS-II/1	/	+++	++	+	oo	+	oo	o	o	oo	-	-	-			
KS-I/1 (fr)	/	+++	++	o	oo	o	ooo	oo	oo	oo	-	-	-			
KS-I/1 (gebl)	/	++++	+++	-	ooo	ooo	-	-	-	ooo	-	-	-			
KS-I/2 (fr)	/	+++	+++	+	oo	o	ooo	oo	oo	oo	-	-	-			
KS-I/2 (gebl)	/	++++	+++	-	ooo	ooo	-	-	-	-	-	-	-			
Alb-Amph																
Profil 1																
ZS-III/1	5	+++	++	+	oo	ooo	ooo	oo	ooo	ooo	-	ooo	-			
ZS-III/2	15	+++	++	+	oo	ooo	ooo	oo	ooo	ooo	-	ooo	-			
ZS-III/3	24	+++	++	+	oo	ooo	ooo	oo	ooo	ooo	-	ooo	-			
ZS-III/4	35	+++	++	+	oo	ooo	ooo	oo	ooo	ooo	-	ooo	-			
ZS-III/5	57	+++	++	+	oo	ooo	ooo	oo	ooo	ooo	-	-	-			
ZS-III/6	87	+++	++	+	oo	oo	ooo	oo	ooo	ooo	-	-	ooo			
Profil 2																
ZS-III/8	5	+++	+	+	oo	-	ooo	oo	ooo	ooo	-	-	-	REM	REM	REM
ZS-III/9	12	+++	++	+	oo	-	ooo	ooo	ooo	ooo	-	-	-			
ZS-III/10	25	+++	++	+	oo	ooo	ooo	ooo	ooo	ooo	-	-	-			
ZS-III/11	37	+++	++	+	ooo	ooo	ooo	ooo	ooo	ooo	-	-	-			
ZS-III/12	52	+++	++	+	ooo	oo	ooo	ooo	ooo	ooo	-	-	-			
ZS-III/13	67	+++	++	+	ooo	oo	ooo	ooo	ooo	ooo	-	-	-	REM	REM	REM
Profil 3																
ZS-IV/1	6	++++	++	oo	ooo	-	o	ooo	ooo	oo	oo	-	-			
ZS-IV/2	15	++++	++	oo	ooo	-	o	ooo	-	oo	oo	-	-			
ZS-IV/3	25	+++	+++	oo	-	-	o	ooo	-	oo	oo	-	-			
ZS-IV/4	35	+++	+++	oo	ooo	-	o	ooo	-	oo	oo	-	-			

Abkürzungen: Grt-Amph = Granatamphibolit; Alb-Amph = Albit führender Amphibolit; (fr) = frisch; (gebl) = gebleichter Saum; Dist = Distanz der Probe von der Segregation [mm]; Am = Amphibol; Pl = Plagioklas; Grt = Granat; Ttn = Titanit; Chl = Chlorit; Kal = Kalzit; Op = opake Phasen undifferentiert; Bt = Biotit; Kzo = Klinozoisit; Zoi = Zoisit; Ms = Hellglimmer; Qz = Quarz; Zrn = Zirkon; Ap = Apatit; Aln = SEE-reicher Epidot; ++++ \geq 50 Vol%; +++ = 30 - 50 Vol%; ++ = 20 - 30 Vol%; + = 10 - 20 Vol%; o = 5 - 10 Vol%; oo = 1 - 5 Vol%; ooo \leq 1 Vol%; - nicht vorhanden; REM = mit REM nachgewiesen

Gefügekriterien, Mineralchemie und Sm-Nd Altersdatierungen (Franz et al., 1989) deuten auf ein früh- bis präherzynisches Alter dieser Hochdruckmetamorphose hin. Dem Hochdruckereignis folgte eine herzynische Mittel- bis Niederdruckmetamorphose bei $0,7 \pm 0,1$ GPa/ $600 \pm 50^\circ\text{C}$ (S 1; Zimmermann, 1992). Diese führte lokal zur Anatexis (Satir & Morteani, 1982) und bildete die Hauptgefügemerkmale der Metabasite (Zimmermann, 1992).

Die alpine metamorphe Entwicklung gliedert sich in ein coalpines Hochdruckereignis (HP 2; Zimmermann, 1992) bei $1,0 \pm 0,1$ GPa/ $450 \pm 50^\circ\text{C}$ und die Tauernkristallisation bei $\sim 0,5$ GPa/ 500°C (S 2; Zimmermann, 1992). Obwohl beide alpinen Ereignisse das gesamte Gebiet erfaßten, blieben präalpine Mineralparagenesen und Gefüge erhalten (Zimmermann, 1992). Sowohl in den Granatglimmerschiefern, den Gneisen als auch den Metabasiten sind präalpine Foliationen und Falten weit verbreitet, und insbesondere die rigiden Amphibolite zeigen gut erhaltene präalpine Mineralparagenesen.

Es wurden vier Zoisitsegregationen (ZS-I; ZS-II; ZS-III; ZS-IV) und eine Klinozoisitsegregation (KS-I) beprobt (Tabelle 4.1). ZS-III und ZS-IV stammen von zwei metergroßen Bouldern des Albit führenden Amphibolits, die beide mit Sicherheit von dem umgebenden Metabasithorizont stammen. Weder ZS-III noch ZS-IV zeigen makroskopisch alpine Merkmale. ZS-I, ZS-II und KS-I stammen aus einem Granatamphibolit und waren nicht mehr

als 100 m voneinander entfernt aufgeschlossen. ZS-I ist eine alpin stark überprägte Zoisitsegregation, wohingegen ZS-II und KS-I frische Zoisit- bzw. Klinozoisitsegregationen sind, die wie ZS-III und ZS-IV keine makroskopisch erkennbaren alpinen Merkmale aufweisen. Nebengesteinsproben wurden sowohl vom Albit führenden Amphibolit (Nebengestein von ZS-III & ZS-IV) sowie vom Granatamphibolit (Nebengestein von ZS-I, ZS-II & KS-I) genommen. Um mineralogische und geochemische Veränderungen in der unmittelbaren Umgebung von ZS-III und ZS-IV zu untersuchen, wurde das direkt an die Segregationen angrenzende Nebengestein entlang dreier Profile beprobt. Das Nebengestein von ZS-III wurde über Profillängen von 87 mm (Profil 1) bzw. 67 mm (Profil 2) beprobt, jenes von ZS-IV über eine Profillänge von 35 mm (Profil 3). Die mineralogische Zusammensetzung aller Proben ist in den Tabellen 4.2a, b aufgelistet.

4.3 Methodik

Um Spurenelementgehalte der Segregationsminerale zu bestimmen, wurden von den Zoisitsegregationen ZS-II und ZS-III repräsentative Mineralseparate hergestellt. Dazu wurden relativ saubere Bereiche der Segregationen grob zerkleinert, möglichst monomineralische Bruchstücke abgetrennt und diese mit einer Scheibenmühle gemahlen. Die 125-250 µm Fraktionen wurden dann mit einem Magnetscheider weiter separiert. Bis auf die Zoisitseparate ZS-II/Zoi1 und ZS-II/Zoi6 wurden bei allen Separaten im Anschluß an die Magnetscheidung noch eventuell vorhandene Verunreinigungen unter einem Binokular mit der Hand aussortiert. ZS-II/Zoi1 und ZS-II/Zoi6 wurden nach der Magnetscheidung nicht weiter bearbeitet und enthalten wahrscheinlich geringe Verunreinigungen von Chlorit, Hellglimmer, Quarz und Plagioklas. Repräsentative Segregationsgesamtproben haben ein Gewicht von 200 - 500 g. Von dem Nebengestein der Segregationen ZS-I, ZS-II und KS-I wurde eine repräsentative Probe von etwa 1 kg genommen. Im Sinne einer hohen Ortsauflösung wurde das Nebengestein von ZS-III und ZS-IV in Form von dünnen, 20 - 100 g schweren Scheiben entlang der drei Profile beprobt. Minerale wurden an der Technischen Universität Berlin mit einer CAMEBAX Elektronenstrahlmikrosonde analysiert, die mit einem wellenlängendispersiven System ausgestattet ist, und es wurde das CAMECA XMAS/PAP Korrekturprogramm verwendet. Der Probenstrom beträgt 16,4 nA bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV. Als Standards dienten natürliche Minerale (Andalusit: Si, Al; Olivin: Mg; Albit: Na; Orthoklas: K; Wollastonit: Ca; Strontianit: Sr) sowie synthetische Materialien (Metalle: Fe, Mn; Oxide: Ti). Die Zählzeiten betragen 10s für den Peak und 5s für den Hintergrund. In Abhängigkeit vom Absolutgehalt ist der relative Fehler $1\sigma < 2\%$ für > 10 Oxid Gew.%, = 2 - 4% für 5 - 10 Oxid Gew.%, = 4 - 6% für 1 - 5 Oxid Gew.% und $> 6\%$ für < 1 Oxid Gew.%. Die Analysen der akzessorischen Minerale wurden an der Technischen Universität Berlin an einem Hitachi S-4000 REM mit einem EDX-System durchgeführt. Die Minerale selbst wurden mittels Elementverteilungsbildern identifiziert. Die Haupt- und Spurenelementzusammensetzungen sowohl der Mineralseparate als auch der Gesamtgesteinsproben wurden an der Technischen Universität Berlin mit der RFA an Schmelztabletten bestimmt. Zur Kalibrierung der RFA wurden internationale Gesteinsstandardproben verwendet. 1σ Fehler betragen für Hauptelemente (%rel.) $\pm 0,1$ für Fe, Mg, Ca, Na, K; $\pm 0,05$ für P; $\pm 0,01$ für Ti; $\pm 0,5$ für Si; $\pm 0,2$ für Al, und für Spurenelemente (in ppm) Ba ± 17 , Co ± 4 , Cr ± 20 , Cu ± 18 , Ga ± 2 , Hf ± 1 , Mn ± 85 , Nb ± 3 , Ni ± 12 , Pb ± 9 , Sc ± 4 , Sr ± 8 , V ± 7 , Zn ± 7 , Zr ± 11 . Die SEE und Yttrium in Mineralseparaten und Gesamtgesteinsproben wurden am GFZ, Potsdam, mit der ICP-AES bestimmt. Die Methode ist detailliert beschrieben in Zuleger & Erzinger (1988). Die Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopie wurde am Geochemischen Institut der Universität Göttingen bestimmt. Der Sauerstoff der Silikate wurde nach der

konventionellen Methode von Borthwick & Harmon (1982) mit ClF_3 extrahiert. CO_2 wurde nach der Methode von McCrea (1950) mit H_3PO_4 bei 25°C aus den Karbonaten gelöst. Etwa ein Drittel der Proben wurde doppelt gemessen und die Ergebnisse gemittelt. Werte für $\delta^{18}\text{O}$ von Doppelanalysen wurden zu $0,2\text{‰}$ reproduziert. Wenigstens eine Quarz Standardprobe wurde zusammen mit sechs unbekanntenen Proben gemessen und zu $0,2\text{‰}$ reproduziert. Alle Proben wurden mit einem Finnigan MAT 251 Massenspektrometer gemessen, das auf die VSMOW-SLAP Skala von Coplen (1996) kalibriert war. $\delta^{18}\text{O}$ -Werte werden als Standard ‰ Abweichung relativ zu VSMOW angegeben. $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden als Standard ‰ Abweichung relativ zu PDB angegeben.

4.4 Ergebnisse

4.4.1 Beschreibung der Segregationen und ihrer Nebengesteine

4.4.1.1 Zoisitseggregationen

Die Zoisitseggregationen sind einige cm bis einige dm groß, mit spektakulären Zoisitkristallen von bis zu 20 cm Länge. Sie kommen als isolierte Körper in den Granatamphiboliten und den Albit führenden Amphiboliten (Abb. 4.2a, b) vor. Die Kontakte zwischen Zoisitseggregationen und dem Nebengestein sind in den meisten Fällen sehr scharf, in einigen Fällen sind sie jedoch auch über einige mm diffus. Generell sind die Kontakte planar mit sporadischen, kleinen (mm bis cm großen) Apophysen in das Nebengestein (Abb. 4.2a). Die äußeren Formen der Segregationen können unterschiedlich sein: ZS-I und ZS-II sind nahezu rechteckig ohne makroskopisch erkennbare Beziehungen zu Gefügemerkmalen des Nebengesteins. ZS-III ist linsenförmig und ebenfalls ohne sichtbaren Bezug zu Gefügemerkmalen des Nebengesteins. ZS-IV ist kugelig bis linsenförmig und ist senkrecht zum Lagenbau des Albit führenden Amphibolits orientiert.

Die Zoisitseggregationen ZS-II, ZS-III und ZS-IV besitzen einen identischen Mineralbestand (Tabelle 4.2a) mit großem, idiomorphem Zoisit (30 bis > 50 Vol%), xenomorphem Quarz (30 – 50 Vol%) und Kalzit I (< 10 Vol%) in den Zoisit Zwischenräumen. Sekundäre Minerale mit Modalgehalten von jeweils ≤ 1 Vol% sind Plagioklas, Chlorit, Kalzit II, Klinozoisit und Hellglimmer. Primäre Zoisitkristalle (Abb. 4.2b & 4.3a) erreichen ihre größte Länge in [010], besitzen einen plattigen bis tafeligen Habitus parallel (001) und fächern typischerweise parallel der sehr gut ausgebildeten (100) Spaltbarkeiten aus. Sie sind wahllos in den Segregationen orientiert und zeigen keine Gefügebeziehungen zum Nebengestein oder zu den Segregationsrändern. Die meisten Zoisitkristalle sind deformiert (Abb. 4.3a, c). Sie sind parallel zu [010] verbogen und zeigen typischerweise Knickfalten mit der Faltenachsebene parallel (001) und den Faltenachsen in [010]. Einige Kristalle besitzen schmale Scherbahnen senkrecht (001), an denen die (100) Spaltbarkeiten um < 1 mm versetzt sind. Primäre Kalzite I kommen als cm-große, idiomorphe bis hypidiomorphe Kristalle vor (Abb. 4.2b). Die sekundären Minerale Chlorit, Kalzit II, Plagioklas, Hellglimmer und Klinozoisit sind generell mit Deformationserscheinungen in den Zoisitkristallen assoziiert. Plagioklas kommt außerdem als schmaler Saum um primären Zoisit an seinen Kontakten zu Quarz vor. Hellglimmer ist überwiegend Paragonit, untergeordnet tritt Muskowit auf. In der Zoisitseggregation ZS-I ist nahezu aller primärer Zoisit pseudomorph von sekundärem Klinozoisit, Hellglimmer und Kalzit II ersetzt. Zoisitrelikte in diesen Pseudomorphosen lassen jedoch immer noch die typischen Deformationstexturen der primären Zoisite wie Knickfaltung erkennen.

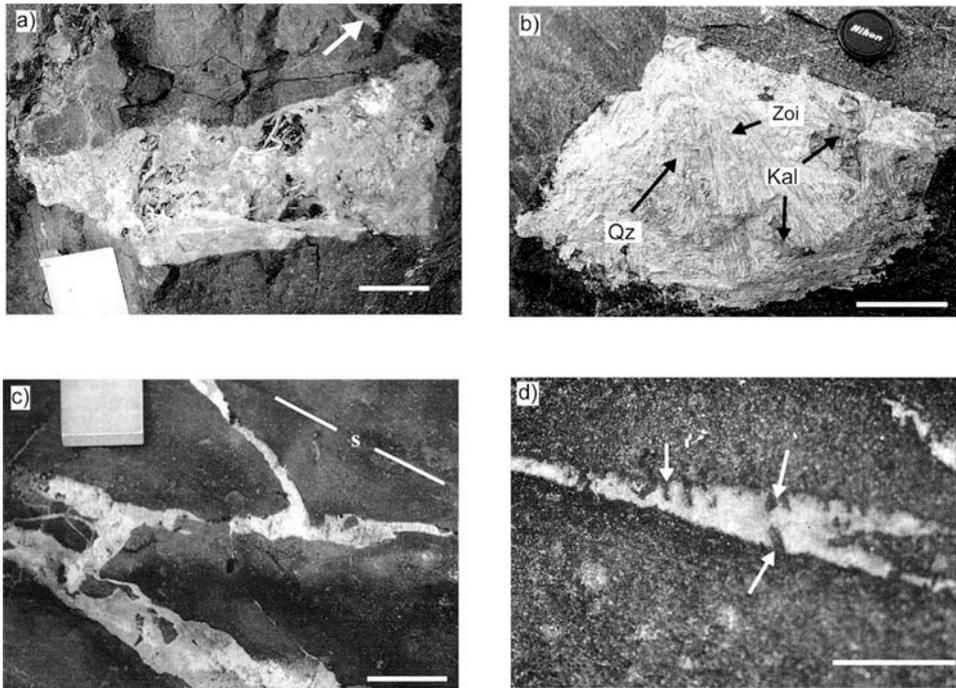


Abb. 4.2: Photographien der Zoisit- und Klinozoisit-segregationen: (a) Zoisit-segregation in Granatamphibolit. Die Kontakte zwischen der Segregation und dem Nebengestein sind scharf. An der rechten oberen Ecke der Segregation ist eine kleine Apophyse (Pfeil) in das Nebengestein zu erkennen (Maßstab = 7 cm). (b) Zoisit-segregation (ZS-IV) in Albitamphibolit. Gut sind der scharfe Kontakt zwischen Segregation und Nebengestein zu erkennen sowie die fächerförmige Ausbildung der tafeligen Zoisitkristalle (Zoi). Quarz (Qz) befindet sich in den Zwischenräumen der Zoisitkristalle. Primärer Kalzit (Kal) bildet cm-große hypidiomorphe Kristalle (Maßstab = 7 cm). (c) Klinozoisit-segregation CS-I in Granatamphibolit. CS-I unterscheidet sich deutlich von den Zoisit-segregationen aufgrund ihrer gangförmigen Ausbildung, die ein zusammenhängendes Netzwerk bildet. Die individuellen Gängchen von CS-I verlaufen sowohl konkordant als auch deutlich diskordant zur Foliation des Nebengesteins (Maßstab = 7 cm). (d) Detail der Klinozoisit-segregation CS-I. Deutlich sind Pseudomorphosen nach Omphazit (Pfeil) zu erkennen, die vom Kontakt Segregation – Granatamphibolit in die Segregation hinein reichen. Dieser Teil der Segregation besteht nahezu ausschließlich aus Klinozoisit (Maßstab = 1 cm).

4.4.1.2 Klinozoisit-segregation

Die Klinozoisit-segregation KS-I besteht aus einem Netzwerk gängchenförmiger Körper, die auf einer Fläche von etwa 1 x 1 m im Granatamphibolit aufgeschlossen sind (Abb. 4.2c). Die gängchenförmigen Körper sind < 1 cm bis zu 5 cm mächtig und verlaufen entweder konkordant zur Foliation des Nebengesteins oder durchschneiden diese klar in schrägen bis rechten Winkeln (Abb. 4.2c). In dickeren Bereichen sind vereinzelt cm-große Bruchstücke des Nebengesteins von den gängchenförmigen Körpern eingeschlossen. Im Gegensatz zu den Zoisit-segregationen, in denen die primären Zoisitkristalle deutlich deformiert sind, zeigt KS-I keine makroskopisch erkennbare Deformation. Im Vergleich zu den Zoisit-segregationen besitzt KS-I einen komplexeren mineralogischen Aufbau. Die zentralen Bereiche von KS-I bestehen aus Klinozoisit und Nestern von xenomorphem Quarz (Tabelle 4.2a). Die Quarzkristalle zeigen keinerlei Anzeichen einer Deformation oder Rekristallisation. Klinozoisit kommt entweder feinkörnig und xenomorph in monomineralischen Zonen um die Quarznester vor oder mittelkörnig und idiomorph in den Quarznestern. Die Randbereiche und kleine Apophysen von KS-I bestehen überwiegend aus Klinozoisit und untergeordnet aus Chlorit, Amphibol, Kalzit und idiomorphem Titanit (< 2 mm). Vereinzelt kommen bis zu 2 mm große symplektitische Pseudomorphosen von Klinozoisit, Amphibol und Plagioklas nach Omphazit vor (Abb. 4.2d),

die rechteckige, rhombische oder hexagonale Querschnitte aufweisen. Diese Pseudomorphosen kommen bevorzugt entlang der Kontakte zwischen Klinozoisitsegregation und Nebengestein vor und reichen in die Segregation hinein (Abb. 4.2d). Vereinzelt kommen sie aber auch in den zentralen Bereichen der Segregation vor.

4.4.1.3 Granatamphibolit

Das Nebengestein der Segregationen ZS-I, ZS-II und KS-I ist ein gut folierter, fein- bis mittelkörniger Amphibolit. Er besteht hauptsächlich aus Amphibol, Plagioklas und Granat mit geringen Gehalten an Klinozoisit, Chlorit, Biotit, Titanit und Granatporphyroblasten (Tabelle 4.2b). Die Granatporphyroblasten erreichen Durchmesser von mehreren Zentimetern. Der Klinozoisit ist feinkörnig und überwiegend hypidiomorph. Größere Kristalle sind zoniert mit Fe³⁺ armen Kernen und Fe³⁺ reichen Rändern. Die Matrixgranate sind xenomorph bis hypidiomorph und können sowohl einschlußreich als auch einschlußarm sein. Die Granatporphyroblasten sind xenomorph, typischerweise zerbrochen und reich an Einschlüssen von Amphibol, Rutil und opaken Phasen. Die Brüche sind mit Klinozoisit, Hellglimmer und Karbonat gefüllt.

Am Kontakt zu KS-I besitzt der Granatamphibolit einen schmalen, etwa 1 - 2 mm mächtigen Saum, der ausschließlich aus Amphibol und Plagioklas besteht (Tabelle 4.2b). Die Amphibole dieses Saumes sind etwa senkrecht zum Kontakt Granatamphibolit - Segregation orientiert. An den Kontakten des Granatamphibolits mit den Zoisitsegregationen ZS-I und ZS-II sind keinerlei Änderungen in der Mineralogie oder den Texturen zu erkennen.

4.4.1.4 Albit führender Amphibolit

Das Nebengestein der Zoisitsegregationen ZS-III und ZS-IV ist ein homogener, feinkörniger Amphibolit, der zu 70 - 80 Vol% aus Amphibol und Plagioklas besteht und zu 20 - 30 Vol% aus Granat, Chlorit (Nebengestein von ZS-III), Biotit, Hellglimmer, Zoisit (Nebengestein von ZS-IV), Karbonat, Titanit und opaken Phasen (Tabelle 4.2b). Das Nebengestein von ZS-III unterscheidet sich von dem Nebengestein von ZS-IV durch unterschiedliche Granatgehalte (10 - 20 Vol% bei ZS-III, kein Zoisit, und 1 - 5 Vol% bei ZS-IV, kein Chlorit). Beide enthalten charakteristische Albitporphyroblasten von < 5 mm Durchmesser. Diese haben ältere Minerale und Gefüge überwachsen und eine schwach ausgeprägte Foliation, die von eingeregeltten Amphibolen definiert wurde, verwischt. Weder an den Kontakten zu ZS-III noch zu ZS-IV sind mineralogische oder texturale Änderungen im Nebengestein zu erkennen (Tabelle 4.2b).

4.4.2 Wachstum, Deformation und Abbau der Zoisite

Die Zoisite der Segregationen ZS-II, ZS-III und ZS-IV besitzen identische Wachstums-, Deformations- und Abbaumerkmale. In Schnitten senkrecht zur Hauptwachstumsrichtung [010] zeigen sie eine Al-Fe³⁺ Wachstumszonierung (Abb. 4.3b & 4.4) mit eisenarmen Kernen (Zoisit I) und eisenreichen Rändern (Zoisit II). Die Grenzen zwischen Zoisit I und Zoisit II sind scharf und verlaufen parallel zu den {100}- und {h0l}-Flächen. In größeren Kristallen wiederholen sich Zoisit I und Zoisit II in [100] (Abb. 4.4).

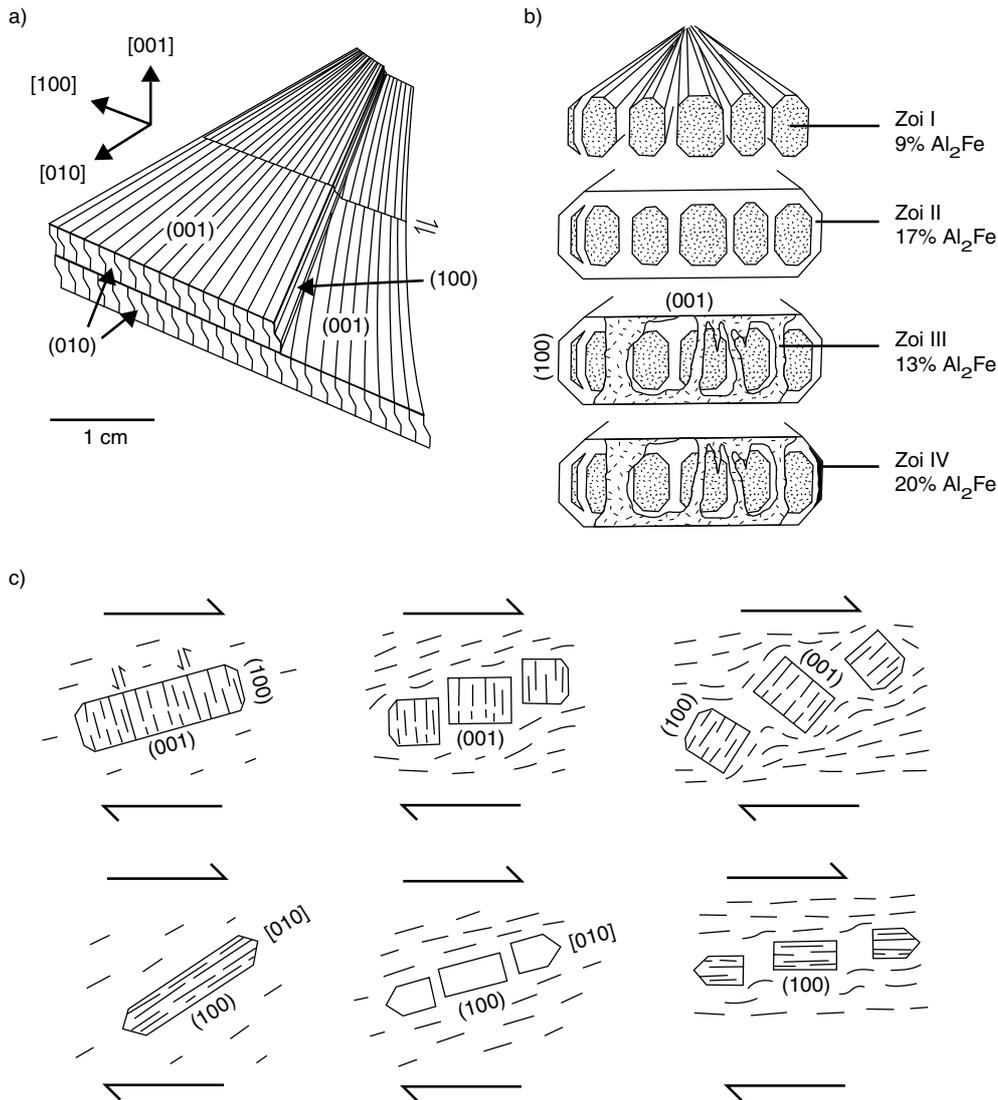


Abb. 4.3: Schematische Zeichnungen der Wachstums- und Deformationserscheinungen der fächerförmigen Zoisit-Kristallaggregate in den Segregationen. (a) Makroskopische Ausbildung: Die dominierende Wachstumsrichtung der Zoisite ist [010]. Die Kristalle besitzen eine gut ausgebildete Spaltbarkeit in (100) und zeigen Knickfalten mit [010]-Faltenachsen und (001)-Faltenachsebenen sowie kleine Scherbahnen parallel (010). (b) Entstehung der Zoisitkristalle (Zoisit I bis Zoisit IV). Zoisit I: Einzelne, eisenarme Kristalle wachsen fächerförmig von einem gemeinsamen Kristallisationszentrum. Ihr stengeliger Habitus weist auf ein schnelles Wachstum hin. Zoisit II: Eisenreicher Saum, der die einzelnen fächerförmigen Zoisit I Kristalle überwächst und die plattigen Kristallaggregate mit ihren euhedralen Kristallflächen bildet. Aufgrund der fächerförmigen Ausbildung von Zoisit I kommt Zoisit II auch zwischen den einzelnen Zoisit I Kernen vor, so daß sich Zoisit I in [100] wiederholt (s. Abb. 4.4). Zoisit III: Abbau des eisenreichen Zoisit II zu eisenärmeren Zoisit III. Gleichzeitig bildet sich Klinozoisit, Plagioklas, Chlorit und Hellglimmer. Zoisit IV: Umwandlung von Zoisit an den äußersten Rändern der Kristalle (bevorzugt an den (100)-Flächen) in Klinozoisit. (c) Deformationserscheinungen der Zoisitkristalle. Die Zoisitkristalle werden entweder entlang der (100) Spaltbarkeiten gesichert und die Kristallfragmente in die Foliation des Nebengesteins rotiert (obere Abbildung) oder aber in [010] gestreckt und boudiniert (untere Abbildung). Der tatsächliche Prozeß hängt von der Orientierung der Zoisitkristalle zum Stressfeld ab.

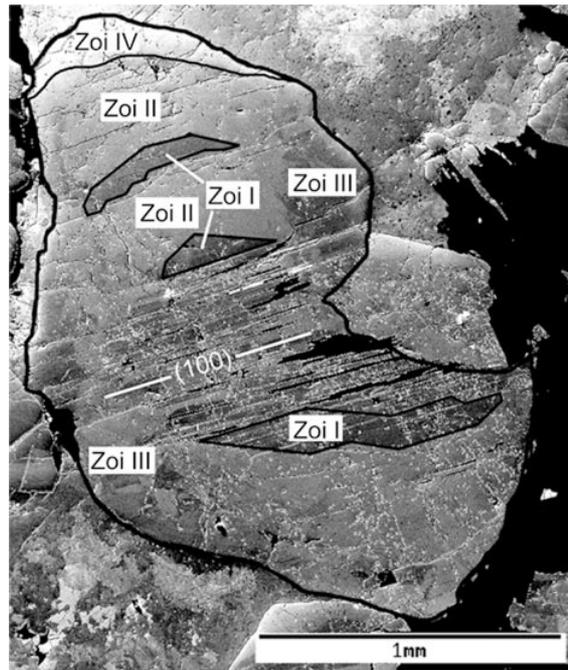


Abb. 4.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines großen Zoisitkristalls in einem (010)-Schnitt (rückgestreute Elektronen Aufnahme, Probe ZS-II). Es können vier verschiedene Grauwerte unterschieden werden, die unterschiedliche Eisengehalte widerspiegeln: Zoisit I (eisenarm) und Zoisit II (eisenreich) sind Wachstumszonen mit scharfen Kontakten parallel zu den (h0l)-Flächen. Zoisit I und Zoisit II wiederholen sich in [100]. Sie werden von Zoisit III umgeben, der eine fleckenhafte Verteilung aufweist. Die Grenzen zwischen (Zoisit I + II) und Zoisit III sind oft diffus. Zoisit IV kommt nur an den äußersten Kristallrändern vor und besitzt sehr hohe Eisengehalte.

Zoisit I und II werden von Zoisit III geschnitten, der eine fleckenhafte Verteilung von Fe^{3+} aufweist. Die Grenzen zwischen Zoisit I und II und Zoisit III sind dabei oft sehr diffus (Abb. 4.3b & 4.4). Zoisit III findet sich außerdem entlang der (100)-Spaltbarkeiten deformierter Zoisitkristalle, wo er mit Abbauprodukten der primären Zoisitkristalle assoziiert ist. Aus diesem Grund wird Zoisit III als syn- bis postdeformatives Abbauprodukt der primären Wachstumszonen Zoisit I und II interpretiert. Einige der äußersten Kristallränder der Zoisite zeigen extrem hohe Eisengehalte (Zoisit IV) (Abb. 4.3b & 4.4). Bei gekreuzten Nicolls zeigt Zoisit IV sehr feine, nicht zu identifizierende Lamellen. Diese Lamellen deuten auf Verwachsungen von Zoisit und Klinozoisit hin.

Die Deformationsmuster in den Zoisiten liegen im Übergangsbereich zwischen spröder und duktiler Deformation. Das auffallendste Merkmal sind zerbrochene und geknickte Kristalle. In Abhängigkeit der Orientierung der Kristalle erfolgte die Deformation entweder als Bewegung parallel zu den (100)-Flächen oder als Mikroboudinage in [010]-Richtung (Abb. 4.3c). In sehr stark deformierten Kristallen wurden die (100)-Flächen in die Foliation des Nebengesteins rotiert. Gleitung parallel (100) resultierte in Knickfalten mit (001)-Faltenachsebenen und [010]-Faltenachsen, einer sehr gut ausgebildeten (100) Spaltbarkeit sowie einer intrakristallinen "book-shelf" Gleitung. Die Deformation der primären Zoisite erleichterte deren Abbau zu Klinozoisit, Kalzit II, Plagioklas, Hellglimmer und Chlorit. Die Abbauprodukte finden sich bevorzugt entlang der [010]-Knickfaltenachsen, parallel zu den (100)-Spaltbarkeiten und zwischen zerbrochenen und boudinierten Kristallfragmenten.

4.4.3 Gesamtgesteinschemie

4.4.3.1 Nebengestein

Die wahrscheinlich geringst alterierten Nebengesteinsproben ZS-II/1, ZS-III/6 und ZS-III/13 besitzen einen relativ einheitlichen Hauptelementchemismus (Tabelle 4.3a), wobei Probe ZS-II/1 höhere Al_2O_3 -, TiO_2 -, Na_2O -, K_2O - und niedrigere SiO_2 -, Fe_2O_3 -, MgO -Gehalte als ZS-III/6 und ZS-III/13 aufweist. Die Hauptelementgehalte aller drei Proben liegen im Bereich von Gehalten typischer ozeanischer Inselbasalte (OIB) (Pearce, 1976; Abb. 4.5a) mit Ausnahme leicht erhöhter Fe_2O_3 -Gehalte und deutlich niedrigerer K_2O -Gehalte. Die Spurenelementgehalte von ZS-III/6 und ZS-III/13 sind sehr einheitlich (Tabelle 4.3b). Probe ZS-II/1 unterscheidet sich von den beiden anderen Proben durch höhere Mn-, Ba-, Ga-, Nb-, Pb-, Sr-, Zr- und niedrigere Cr-, Cu-, Ni-, Sc- und V-Gehalte. Hf- und Zn-Gehalte sind in allen drei Proben ähnlich. Normiert auf typische OIB Spurenelementgehalte (Sun, 1980), zeigen ZS-III/6 und ZS-III/13 nahezu identische Spurenelementverteilungsmuster, die demjenigen von ZS-II/1 ähneln (Abb. 4.5a). Alle streuen um typische OIB-Werte und besitzen eine starke negative Sr-Anomalie sowie schwache P- und Nb-Anomalien (Abb. 4.5a). Chondritnormierte SEE Verteilungsmuster (Abb. 4.5b) der drei Proben sind LSEE angereichert ($\text{La/Lu} = 18$ (ZS-II/1); $= 4,8$ (ZS-III/6); $= 3,9$ (ZS-III/13)), wobei ZS-II/1 signifikant höhere LSEE-Gehalte besitzt als ZS-III/6 und ZS-III/13 (Tabelle 4.3c).

4.4.3.2 Segregationen

Die drei Segregationsproben ZS-II/4, ZS-III/7 und ZS-III/15 besitzen eine recht einheitliche Hauptelementchemie (Tabelle 4.3a). Leichte Unterschiede reflektieren unterschiedliche Modalgehalte an Zoisit, Quarz und Kalzit in den einzelnen Proben. Verglichen mit den zugehörigen Nebengesteinsproben (ZS-II/1 für ZS-II/4, ZS-III/6 für ZS-III/8 und ZS-III/13 für ZS-III/15) (Abb. 4.5a) haben die Segregationen höhere SiO_2 -, Al_2O_3 - und CaO - sowie deutlich niedrigere Fe_2O_3 -, TiO_2 -, MgO -, Na_2O - und K_2O -Gehalte (Abb. 4.5a). Die Spurenelementverteilungsmuster der drei Segregationsproben sind sehr ähnlich (Abb. 4.5a). Verglichen mit ihren Nebengesteinen sind die Spurenelemente Sr, Pb, Ga und Cr (in ZS-II/4) in den Segregationen leicht bis stark angereichert. Cr- (in ZS-III/7 und ZS-III/15), Ba-, V- und Sc-Gehalte in den Segregationen sind identisch mit denen in den Nebengesteinen. Im Gegensatz dazu sind die Gehalte von Nb, P, Zr, Y und Mn in den Segregationen signifikant niedriger als in den Nebengesteinen (Tabelle 4.3b, c; Abb. 4.5a).

Die SEE-Gehalte der Segregationen sind deutlich niedriger als in den Nebengesteinen (Abb. 4.5b). Chondritnormierte SEE Verteilungsmuster von ZS-III/7 und ZS-III/15 sind nahezu identisch, jenes von ZS-II/4 unterscheidet sich durch höhere LSEE-Gehalte und niedrigere Gehalte an den schweren Seltenen Erden (SSEE) (Tabelle 4.3c; Abb. 4.5b). Das SEE-Verteilungsmuster von ZS-II/4 ist einheitlich LSEE ($\text{La/Lu} = 41$) angereichert mit einer schwachen positiven Eu-Anomalie ($\text{Eu/Eu}^* = 1,2$). ZS-III/7 und ZS-III/15 zeigen nur schwach LSEE angereicherte chondritnormierte SEE-Verteilungsmuster ($\text{La/Lu} = 4,7$ und $= 2,9$) mit einem Buckel bei den mittleren Seltenen Erden (MSEE) und schwachen positiven Eu-Anomalien ($\text{Eu/Eu}^* = 1,3$ in ZS-III/7; $= 1,2$ in ZS-III/15). Unabhängig von den Absolutgehalten zeigen alle Segregationen eine starke Abhängigkeit ihrer SEE-Gehalte von den SEE-Gehalten der korrespondierenden Nebengesteinsproben (Abb. 4.5b).

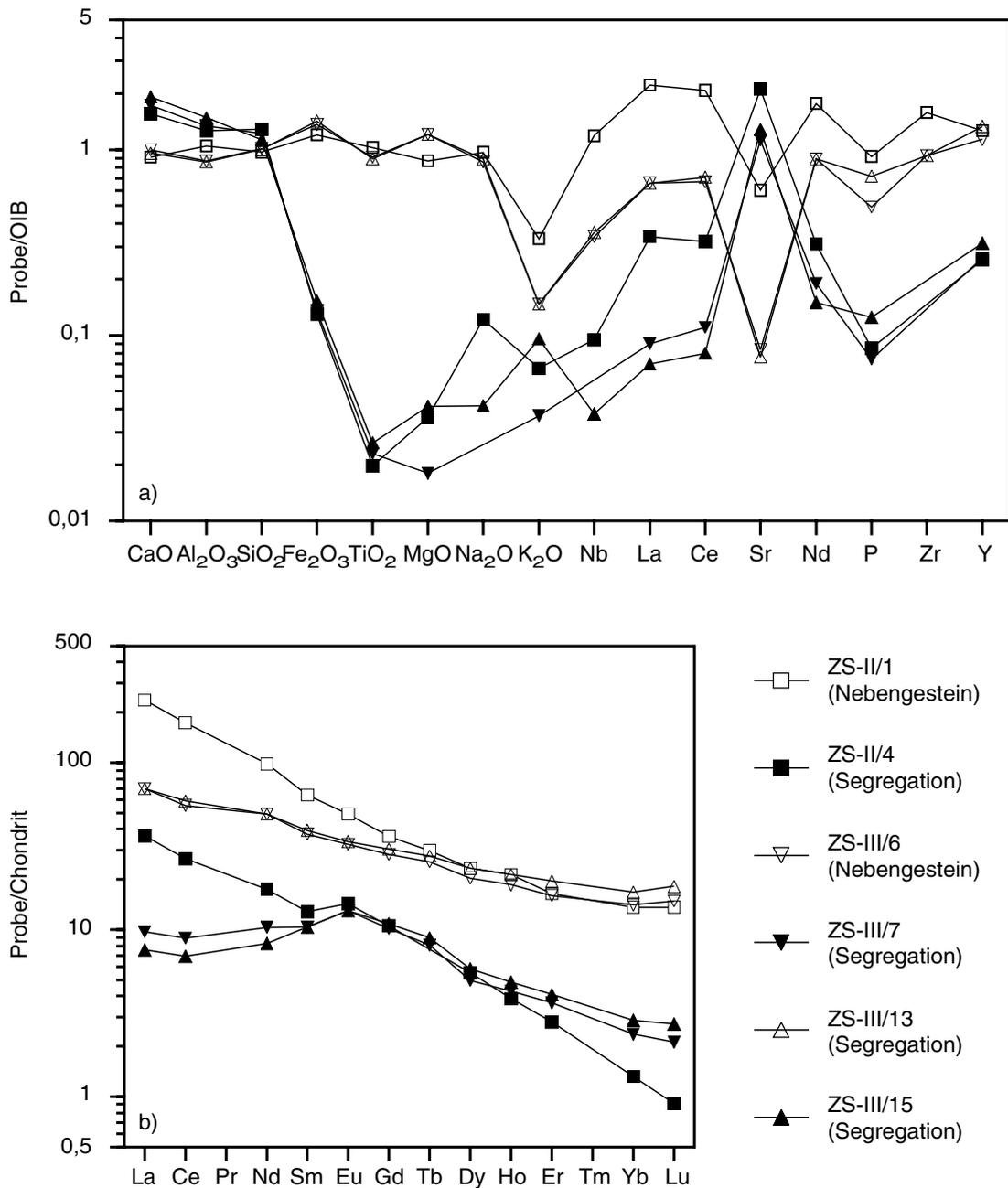


Abb. 4.5: Chemische Zusammensetzung des Nebengesteins (offene Symbole) sowie der dazugehörigen Segregationsproben (geschlossene Symbole). (a) Normiert auf einen typischen ozeanischen Inselbasalt (OIB). Die Normierungswerte sind von Pearce (1976; Hauptelemente) und Sun (1980; Spurenelemente). Die Elementkonzentrationen der Nebengesteinsproben entsprechen denen eines typischen OIB mit negativen K-, Sr- und P-Anomalien. Verglichen mit den Nebengesteinsproben sind die Segregationsproben an allen Elementen verarmt mit Ausnahme von Ca, Si, Al und Sr. (b) Normiert auf chondritische SEE-Gehalte (Nakamura, 1974; Tb und Ho von Haskin et al., 1968). Die SEE Verteilungsmuster verlaufen parallel zu den zugehörigen Nebengesteins Verteilungsmustern mit generell niedrigeren SEE Gehalten.

Tabelle 4.3a: Haupt- und Nebenelementgehalte der Gesamtgesteinsproben [Gew. %]

Probe	Lith.	Dist.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Summe
ZS-II/4	Seg.	/	60,20	20,78	0,06	1,57	0,20	15,12	0,41	0,09	0,05	1,75	100,23
ZS-II/1	NG	/	45,53	17,21	3,12	14,53	4,83	8,83	3,26	0,45	0,58	1,57	99,91
Profil 1													
ZS-III/7	Seg.	/	57,33	22,08	0,07	1,64	0,11	16,83	bdl	0,05	0,08	1,75	99,94
ZS-III/1	NG	5	50,05	13,45	1,86	14,73	7,59	9,16	3,22	0,17	0,04	0,56	100,83
ZS-III/2	NG	15	48,47	13,73	2,50	15,68	6,88	9,81	2,96	0,18	0,14	0,29	100,64
ZS-III/3	NG	24	47,99	14,39	2,37	16,44	6,48	9,65	2,95	0,18	0,11	0,14	100,70
ZS-III/4	NG	35	48,62	14,06	2,32	15,65	6,88	9,51	3,07	0,20	0,15	0,29	100,75
ZS-III/5	NG	57	47,89	13,83	2,64	14,87	6,82	9,97	3,13	0,20	0,22	0,56	100,13
ZS-III/6	NG	87	47,43	14,24	2,77	16,52	6,70	9,68	2,89	0,20	0,31	0,38	101,12
Profil 2													
ZS-III/15	Seg.	/	52,89	24,42	0,08	1,86	0,23	18,63	0,14	0,13	0,05	2,09	100,52
ZS-III/8	NG	5	49,14	14,08	1,76	15,36	7,12	9,09	3,28	0,19	0,04	0,44	100,50
ZS-III/9	NG	12	48,63	13,72	2,32	16,34	6,78	9,50	3,14	0,19	0,13	0,33	101,08
ZS-III/10	NG	25	47,46	13,91	2,01	16,43	6,72	9,99	2,99	0,18	0,13	0,70	100,52
ZS-III/11	NG	37	47,85	13,73	2,59	15,23	6,98	9,73	3,25	0,21	0,17	0,52	100,26
ZS-III/12	NG	52	47,66	13,83	2,99	14,83	6,93	9,63	3,33	0,21	0,36	0,44	100,21
ZS-III/13	NG	67	46,88	14,14	2,71	17,26	6,71	9,27	3,00	0,20	0,46	0,43	101,06

Abkürzungen: Lith. = Lithologie; Seg. = Segregationsprobe; NG: Nebengesteinsprobe; Dist. = Distanz der Probe von der Segregation [mm]; LOI = Glühverlust; bdl = unterhalb der Nachweisgrenze

Tabelle 4.3b: Spurenelementgehalte der Gesamtgesteinsproben [ppm]

Probe	Lith.	Dist.	Mn	Ba	Cr	Cu	Ga	Hf	Nb	Ni	Pb	Sc	Sr	V	Zn	Zr
ZS-II/4	Seg.	/	47	41	92	bdl	37	bdl	bdl	bdl	59	21	1693	218	bdl	bdl
ZS-II/1	NG	/	3014	90	bdl	bdl	24	7	63	39	20	18	484	190	95	348
Profil 1																
ZS-III/7	Seg.	/	68	41	82	bdl	38	bdl	bdl	bdl	35	37	897	319	bdl	bdl
ZS-III/1	NG	5	2337	bdl	109	bdl	19	5	6	57	bdl	49	47	311	124	148
ZS-III/2	NG	15	2225	bdl	97	51	15	5	8	79	bdl	48	46	322	110	151
ZS-III/3	NG	24	2401	bdl	99	51	19	4	7	71	bdl	55	45	326	101	153
ZS-III/4	NG	35	2248	bdl	101	40	18	4	8	69	bdl	56	49	328	108	157
ZS-III/5	NG	57	2076	bdl	90	62	15	5	14	80	bdl	43	64	314	106	192
ZS-III/6	NG	87	2087	29	97	76	16	5	18	77	bdl	43	67	321	118	204
Profil 2																
ZS-III/15	Seg.	/	87	58	87	bdl	40	bdl	bdl	bdl	49	37	1028	342	bdl	bdl
ZS-III/8	NG	5	2382	43	91	60	8	5	8	56	bdl	39	51	323	114	154
ZS-III/9	NG	12	2168	41	96	132	16	5	11	110	bdl	52	44	329	107	161
ZS-III/10	NG	25	2367	bdl	112	118	16	5	10	93	bdl	48	51	317	112	150
ZS-III/11	NG	37	2168	39	96	71	15	6	14	70	bdl	50	58	322	106	189
ZS-III/12	NG	52	1875	36	99	74	15	6	23	74	bdl	42	68	313	117	214
ZS-III/13	NG	67	2167	55	102	107	15	6	19	84	bdl	40	61	309	112	204

Abkürzungen: Lith. = Lithologie; Seg. = Segregationsprobe; NG = Nebengesteinsprobe; Dist. = Distanz der Probe von der Segregation [mm]; bdl = unterhalb der Nachweisgrenze

Tabelle 4.3c: SEE- und Y-Gehalte der Nebengesteinsproben [ppm]

Probe	Lith.	Dist.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y
ZS-II/4	Seg.	/	12	23	2,8	11	2,6	1,1	2,9	bdl	1,9	0,27	0,63	0,29	0,03	7,6
ZS-II/1	NG	/	78	150	16	62	13	3,8	10	1,4	8	1,5	3,7	3	0,45	38
Profil 1																
ZS-III/7	Seg.	/	3,2	7,7	1,7	6,5	2,1	1	2,8	0,38	1,7	0,3	0,82	0,52	0,07	7,8
ZS-III/1	NG	5	4,9	14	2,3	11	3,4	1,1	4,6	0,97	6,9	1,5	4,7	4,6	0,74	40
ZS-III/2	NG	15	5,5	16	2,8	13	4,4	1,5	5,8	1,1	7,5	1,6	4,9	4,8	0,79	42
ZS-III/3	NG	24	5,9	18	3	14	4,9	1,6	6,2	1,2	8,1	1,7	5,4	5,2	0,84	46
ZS-III/4	NG	35	5,6	17	2,9	14	4,7	1,6	6,3	1,1	7,7	1,6	5	4,8	0,77	43
ZS-III/5	NG	57	16	35	5	24	6,9	2,3	7,6	1,3	7,2	1,4	4,2	3,8	0,6	38
ZS-III/6	NG	87	23	48	7,2	31	7,6	2,5	7,8	1,2	7	1,3	3,6	3,1	0,49	34
Profil 2																
ZS-III/15	Seg.	/	2,5	6	1,2	5,2	2,1	1	3	0,42	2	0,34	0,92	0,63	0,09	9,4
ZS-III/8	NG	5	4,6	14	2,2	11	3,4	1,1	4,4	0,82	6,2	1,3	4,1	3,9	0,64	35
ZS-III/9	NG	12	5,7	17	2,8	14	4,5	1,5	5,7	0,99	7,7	1,6	4,9	4,7	0,73	43
ZS-III/10	NG	25	4,5	13	2,4	11	3,4	1,2	4,9	1	7,3	1,5	4,8	4,6	0,72	41
ZS-III/11	NG	37	11	27	4	19	5,2	1,8	6,2	1,1	7,1	1,4	4,2	3,9	0,6	38
ZS-III/12	NG	52	24	55	7,1	31	8,1	2,8	8	1,2	6,8	1,3	3,4	2,8	0,43	33
ZS-III/13	NG	67	23	51	6,9	31	8	2,6	8,4	1,3	8	1,5	4,4	3,7	0,6	40

Abkürzungen: Lith. = Lithologie; Seg. = Segregationsprobe; NG = Nebengesteinsprobe; Dist. = Distanz der Probe von der Segregation [mm]; bdl = unterhalb der Nachweisgrenze

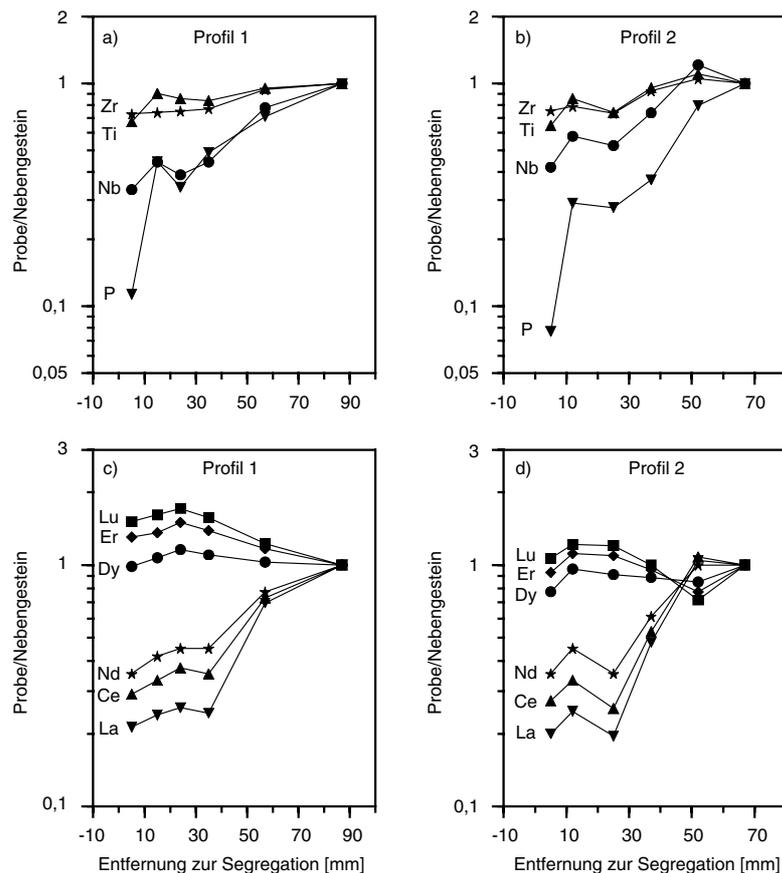


Abb. 4.6: Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Nebengesteins entlang der Profile 1 (linke Seite) und 2 (rechte Seite). Die Konzentrationen sind auf die Nebengesteinsproben normiert, die am weitesten von der Segregation entfernt sind (ZS-III/6 in Profil 1; ZS-III/13 in Profil 2).

4.4.3.3 Chemische Variationen entlang der Profile 1 und 2

Chemische Variationen innerhalb der Profile 1 und 2 und die Abhängigkeiten dieser Variationen von der Entfernung zur Segregation zeigen sich am deutlichsten bei einer Normierung der einzelnen Profilproben auf diejenigen Proben, die am weitesten von der Segregation entfernt sind (ZS-III/6 in Profil 1 und ZS-III/13 in Profil 2). Wichtigste Merkmale beider Profile sind eine starke, nahezu kontinuierliche Abnahme von P und Nb in Richtung auf die Segregation (Abb. 4.6a, b) und ein unterschiedliches geochemisches Verhalten der LSEE und SSEE (Abb. 4.6c, d). Die SSEE-Gehalte sind mehr oder weniger konstant über die gesamten Profillängen, wohingegen die LSEE-Gehalte in Richtung auf die Segregation signifikant abnehmen (Abb. 4.6c, d). Desweiteren nehmen die Nebenelemente Ti und Zr in Richtung auf die Segregation leicht ab (Abb. 4.6a, b), während die Hauptelemente kaum Variationen in Abhängigkeit von der Entfernung zur Segregation zeigen. Andere Neben- und Spurenelemente zeigen relativ einheitliche Gehalte in allen Proben (Sr, Hf, Cr, V, Ga & Zn) oder variieren von Probe zu Probe, ohne einen Bezug zur Segregation erkennen zu lassen (Sc, Cu & Ni) (Tabelle 4.3b).

4.4.4 Mineralchemie

4.4.4.1 Zoisitsegregationen

Zoisit und Klinozoisit

Zoisit und Klinozoisit besitzen nahezu stöchiometrische Ca-Gehalte (2 Kationen pro Formeleinheit, Kat/F), Ti-, Mn-, Mg- & Sr-Gehalte sind generell $< 0,03$ Kat/F. Die Eisengehalte in den Zoisiten betragen 9 - 10 Mol% Al_2Fe (Zoisit I), 17 - 18 Mol% Al_2Fe (Zoisit II), 12 - 14 Mol% Al_2Fe (Zoisit III) und 20 - 21 Mol% Al_2Fe (Zoisit IV) (Tabelle 4.4a). Im Gegensatz dazu betragen die Eisengehalte in den sekundären Klinozoisiten unabhängig von ihrer Gefügeposition 40 - 55 Mol% Al_2Fe . Klinozoisite in den Pseudomorphosen nach Zoisit in ZS-I variieren von 43 - 52 Mol% Al_2Fe (Tabelle 4.4b).

Zwischen den reinen und den unreinen (ZS-II/Zoi1; ZS-II/Zoi6) Zoisitseparaten gibt es keine signifikanten Unterschiede in den Spurenelementgehalten (Tabelle 4.5b). Dies deutet darauf hin, daß die Spurenelementgehalte der Separate nicht von eventuell vorhandenen Verunreinigungen beeinflusst werden. Die Mn-Gehalte der Zoisite sind mit < 160 ppm deutlich niedriger als die Mn-Gehalte der Nebengesteine ($>>2000$ ppm, Tabellen 4.3b & 4.5b), während Cr-, Sc- und V-Gehalte der Zoisite im Bereich der Nebengesteine liegen. Verglichen mit den Nebengesteinen sind in den Zoisiten Ba und Ga leicht, Pb und Sr stark angereichert (Tabellen 4.3b & 4.5b).

Chondritnormierte SEE Verteilungsmuster der Zoisite von ZS-II sind LSEE angereichert ($\text{La/Lu} = 9 - 23$) mit einem leichten Buckel bei den MSEE und schwachen positiven Eu-Anomalien ($\text{Eu/Eu}^* = 1,1 - 1,4$) (Abb. 4.7a). Die SEE Verteilungsmuster der Zoisite von ZS-III sind nahezu umgekehrt V-förmig mit den höchsten Gehalten bei den MSEE (Abb. 4.7b). Die LSEE-Gehalte der Zoisite von ZS-III sind signifikant niedriger als die LSEE-Gehalte der Zoisite von ZS-II (Tabelle 4.5c; Abb. 4.7a, b) in guter Übereinstimmung mit den LSEE-Gehalten in den korrespondierenden Gesamtsegregationen (vergl. Abb. 4.5b). Normiert auf die SEE-Gehalte der Gesamtsegregation sind die SEE Verteilungsmuster der Zoisite von ZS-II flach ohne Eu-Anomalie (Abb. 4.7c). Verglichen mit der Gesamtsegregation ZS-II/4 sind die LSEE entweder leicht angereichert (ZS-II/Zoi2), identisch (ZS-II/Zoi7) oder leicht verarmt (ZS-II/Zoi4), die MSEE und SSEE sind in allen drei Zoisitseparaten leicht angereichert. Auf die Gesamtsegregation (Durchschnitt aus ZS-III/7 und ZS-III/15) normierte SEE Verteilungsmuster der Zoisitseparate von ZS-III sind flach und verglichen mit der Gesamtsegregation in allen SEE leicht angereichert (Abb. 4.7d).

Tabelle 4.4a: Mikrosondenanalysen von Zoisiten der Zoisitsegregationen

Probe	ZS-I/1	ZS-I/1	ZS-I/1	ZS-I/1	ZS-II/4	ZS-II/4	ZS-II/4	ZS-II/4
Gefügeposition	Relikt	Relikt	Relikt	Relikt	Zoi I	Zoi I	Zoi II	Zoi III
SiO₂	39,48	39,39	39,50	39,44	39,28	39,40	38,99	38,95
Al₂O₃	32,06	31,81	32,61	31,71	31,93	32,09	31,22	31,41
TiO₂	0,12	0,15	0,11	0,08	0,13	0,14	0,09	0,03
MnO	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00	0,03	0,04
Fe₂O₃	2,03	2,17	1,38	2,80	1,55	1,56	2,95	2,40
MgO	0,00	0,00	0,00	0,08	0,03	0,00	0,05	0,00
Na₂O	0,01	0,04	0,04	0,07	0,01	0,01	0,00	0,01
K₂O	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01
CaO	24,35	24,23	24,43	24,15	24,33	24,24	23,89	24,05
Summe	98,05	97,79	98,08	98,37	97,29	97,44	97,22	96,90
Si	3,01	3,01	3,00	3,00	3,01	3,01	3,00	3,01
Al	2,88	2,87	2,92	2,85	2,88	2,89	2,83	2,86
Fe³⁺	0,12	0,13	0,08	0,16	0,09	0,09	0,17	0,14
Ti	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Ca	1,99	1,98	1,99	1,97	2,00	1,99	1,97	1,99
Mn	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01
K	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
Mol% Al,Fe	12	13	8	16	9	9	17	14

(fortgesetzt)

Tabelle 4.4a: (Fortsetzung)

Probe	ZS-II/5	ZS-II/5	ZS-II/5	ZS-II/5	ZS-II/5	ZS-II/5	ZS-IV/5
Gefügeposition	Zoi I	Zoi II	Zoi II	Zoi III	Zoi IV	Zoi IV	Zoi II
SiO₂	39,34	38,89	38,93	39,36	38,80	38,56	39,97
Al₂O₃	31,96	30,76	30,54	32,12	30,72	30,52	31,67
TiO₂	0,11	0,04	0,11	0,07	0,07	0,03	0,05
MnO	0,00	0,00	0,02	0,00	0,06	0,04	0,05
Fe₂O₃	1,70	2,87	2,84	2,17	3,36	3,53	3,07
MgO	0,02	0,01	0,08	0,00	0,02	0,00	0,09
Na₂O	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04	0,04
K₂O	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01
CaO	24,13	23,96	23,91	24,12	24,09	24,25	24,68
Summe	97,27	96,54	96,45	97,87	97,12	96,97	99,63
Si	3,01	3,02	3,02	3,00	3,00	2,99	3,01
Al	2,89	2,81	2,80	2,89	2,80	2,79	2,81
Fe³⁺	0,10	0,17	0,17	0,12	0,20	0,21	0,18
Ti	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Ca	1,98	1,99	1,99	1,98	2,00	2,02	1,99
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Na	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mol% Al,Fe	10	17	18	12	20	21	18

Anmerkungen: Relikt = Zoisitrelikte in Klinozoisitpseudomorphosen der Segregation ZS-I; Zoi I bis Zoi IV = verschiedene Stadien in der Entwicklung der Segregationszoisite (siehe Text für weitere Erklärungen); Analysen auf 12,5 Sauerstoffe normiert; Mol% Al₂Fe = $\text{Fe}_{\text{tot}} / (\text{Fe}_{\text{tot}} + \text{Al} - 2) * 100$

Tabelle 4.4b: Mikrosondenanalysen von Klinozoisiten der Klinozoisit- und Zoisitseggregationen

Probe	KS-I/5	KS-I/5	KS-I/5	KS-I/5	KS-I/6	KS-I/6	KS-I/6	KS-I/6
Gefügeposition	Matrix	Matrix	Quarznest	Quarznest	Matrix	Matrix	Omp-Pseud	Omp-Pseud
SiO₂	38,17	38,85	38,61	38,78	39,50	39,49	39,57	38,65
Al₂O₃	29,19	28,56	28,98	28,13	28,13	29,01	29,39	28,47
TiO₂	0,31	0,23	0,21	0,17	0,24	0,16	0,29	0,27
MnO	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe₂O₃	5,32	6,82	5,60	6,70	7,64	6,85	5,95	6,71
MgO	0,08	0,03	0,08	0,02	0,04	0,06	0,08	0,05
Na₂O	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04
K₂O	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00
CaO	23,75	23,63	23,66	23,63	23,96	23,89	24,14	23,87
SrO	n.b.	0,73	0,56	0,59	1,11	0,83	0,40	0,56
Total	96,84	98,91	97,71	98,06	100,63	100,31	99,82	98,62
Si	2,98	3,00	3,00	3,02	3,01	3,01	3,01	2,99
Al	2,69	2,60	2,66	2,58	2,53	2,60	2,63	2,60
Fe³⁺	0,31	0,40	0,33	0,39	0,44	0,39	0,34	0,39
Ti	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02
Ca	1,99	1,96	1,97	1,95	1,96	1,95	1,97	1,98
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Na	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	-	0,04	0,03	0,03	0,05	0,04	0,02	0,03
Mol% Al,Fe	31	40	33	40	45	39	35	39

(fortgesetzt)

Tabelle 4.4b: (Fortsetzung)

Probe	KS-I/6	ZS-I/1	ZS-I/1	ZS-I/1	ZS-II/4	ZS-II/4	ZS-II/5
Gefügeposition	Omp-Pseud	Zoi-Pseud	Zoi-Pseud	Zoi-Pseud	Abbau	Abbau	Abbau
SiO₂	38,74	38,42	39,02	38,60	37,84	37,44	38,76
Al₂O₃	28,02	27,90	27,60	26,72	27,69	25,96	28,07
TiO₂	0,26	0,24	0,15	0,25	0,25	0,08	0,11
MnO	0,00	0,08	0,05	0,05	0,02	0,04	0,06
Fe₂O₃	7,66	7,36	8,47	8,41	6,63	9,27	7,98
MgO	0,05	0,01	0,06	0,04	0,03	0,04	0,00
Na₂O	0,02	0,02	0,03	0,00	0,01	0,04	0,03
K₂O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00
CaO	23,83	24,00	23,75	23,66	23,64	23,17	23,62
SrO	0,75	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Total	99,33	98,03	99,13	97,73	96,12	96,06	98,63
Si	2,99	2,99	3,01	3,02	3,00	3,00	3,00
Al	2,55	2,56	2,51	2,47	2,59	2,45	2,56
Fe³⁺	0,45	0,43	0,49	0,50	0,40	0,56	0,47
Ti	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
Ca	1,97	2,00	1,96	1,99	2,01	1,99	1,96
Mn	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
Mg	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Na	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	0,04	-	-	-	-	-	-
Mol% Al,Fe	45	43	49	52	40	55	46

Anmerkungen: Omp-Pseud = Pseudomorphosen nach Omphazit in Klinozoisitseggregation KS-I; Zoi-Pseud = Pseudomorphosen nach primärem Zoisit in Zoisitseggregation ZS-I; Abbau = Abbauprodukt von primärem Zoisit (siehe Text für weitere Erklärungen); n.b. = nicht bestimmt; Analysen auf 12,5 Sauerstoffe normiert; Mol% Al₂Fe = $Fe_{tot}/(Fe_{tot} + Al - 2) \cdot 100$

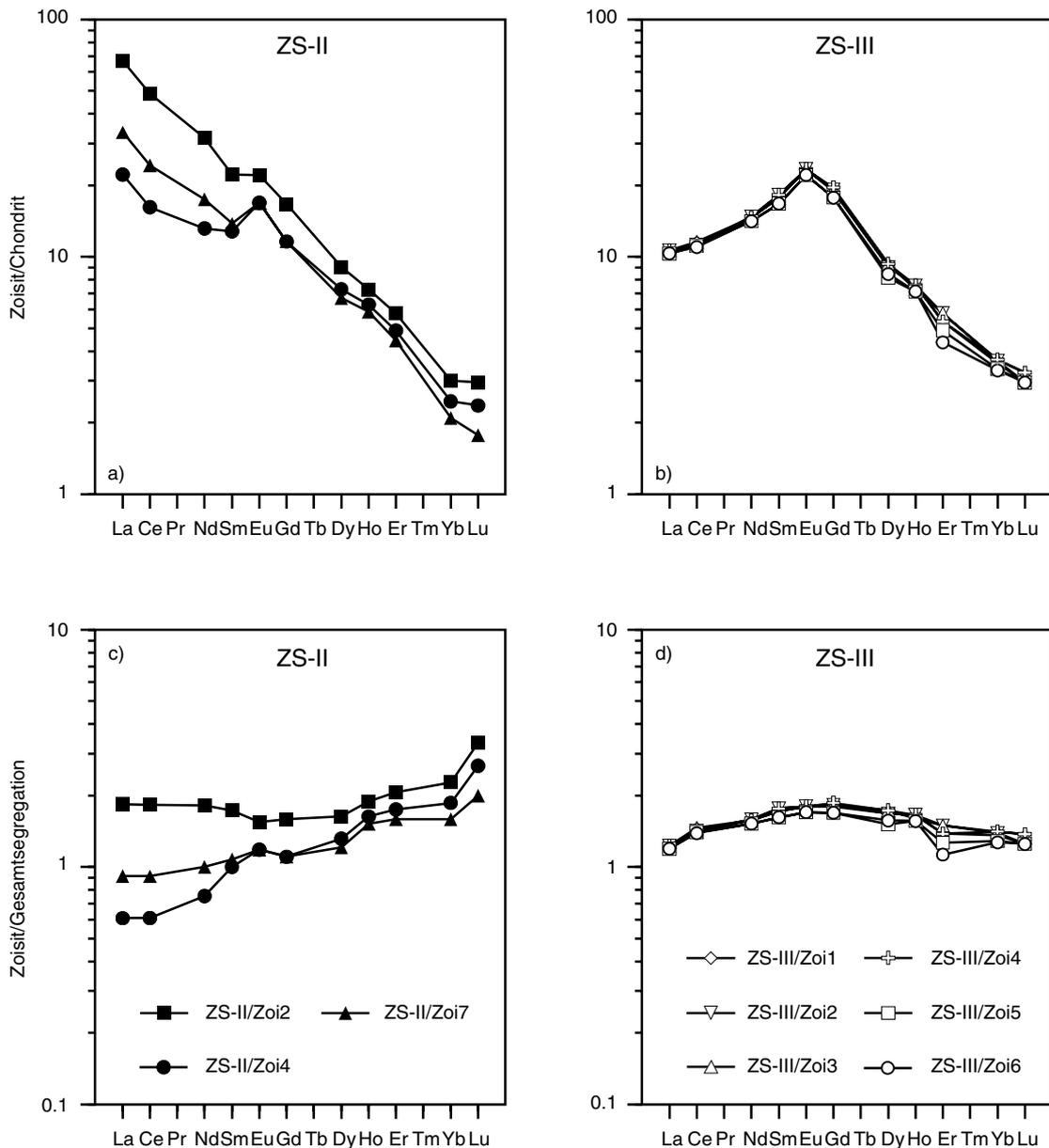


Abb. 4.7: SEE Verteilungsmuster der Zoisitseparate der Segregationen ZS-II (links) und ZS-III (rechts). (a) und (b) Normiert auf chondritische SEE Gehalte (Nakamura, 1974; Ho von Haskin et al., 1968). Zoisit der Segregation ZS-II ist LSEE angereichert (La/Lu = 9,4 in ZS-II/Zoi4, = 19 in ZS-II/Zoi7, = 23 in ZS-II/Zoi2) und besitzt eine positive Eu-Anomalie. Zoisit der Segregation ZS-III besitzt ein umgekehrt V-förmiges Verteilungsmuster. (c) und (d) Normiert auf die SEE-Gehalte der jeweiligen Gesamtsegregation (links: ZS-II/4; rechts: Durchschnitt aus ZS-III/7 und ZS-III/15). Alle Verteilungsmuster sind unfractioniert.

Andere Minerale

Mit Ausnahme eines Plagioklaskristalls, der einen Anorthitgehalt von 20% aufweist, handelt es sich bei allen Plagioklasen um Albite mit 1 – 13% Anorthitgehalt. Plagioklase, die mit den Deformationsgefügen und dem Abbau der primären Zoisite assoziiert sind, besitzen generell leicht höhere Anorthitgehalte ($An = 5 - 13\%$) als Plagioklase aus den schmalen Säumen um die Zoisitkristalle ($An = 1 - 4\%$). Kalium ist in den Plagioklasen nur in Spuren enthalten ($< 0,01$ Kat/F). Muskowit von ZS-II hat Si-Gehalte von 3,1 – 3,2 Kat/F, Muskowit von ZS-I besitzt mit 3,3 – 3,4 Kat/F höhere Si-Gehalte. Bei beiden sind die Ca-Gehalte $< 0,01$ Kat/F. Die Paragonite von ZS-I und ZS-III

besitzen sehr einheitliche Zusammensetzungen (Si = 3,0 – 3,1 Kat/F, Ca < 0,03 Kat/F). Die Kalzite sind nahezu reine Endglieder mit weniger als 0,2 Gew.% Nebenkomponenten (MnO, FeO, MgO). Wichtige Spurenelemente (Tabelle 4.5b) in Kalzit (ZS-II/Kal2) sind Mn, Ba, Pb, Sc und Sr. Verglichen mit den anderen Segregationsmineralen ist Mangan in Kalzit stark angereichert, die Sc- und Ba-Gehalte entsprechen den Gehalten im Nebengestein. Sr- und Pb-Gehalte sind relativ hoch in Kalzit, jedoch deutlich niedriger als in Zoisit. Die LSEE-Gehalte in Kalzit sind niedriger, die SSEE-Gehalte höher als in Zoisit (Tabelle 4.5c). Die Chlorite sind Ripidolite und besitzen verglichen mit den anderen Segregationsmineralen hohe Co-, Cr-, Ni- und Zn-Gehalte (Tabelle 4.5b). Ihre SEE-Gehalte sind generell niedriger als in Zoisit (Tabelle 4.5c).

Tabelle 4.5a: Haupt- und Nebenelementgehalte der Mineralseparate [Gew.%]

Separat	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Summe
ZS-II/Zoi1	39,56	30,72	0,08	2,63	0,44	23,34	0,22	0,17	0,06	3,39	100,61
ZS-II/Zoi2	38,18	30,58	0,09	2,48	0,3	24,54	0,16	0,13	0,07	3,81	100,34
ZS-II/Zoi3	37,57	30,14	0,08	2,67	0,49	24,06	0,22	0,2	0,04	4,69	100,16
ZS-II/Zoi6	40,43	31,21	0,09	2,23	0,07	23,25	0,36	0,05	0,06	2,42	100,17
ZS-II/Zoi7	40,31	31,32	0,09	2,23	0,09	23,44	0,27	0,04	0,05	3,25	101,09
ZS-II/Kal2	4,16	2,93	bdl	2,3	1,46	50,15	0,36	0,02	0,02	37,92	99,32
ZS-II/Chl2	26,92	21,97	0,09	23,11	18,4	0,77	bdl	bdl	0,02	9,37	100,65

Abkürzungen: LOI = Glühverlust; bdl = unterhalb der Nachweisgrenze

Tabelle 4.5b: Spurenelementgehalte der Mineralseparate [ppm]

Separat	Mn	Ba	Co	Cr	Ga	Ni	Pb	Sc	Sr	V	Zn
ZS-II/Zoi1	110	97	bdl	124	63	bdl	108	19	2683	320	bdl
ZS-II/Zoi2	125	88	bdl	119	59	bdl	108	29	2756	319	bdl
ZS-II/Zoi3	158	129	bdl	134	62	bdl	152	14	2612	317	bdl
ZS-II/Zoi6	73	bdl	bdl	108	65	bdl	106	15	2707	318	bdl
ZS-II/Zoi7	68	bdl	bdl	104	66	bdl	104	21	2656	322	bdl
ZS-II/Kal2	2172	63	bdl	bdl	bdl	bdl	53	26	1244	31	bdl
ZS-II/Chl2	705	bdl	98	215	50	124	bdl	bdl	96	319	436

Abkürzung: bdl = unterhalb der Nachweisgrenze

Tabelle 4.5c: SEE- und Y-Gehalte der Mineralseparate [ppm]

Separat	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y
ZS-II/Zoi2	22	42	5,2	20	4,5	1,7	4,6	0,58	3,1	0,51	1,3	0,66	0,1	13
ZS-II/Zoi4	7,3	14	2,1	8,3	2,6	1,3	3,2	0,4	2,5	0,44	1,1	0,54	0,08	12
ZS-II/Zoi7	11	21	2,8	11	2,8	1,3	3,2	0,45	2,3	0,41	1	0,46	0,06	11
ZS-II/Kal1	1,3	2,7	1	1,4	0,35	0,18	0,48	bdl	0,86	0,26	1,3	1,7	0,33	8,3
ZS-II/Kal2	0,73	1,6	0,9	0,87	0,26	0,13	0,39	bdl	0,88	0,27	1,6	2,2	0,44	10
ZS-II/Chl1	3,7	7,3	0,9	3,3	0,8	0,21	0,83	bdl	0,51	0,07	0,2	0,11	0,02	2,2
ZS-II/Chl2	2,9	5,8	0,68	2,6	0,63	0,17	0,67	bdl	0,39	0,04	0,1	0,09	0,02	1,7
ZS-III/Zoi1	3,4	9,7	1,7	9,2	3,6	1,8	5,2	0,51	3,1	0,53	1,2	0,78	0,1	13
ZS-III/Zoi2	3,5	9,7	1,6	9,3	3,7	1,8	5,3	0,74	3,1	0,53	1,3	0,8	0,1	13
ZS-III/Zoi3	3,5	10	1,8	9,2	3,6	1,8	5,3	0,68	3,2	0,51	1,3	0,81	0,11	13
ZS-III/Zoi4	3,5	9,8	1,7	9,2	3,7	1,8	5,4	0,52	3,2	0,53	1,2	0,81	0,11	13
ZS-III/Zoi5	3,4	9,6	1,8	8,9	3,4	1,7	4,9	0,69	2,8	0,50	1,1	0,74	0,1	12
ZS-III/Zoi6	3,4	9,5	1,8	8,9	3,4	1,7	4,9	0,59	2,9	0,50	0,98	0,73	0,1	12

Abkürzung: bdl = unterhalb der Nachweisgrenze

4.4.4.2 Klinozoisitseggregation

Klinozoisit

Die Klinozoisite von KS-I sind sehr einheitlich zusammengesetzt und besitzen leicht niedrigere Al_2Fe -Gehalte als die sekundären Klinozoisite der Zoisitseggregationen. Die feinkörnigen, xenomorphen Klinozoisite der Matrix von KS-I besitzen 31 – 45 Mol% Al_2Fe , die idiomorphen Klinozoisite in den Quarznestern weisen 33 – 40 Mol% Al_2Fe auf (Tabelle 4.4b). Die Klinozoisite aus den symplektitischen Pseudomorphosen nach Omphazit besitzen 35 – 45 Mol% Al_2Fe . Sr-Gehalte in den Klinozoisiten erreichen Werte von 0,05 Kat/F, was bis zu 1,1 Gew.% SrO entspricht.

Andere Minerale

Die Plagioklase aus den symplektitischen Pseudomorphosen nach Omphazit sind Albite mit 1 – 4% An-Gehalt und weniger als 0,01 Kat/F Kalium. Amphibole aus den Pseudomorphosen sind aktinolitische Hornblenden bis Aktinolite. Die Titanite sind reine Endglieder ohne F- oder Cl-Gehalte. Die Chlorite sind Ripidolite.

4.4.5 Interne Massenbilanz

Da akzessorische Minerale oft beträchtliche Mengen von Spurenelementen einbauen können und eine zentrale Frage des vierten Teils dieser Arbeit die Mobilität gerade der Spurenelemente ist, wurde eine interne Massenbilanz aufgestellt, um zu überprüfen, ob die Spurenelementgehalte der analysierten Mineralseparate für den Spurenelementchemismus der Gesamtseggregation verantwortlich sein können oder ob weitere nicht identifizierte Mineralphasen angenommen werden müssen. Für die Massenbilanz wurde von einer durchschnittlichen Segregation mit 60 Vol% Zoisit, 36 Vol% Quarz, 3 Vol% Kalzit und 1 Vol% Chlorit ausgegangen (Tabelle 4.6). Für Zoisit, Kalzit und Chlorit wurden die durchschnittlichen Zusammensetzungen (Tabelle 4.6) angenommen, Quarz wurde als Spurenelement frei angenommen. Signifikante Unterschiede zwischen der berechneten Zusammensetzung und der gemessenen Zusammensetzung der Probe ZS-II/4 bestehen nur bei Mn und Na_2O (Tabelle 4.6). Die Unterschiede bei Na_2O beruhen auf den Plagioklasgehalten der Segregation, die bei der Massenbilanz nicht berücksichtigt wurden. Die gute Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Zusammensetzung deutet darauf hin, daß keine weiteren, nicht identifizierten akzessorischen Mineralphasen einen signifikanten Beitrag zum Spurenelementhaushalt der Segregation liefern.

4.4.6 Spurenelementreiche akzessorische Phasen im Nebengestein

In den Proben ZS-III/8 und ZS-III/13 konnten mit dem Rasterelektronenmikroskop als Akzessorien Zirkon, Apatit und SEE reicher Epidot identifiziert werden. Die Zirkone kommen als kleine ($< 5 \mu\text{m}$) Einschlüsse entweder in Plagioklasen der Matrix (Abb. 4.8a) oder in Amphibolen vor. Die Apatite sind $< 20 \mu\text{m}$ im Durchmesser und kommen entweder als Einschlüsse in Plagioklas, in Einbuchtungen von Granat oder aber teilweise von Granat überwachsen (Abb. 4.8a) vor. SEE-Gehalte der Apatite liegen unterhalb von 1000 ppm, was der Nachweisgrenze der durchgeführten EDS-Analysen entspricht. Die SEE reichen Epidote kommen entweder als $< 20 \mu\text{m}$ große, runde bis ovale Einschlüsse in Amphibol (Abb. 4.8b) vor oder als Kerne SEE armer bis freier Klinozoisite bzw. als $< 2 \mu\text{m}$ breite Säume um diese SEE armen bis freien Klinozoisite (Abb. 4.8c, d). Die runden bis ovalen Epidot Einschlüsse besitzen konzentrische oder fleckenhafte Zonierungen ihrer SEE-Gehalte (Abb. 4.8b).

Tabelle 4.6: Interne Massenbilanz

	Zoi	Kal	Chl	kalk. Seg.	ZS-II/4
SiO ₂	39,21	4,16	26,92	59,92	60,2
Al ₂ O ₃	30,79	2,93	21,97	18,78	20,72
TiO ₂	0,09	bdl	0,09	0,05	0,06
Fe ₂ O ₃	2,45	2,3	23,11	1,77	1,57
MgO	0,28	1,46	18,4	0,40	0,2
CaO	23,73	50,15	0,77	15,75	15,12
Na ₂ O	0,25	0,36	bdl	0,16	0,41
K ₂ O	0,12	0,02	bdl	0,07	0,09
P ₂ O ₅	0,05	0,02	0,02	0,03	0,05
Mn	107	2171	705	136	47
Ba	63	63	16	40	41
Cr	118	15	215	73	92
Ga	63	bdl	50	38	37
Pb	116	53	7	77	59
Sc	20	26	7	13	21
Sr	2683	1244	96	1648	1693
V	319	31	319	196	218
La	13	1,02	3,3	8,1	12
Ce	26	2,2	6,6	16	23
Pr	3,4	0,95	0,79	2,1	2,8
Nd	13	1,1	3,0	7,9	11
Sm	3,3	0,31	0,72	2,0	2,6
Eu	1,4	0,16	0,19	0,85	1,1
Gd	3,7	0,44	0,75	2,2	2,9
Tb	0,48	bdl	bdl	0,29	bdl
Dy	2,63	0,87	0,45	1,6	1,9
Ho	0,45	0,27	0,06	0,28	0,27
Er	1,1	1,5	0,15	0,72	0,63
Yb	0,55	2,0	0,1	0,39	0,29
Lu	0,08	0,39	0,02	0,06	0,03
Y	13	11	5	8	10

Abkürzungen: Zoi = durchschnittliche Zoisitzusammensetzung; Kal = durchschnittliche Kalzitzusammensetzung; Chl = durchschnittliche Chloritzusammensetzung; kalk. Seg. = berechnete Zusammensetzung einer Segregation mit 60 Vol% Zoisit, 36 Vol% reinem Quarz, 3 Vol% Kalzit und 1 Vol% Chlorit; bdl = unterhalb der Nachweisgrenze; Oxide in Gew.%, Elemente in ppm

Semiquantitative EDS Analysen ergeben LSEE-Gehalte der SEE reichen Epidote von < 3 Gew.% SEE₂O₃ (Tabelle 4.7). SEE reiche Epidote der Probe ZS-III/8 besitzen generell niedrigere LSEE-Gehalte als SEE reiche Epidote der Probe ZS-III/13. Chondritnormierte LSEE Verteilungsmuster der SEE reichen Epidote von Probe ZS-III/13 (Abb. 4.9a) sind relativ steil mit La/Nd-Verhältnissen von 1,4 bzw. 1,9 ("Aln 4" und "Aln 5" in Abb. 4.8b). Im Gegensatz dazu sind die LSEE Verteilungsmuster der SEE reichen Epidote von ZS-III/8 (Abb. 4.9a) flach mit La/Nd-Verhältnissen von 0,45 bis 0,91 ("Aln 1" und "Aln 3" in Abb. 4.8c, d). Diese LSEE Verteilungsmuster korrelieren gut mit den LSEE Verteilungsmustern der korrespondierenden Gesamtgesteinsanalysen (La/Nd = 1,4 (ZS-III/13); = 0,8 (ZS-III/8); Abb. 4.9b). Ein Vergleich der LSEE Gehalte der Gesamtgesteinsproben mit denen der in diesen Proben vorkommenden SEE reichen Epidote zeigt, daß Modalgehalte der SEE reichen Epidote von nur ~ 0,1 bis 0,2 Vol% ausreichen, um die beobachteten LSEE-Gehalte im Nebengestein zu erklären.

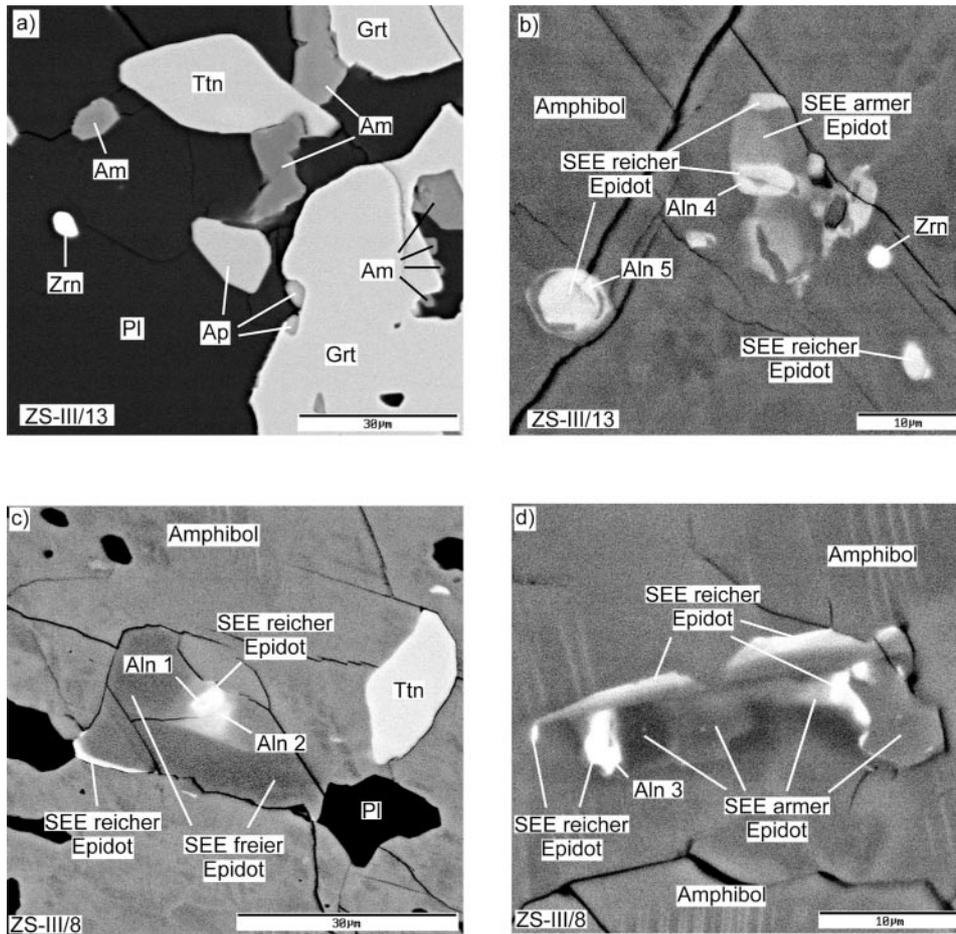


Abb. 4.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (rückgestreute Elektronen) der akzessorischen Phasen in den Nebengesteinsproben ZS-III/13 (a & b) und ZS-III/8 (c & d). Aln 1 - Aln 5 beziehen sich auf die Analysen in Tabelle 4.7 sowie auf Abb. 4.9 (Abkürzungen: Am = Amphibol, Ap = Apatit; Grt = Granat, Pl = Plagioklas, Ttn = Titanit, Zrn = Zirkon).

Tabelle 4.7: Halbquantitative EDX-Analysen der SEE-reichen Epidote [Gew.%]

Probe	Analyse	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Summe
ZS-III/8	Aln 1	40	28	7,7	20	0,4	1,6	1,5	100,2
	Aln 2	41	29	6,6	21	0,4	1,3	1,4	100,7
	Aln 3	42	27	8,1	19	0,6	1,5	1,2	99,4
ZS-III/13	Aln 4	38	22	9,7	23	1,4	2,8	1,9	98,8
	Aln 5	40	20	11	22	1,7	2,6	1,7	99,0

Anmerkung: Analysennummern beziehen sich auf Abb. 4.8 & 4.9

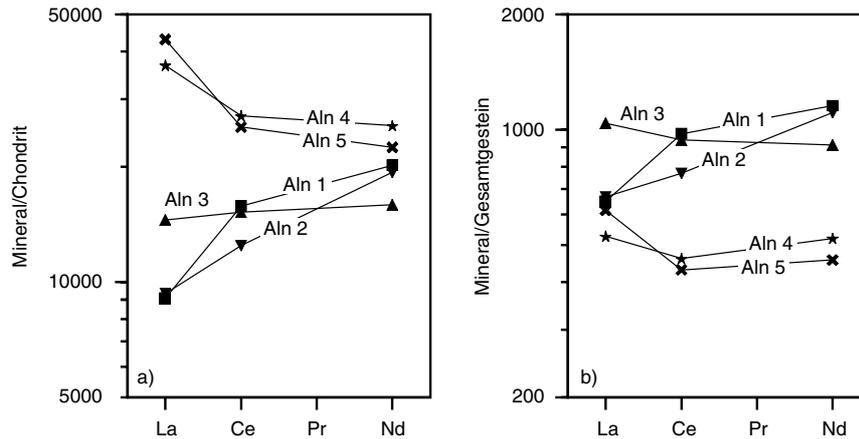


Abb. 4.9: (a) Chondritnormierte LSEE Verteilungsmuster der SEE reichen Epidote der Nebengesteinsproben ZS-III/8 (Aln 1, Aln 2, Aln 3) und ZS-III/13 (Aln 4, Aln 5). Die Analysenummern Aln 1 bis Aln 5 beziehen sich auf Abb. 4.8 sowie Tabelle 4.7. (b) Chondritnormierte LSEE Verteilungsmuster der Gesamtgesteinsproben ZS-III/8 und ZS-III/13 (Chondritwerte von Nakamura, 1974).

4.4.7 Stabile Isotope

Bis auf Zoisit zeigen die Minerale kaum Variationen in ihrer Isotopie (Tabelle 4.8). Mit $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von 5,8 bis 7,2‰ besitzt Zoisit die größte Variabilität. Sowohl Quarz (10,6 & 10,7‰) als auch Kalzit (10,7 & 10,8‰) sind gegenüber Zoisit an ^{18}O angereichert. $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in Kalzit sind -7,2 und -7,1‰ (Tabelle 4.8). Quarz und Kalzit zeigen keine Hochtemperatur-Gleichgewichtsfractionierung in ihren Sauerstoffisotopen. Dies ist ein Hinweis, daß die Sauerstoffisotopie des Kalzits wahrscheinlich während eines späteren Stadiums überprägt wurde. Die Nebengesteinsproben der Profile 1 und 2 besitzen mit $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von 7,0 bis 7,5‰ eine sehr einheitliche Sauerstoffisotopie und lassen keinen Zusammenhang zwischen Sauerstoffisotopie und Entfernung zur Segregation erkennen. Die beiden Segregationsproben haben eine einheitliche Sauerstoffisotopie von $\delta^{18}\text{O} = 9‰$ (Tabelle 4.8; Abb. 4.10a). Um zu überprüfen, ob die Segregationsminerale und das Nebengestein im isotopischen Gleichgewicht stehen, wurde mit den Daten von Richter & Hoernes (1988) für das Nebengestein ein ^{18}O Gesamtgesteinsfraktionierungsindex berechnet. Die Zusammensetzung des Nebengesteins wurde mit 40 Vol% Amphibol, 30 Vol% Plagioklas, 20 Vol% Granat, 5 Vol% Titanit und 5 Vol% Chlorit angenommen. Mit Hilfe dieses Gesamtgesteinsfraktionierungsindex und den H_2O -Mineral Fraktionierungsindizes für Zoisit und Quarz von Richter & Hoernes (1988) können die Sauerstoffisotopien hypothetischer H_2O -Fluide, die im Gleichgewicht mit a) dem Nebengestein (durchschnittliches $\delta^{18}\text{O} = 7,5‰$), b) Zoisit (durchschnittliches $\delta^{18}\text{O} = 6,2‰$) und c) Quarz (durchschnittliches $\delta^{18}\text{O} = 10,7‰$) stehen, in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden (Abb. 4.10b). Falls Nebengestein, Zoisit und Quarz miteinander im isotopischen Gleichgewicht stehen, sollten sich die ($\delta^{18}\text{O} = f(T)$)-Kurven der hypothetischen H_2O -Fluide in einem gemeinsamen ($\delta^{18}\text{O}/T$)-Wert schneiden, wobei der Schnittpunkt der Gleichgewichtstemperatur entspricht. Abb. 4.10b zeigt, daß sich die ($\delta^{18}\text{O} = f(T)$)-Kurven der hypothetischen H_2O -Fluide in einem schmalen $\delta^{18}\text{O}$ - und T -Intervall mit $T = 525 - 575^\circ\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 8,2 - 8,6‰$ schneiden.

Dies ist ein deutlicher Hinweis, daß das Gesamtsystem im isotopischen Gleichgewicht ist und das Fluid, welches die Segregationen gebildet hat, intern vom Nebengestein gepuffert wurde.

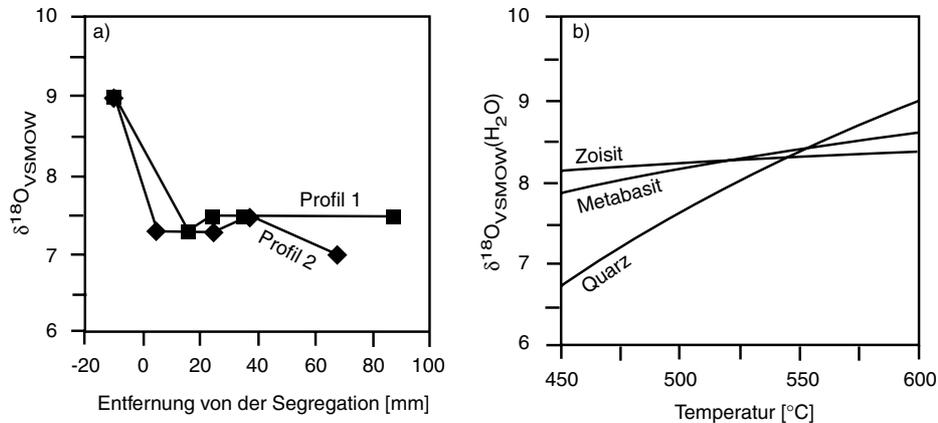


Abb. 4.10: (a) Gesamtgesteinsauerstoffisotopie der Nebengesteinsproben und Segregationsproben entlang der Profile 1 und 2. (b) Berechnete Sauerstoffisotopie $\delta^{18}\text{O}$ eines hypothetischen H_2O Fluides im Gleichgewicht mit dem Nebengestein und den Segregationsmineralen Zoisit und Quarz (siehe Text für weitere Erläuterungen).

Tabelle 4.8: Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopie von Gesamtgesteinsproben und Mineralseparaten

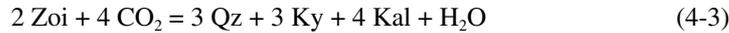
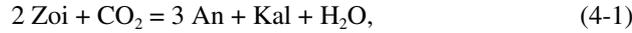
Probe	Dist.	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$
		erste Messung	zweite Messung	Durchschnitt	
Gesamtgestein					
Profil 1					
ZS-III/7	/	9		9	
ZS-III/2	15	7,3		7,3	
ZS-III/3	24	7,5	7,5	7,5	
ZS-III/4	35	7,5	7,5	7,5	
ZS-III/6	87	7,5		7,5	
Profil 2					
ZS-III/15	/	9		9	
ZS-III/8	5	7,2	7,4	7,3	
ZS-III/10	25	7,3	7,3	7,3	
ZS-III/11	37	7,4	7,5	7,5	
ZS-III/13	67	7		7	
Mineralseparat					
ZS-II/Zoi2		6,2		6,2	
ZS-II/Zoi3		5,8		5,8	
ZS-II/Zoi5		5,9		5,9	
ZS-II/Zoi7		7,2	7,0	7,1	
ZS-II/Zoi8		6,2		6,2	
ZS-II/Qz1		10,6		10,6	
ZS-II/Qz2		10,7		10,7	
ZS-II/Kal2		10,7		10,7	-7,1
ZS-II/Kal3		10,8		10,8	-7,2
ZS-II/Kal4		10,7		10,7	-7,1

Abkürzung: Dist. = Distanz der Gesamtgesteinsproben von der Segregation [mm]

4.4.8 Thermobarometrie

4.4.8.1 Zoisitseggregationen

Das Stabilitätsfeld der primären Mineralparagenese der Zoisitseggregationen (Zoi + Qz + Kal) bei Anwesenheit eines H₂O-CO₂ Fluids wird von den Reaktionen



begrenzt. Da sowohl Anorthit, Margarit als auch Kyanit in der primären Mineralparagenese fehlen, können für das (Zoi + Qz + Kal)-Stabilitätsfeld nur Minimaltemperaturen und -drucke bestimmt werden. Für reinen Anorthit und reinen Margarit und unter der Annahme eines idealen Mischungsmodells für Zoisit (d.h. 10 Mol% Al₂Fe korrespondieren mit $a_{\text{Zoi}} = 0,9$) ergeben die Phasengleichgewichte der Reaktionen (4-1) bis (4-3), berechnet mit GEOCALC (Brown et al., 1988), in Abhängigkeit der Zusammensetzung der fluiden Phase minimale *P-T* Bedingungen von ~ 0,4 GPa/450°C für $X_{\text{CO}_2} = 0,05$ und ~ 0,6 GPa/500°C für $X_{\text{CO}_2} = 0,3$. Eine Anorthitaktivität von $a_{\text{An}} < 1$ würde die Stabilitätsgrenzen zu höheren Drucken, eine Margaritaktivität von $a_{\text{Ma}} < 1$ zu höheren Temperaturen verschieben (Abb. 4.11a). Sauerstoffisotopendaten von Zoisitseggregation und Nebengestein deuten auf Gleichgewichtstemperaturen von $T = 500 - 600^\circ\text{C}$ (siehe oben) hin. Die durchschnittlichen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Zoisit und Quarz der Proben ZS-II/5 und ZS-II/7 ergeben Zoi - Qz Temperaturen von 547°C (Richter & Hoernes, 1988; Hoffbauer et al., 1994).

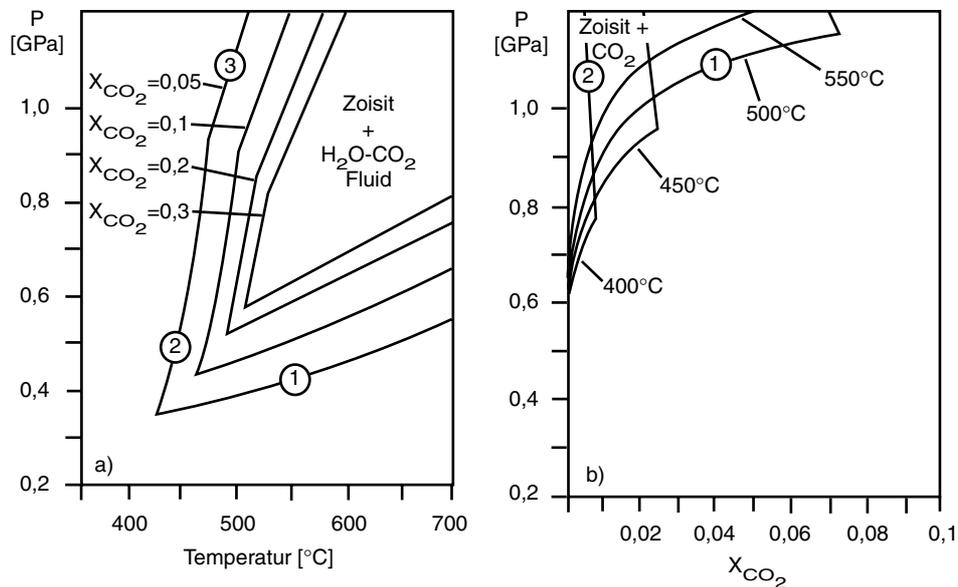


Abb. 4.11: (a) Stabilitätsfeld der primären Mineralparagenese der Zoisitseggregationen (Zoi + Qz + Cal) bei Anwesenheit eines H₂O-CO₂ Fluides ($a_{\text{Zoi}} = 0,9$, $a_{\text{Ma}} = 1$, $a_{\text{An}} = 1$). (b) *P-T* Bedingungen für den Abbau von primärem Zoisit zu Kalzit und Anorthit ($a_{\text{Zoi}} = 0,9$, $a_{\text{An}} = 0,2$, $a_{\text{Ma}} = 1$). Reaktionen: (1) $2 \text{ Zoi} + \text{CO}_2 = 3 \text{ An} + \text{Kal} + \text{H}_2\text{O}$; (2) $4 \text{ Zoi} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 3 \text{ Ma} + 5 \text{ Kal} + 6 \text{ Qz}$; (3) $2 \text{ Zoi} + 4 \text{ CO}_2 = 3 \text{ Qz} + 3 \text{ Ky} + 4 \text{ Kal} + \text{H}_2\text{O}$ (berechnet mit GEOCALC, Brown et al., 1988).

Temperaturen von $\geq 500^\circ\text{C}$ und Drucke $\gg 0,6$ GPa werden auch durch die hohen Eisengehalte in Zoisit II (17 Mol% Al_2Fe) angezeigt. Der maximale Eisengehalt in Zoisit korreliert positiv mit der Temperatur und dem Druck (s. Teil 3 dieser Arbeit; Franz & Selverstone, 1992). Die in Teil 3 dieser Arbeit ermittelten Phasenbeziehungen ergeben für die maximalen Eisengehalte in Zoisit und die minimalen P - T Bedingungen den Zusammenhang

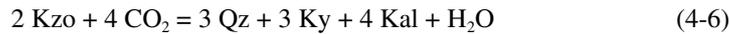
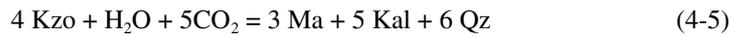
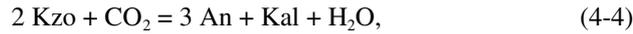
$$\text{Mol\% Al}_2\text{Fe}_{\text{Zoi}}^{\text{max}} = 0,019 * T + 3,1 * P - 5,63 \quad (P \text{ in GPa, } T \text{ in } ^\circ\text{C}).$$

Maximale Eisengehalte von 17 Mol% Al_2Fe in Zoisit entsprechen demnach bei $T = 500^\circ\text{C}$ einem Minimaldruck von $P_{\text{min}} = 4,2$ GPa, bei $T = 600^\circ\text{C}$ einem Minimaldruck von $P_{\text{min}} = 3,6$ GPa. Der Fehler bei der Bestimmung des Minimaldrucks beträgt $\Delta P = \pm 0,4$ GPa (siehe Teil 3). Das aus natürlichen Paragenesen abgeleitete empirische Phasendiagramm von Franz & Selverstone (1992) deutet für Zoisit II auf Mindesttemperaturen von $T \sim 550^\circ\text{C}$ und mittlere bis hohe Drucke hin. Enami & Banno (1980) bestimmten für ähnliche Eisengehalte in Zoisiten aus Gesteinen des Sanbawaga-Gürtels, Japan, Bedingungen von $610 \pm 25^\circ\text{C}$ bei $1,0 \pm 0,1$ GPa. Raith (1976) ordnet Eisengehalte von 17 Mol% Al_2Fe in Zoisiten der Unteren Schieferhülle, Tauern Fenster, dem Übergang von amphibolit- zu eklogitfaziellen Bedingungen zu. Obwohl die exakten P - T Bildungsbedingungen der Zoisitsegregationen nur recht ungenau bestimmt werden können, zeigen die Daten deutlich, daß es sich bei den Segregationen um Hochdruckbildungen handelt, die bei Bedingungen von $P \gg 1,0$ GPa und $T = 500 - 600^\circ\text{C}$ entstanden sind.

Im Gegensatz zu den Bildungsbedingungen können die P - T Bedingungen der Überprägung der primären (Zoi + Qz + Kal)-Mineralparagenesen aufgrund der beobachteten Abbaureaktionen des primären Zoisits zu Anorthit ($\text{An} < 20\%$) und sekundärem Kalzit genauer bestimmt werden. In Abhängigkeit vom X_{CO_2} der fluiden Phase und bei Annahme idealer Mischungsmodelle für Plagioklas und Zoisit ($a_{\text{An}} = 0,2$; $a_{\text{Zoi}} = 0,9$) ergibt Reaktion (3-1) Druckbedingungen von 0,7 - 1,1 GPa bei Temperaturen von $T = 400 - 500^\circ\text{C}$ (Brown et al., 1988) (Abb. 4.11b). Da Margarit fehlt, definiert Reaktion (3-2) maximale X_{CO_2} der fluiden Phase mit $X_{\text{CO}_2} \sim 0,08$ bei 500°C und $X_{\text{CO}_2} \sim 0,03$ bei 450°C (Abb. 3.11b). Die Eisengehalte in Zoisit III von 13 Mol% Al_2Fe ergeben für $T = 500^\circ\text{C}$ einen Mindestdruck von $P_{\text{min}} = 2,9 \pm 0,4$ GPa (siehe Teil 3). Die Koexistenz von Zoisit III mit 13 Mol% Al_2Fe mit sekundärem Klinozoisit mit ~ 45 Mol% Al_2Fe deutet auf Temperaturen von $400 - 500^\circ\text{C}$ (Franz & Selverstone, 1992) sowie Bedingungen zwischen Epidot-Blauschiefer- und Epidot-Amphibolit-Fazies hin (Enami & Banno, 1980). Allerdings zeigen die Ergebnisse aus Teil 3 dieser Arbeit, daß beide Zusammensetzungen nur im Stabilitätsfeld von Zoisit und Klinozoisit II miteinander vorkommen können, so daß die Ergebnisse nach Enami & Banno (1980) und Franz & Selverstone (1992) sehr fraglich sind, insbesondere, da nicht klar ist, ob es sich um Klinozoisit I oder II handelt.

4.4.8.2 Klinozoisitsegregation

Da die Klinozoisite von KS-I relativ einheitliche Zusammensetzungen besitzen, wird bei den Berechnungen eine durchschnittliche Zusammensetzung von 40 Mol% Al_2Fe angenommen sowie von einem idealen Mischungsmodell für Klinozoisit ausgegangen. Das Stabilitätsfeld von Klinozoisit in Koexistenz mit einem H_2O - CO_2 -Fluid wird von den Reaktionen



begrenzt. Abhängig vom X_{CO_2} der fluiden Phase ergeben die Reaktionen (4-4) und (4-5) minimal P - T Bedingungen von 0,3 - 0,5 GPa und 400 - 480°C (Brown et al., 1988). Eine Variation des X_{CO_2} der fluiden Phase von 0,1 auf 0,3 hat nur sehr geringfügige Auswirkungen auf die minimalen P - T Bedingungen. Nach dem empirischen Phasendiagramm von Franz & Selverstone (1992) deuten Klinozoisite mit 40 Mol% Al_2Fe auf Temperaturen von 400 - 500°C hin. Weitere Hinweise auf die Druckbedingungen, die während der Bildung von KS-I herrschten, geben die symplektitischen Pseudomorphosen von KS-I. Mit Hilfe des Jadeit-Gehaltes reliktscher Omphazite, die er in Pseudomorphosen in den Metabasiten des Arbeitsgebietes gefunden hat, bestimmte Zimmermann (1992) Mindestdrucke von 0,9 bis 1,2 GPa bei Temperaturen von 400 - 500°C. Obwohl in den Symplektiten von KS-I keine reliktschen Omphazite gefunden wurden, werden, da ihr Vorkommen, ihre Mineralogie und ihre Form identisch sind mit den von Zimmermann (1992) beschriebenen Omphazitpseudomorphosen, die Symplektite von KS-I als Omphazitpseudomorphosen interpretiert. Dies deutet auf Bildungsbedingungen von KS-I von $P \geq 0,9$ - 1,2 GPa und $T = 400$ - 500°C.

4.5 Diskussion

4.5.1 P - T - t - d Pfad der Segregationen

Um den P - T - t - d Pfad der Segregation zu rekonstruieren, ist es wichtig, zuerst die relativen Altersbeziehungen zwischen den Zoisit- und Klinozoisitsegregationen sowie zwischen den Segregationen und P - T - t - d Ereignissen im Nebengestein zu klären. Diese relativen Altersbeziehungen werden dann mit bekannten P - T - t - d Daten der Nebengesteine kombiniert. Das wichtigste texturale Unterscheidungskriterium zwischen den Zoisitsegregationen und der Klinozoisitsegregation ist das Fehlen von Deformationstexturen in KS-I. Desweiteren sind die Deformationstexturen in den Zoisitsegregationen genetisch mit der Bildung der Foliation des Nebengesteins verknüpft, wohingegen KS-I diese Foliation durchschlägt. Aus diesem Grund müssen die Zoisitsegregationen in Bezug auf die Anlage der Hauptfoliation im Nebengestein prä- bis syndeformativ, die Klinozoisitsegregation KS-I jedoch postdeformativ entstanden sein. Da die Pseudomorphosen nach primärem Zoisit in ZS-I nicht deformiert sind, muß die Überprägung des primären Mineralbestandes der Zoisitsegregationen ebenfalls postdeformativ erfolgt sein. Diese Merkmale ergeben folgende relative Zeitabfolge für die Segregationen:

- 1) Bildung der Zoisitsegregationen (Zoi I + II, Qz, Kal),
- 2) Deformation des Nebengesteins und der Zoisitsegregationen,
- 3) syn- bis postdeformativer Abbau des primären Mineralbestandes in Zoisit III, Klinozoisit, Hellglimmer, Albit und Chlorit, postdeformative Bildung der Zoisitpseudomorphosen in ZS-I sowie postdeformative Bildung der Klinozoisitsegregation KS-I (Kzo, Qz, Omp), und
- 4) Bildung der Omphazitpseudomorphosen (Kzo, Am, Ab) in KS-I.

Da die Hauptfoliation in den Metabasiten während der herzynischen Deformation (S 1, Zimmermann, 1992) angelegt wurde, müssen die Zoisitsegregationen ebenfalls präalpine Bildungen sein. Ein herzynisches bis präherzynisches Alter ist ebenfalls durch die Bildungsbedingungen der Zoisitsegregationen belegt (s.o.). Die P - T Abschätzungen von $> 500^\circ\text{C}$ und $\gg 1,0$ GPa stimmen sehr gut mit den P - T Bedingungen überein, die für die

präalpine Entwicklung der Metabasite im Übergangsbereich von HP 1 zu S 1 rekonstruiert wurden (Zimmermann, 1992). Die Überprägung der Zoisitsegregationen sowie die Bildung von KS-I müssen demnach postherzynische, alpine Ereignisse sein. *P-T* Bedingungen von 0,9 - 1,2 GPa/400 - 500°C korrespondieren mit denen des coalpinen Hochdruckereignisses (HP 2, Zimmermann, 1992). Die Omphazitpseudomorphosen bildeten sich während der alpinen Heraushebung im Anschluß an HP 2.

4.5.2 Fluidquelle

Die folgenden Abschnitte bezüglich der Fluidquelle, den mechanischen Aspekten der Segregationsbildung sowie der Elementmobilität beziehen sich hauptsächlich auf die Zoisitsegregationen ZS-II und ZS-III, für die ein kompletter geochemischer Datensatz vorliegt. Aufgrund der Ähnlichkeiten in Texturen und Mineralogie kann jedoch davon ausgegangen werden, daß vergleichbare Prozesse bei der Bildung der anderen Segregationen abgelaufen sind.

Frühere Untersuchungen an stabilen Isotopen polymetamorpher Gesteine des Tauern Fensters und der nördlichen Ötztaler und Stubai Alpen zeigen, daß die isotopischen Signaturen herzynischer bis präherzynischer Gesteine während der alpinen Metamorphose unverändert geblieben sind und daß die alpine Metamorphose nicht von einem großräumigen, pervasiven Fluidfluß begleitet gewesen ist (Hoernes & Friedrichsen, 1974; Hoernes & Friedrichsen, 1978; Satir & Friedrichsen, 1986). Aus diesem Grunde kann davon ausgegangen werden, daß die Isotopendaten dieser Arbeit die präalpine (herzynische oder präherzynische) Isotopie repräsentieren. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Gesamtgesteinswerte des Nebengesteins von 7 bis 7,5‰ sind typische, primäre Werte mafischer Magmatite (Taylor & Sheppard, 1986; Harmon & Hoefs, 1995), vergleichbar anderen publizierten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von Metabasiten der paläozoischen Unteren Schieferhülle, die von 5 bis 7‰ variieren (Hoernes & Friedrichsen, 1974). Hoernes & Friedrichsen (1974) folgerten aus ihren Untersuchungen, daß die Metabasite des paläozoischen Teils der Unteren Schieferhülle ihre primäre Isotopie während sämtlicher metamorphen Ereignisse beibehalten haben. Die Beobachtung isotopischen Gleichgewichts zwischen Segregationen und Nebengestein (Abb. 4.10) sowie die primären, magmatischen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Nebengesteins stützen die Schlußfolgerungen von Hoernes & Friedrichsen (1974). Insbesondere können großräumige Fluidbewegungen von den umgebenden Metapeliten in die Metabasite ausgeschlossen werden. Unter der Annahme eines überwiegend sedimentären Ursprungs der Metapelite kann von primären $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von + 15 - + 20‰ ausgegangen werden (Hoernes & Friedrichsen, 1974). In die Metabasite infiltrierende Fluide, die mit den Metapeliten im Gleichgewicht stehen, würden die Isotopie der Metabasite zu deutlich schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten verschieben bzw. isotopisches Ungleichgewicht zwischen Segregationen und Nebengestein hervorrufen. Einen weiteren Hinweis auf eine interne Fluidquelle sowie eine interne geochemische Kontrolle liefern die SEE Haushalte der Segregationen. ZS-II und ZS-III kommen in unterschiedlichen Nebengesteinen (ZS-II in Granatamphibolit, ZS-III in Albit führendem Amphibolit) vor und unterscheiden sich deutlich in ihren SEE Absolutgehalten. Ihre chondritnormierten SEE Verteilungsmuster sind jedoch parallel zu den chondritnormierten SEE Verteilungsmustern ihrer Nebengesteine (Abb. 4.5b), was auf eine starke Abhängigkeit der Segregationschemie von der Nebengesteinschemie hinweist. Eine externe geochemische Kontrolle hätte den gegenteiligen Effekt: annähernd identische Absolutgehalte, die von der Zusammensetzung der externen Fluidquelle kontrolliert werden, aber keine Abhängigkeit der Segregationschemie von der Zusammensetzung des Nebengesteins. Die Beobachtungen und die geochemischen Daten von ZS-II und ZS-III lassen sich demnach sinnvollerweise nur mit einer internen Fluidquelle erklären. Die Fluide entstanden dabei als Folge von Entwässerungsreaktionen in den Nebengesteinen während der Dekompression von HP 1 zu S 1. Solche Dekompressionsentwässerungen werden auch

verantwortlich gemacht für die Eklogit-Amphibolit Umwandlung in Gneisen (Heinrich, 1986), für eine mikromaßstäbliche Amphibolitisierung (Franz et al., 1986) sowie für die Bildung von Zoisitpegmatiten in Eklogiten (Franz & Smelik, 1995). Rekonstruierte Mineralparagenesen für die Stadien HP 1 und S 1 (Zimmermann, 1992) deuten auf den Abbau von Phengit, Paragonit und/oder glaukophanitischem Amphibol als mögliche Fluidquellen hin.

4.5.3 Mechanische Aspekte der Segregationsbildung

Die scharfen Kontakte zwischen Zoisitsegregationen und Nebengestein deuten auf ein sprödes Verhalten der Metabasite während der Segregationsbildung hin. Zusätzlich zu den Isotopendaten und dem engen Zusammenhang zwischen Segregations- und Nebengesteinschemie sind das Fehlen von Reaktionszonen, monomineralischen Zonen und/oder Alterationszonen im Kontaktbereich zwischen Segregationen und Nebengestein Hinweise auf ein Gleichgewicht zwischen Segregationen und Nebengestein (Barnicoat, 1988; Kerrick, 1990). Die Größe der Zoisitkristalle sowie ihre euhedrale, fächerförmige Ausbildung deuten auf ein ungehindertes Wachstum in einem fluidgefüllten Hohlraum hin. Die Wachstumsphänomene der Zoisite, die durch sich abwechselnde Zonen von Zoisit I und Zoisit II in [100] gekennzeichnet sind, können am besten mit einem 2-phasigen Wachstumsmodell erklärt werden. In einem ersten Schritt wachsen eisenarme Zoisite I von einigen wenigen Kristallisationspunkten ausgehend radial-fingerförmig als parallel [010] prismatische bis nadelförmige Kristalle. Diese Zoisit I-Kristalle werden in einem zweiten Schritt von eisenreichem Zoisit II umwachsen, was zu den in den Segregationen vorliegenden euhedralen, plattigen Kristallen führt. Unterschiedliche Kristallmorphologien als Folge von unterschiedlichen Wachstumsbedingungen sind von Plagioklasen bekannt, die in unterkühlten Schmelzen wachsen (Lofgren, 1974). Mit zunehmendem Unterkühlungsgrad ändern die Plagioklase ihre Kristallmorphologie von tabular (Gleichgewichtsform) zu skelettförmig, dendritisch und schließlich spherulitisch (Lofgren, 1974). Obwohl Unterkühlung in Kristall - Schmelz Systemen und Übersättigung in Kristall - Fluid Systemen unterschiedliche Prozesse sind, dürften ihre prinzipiellen Auswirkungen auf die Kristallmorphologie vergleichbar sein. Dies bedeutet, daß es mit zunehmender Entfernung von Gleichgewichtsbedingungen (d.h. Unterkühlungsgrad oder Übersättigungsgrad) zu einer systematischen Abweichung von der Gleichgewichtskristallmorphologie kommt (Lofgren, 1974). Umgekehrt gilt, daß eine Kristallmorphologie, die stark von der Gleichgewichtsform abweicht, auf ein Kristallwachstum unter Ungleichgewichtsbedingungen hindeutet. Aus diesem Grund können die verschiedenen Wachstumscharakteristika von Zoisit I und Zoisit II als das Resultat zweier verschiedener Wachstumsbedingungen aufgefaßt werden. Zoisit I repräsentiert eine erste, initiale Phase mit sehr schnellem Wachstum aus einer stark übersättigten Lösung, die von einer zweiten Phase abgelöst wird, in der Zoisit II relativ langsam aus einer nur noch sehr schwach übersättigten Lösung auskristallisiert und Gleichgewichtsformen mit bevorzugt niedrig indizierten Flächen wie (100), (010), (001) oder (h0k) bildet. Eine hydraulische Bruchbildung als Folge eines Fluidüberdrucks (Bruchbedingung: $P_F \geq \sigma_3 + \tau_o$; P_F = Fluiddruck, σ_3 = Minimalspannung, τ_o = Zugfestigkeit), der durch die Entwässerungsreaktionen im Metabasit hervorgerufen wird, steht im Einklang mit den beobachteten Wachstumsphänomenen. Die während der hydraulischen Bruchbildung geöffneten Brüche und Hohlräume vergrößern schlagartig das für die fluide Phase zur Verfügung stehende Volumen, wodurch sich in den Hohlräumen und ihrer unmittelbaren Umgebung der Fluiddruck plötzlich erniedrigt. Hierdurch bauen sich Druckgradienten zwischen Regionen mit hohem Fluiddruck (Metabasit) und niedrigem Fluiddruck (Brüche und Hohlräume) auf, die zu einem Fluidfluß in Richtung auf die Brüche und Hohlräume führen. Da Metabasite bei ihrer Entwässerung nur

geringe Mengen an Fluid freisetzen ($\ll 3$ Gew.% H_2O , Peacock, 1993; dies entspricht einem Fluid/Gesteins-Volumenverhältnis von $\ll 0,1$), können sich weder die einzelnen Brüche und Hohlräume miteinander zu einem Netzwerk verbinden noch kann sich ein permanenter Fluidfluß aufbauen (Nishiyama, 1989; Brenan, 1991). Der Fluidfluß wird nur so lange stattfinden, bis sowohl der Fluidüberdruck im Nebengestein als auch die Druckgradienten zwischen den Brüchen und Hohlräumen und dem Nebengestein abgebaut sind und mechanisch stabile Bedingungen mit $P_{\text{Fluid}}^{\text{Metabasit}} = P_{\text{Fluid}}^{\text{Hohlraum}} = P_{\text{Lith}}$ erreicht sind. Unter diesen Bedingungen stagniert der Fluidfluß, und die stationäre fluide Phase wird die Fluid gefüllten Hohlräume offenhalten können. Ein vergleichbarer Entstehungsprozess wurde von Cesare (1994) für synmetamorphe Adern in der Vedrette di Ries Kontaktaureole (Ostalpen, Italien) postuliert.

4.5.4 Elementmobilitäten

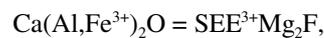
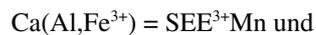
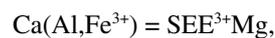
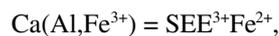
Einige Elemente (Si, Ca, Al, Sr, Pb & Ga) sind im Vergleich zu den Nebengesteinen in den Segregationen angereichert, zeigen jedoch entlang der beprobten Profile keine Konzentrationsgradienten. Das Fehlen solcher Gradienten in beiden Profilen ist ein Hinweis darauf, daß diese Elemente über Entfernungen > 10 cm (den Profillängen) mobilisiert wurden. Da die Segregationen fast ausschließlich aus Zoisit und Quarz bestehen, müssen die Hauptelemente Si, Al, Ca und Fe annähernd in den zur Kristallisation dieser Phasen notwendigen stöchiometrischen Mengenverhältnissen mobilisiert worden sein. Dies ist konsistent mit Entwässerungsreaktionen, die Zoisit (und Quarz) als Reaktionsprodukte besitzen.

Die Konzentrationen der Elemente P und Nb sowie der LSEE nehmen im Nebengestein in Richtung auf die Segregation in beiden Profilen mehr oder weniger kontinuierlich ab, was auf eine Mobilisierung dieser Elemente in der unmittelbaren Umgebung der Segregation hindeutet. Da der LSEE Haushalt des Nebengesteins von akzessorischem, LSEE reichem Epidot kontrolliert wird (Abb. 4.8), können die abnehmenden LSEE-Gehalte des Nebengesteins abnehmende Modalgehalte des LSEE reichen Epidots und/oder abnehmende LSEE-Gehalte in diesem Epidot widerspiegeln. Obwohl nur fünf LSEE reiche Epidotkristalle von nur zwei Proben analysiert wurden (Tabelle 4.7, Abb. 4.9), deuten die Daten doch darauf hin, daß sowohl die Modalgehalte als auch die LSEE-Gehalte der Epidote abnehmen. Die Mobilität der LSEE gegenüber den immobilen SSEE ist demnach auf den Zusammenbruch LSEE reicher Minerale sowie auf eine bevorzugte Lösung der LSEE zurückzuführen. Die Bedeutung der Akzessorien für den Spurenelementhaushalt eines Gesteins sowie das Zusammenspiel von sich ändernden Modalgehalten der Akzessorien mit sich ändernden Spurenelementgehalten in den Akzessorien wurden schon von Sorensen & Grossman (1993) betont. Allerdings kontrollierten die Akzessorien in den von Sorensen & Grossman (1993) untersuchten Gesteinen eine Spurenelementanreicherung, während sie in dieser Studie die Spurenelementmobilisation und -verarmung kontrollieren.

Im Gegensatz zu den Metabasiten, in denen die Spurenelementmobilisation und -verarmung von den Akzessorien kontrolliert wird, wird der Spurenelementhaushalt der Segregationen von den Hauptphasen Zoisit und Kalzit kontrolliert. Wenn man sich vor Augen hält, daß die Modalgehalte von Zoisit > 50 Vol% und von Kalzit $\sim 5 - 10$ Vol% betragen, zeigen die Tabellen 4.5b und c ganz klar, daß mit Ausnahme von Mn und Ni alle Spurenelemente, insbesondere Sr, Pb und Ga sowie die LSEE und MSEE von Zoisit kontrolliert werden, wohingegen Mn von Kalzit kontrolliert wird. Die SSEE werden zu gleichen Teilen von Zoisit und Kalzit kontrolliert. Diese Schlußfolgerungen sind in guter Übereinstimmung mit Daten von Getty & Selverstone (1994) und bestätigen ältere Arbeiten von Myer (1966). Maaskant (1985) und Franz et al. (1996) fanden ebenfalls, daß Zoisite aus Eklogiten hohe Sr- und Pb-

Gehalte besitzen können. Nagasaki & Enami (1998) zeigten, daß unter Ultrahochdruckbedingungen Zoisit und Epidot die wichtigsten Sr-Reservoire sind. Extrem hohe Sr-Gehalte in Epidotmineralen mit bis zu 8,5 Gew.% SrO sind von einem norwegischen Eklogit (Brastad, 1985) und von grünschieferfaziellen Grauwacken (Grapes & Watanabe, 1984) bekannt. Bonazzi & Menchetti (1995) veröffentlichten zahlreiche Epidotanalysen mit SrO-Gehalten bis zu 0,76 Gew.% und eine Analyse mit 0,77 Gew.% PbO. Noch höhere SrO- und PbO-Gehalte werden in Piemontiten gefunden (Bonazzi et al., 1992, und Zitate darin). Sorensen (1991) wies darauf hin, daß Sr, Cr und Mn wichtige Nebenelemente in SEE reichen Klinozoisiten und Allaniten aus metasomatischen und migmatischen eklogit- bis amphibolitfaziellen Gesteinen des Catalina Schists (Kalifornien, USA) sind und schloß daraus, daß neben einer LSEE- auch eine Sr-, Cr- und Mn-Mobilisation in den Gesteinen stattgefunden haben muß.

Obwohl der SEE Haushalt der Segregation von Zoisit kontrolliert wird, sind die absoluten SEE Konzentrationen in Zoisit deutlich niedriger als in den SEE reichen Epidoten des Nebengesteins oder in typischen Allaniten, die normalerweise bis zu 20 Gew.% LSEE enthalten (Sorensen & Grossman, 1989 & 1993; Banks et al., 1994; Bonazzi & Menchetti, 1995). Es stellt sich die Frage, warum sich in einigen Fällen (wie im Catalina Schist; Sorensen, 1991; oder in hydrothermalen Lösungen von Graniten; Banks et al., 1994) SEE reicher Epidot mit 10 – 20 Gew.% LSEE bildet, in anderen Fällen aber (wie dem hier beschriebenen) nur Zoisit mit moderaten LSEE-Gehalten entsteht. Der Einbau der dreiwertigen SEE in Epidotminerale erfolgt über die Substitutionen



und ist zwecks Ladungsausgleichs stets an den gleichzeitigen Einbau zweiwertiger Kationen wie Fe^{2+} , Mg und Mn gebunden. Dies bedeutet, daß der SEE Einbau nicht nur von der Verfügbarkeit der SEE, sondern ebenso von der Verfügbarkeit der zweiwertigen Kationen abhängt. Mg und Mn sind in den Segregationen praktisch nicht vorhanden. Fe kommt in geringen Mengen vor (< 2 Gew.% Fe_2O_3), ist aber höchstwahrscheinlich überwiegend dreiwertig. Die Bildung SEE reicher Epidote wird also sowohl von der Hauptelementchemie der Segregationen als auch vom Oxidationszustand des Eisens verhindert.

Die Mobilität von P, Nb und den LSEE und insbesondere das unterschiedliche geochemische Verhalten von Ti, Zr, Nb, P, LSEE und SSEE (Abb. 4.6) haben schwerwiegende Folgen für die geochemische Interpretation des Nebengesteins und die Rekonstruktion des Protoliths. In einem TiO_2 - MnO - P_2O_5 Diskriminierungsdiagramm (Mullen, 1983) entwickelt sich das Nebengestein entlang Profil 1 von einem typischen MORB zu einem typischen Inselbogen Tholeiit (Abb. 4.12a). Die unterschiedliche Mobilität von Nb, Zr und Y erzeugt auf einer Strecke von ~ 10 cm Spurenelementsignaturen, die typisch sind für Intraplattenbasalte (alkalisch oder tholeiitisch), Basalte von vulkanischen Bögen und typische N-Typ MORBs (Meschede, 1986) (Abb. 4.12b). Die unterschiedliche Mobilität der LSEE und der SSEE verschiebt die SEE Verteilungsmuster des Nebengesteins von LSEE angereicherten Verteilungsmustern (typische nicht-MORB Signatur) zu flachen, LSEE verarmten Verteilungsmustern (typische MORB Signatur) (Abb. 4.12c). Solche Effekte machen eine sinnvolle Interpretation des Nebengesteins zur Rekonstruktion des geotektonischen Milieus des Protoliths unmöglich.

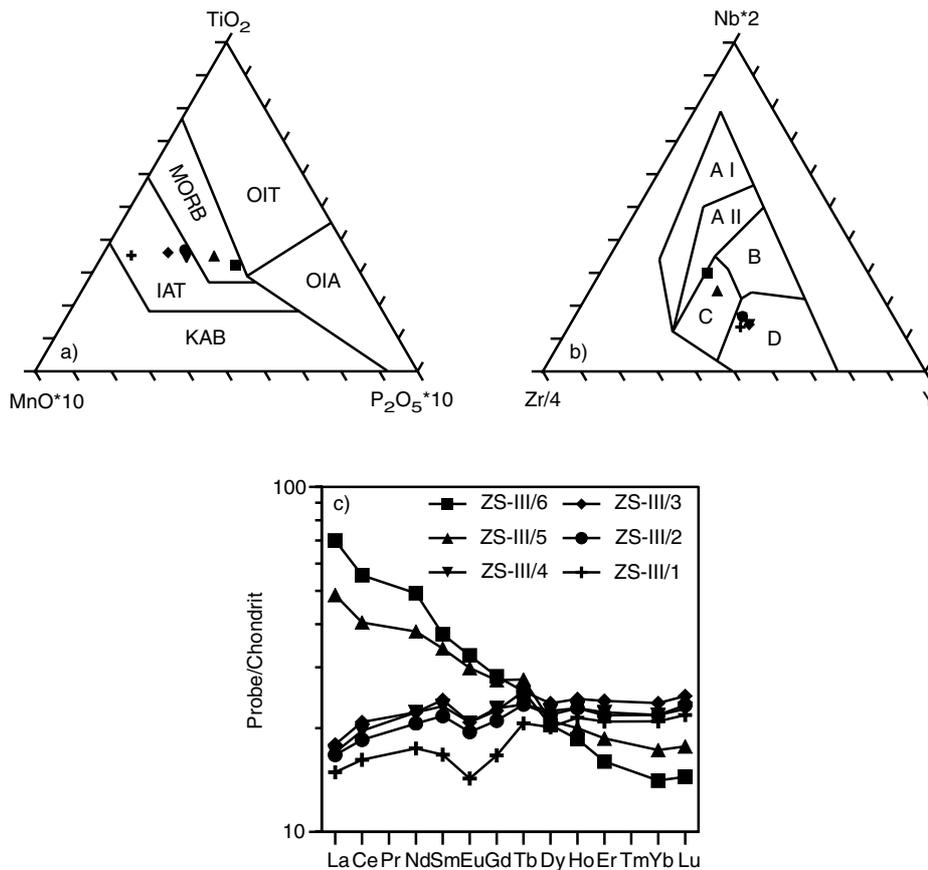


Abb. 4.12: Konsequenzen der Mobilität von P, Nb und LSEE für die Rekonstruktion des geotektonischen Milieus der Nebengesteinsproben von Profil 1. (a) Diskriminierungsdiagramm für Nebenelemente (Mullen, 1983). Profil 1 entwickelt sich von einem typischen MORB zu einem typischen Inselbogentholeiit (Felder: OIT = ozeanischer Inseltholeiit; MORB = Mittelozeanischer Rückenbasalt; IAT = Inselbogentholeiit; OIA = ozeanischer Insel Alkalibasalt; KAB = kalkalkaliner Inselbogenbasalt). (b) Zr-Nb-Y Diskriminierungsdiagramm nach Meschede (1986). Profile 1 entwickelt sich von einem Intraplattenbasalt zu einem N-Typ MORB (Felder: A I = Intraplatten Alkalibasalt; A II = Intraplatten Alkalibasalt und Intraplatten Tholeiit; B = E-Typ MORB; C = Intraplatten Tholeiit und Inselbogenbasalt; D = N-Typ MORB und Inselbogenbasalt). (c) Chondritnormierte SEE-Verteilungsmuster. Die SEE-Verteilungsmuster verschieben sich von LSEE angereicherten Mustern (typisch für nicht-MORB Muster) zu flachen, LSEE verarmten Mustern (typische MORB Muster) (Nakamura, 1974; Tb und Ho von Haskin et al., 1968).

4.6 Schlussfolgerungen

Sowohl während eines präalpinen (herzynisch oder präherzynisch) als auch eines alpinen Hochdruckereignisses bildeten sich in Metabasiten der Unteren Schieferhülle, Tauern Fenster (Österreich), Epidotmineral führende Segregationen. Die primären Epidotminerale der Segregationen sind Zoisit in den präalpinen und Klinozoisit in den alpinen Segregationen. Die Zoisitsegregationen entstanden im Zuge von Entwässerungsreaktionen (Abbau von Phengit, Paragonit und/oder glaukophanitischen Amphibol) in den Metabasiten während der Dekompression und Aufheizung von blauschiefer- bis eklogitfaziellen zu amphibolitfaziellen Bedingungen. Als Folge der Entwässerungsreaktionen baute sich in den Metabasiten ein Fluidüberdruck auf, der zu einer hydraulischen

Bruchbildung führte. Diese öffnete Hohlräume, in die die fluide Phase strömte und Zoisit (wahrscheinlich eine Produktphase der Entwässerungsreaktionen), Quarz und Kalzit ausfällte. Der plötzliche Abfall des Fluiddrucks in den Hohlräumen während der initialen Phase führte zu einer starken Übersättigung der fluiden Phase und zu einem schnellen Wachstum von fingerförmigem, prismatisch bis nadeligem Zoisit. Im Anschluß an die initiale Phase stellte sich ein physikalisches Gleichgewicht mit $P_{\text{Lith}} = P_{\text{Fluid}}^{\text{Hohlraum}} = P_{\text{Fluid}}^{\text{Metabasit}}$ ein, wodurch der Fluidfluß stagnierte und die Hohlräume von der nun annähernd stationären fluiden Phase offen gehalten wurden. Der Zoisit dieser zweiten Phase bildete sich relativ langsam aus einer nur noch schwach übersättigten fluiden Phase. Er umwuchs die prismatischen bis nadeligen Zoisitkristalle der initialen Phase und formte plattige, euhedrale Kristalle mit niedrig indizierten Flächen.

Während des gesamten segregationsbildenden Prozesses wurden die Elemente Si, Al, Ca, Fe, Pb, Sr und Ga über mehr als 10 cm mobilisiert und in den Segregationen konzentriert. Die Mobilisation von Si, Al, Ca und Fe ist wahrscheinlich eine Folge der Hydrolyse der Phasen, die bei den Entwässerungsreaktionen verbraucht werden. Andere Elemente, insbesondere die Spurenelemente P, Nb und die LSEE, wurden nur in der unmittelbaren Umgebung der Segregationen mobilisiert. Die Mobilisation dieser Elemente kontrollierten in den Metabasiten die Akzessorien Apatit und SEE reicher Epidot, in den Segregationen dagegen die Hauptphasen Zoisit und Kalzit. Die Verarmung des Nebengesteins an Spurenelementen spiegelt sich in abnehmenden Modalgehalten der Akzessorien und abnehmenden Spurenelementgehalten in den Akzessorien wider.

Obwohl die Zoisit- und die Klinozoisitsegregationen nur kleinräumige, lokale Phänomene sind, besitzen sie eine über den lokalen Maßstab hinausgehende Bedeutung:

- 1) Zwar sind vergleichbare Segregationen im Detail bisher nur von der Eklogitzone des Tauern Fensters beschrieben worden, dennoch sind sie ein wahrscheinlich weitverbreitetes Phänomen in Hochdruckmetabasiten und weder zeitlich noch räumlich an die alpine Orogenese geknüpft.
- 2) Fehlende Hinweise auf ein duktilen Verhalten der Zoisite (wie Subkornbildung oder Rekristallisation) sowie der konservierte Wachstumszonenbau der primären Zoisite deuten darauf hin, daß die Zoisitstruktur bis zu Temperaturen von 600°C relativ resistent gegenüber einer Volumendiffusion ist. Aus diesem Grund sind Zoisite in der Lage, chemische und texturale Merkmale der prograden Metamorphose auch in polymetamorphen Gesteinen zu bewahren.
- 3) Die Segregationen belegen, daß die Elemente Sr, Ga, Pb, P, Nb und die LSEE während eklogit- bis amphibolitfazieller Fluid-Gesteinswechselwirkungen zumindest im kleinräumigen Maßstab mobil sind. Hierdurch werden die Spurenelementmuster der Nebengesteine stark alteriert. Insbesondere verändern sich die SEE Verteilungsmuster von LSEE angereicherten zu LSEE verarmten Mustern. Aus diesem Grund ist es unsicher, ob irgendein Spurenelementmuster von Gesteinen, die Fluid-Gesteinswechselwirkungen erlebt haben, als das Spurenelementmuster des Protoliths angesprochen werden kann. Diskriminierungsdiagramme zur Rekonstruktion eines geotektonischen Milieus, die auf den Spurenelementmustern von Metabasiten beruhen, können deshalb nur mit sehr großer Vorsicht angewandt werden und mögen in vielen Fällen zu falschen Ergebnissen führen.
- 4) Die Minerale der Epidotgruppe können zu einem großen Teil den Spurenelementhaushalt von Metabasiten kontrollieren. Während Fluid-Gesteinswechselwirkungen kontrollieren dabei nicht nur akzessorischer Allanit und Spurenelement reicher Epidot die Mobilisation von Sr, Ga, Pb und den LSEE, wie es in vielen Studien beschrieben wird, sondern ebenso der weitverbreitete, gesteinsbildende Zoisit. Zoisit kann als

Hochdruckvertreter der Anorthitkomponente des Plagioklas angesehen werden. Aus diesem Grund kann er in Hochdruckmetabasiten in hohen Modalgehalten vorkommen und einen wesentlichen Einfluß auf die Spurenelementgeochemie dieser Gesteine ausüben. Modellierungen von Fluidflüssen und Elementmobilitäten unter Hochdruckbedingungen, zum Beispiel in Subduktionszonen, sollten deshalb Zoisit als eine potentiell maßgebliche Phase mitberücksichtigen.

Teil 5

Die Verteilung der leichten Seltenen Erden La bis Gd zwischen Zoisit und einer fluiden Phase unter eklogitfaziellen Bedingungen

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe einer Massenbilanz für die in Teil 4 dieser Arbeit beschriebenen Zoisitsegregation ZS-III und ihres Nebengesteins wurden die La-, Ce-, Nd-, Sm-, Eu- und Gd-Gehalte der fluiden Phase berechnet, von dem die Segregation bei $T = 500 - 600^\circ\text{C}/P \geq 1,0 \text{ GPa}$ ausgefällt wurde. Das Fluid besitzt ein an den leichten Seltenen Erden (LSEE) angereichertes chondritnormiertes SEE-Verteilungsmuster mit einem La/Sm-Verhältnis von 3,5 und einer schwachen positiven Eu-Anomalie ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1,1$). Die Gehalte der individuellen SEE variieren von $\text{Eu} = 2,9 \text{ ppm}$ bis zu $\text{Ce} = 105 \text{ ppm}$, der SEE-Gesamtgehalt beträgt $\Sigma\text{SEE} = 230 \text{ ppm}$. Die aus den SEE-Gehalten der Segregationszoisite und der Zusammensetzung der fluiden Phase berechneten Verteilungskoeffizienten $D_{\text{SEE}}^{\text{Zoisit/Fluid}}$ sind generell < 1 . Sie steigen kontinuierlich von $D_{\text{La}}^{\text{Zoisit/Fluid}} = 0,06$ bis zu $D_{\text{Gd}}^{\text{Zoisit/Fluid}} = 0,90$ an und deuten auf einen bevorzugten Einbau der mittleren Seltenen Erden (MSEE) gegenüber den LSEE in Zoisit hin. Um die relative Fraktionierung von La zu Sm zwischen Zoisit und Fluid zu beschreiben, wurde der La - Sm Austauschkoefizient zwischen Zoisit und Fluid berechnet. Der ermittelte Austauschkoefizient $K_{\text{D(La-Sm)}}^{\text{Zoisit/Fluid}} = 0,17$ bedeutet, daß ein Fluid im Gleichgewicht mit Zoisit ein etwa sechsfach höheres La/Sm-Verhältnis besitzt als der koexistierende Zoisit. Normiert auf die SEE-Gehalte des Nebengesteins besitzt das Fluid ein LSEE angereichertes SEE-Verteilungsmuster mit einer schwachen positiven Eu-Anomalie. Dies deutet darauf hin, daß die Mobilisierung der SEE überwiegend von Adsorptionsprozessen kontrolliert wurde. SEE-Komplexe spielten nur eine untergeordnete Rolle bei der Mobilisierung der SEE und bildeten sich höchstwahrscheinlich nur mit schwachen Liganden wie OH^- oder CO_3^{2-} . Abnehmende P_2O_5 -Gehalte im Nebengestein sind jedoch ein Indiz, daß eventuell auch Phosphat-Komplexe eine Rolle bei der Mobilisierung der SEE gespielt haben.

5.1 Einleitung

5.1.1 Verteilung der SEE

Die Selten-Erd-Elemente (SEE) sind wichtige, geochemische Spurenelemente, die sowohl in der magmatischen als auch metamorphen Petrologie eine Reihe von Anwendungsfeldern besitzen. Die magmatische Petrologie versucht, mit Hilfe der SEE Quellregionen, geotektonische Milieus sowie Fraktionierungs- und Kontaminierungsprozesse zu rekonstruieren (z.B. Hanson, 1989; Bau & Knittel, 1993). Die metamorphe Petrologie benutzt die SEE hauptsächlich dazu, anhand der SEE-Gehalte und SEE-Verteilungsmuster von zum Beispiel Metabasiten die geotektonischen Entstehungsmilieus der Protolithen zu rekonstruieren. Desweiteren spielen die SEE Sm und Nd eine wichtige Rolle bei der Altersbestimmung sowohl magmatischer als auch metamorpher Gesteine. Eine wichtige Voraussetzung bei allen Anwendungen der SEE ist, daß die Verteilung der SEE zwischen den einzelnen Phasen (Festphasen, Schmelzen und/oder Fluide) qualitativ oder sogar quantitativ bekannt ist. Eng verknüpft mit der Frage der Verteilung ist die Frage nach Mobilität und Immobilität der SEE unter den unterschiedlichen geologischen Bedingungen.

Recht gut bekannt sind die Verteilung der SEE zwischen verschiedenen Mineralen und Schmelzen (siehe Tabellen 4.1 - 4.3 von Rollinson, 1993, und dort angeführte Zitate; McKay, 1989) sowie das geochemische Verhalten der SEE in hydrothermalen Systemen bei Temperaturen unter $\sim 350^\circ\text{C}$ (Hermann et al., 1974; Michard & Albarede, 1986; Wood,

1990a, b; Jochum & Verma, 1996). Im Gegensatz dazu ist jedoch über das geochemische Verhalten der SEE unter metamorphen Bedingungen nur sehr wenig bekannt. Condie & Sinha (1996) beschrieben eine Mobilität der LSEE in einer Scherzone während der Mylonitisierung. Eine Mobilisierung der SEE in Kontaktaureolen bei 500-600°C/0,2 GPa konnten Giere (1990) und Giere & Williams (1992) nachweisen. Eine Mobilität der LSEE unter eklogitfaziellen Bedingungen wurde von Sorensen & Grossman (1989), Philippot & Selverstone (1991) sowie in Teil 4 dieser Arbeit beschrieben. Stähle et al. (1987) und Pan & Fleet (1996) postulierten eine Mobilität der SEE unter granulitfaziellen Bedingungen.

Neben diesen qualitativen Informationen zu Mobilität und Immobilität der SEE unter metamorphen Bedingungen existieren jedoch kaum Daten zu der Verteilung der SEE zwischen Mineralen und Fluiden. Dies ist eine Folge davon, daß im Gegensatz zu magmatischen Systemen, in denen sowohl die Minerale als auch die Schmelzen (d.h. die glasige Matrix) analysiert werden können, die Zusammensetzung der fluiden Phase in den meisten Fällen unbekannt ist. Ayers & Watson (1993) veröffentlichten experimentell bestimmte Apatit/Fluid-Verteilungskoeffizienten für die SEE und Sr bei 1,0 GPa/1000°C. Verteilungskoeffizienten für Spurenelemente inklusive der SEE zwischen Olivin und einer wässrigen fluiden Phase existieren von Brenan & Watson (1991). Aus Fluideinschlüssen leiteten Banks et al. (1994) LSEE Mineral/Fluid-Verteilungskoeffizienten für Allanit und Titanit ab.

Mit Ausnahme der Allanit/Fluid-Verteilungskoeffizienten von Banks et al. (1994) existieren jedoch keine Daten zu der Verteilung der SEE zwischen den weitverbreiteten, gesteinsbildenden Mineralen der Epidotgruppe Zoisit/Klinozoisit und einer fluiden Phase. Insbesondere die SEE-Verteilung zwischen Zoisit und Fluid ist von besonderem Interesse, da Zoisit ein typisches Mineral in Metabasiten unter blauschiefer- und eklogitfaziellen Bedingungen ist, wie sie charakteristisch für Subduktionszonen sind (Peacock, 1993). Wie andere Epidotgruppen Minerale kann er deutliche Gehalte an Spurenelementen wie den SEE einbauen und wird einen wichtigen Beitrag zum Spurenelementhaushalt in Subduktionszonen liefern. Da die Entwässerung der subduzierten Platte eine maßgebliche Rolle bei der Entstehung von subduktionsbezogenen Magmen spielt, hat die Zusammensetzung der bei der Subduktion freigesetzten Fluide Konsequenzen für die Zusammensetzung der entstehenden Magmen (Vidal et al., 1989; Wilson, 1989, und dort angeführte Zitate; Morris et al., 1990; Bau & Knittel, 1993). Die Verteilung der SEE zwischen Zoisit und einer fluiden Phase wird daher die SEE-Zusammensetzung der bei der Subduktion freigesetzten Fluide beeinflussen und kann so auch einen Einfluß auf die SEE-Zusammensetzung der entstehenden Magmen ausüben.

Teil 5 dieser Arbeit präsentiert Verteilungskoeffizienten für die SEE La bis Gd zwischen Zoisit und fluiden Phase. Um die Verteilungskoeffizienten berechnen zu können, wird für die Zoisitsegregation ZS-III und ihr Nebengestein eine Massenbilanz aufgestellt. Wie Teil 4 gezeigt hat, wurde die Zoisitsegregation während einer kleinräumigen Fluid-Gesteinswechselwirkung gebildet. Die dabei mobilisierten Elemente, insbesondere die SEE, entstammen dem direkt angrenzenden Nebengestein und wurden nur über kurze Entfernungen transportiert. Aus diesem Grund können multiple SEE-Fraktionierungen, wie sie bei großräumigen Fluid-Gesteinswechselwirkungen während des Transports vorkommen können, ausgeschlossen werden. Mit Hilfe der Massenbilanz wird die Zusammensetzung der fluiden Phase, die die Segregation ausfällte, rekonstruiert. Aus der Zusammensetzung der fluiden Phase und den SEE-Gehalten der Zoisitseparate werden die Verteilungskoeffizienten für La bis Gd sowie der La – Sm Austauschkoefizient zwischen Zoisit und Fluid berechnet.

5.1.2 Geologischer Rahmen und Probenbeschreibung

Eine detaillierte Beschreibung des geologischen Rahmens ist in Teil 4 dieser Arbeit gegeben und wird hier nur soweit wiederholt und zusammengefaßt, wie sie für das Verständnis von Teil 5 notwendig ist. Die Zoisitsegregation ZS-III ist linsen- bis kugelförmig und kommt als dm-großer, isolierter Körper in Metabasiten der Unteren Schieferhülle des südlichen, zentralen Tauernfensters (Österreich) vor. Sie bildete sich während eines früh- bis präherzynischen Hochdruckstadiums ($P \gg 1,0 \text{ GPa}$, $T = 500 - 600^\circ\text{C}$). Segregation und Nebengestein wurden während einer herzynischen Metamorphose bei $\sim 0,7 \text{ GPa}/600^\circ\text{C}$ und einem eoalpinen Hochdruckstadium bei $\sim 0,9 - 1,2 \text{ GPa}/400 - 500^\circ\text{C}$ überprägt. Anhand von textuellen und mineralogischen Kriterien kann diese Überprägung jedoch gut von primären Merkmalen unterschieden werden. Insbesondere in ZS-III sind kaum Hinweise auf eine Überprägung zu finden.

Das Nebengestein ist ein homogener, feinkörniger Amphibolit mit 30 – 50 Vol% Amphibol, 20 – 30 Vol% Plagioklas und 10 – 20 Vol% Granat. Titanit-, Chlorit-, Kalzit-, Biotit-, Hellglimmer- und Klinozoisit-Gehalte sind jeweils $< 5 \text{ Vol\%}$ (siehe Teil 4, Tabelle 4.2b). 1 – 2 mm große Albitporphyroblasten überwachen eine schwach ausgeprägte Foliation, die von eingeregeltten Amphibolen gebildet wird. Akzessorische Minerale, die mit dem REM bestimmt werden konnten, sind Zirkon, Apatit und SEE reicher Epidot. Das Nebengestein zeigt keine Änderungen in seinem Mineralbestand in der Nähe der Segregation.

Die Segregation besteht aus $> 50 \text{ Vol\%}$ Zoisit, 30 – 50 Vol% Quarz und geringen Mengen an Kalzit ($< 5 \text{ Vol\%}$) (siehe Teil 4, Tabelle 4.2a). ICP-AES Analysen der Minerale zeigen, daß nur Zoisit die LSEE und MSEE in signifikanten Mengen einbaut. Die schweren Seltenen Erden (SSEE) werden bevorzugt in Kalzit eingebaut. Akzessorische Phasen (jeweils $\ll 1 \text{ Vol\%}$) in der Segregation sind Chlorit, Albit reicher Plagioklas, Hellglimmer und Klinozoisit, die Abbauprodukte der primären Zoisite repräsentieren.

Die primären Zoisite erreichen Längen von einigen Zentimetern. Ihre bevorzugten Wachstumsrichtungen sind [010] und untergeordnet [100]. Dies resultiert in einem plattigen Habitus der Kristalle. Sie wachsen strahlenförmig von einigen wenigen Kristallisationspunkten und deuten auf ein schnelles, ungehindertes Wachstum in einem fluidgefüllten Hohlraum hin.

Sauerstoffisotopendaten und die Abhängigkeit der Segregationschemie von der Chemie des Nebengesteins deuten auf eine interne Fluidquelle und eine Pufferung des Fluides durch das Nebengestein hin. Das Fluid entstand höchstwahrscheinlich bei Entwässerungsreaktionen als Folge der Druckentlastung bei der früh- bis präherzynischen Heraushebung (siehe Teil 4).

Um die chemischen Variationen in der unmittelbaren Umgebung der Segregation zu untersuchen, wurde das Nebengestein entlang zweier Profile vom Nebengestein in die Segregation beprobt. Die beprobten Profile sind 87 mm (Profil 1) bzw. 67 mm (Profil 2) lang. Um eine hohe Ortsauflösung sicherzustellen, wurden die Proben des Nebengesteins als dünne Plättchen von 20 bis 100 g entlang der beiden Profile genommen. Die repräsentativen Segregationsproben betragen jeweils 500 g.

5.2 Methodik

Die Gesamtgesteinsproben wurden in einer Scheibenmühle bis zu einer Korngröße $< 500 \mu\text{m}$ gemahlen, dann gereinigt und anschließend in einer Achatkugelmühle feinst gemahlen. Von den Zoisitseparaten wurden jeweils etwa 2 bis 3 g hergestellt. Dazu wurden relativ saubere Bereiche der Segregation grob zerkleinert, möglichst monomineralische

Bruchstücke abgetrennt und diese mit einer Scheibenmühle gemahlen. Die 125-250 µm Fraktionen wurden dann mit einem Magnetscheider weiter separiert. Bei allen Separaten wurden im Anschluß an die Magnetscheidung noch eventuell vorhandene Verunreinigungen unter einem Binokular per Hand aussortiert. Die reinen Separate wurden in einer Achatkugelmühle feinst gemahlen.

Alle Proben wurden in Na₂O₂ gelöst, per Ionenchromatographie getrennt und konzentriert. Die SEE-Gehalte der Proben wurden dann mittels ICP-AES bestimmt. Das genaue Verfahren ist in Zuleger & Erzinger (1988) beschrieben.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Geochemie

5.3.1.1 Gesamtgesteinschemie

Die SEE-Gehalte der Proben entlang der Profile 1 und 2 sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. In beiden Profilen zeigen die Nebengesteinsproben eine drastische Änderung der SEE Verteilungsmuster in Richtung auf die Segregation (Abb. 5.1). Die SEE Verteilungsmuster ändern sich von LSEE angereicherten Mustern mit $(La/Yb)_N = 5,0$ (Profil 1) bzw. = 4,1 (Profil 2) in den von der Segregation entferntesten Proben (ZS-III/6 in Profil 1 bzw. ZS-III/13 in Profil 2) zu LSEE verarmten Mustern mit $(La/Yb)_N = 0,71$ (Profil 1) bzw. = 0,79 (Profil 2) am direkten Kontakt zur Segregation (ZS-III/1 in Profil 1 bzw. ZS-III/8 in Profil 2). Zusätzlich entwickelt sich in beiden Profilen in Richtung auf die Segregation eine schwache negative Eu-Anomalie. In Profil 1 von $(Eu/Eu^*)_N = 0,99$ in ZS-III/6 auf $(Eu/Eu^*)_N = 0,86$ in ZS-III/1, in Profil 2 von $(Eu/Eu^*)_N = 0,97$ in ZS-III/13 auf $(Eu/Eu^*)_N = 0,88$ in ZS-III/8 (Tabelle 5.1; Abb. 5.1).

Tabelle 5.1: SEE-Gehalte der Gesamtgesteinsproben und der Zoisitseparate. Alle SEE-Angaben in ppm.

Probe		Dist.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
Profil 1													
ZS-III/7	Segr.	/	3,2	7,7	n.b.	6,5	2,1	1,0	2,8	0,38	1,7	0,30	0,82
ZS-III/1	NG	5	4,9	14	n.b.	11	3,4	1,1	4,6	0,97	6,9	1,5	4,7
ZS-III/2	NG	15	5,5	16	n.b.	13	4,4	1,5	5,8	1,1	7,5	1,6	4,9
ZS-III/3	NG	24	5,9	18	n.b.	14	4,9	1,6	6,2	1,2	8,1	1,7	5,4
ZS-III/4	NG	35	5,6	17	n.b.	14	4,7	1,6	6,3	1,1	7,7	1,6	5,0
ZS-III/5	NG	57	16	35	n.b.	24	6,9	2,3	7,6	1,3	7,2	1,4	4,2
ZS-III/6	NG	87	23	48	n.b.	31	7,6	2,5	7,8	1,2	7,0	1,3	3,6
Profil 2													
ZS-III/15	Segr.	/	2,5	6,0	n.b.	5,2	2,1	1,0	3,0	0,42	2,0	0,34	0,92
ZS-III/8	NG	5	4,6	14	n.b.	11	3,4	1,1	4,4	0,82	6,2	1,3	4,1
ZS-III/9	NG	12	5,7	17	n.b.	14	4,5	1,5	5,7	0,99	7,7	1,6	4,9
ZS-III/10	NG	25	4,5	13	n.b.	11	3,4	1,2	4,9	1,0	7,3	1,5	4,8
ZS-III/11	NG	37	11	27	n.b.	19	5,2	1,8	6,2	1,1	7,1	1,4	4,2
ZS-III/12	NG	52	24	55	n.b.	31	8,1	2,8	8,0	1,2	6,8	1,3	3,4
ZS-III/13	NG	67	23	51	n.b.	31	8,0	2,6	8,4	1,3	8,0	1,5	4,4
Zoisit													
ZS-III/Zoi1			3,4	9,7	n.b.	9,2	3,6	1,8	5,2	n.b.	3,1	0,53	n.b.
ZS-III/Zoi2			3,5	9,7	n.b.	9,3	3,7	1,8	5,3	n.b.	3,1	0,53	n.b.
ZS-III/Zoi3			3,5	10	n.b.	9,2	3,6	1,8	5,3	n.b.	3,2	0,51	n.b.
ZS-III/Zoi4			3,5	9,8	n.b.	9,2	3,7	1,8	5,4	n.b.	3,2	0,53	n.b.
ZS-III/Zoi5			3,4	9,6	n.b.	8,9	3,4	1,7	4,9	n.b.	2,8	0,50	n.b.
ZS-III/Zoi6			3,4	9,5	n.b.	8,9	3,4	1,7	4,9	n.b.	2,9	0,50	n.b.

(fortgesetzt)

Tabelle 5.1 (Fortsetzung)

Probe		Dist.	Tm	Yb	Lu	(Eu/Eu*) _N	(La/Yb) _N	(La/Sm) _N	(Gd/Yb) _N
Profil 1									
ZS-III/7	Segr.	/	n.b.	0,52	0,07	1,3	4,0	0,94	4,2
ZS-III/1	NG	5	n.b.	4,6	0,74	0,86	0,71	0,89	0,80
ZS-III/2	NG	15	n.b.	4,8	0,79	0,91	0,77	0,77	0,96
ZS-III/3	NG	24	n.b.	5,2	0,84	0,89	0,76	0,74	0,95
ZS-III/4	NG	35	n.b.	4,8	0,77	0,90	0,78	0,73	1,0
ZS-III/5	NG	57	n.b.	3,8	0,60	0,97	2,8	1,4	1,6
ZS-III/6	NG	87	n.b.	3,1	0,49	0,99	5,0	1,9	2,0
Profil 2									
ZS-III/15	Segr.	/	n.b.	0,63	0,09	1,2	2,6	0,74	3,8
ZS-III/8	NG	5	n.b.	3,9	0,64	0,88	0,79	0,84	0,90
ZS-III/9	NG	12	n.b.	4,7	0,73	0,91	0,81	0,78	0,97
ZS-III/10	NG	25	n.b.	4,6	0,72	0,90	0,66	0,82	0,85
ZS-III/11	NG	37	n.b.	3,9	0,60	0,97	1,9	1,3	1,3
ZS-III/12	NG	52	n.b.	2,8	0,43	1,1	5,7	1,8	2,3
ZS-III/13	NG	67	n.b.	3,7	0,60	0,97	4,1	1,8	1,8
Zoisit									
ZS-III/Zoi1			n.b.	0,78	0,10	1,3	2,9	0,58	5,3
ZS-III/Zoi2			n.b.	0,80	0,10	1,2	2,9	0,58	5,3
ZS-III/Zoi3			n.b.	0,81	0,11	1,3	2,9	0,60	5,2
ZS-III/Zoi4			n.b.	0,81	0,11	1,2	2,9	0,58	5,3
ZS-III/Zoi5			n.b.	0,74	0,10	1,3	3,1	0,62	5,3
ZS-III/Zoi6			n.b.	0,73	0,10	1,3	3,1	0,62	5,3

Abkürzungen: Segr. = Segregationsprobe; NG. = Nebengesteinsprobe; Dist.= Entfernung der Nebengesteinsprobe von der Segregation [mm]; n.b. = nicht bestimmt. (Eu/Eu*)_N, (La/Yb)_N, (La/Sm)_N und (Gd/Yb)_N sind auf die Chondritwerte von Nakamura (1974) normiert.

Die SEE-Gehalte in den beiden Segregationsproben sind generell niedriger als im Nebengestein (Abb. 5.1). Beide Segregationsproben haben insgesamt LSEE angereicherte SEE Verteilungsmuster mit (La/Yb)_N = 4,0 (Profil 1) und = 2,6 (Profil 2), zeigen jedoch die stärksten Anreicherungen bei den MSEE mit maximalen Gehalten bei Eu (Abb. 5.1). Die LSEE nehmen von La bis Eu in beiden Profilen mit (La/Sm)_N = 0,94 (Profil 1) bzw. = 0,74 (Profil 2) leicht zu. Von Gd bis Lu nehmen die SEE-Gehalte mit (Gd/Yb)_N = 4,2 (Profil 1) bzw. = 3,8 (Profil 2) kontinuierlich ab (Tabelle 5.1; Abb. 5.1). Im Gegensatz zum Nebengestein besitzen die Segregationsproben eine schwache positive Eu-Anomalie mit (Eu/Eu*)_N = 1,3 (Profil 1) bzw. = 1,3 (Profil 2).

Abb. 5.2 zeigt, daß die LSEE sowohl in Profil 1 als auch Profil 2 nahezu kontinuierlich in Richtung auf die Segregation abnehmen. Beide Profile zeigen für Entfernungen zur Segregation von ~ 3 – 9 cm eine stärkere Abnahme der LSEE als für Entfernungen von 0 – ~ 3 cm (Abb. 5.2). Dieser Unterschied ist jedoch nur klein, so daß im Folgenden von einer linearen Abnahme der LSEE in Richtung auf die Segregation ausgegangen wird.

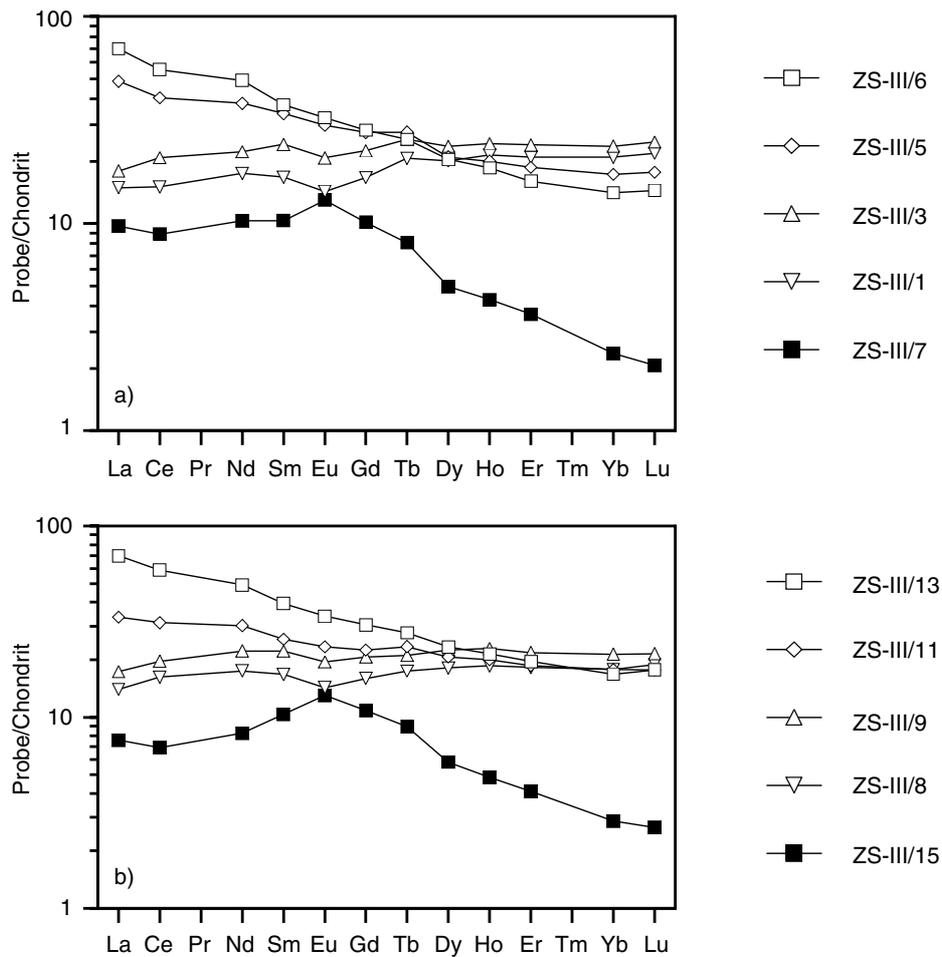


Abb. 5.1: Chondritnormierte SEE Verteilungsmuster des Nebengesteins (offene Symbole) und der Segregation (geschlossene Symbole) entlang der Profile 1 (a) und 2 (b). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind für jedes Profil nur vier Proben aus Tabelle 5.1 eingetragen. Die Entfernungen der einzelnen Proben zur Segregation sind in Tabelle 5.1 gegeben. (Chondritwerte von Nakamura, 1974, Tb und Ho von Haskin et al., 1968)

5.3.1.2 Zoisitchemie

Die sechs Zoisitseparate besitzen nahezu identische SEE-Gehalte (Tabelle 5.1). Ihre chondritnormierten SEE Verteilungsmuster ähneln denen der beiden Segregationsproben (Abb 5.1, 5.3a). Wie diese sind die SEE Verteilungsmuster der Zoisite mit $(La/Yb)_N = 2,9 - 3,1$ insgesamt LSEE angereichert, zeigen deutliche Anreicherungen der MSEE und ebenfalls maximale Gehalte bei Eu (Abb. 5.3a). Die $(La/Sm)_N$ -Verhältnisse in den Zoisiten schwanken zwischen 0,58 und 0,62, die $(Gd/Yb)_N$ -Verhältnisse zwischen 5,2 und 5,3 (Tabelle 5.1). In Übereinstimmung mit den Segregationsproben besitzen sie schwache positive Eu-Anomalien von $(Eu/Eu^*)_N = 1,2 - 1,3$. Normiert auf die Durchschnittsgehalte der beiden Segregationsproben ZS-III/7 und ZS-III/15 besitzen die Zoisite 1,2- bis 1,9-fach höhere SEE-Gehalte als die Segregation und konkave SEE Verteilungsmuster mit maximalen Werten bei den MSEE ohne Eu-Anomalien (Abb. 5.3b).

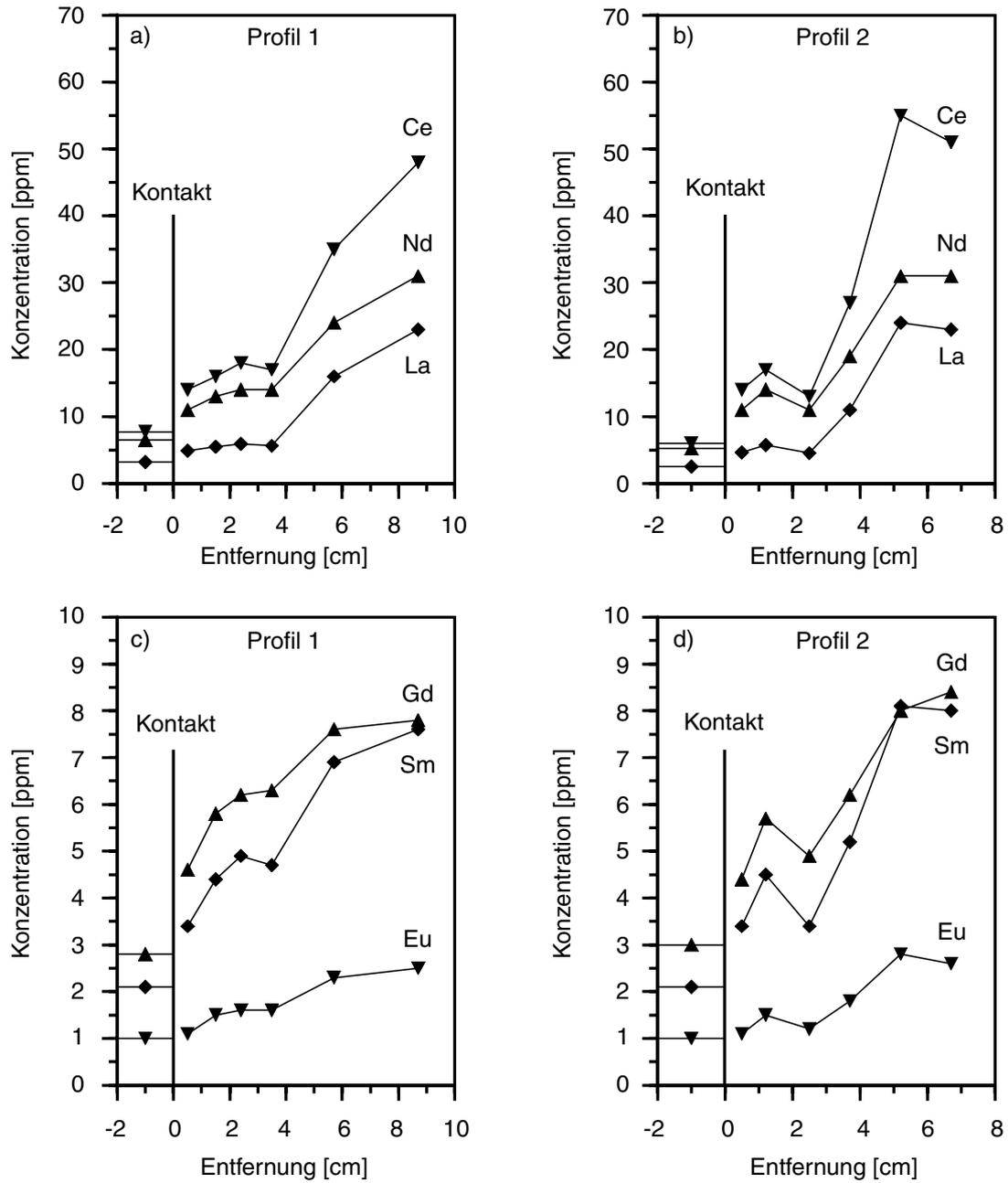


Abb. 5.2: Konzentrationen der leichten Seltenen Erden La bis Gd in den Nebengesteins- und Segregationsproben der Profile 1 und 2. Die Konzentrationen der LSEE im Nebengestein nehmen nahezu kontinuierlich in Richtung auf die Segregation ab. Die Segregationsproben haben generell niedrigere LSEE Konzentrationen als das Nebengestein.

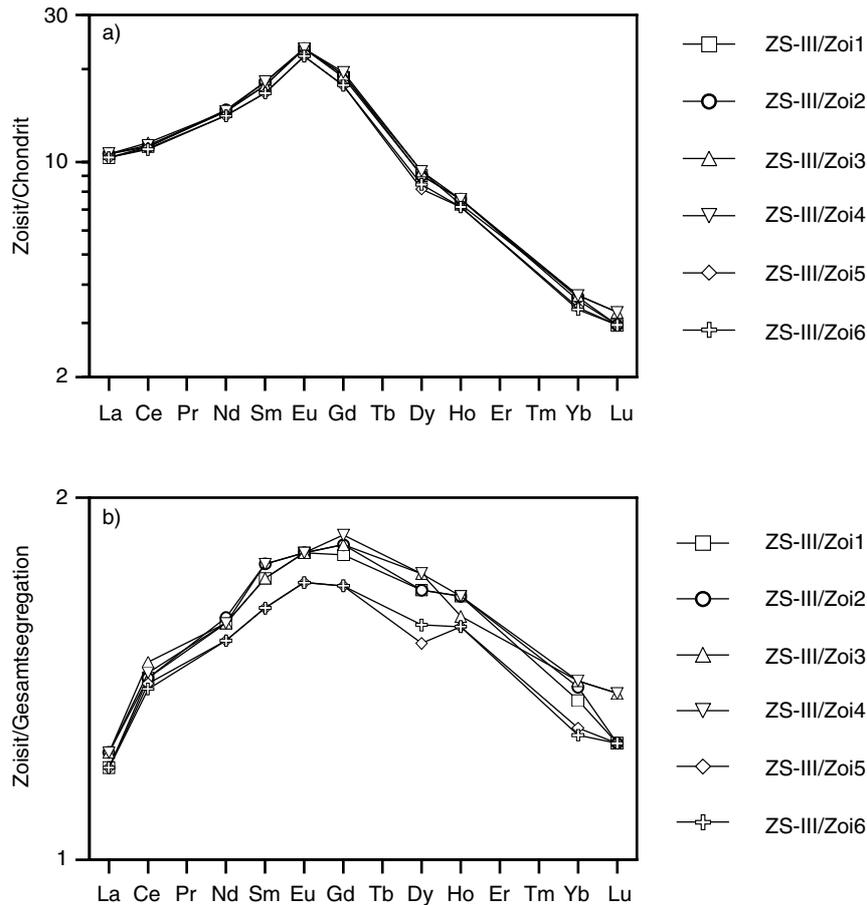


Abb. 5.3: a) Chondritnormierte SEE Verteilungsmuster der Segregationszoisite (Chondritwerte von Nakamura, 1974; Ho von Haskin et al., 1968). b) SEE Verteilungsmuster der Segregationszoisite normiert auf den Durchschnitt der beiden Segregationsproben ZS-III/7 und ZS-III/15.

5.3.2 Massenbilanz

Um die absoluten Mengen der SEE zu bestimmen, die in der Umgebung der Segregation mobilisiert wurden, und um die Zusammensetzung der fluiden Phase sowie die Verteilungskoeffizienten zwischen Zoisit und Fluid zu berechnen, wurde eine Massenbilanz für die SEE La bis Gd gerechnet, da diese SEE die deutlichsten Konzentrationsänderungen im Nebengestein zeigen. Die Massenbilanz basiert auf folgendem konzeptionellen Modell (Abb. 5.4) und Annahmen:

- 1) Die fluide Phase wird intern im Nebengestein produziert und der Fluidfluß erfolgt vom Nebengestein zur Segregation, senkrecht zum Kontakt Segregation – Nebengestein (Abb. 5.4a).
- 2) Der Alterationshalo im Nebengestein hat um die gesamte Segregation eine konstante Mächtigkeit (Abb. 5.4a).
- 3) Die durchschnittliche Dichte sowohl der Segregation als auch des Nebengesteins beträgt $3,0 \text{ g/cm}^3$.
- 4) Die La- bis Gd-Gehalte des nicht alterierten Nebengesteins entsprechen dem Durchschnitt der beiden entferntesten Nebengesteinsproben der Profile 1 (ZS-III/6) und 2 (ZS-III/13).

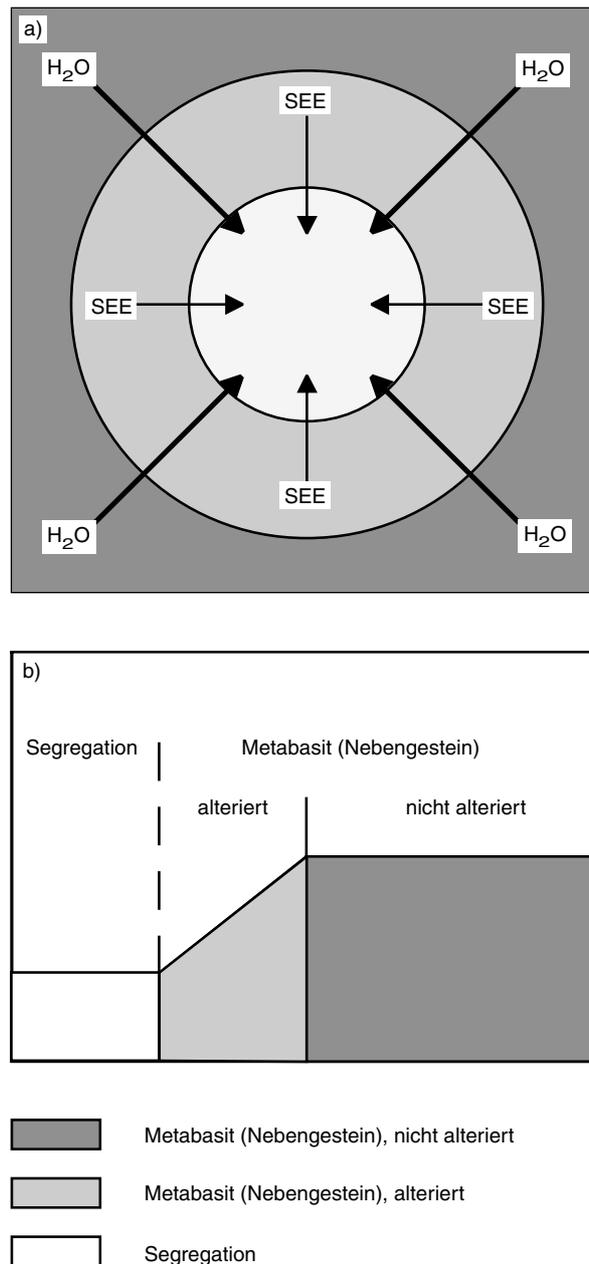


Abb. 5.4: a) Konzeptionelles Modell für die Bildung der Segregation. Dicke Pfeile markieren den Fluidfluß vom nicht alterierten Nebengestein zur Segregation, dünne Pfeile markieren die Mobilisierung und den Transport der SEE vom Alterationshalo in die Segregation. b) Schematisches SEE Konzentrationsprofil vom nicht alterierten Nebengestein zur Segregation. (siehe Text für Erläuterungen)

- Die La- bis Gd-Gehalte nehmen entlang der Profile linear in Richtung auf die Segregation ab (Abb. 5.3b). Ihre Gehalte im Alterationshalo entsprechen dem Durchschnitt der Profile 1 und 2 (Proben ZS-III/1 bis ZS-III/6 in Profil 1 sowie ZS-III/8 bis ZS-III/13 in Profil 2).
- Die La- bis Gd-Gehalte der Segregation entsprechen dem Durchschnitt der beiden Segregationsproben ZS-III/7 und ZS-III/15.

Ausgehend von diesen Annahmen wird die Massenbilanz für eine kugelige Segregation mit 10 cm Radius und einem Alterationshalo von 8 cm gerechnet. Dies entspricht einem Segregationsvolumen von 4200 cm³ sowie 20200 cm³ alteriertem Nebengestein (Tabelle 5.2). Die Massenbilanz zeigt, daß 22% (Gd) bis 52% (La) der SEE-Gehalte im Alterationshalo während der Fluid-Gesteinswechselwirkung mobilisiert wurden und daß nur 5% (La) bis 34% (Gd) der mobilisierten SEE in der Segregation wieder ausgefällt wurden. Der größte Anteil (66 bis 95%) der mobilisierten SEE blieb im Fluid gelöst.

Tabelle 5.2: Massenbilanz für eine kugelige Segregation

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	(Eu/Eu*) _N	(La/Sm) _N
Durchschnittliche Konzentration [ppm] in:								
Nicht alterierter Metabasit	23	50	31	7,8	2,6	8,1	1,0	1,8
Alterierter Metabasit	11	27	19	5,4	1,8	6,3	0,95	1,3
Segregation	2,9	6,9	5,9	2,1	1,0	2,9	1,2	0,85
Geometrisches model:								
Segregation	Radius = 10 cm; Volumen = 4200 cm ³ ; Masse = 12,6 kg							
Alterationshalo	Mächtigkeit = 8 cm; Volumen = 20200 cm ³ ; Masse = 60,6 kg							
Nebengestein	Volumen = 415800 cm ³ ; Masse = 1247 kg							
Freigesetztes H ₂ O	Masse = 12,47 kg							
Massenbilanz:								
Gehalte im Alterationshalo:								
nicht alteriert [mg]	1394	3030	1879	473	158	491		
alteriert [mg]	667	1636	1151	327	109	382		
Im Alterationshalo mobilisiert:								
[mg]	727	1394	728	146	49	109		
[%]	52	46	39	31	31	22		
In der Segregation ausgefällt:								
[mg]	36	87	74	26	13	37		
[%]	5	6	10	18	27	34		
Gelöst im Fluid:								
[mg]	691	1307	654	120	36	72		
[%]	95	94	90	82	73	66		
Konzentration [ppm] in:								
Fluid	55	105	52	9,6	2,9	5,8	1,1	3,5

Anmerkungen: Erklärungen zur Massenbilanz im Text; (Eu/Eu*)_N und (La/Sm)_N sind auf die Chondritwerte von Nakamura (1974) normiert.

5.3.3 Zusammensetzung der fluiden Phase

Aus der Massenbilanz sind die Mengen an SEE bekannt, die nach der Ausfällung der Segregation in der fluiden Phase gelöst gewesen sind. Um die Konzentrationen der SEE in der fluiden Phase berechnen zu können, ist es jedoch zusätzlich notwendig, die Menge Fluid zu kennen, in der die SEE gelöst sind. Da es keinerlei Hinweise auf eine externe, metasomatische Fluidquelle gibt, kann von einem ausschließlich internen Fluidfluß ausgegangen werden. Da die genauen Entwässerungsreaktionen unbekannt sind, kann die Menge H₂O, die bei diesen Entwässerungsreaktionen im Nebengestein freigesetzt wurde, nur abgeschätzt werden. Peacock (1993) hat die maximale H₂O-Menge berechnet, die strukturell in typischen Mineralparagenesen metabasischer Gesteine in den verschiedenen metamorphen Fazies gebunden sein kann.

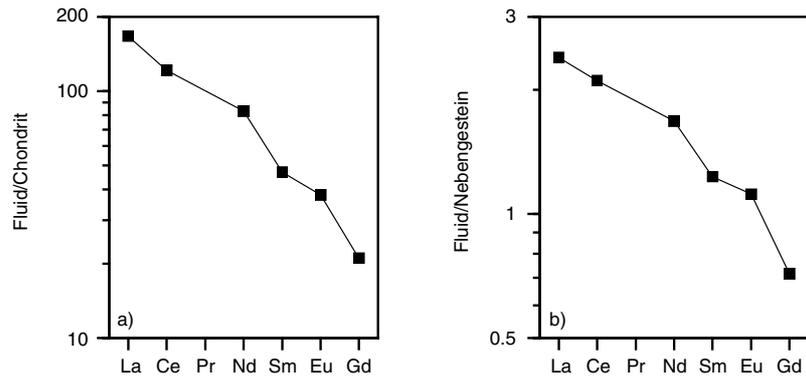


Abb. 5.5: a) Chondritnormiertes LSEE Verteilungsmuster der fluiden Phase. b) LSEE Verteilungsmuster der fluiden Phase normiert auf die durchschnittlichen LSEE Gehalte der beiden Nebengesteinsproben ZS-III/6 und ZS-III/13. (Chondritwerte von Nakamura, 1974)

Nach seinen Daten betragen die maximalen H₂O-Gehalte in Metabasiten 5,6 Gew.% (Blauschieferfazies), 2,6 Gew.% (Epidot-Amphibolitfazies) und 2,3 Gew.% (Amphibolitfazies). Dies heißt, daß ein Metabasit beim Übergang von der Blauschieferfazies zur Amphibolitfazies maximal 3,3 Gew.% H₂O freisetzen kann. Poli (1993) hat in einer experimentellen Arbeit zur Amphibolit - Eklogit Umwandlung in Basalten bei wassergesättigten Bedingungen den H₂O-Gehalt der Mineralparagenesen bei 650°C und unterschiedlichen Druckbedingungen bestimmt. Seine Daten zeigen, daß bei der Dekompression eines Basaltes von 1,6 auf 1,3 GPa maximal 0,7 Gew.% H₂O freigesetzt werden. In einer vergleichbaren Studie bei ebenfalls 650°C und unterschiedlichen Druckbedingungen untersuchte Schmidt (1993) die Amphibolit – Eklogit Umwandlung in einem wassergesättigten, tonalitischen System mit 2,2 bis 2,4 Gew.% K₂O. In diesem System werden bei der Dekompression von 1,6 auf 1,3 GPa etwa 0,5 Gew.% H₂O als Folge der Umwandlung von Phengit in Biotit freigesetzt.

Da sich die Segregation unter Bedingungen zwischen der Blauschiefer-, Eklogit- und Amphibolitfazies bildete, wird für die Berechnung der Fluidmenge davon ausgegangen, daß die Entwässerungsreaktionen im Nebengestein maximal 1,0 Gew.% H₂O freisetzen. Dies ist ein mittlerer Wert zwischen den Angaben für die Eklogit – Amphibolit Umwandlung (Poli, 1993; Schmidt, 1993) und die Blauschiefer – Amphibolit Umwandlung (Peacock, 1993).

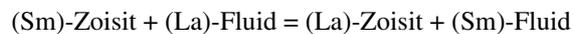
Wenn man von einem maximalen modalen Gehalt der Segregation am Gesamtgestein von 1 Vol% ausgeht, resultiert das Segregationsvolumen von 4200 cm³ in einem Nebengesteinsvolumen von 415800 cm³ (Tabelle 5.2). Bei einer Dichte des Metabasits von 3 g/cm³ entspricht dies 1247 kg Nebengestein, welches als Fluidquelle zur Verfügung steht. Bei einer freiwerdenden Fluidmenge von 1 Gew.% H₂O bedeutet dies, das bei der Dekompression von 1,6 auf 1,3 GPa 12,47 kg H₂O freigesetzt werden. Unter der Annahme, daß die SEE, die im Alterationshalo mobilisiert, nicht aber in der Segregation ausgefällt wurden, komplett in der freigesetzten Menge H₂O gelöst sind, können die SEE Konzentrationen in der fluiden Phase berechnet werden. Die so ermittelten Konzentrationen der einzelnen SEE schwanken zwischen 2,9 ppm für Eu und 105 ppm für Ce, der Gesamtgehalt der SEE La – Gd beträgt $\Sigma SEE_{(La-Gd)} = 230$ ppm (Tabelle 5.2). Das chondritnormierte SEE Verteilungsmuster des Fluids ist LSEE angereichert mit $(La/Sm)_N = 3,5$ und zeigt eine schwach positive Eu-Anomalie von $(Eu/Eu^*)_N = 1,1$ (Tabelle 5.2; Abb. 5.5a). Das auf die SEE Gehalte des Nebengesteins

(Abb. 5.5b) normierte SEE Verteilungsmuster des Fluids ähnelt stark dem chondritnormierten SEE Verteilungsmuster (Abb. 5.5a). Es ist weniger stark LSEE angereichert ($La/Sm = 1,9$) und besitzt eine identische positive Eu-Anomalie von $Eu/Eu^* = 1,1$. Dies deutet darauf hin, daß sowohl die charakteristische LSEE Anreicherung des Fluides als auch seine positive Eu-Anomalie Ergebnisse der Fluid-Gesteinswechselwirkung sind und nicht vom Nebengestein ererbt sind.

5.3.4 Verteilung der SEE La – Gd zwischen Zoisit und Fluid

Aus den SEE-Gehalten der Zoisite (Tabelle 5.1) und der fluiden Phase (Tabelle 5.2) können die Verteilungskoeffizienten für die Elemente La bis Gd zwischen Zoisit und der fluiden Phase berechnet werden. Der Verteilungskoeffizient $D_i^{Phase A/Phase B}$ ist definiert als das Verhältnis der Konzentration des Elementes i in der Phase A zu der Konzentration von i in der Phase B. Dabei können die Phasen A und B Festphasen, Schmelzen oder Fluide sein (Beattie et al., 1993). Die berechneten $D_{SEE}^{Zoisit/Fluid}$ -Werte sind generell < 1 und steigen kontinuierlich von $D_{La}^{Zoisit/Fluid} = 0,06$ bis $D_{Gd}^{Zoisit/Fluid} = 0,90$ an (Tabelle 5.3). Dies bedeutet, daß die SEE mit abnehmendem Ionenradius bevorzugt in Zoisit eingebaut werden. Die berechneten Verteilungskoeffizienten hängen stark von den Konzentrationen der SEE in der fluiden Phase ab, die wiederum von der Fluidmenge abhängen, die der Berechnung zugrundegelegt wird. Da die Fluidmenge eine der Hauptunsicherheiten bei der Berechnung ist, besitzen auch die ermittelten Verteilungskoeffizienten eine große Unsicherheit.

Da unterschiedliche Fluidmengen jedoch nur die absoluten Konzentrationen der individuellen SEE in der fluiden Phase beeinflussen, nicht aber die relativen Konzentrationsverhältnisse der individuellen SEE zueinander, ist es sinnvoll, die relative Verteilung der SEE zwischen Zoisit und Fluid zu beschreiben, da diese unabhängig von der Fluidmenge ist. Dazu wird der Austauschkoefizient K_D für die Reaktion



berechnet, der die relative Verteilung der Elemente La und Sm zwischen Zoisit und Fluid beschreibt. Die Elemente La und Sm sind deswegen interessant, weil sie sehr oft benutzt werden, um das geochemische Verhalten der LSEE zu beschreiben. Der Austauschkoefizient für die obige Reaktion ist definiert als der Quotient der Verteilungskoeffizienten von La und Sm zwischen Zoisit und Fluid:

$$K_{D(La-Sm)}^{Zoisit/Fluid} = D_{La}^{Zoisit/Fluid} / D_{Sm}^{Zoisit/Fluid} \text{ (Beattie et al., 1993).}$$

Aus den Daten der Tabelle 5.3 ergibt sich ein Austauschkoefizient von

$$K_{D(La-Sm)}^{Zoisit/Fluid} = 0,17.$$

Tabelle 5.3: Verteilungskoeffizienten der LSEE zwischen Zoisit und fluiden Phase

Element	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd
Konzentration [ppm] in:						
Zoisit (Durchschnitt)	3,5	9,7	9,1	3,6	1,8	5,2
Fluid	55	105	52	9,6	2,9	5,8
Verteilungskoeffizienten						
$D_{SEE}^{Zoisit/Fluid}$	0,06	0,09	0,18	0,38	0,62	0,90

Anmerkung: $D_{SEE}^{Zoisit/Fluid} = C_{SEE}^{Zoisit} / C_{SEE}^{Fluid}$

5.4 Diskussion

5.4.1 Konzeptionelles Modell

Eine Grundvoraussetzung, um die Massenbilanz sinnvoll aufstellen und durchrechnen zu können, ist die Gültigkeit des zugrundeliegenden konzeptionellen Modells. Die erste Annahme des Modells ist, daß ausschließlich eine interne Fluidquelle vorliegt und daß der Fluidfluß homogen und pervasiv von allen Seiten in Richtung auf die Segregation erfolgt ist. Die Sauerstoffisotopendaten des Nebengesteins und der Segregation geben keinen Hinweis auf ein externes, metasomatisches Fluid aus den umgebenden Lithologien, welches die Metabasite infiltrierte (siehe Teil 4). Desweiteren deuten die Sauerstoffisotopendaten auf ein isotopisches Gleichgewicht zwischen Nebengestein und Segregation hin. Auch sind im Gelände keine diskreten Fluidwegsamkeiten von den umgebenden Lithologien in die Metabasite zu erkennen. Diese Daten und Beobachtungen können am sinnvollsten mit einer internen Fluidquelle erklärt werden. Die sehr homogene und feinkörnige Natur des Nebengesteins der Segregation sowie das Fehlen diskreter Fluidwege im Nebengestein in der unmittelbaren Nachbarschaft zur Segregation rechtfertigen außerdem die Annahme eines homogenen pervasiven Fluidflusses.

Die zweite Annahme des Modells ist, daß sich die Segregation in einem einphasigen Prozeß gebildet hat, in dem das Nebengestein entwässert, das Fluid zum Ort der späteren Segregation fließt, dabei die SEE aus dem Alterationshalo löst und schließlich die Segregationsminerale ausfällt. Die Größe und insbesondere die Form und die Zonierungen der Zoisitkristalle deuten auf ein sehr schnelles, ungehindertes Wachstum aus einer übersättigten Lösung in einem fluidgefüllten Hohlraum hin (siehe Teil 4). Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu einem langandauernden, mehrphasigen "crack-and-seal" Prozeß, in dem wiederholte Fluidschübe gelöstes Material zur Segregation transportieren und dort ausfallen. Ein solcher "crack-and-seal" Prozeß würde eine typische Ganggeometrie mit symmetrischen Zonierungen und Wachstumszonen produzieren. Zusätzlich zeigen so entstandene Gänge sehr oft ein orientiertes Kristallwachstum, welches in der hier untersuchten Segregation vollständig fehlt. Eine stehende fluide Phase, die einen Hohlraum offenhält, wurde auch von Cesare (1994) für die Entstehung von Gängen und Segregationen in der Vedrette di Ries Kontaktaureole (Ostalpen, Italien) postuliert. Er konnte zeigen, daß die Kombination von Entwässerungsreaktionen im Nebengestein mit fluidgefüllten Hohlräumen einerseits zu einer hohen Mobilität der an den Entwässerungsreaktionen beteiligten Elemente und andererseits zu großen Kristallen der Produktphasen in den Hohlräumen führt. In Übereinstimmung mit seinen Ergebnissen deutet die Segregation auf eine hohe Mobilität von Kalzium und Aluminium hin und zeigen die Segregationszoisite ein signifikantes Größenwachstum. Die Überlegungen zeigen, daß das zugrundeliegende, konzeptionelle Modell mit sämtlichen Beobachtungen und Geländebefunden im Einklang steht. Aus diesem Grund kann es als das realistischste Modell angesehen werden.

5.4.2 Zusammensetzung der fluiden Phase

Obwohl die Fehler bei der Berechnung der Zusammensetzung der fluiden Phase sicherlich sehr groß sind, sind die Ergebnisse dennoch aussagekräftig, wie die folgende Diskussion zeigt. Ein Problem bei der Massenbilanz ist, daß ihr Daten von nur zwei Profilen, deren Längen auf < 10 cm beschränkt sind, zugrundeliegen. Wie in Teil 4 gezeigt wurde, sind die SEE-Gehalte des Nebengesteins in akzessorischen, SEE reichen Epidoten konzentriert, so daß man einwenden könnte, daß die unterschiedlichen SEE-Gehalte in den Nebengesteinsproben nur eine heterogene Verteilung der akzessorischen SEE reichen Epidote im Nebengestein widerspiegeln und nicht auf die Fluid-Gesteinswechselwirkung zurückzuführen sind. Allerdings sprechen die ebenfalls abnehmenden P- und Nb-Gehalte, beides Elemente, die nicht in

den SEE reichen Epidoten konzentriert sind, die abnehmenden LSEE-Gehalte in den SEE reichen Epidoten in Richtung auf die Segregation sowie die identischen Ergebnisse der Profile 1 und 2 und die sehr homogene Natur des Nebengesteins gegen diesen Einwand. Vielmehr stützen diese Argumente die Annahme, daß die beobachteten geochemischen Änderungen im Nebengestein auf die Fluid-Gesteinswechselwirkung während der Bildung der Segregation zurückzuführen sind. Aus diesem Grund ist die Berechnung der Zusammensetzung der fluiden Phase in der durchgeführten Weise gerechtfertigt, obwohl die Fehler sicherlich groß sind.

Ein zweites, weitaus schwerwiegenderes Problem ist die Menge an Fluid, die für die Bildung der Segregation zur Verfügung stand. Die der Berechnung zugrundeliegende Menge H₂O hängt von zwei Faktoren ab, der relativ frei werdenden Menge H₂O pro kg Nebengestein und dem Nebengesteinsvolumen selbst, welches als Fluidquelle zur Verfügung steht. Die der Berechnung zugrundegelegten Werte von 1 Gew.% H₂O, welches bei der Entwässerung frei wird, und 1 Vol% Modalgehalt der Segregation sind sicherlich maximale Werte. Wenn die frei werdende, relative H₂O Menge nur 0,1 Gew.% beträgt, würde sich die Menge H₂O um den Faktor 10 erniedrigen und würden sich die Konzentrationen der SEE im Fluid um den Faktor 10 erhöhen. Im Gegensatz dazu würde ein Modalgehalt der Segregation von nur 0,1 Vol%, welcher aufgrund des Geländebefundes ein Minimalwert ist, in einem Nebengesteinsvolumen von 419600 cm³ resultieren (bei gleicher Segregationsgeometrie). Bei einer relativen, frei werdenden H₂O Menge von 1 Gew.% entspräche dies einer H₂O Menge von 126 kg und würde die SEE Konzentrationen im Fluid um den Faktor 10 erniedrigen. Da die Effekte einer niedrigeren H₂O Menge und eines kleineren Modalgehaltes der Segregation auf die berechnete Fluidzusammensetzung gegensätzlich sind, werden sie sich zum großen Teil gegenseitig aufheben. Aus diesem Grund stellt die ermittelte Fluidzusammensetzung einen realistischen Wert dar und wird die tatsächliche Fluidzusammensetzung um nicht mehr als eine Größenordnung von dieser ermittelten Zusammensetzung abweichen. Im Gegensatz zu den absoluten Konzentrationen der individuellen SEE im Fluid haben unterschiedliche H₂O Mengen jedoch keinen Einfluß auf die relativen Verhältnisse der SEE Konzentrationen im Fluid. Diese bleiben unverändert.

Einen weiteren Beleg dafür, daß die ermittelte Fluidzusammensetzung realistische Werte widerspiegelt, liefert ein Vergleich mit publizierten Daten zu SEE Konzentrationen in hydrothermalen und metamorphen Fluiden. Die ermittelten Konzentrationen der individuellen SEE im Fluid von etwa 3 bis 100 ppm (Tabelle 5.2) stimmen gut mit bisher publizierten Daten zur Löslichkeit der SEE unter metamorphen Bedingungen überein. Bau (1991) postulierte, daß die Löslichkeit der SEE unter normalen metamorphen Bedingungen sehr wahrscheinlich < 100 ppm ist. Giere (1996) berechnete die SEE Gehalte in hydrothermalen Fluiden der Bergell Intrusion sowie der Adamello Kontaktaureole. Die von ihm ermittelten SEE Gesamtgehalte betragen im Fall der Bergell Intrusion Σ SEE = 65 - 115 ppm, die höchste Konzentration erreicht Ce mit 30 – 55 ppm. Im Fall der Adamello Kontaktaureole betragen die SEE Gesamtgehalte Σ SEE = 65 - 115 ppm, individuelle SEE Gehalte schwanken zwischen 34 – 261 ppm (Ce) und 0,6 – 2,6 ppm (Gd). Die höchsten SEE Konzentrationen in hydrothermalen Lösungen sind von Banks et al. (1994) in einer Studie der Fluideinschlüsse des Capitan Pluton beschrieben. Die von ihnen in den Fluideinschlüssen ermittelten SEE Gesamtgehalte schwanken zwischen Σ SEE ~ 200 und ~ 1300 ppm. Aus ihren Daten haben Banks et al. (1994) Mineral/Fluid Verteilungskoeffizienten für die LSEE zwischen Allanit und Fluid bestimmt. Mit Hilfe dieser Daten kann

die Zusammensetzung eines Fluides berechnet werden, welches im Gleichgewicht mit den SEE reichen Epidoten des Nebengesteins dieser Untersuchung steht. Die so ermittelten SEE Konzentrationen des Fluides schwanken zwischen 5 und 20 ppm (Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4: Durchschnittliche Konzentrationen von La, Ce und Nd der LSEE reichen Epidote des Nebengesteins, $D^{\text{Allanit/Fluid}}$ -Werte für La, Ce und Nd sowie die aus ihnen berechneten Konzentrationen von La, Ce und Nd in der fluiden Phase

	Epidot [ppm]	$D^{\text{Allanit/Fluid}}$ (Banks et al., 1994)	Fluid [ppm]
La	7700	1559 - 1,154	5 - 7
Ce	16700	1633 - 1116	10 - 15
Nd	13200	957 - 647	14 - 20

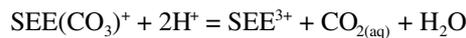
Diese Konzentrationen sind etwa um den Faktor 10 niedriger als die Konzentrationen, die bei der Massenbilanz berechnet wurden, liegen jedoch noch innerhalb der Unsicherheiten der Massenbilanz wie sie oben diskutiert wurden. Maximale SEE Gehalte im Fluid können mit Hilfe der Apatite des Nebengesteins abgeschätzt werden. EDS Analysen zeigen, daß die SEE Gehalte der Apatite unterhalb der Nachweisgrenze liegen, die bei den durchgeführten Messungen bei etwa 1000 ppm liegt. Wenn man von maximalen individuellen SEE Gehalten in Apatit von 1000 ppm ausgeht, können mit Hilfe der Apatit/Fluid Verteilungskoeffizienten für Ce und Gd von Ayers & Watson (1993) die maximalen Ce- und Gd-Gehalte eines Fluides berechnet werden, welches mit den Apatiten im Gleichgewicht steht. Für reines H₂O ergeben sich maximale SEE Konzentrationen von ≤ 36 ppm (Ce) und ≤ 38 ppm (Gd), für eine wässrige Lösung mit gelösten Silikaten liegen die maximalen Konzentrationen bei ≤ 92 ppm (Ce) und ≤ 90 ppm (Gd). Diese Konzentrationen stimmen ebenfalls sehr gut mit den in dieser Arbeit ermittelten SEE Konzentrationen in der fluiden Phase überein.

5.4.3 Transport und Ausfällung der SEE

Bau (1991) hat zwei grundlegende Prozesse diskutiert, wie die SEE mobilisiert und in einer fluiden Phase transportiert werden können. Beide Prozesse resultieren in zwei unterschiedlichen SEE Verteilungsmustern des entstehenden Fluides. Adsorptions gesteuerte Prozesse resultieren in einer bevorzugten Lösung der LSEE und Eu²⁺ und produzieren, verglichen mit dem Ausgangsgestein, ein LSEE angereichertes SEE Verteilungsmuster ($La/Lu > 1$) im Fluid mit einer positiven Eu-Anomalie. Im Gegensatz dazu werden bei Prozessen, die von Komplexbildungen dominiert werden, bevorzugt die SSEE gelöst, was, verglichen mit dem Ausgangsgestein, zu einem $La/Lu < 1$ im Fluid führt. Liganden für solche Komplexbildungen können F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄²⁻, CO₃²⁻ und OH⁻ sein (Wood, 1990a, b; Giere & Williams, 1992). Wie in Teil 4 gezeigt wurde, ist die Mobilisierung der SEE bei der Bildung der Segregation auf ein Zusammenspiel von bevorzugter Lösung der LSEE und dem Zusammenbruch SEE reichen Epidots zurückzuführen. Die Mobilisierung der LSEE sowie ein LSEE angereichertes SEE Verteilungsmuster des Fluides mit einer schwachen positiven Eu-Anomalie verglichen mit dem Nebengestein deuten darauf hin, daß die Mobilisierung der SEE überwiegend adsorbtiv kontrolliert wurde, und daß Komplexbildungen nur eine untergeordnete Rolle gespielt haben. Die abnehmenden P₂O₅-Gehalte im Nebengestein in Richtung auf die Segregation, die auf die Lösung von Apatit in der Nähe der Segregation zurückgeführt werden können, deuten an, daß eventuell Phosphatkomplexe an der Lösung und dem Transport der SEE beteiligt waren. Kalzitkomplexe, für die der Segregationskalzit indikativ ist, dominieren nur bei niedrigen Temperaturen

(Wood, 1990a,b). Da weder die Mineralparagenese noch die Segregationschemie Hinweise auf erhöhte Fluor- oder Chlor-Gehalte liefern, können Fluorid- oder Chloridkomplexe, wie sie von Giere (1990) und Pan & Fleet (1996) angenommen wurden, ebenfalls nur eine untergeordnete Rolle gespielt haben. Aus diesen Gründen bildeten sich SEE Komplexe wahrscheinlich nur mit schwachen Liganden wie insbesondere OH^- und eventuell CO_3^{2-} .

Der exakte Prozeß, der zur Ausfällung der SEE führte, kann nicht bestimmt werden. Allerdings sind aufgrund der Segregationsmineralogie und der obigen Diskussion zur Mobilisierung der SEE einige grundlegende Überlegungen möglich. Giere (1996) diskutierte als Ursache für eine Ausfällung der SEE eine Erniedrigung der Ligandenaktivität in der fluiden Phase als Folge der Ausfällung von ligandeneinbauenden Mineralen wie Apatit, Fluorit oder Kalzit. Das einzige Segregationsmineral, das einen solchen Prozeß initiieren könnte, ist Kalzit, andere ligandenführende Minerale wie Apatit oder Fluorit fehlen in der Segregation. Allerdings deutet das Vorkommen von Kalzit in den Zwischenräumen der Zoisitkristalle auf ein etwas späteres Wachstum der Klazite im Vergleich zu den Zoisiten hin. Aus diesem Grund kann die Ausfällung von Kalzit nicht für den SEE Einbau in Zoisit verantwortlich sein. Falls die SEE als Karbonatkomplexe mobilisiert wurden, kann eine CO_2 Entgasung der fluiden Phase für ihre Ausfällung verantwortlich gewesen sein. Wie Teil 4 gezeigt hat, war die Ausfällung der Segregationsminerale eine Folge des plötzlichen Druckabfalles, als die fluide Phase in die hydraulisch geöffneten Hohlräume strömte. Ein solcher Druckabfall erniedrigt die Löslichkeit von CO_2 in der fluiden Phase und kann zu einer CO_2 Entgasung führen. Eine solche CO_2 Entgasung verschiebt das Gleichgewicht der Reaktion



zur rechten Seite und würde so die Ausfällung der SEE initiieren (Giere, 1996).

5.4.4 Verteilungskoeffizienten

Aufgrund der oben diskutierten Unsicherheiten bei ihrer Berechnung, sollten die ermittelten Verteilungskoeffizienten nur als erste Näherungen betrachtet werden, obwohl realistische Fluidzusammensetzungen und $D_{\text{SEE}}^{\text{Zoisit/Fluid}}$ -Werte sicherlich auf einen engen Bereich begrenzt sind. Mit Hilfe von Onuma-Diagrammen kann überprüft werden, ob Verteilungskoeffizienten intern konsistent sind (Onuma et al., 1968; Matsui et al., 1977; Philpotts, 1978). In einem Onuma-Diagramm werden die Verteilungskoeffizienten gegen den Ionenradius des entsprechenden Elements aufgetragen. Bei Elementen mit gleicher Wertigkeit, die auf derselben Gitterposition eines Kristalls eingebaut werden, sollten die dazugehörigen Verteilungskoeffizienten eine parabelförmige Kurve definieren, deren Maximum beim idealen Ionenradius liegt. Nimmt man die Ionenradien von Shannon (1976) für die SEE^{3+} in VIII-facher Koordination, liegen die ermittelten Verteilungskoeffizienten auf einer leicht gekrümmten Kurve (Abb. 5.6). Dies ist ein Hinweis, daß die Verteilungskoeffizienten intern konsistent sind.

Veröffentlichte Verteilungskoeffizienten für die LSEE zwischen Allanit, einem monoklinen Epidotgruppen Mineral, und siliziumreichen rhyolitischen Schmelzen schwanken zwischen $D_{\text{La}}^{\text{Allanit/Schmelze}} = 2600$ und $D_{\text{Eu}}^{\text{Allanit/Schmelze}} = 111$ (Mahood & Hildreth, 1983), solche zwischen Allanit und Fluid zwischen $D_{\text{La}}^{\text{Allanit/Fluid}} = 1154 - 1559$ und $D_{\text{Sm}}^{\text{Allanit/Fluid}} = 540 - 682$ (Banks et al., 1994). Diese Verteilungskoeffizienten sind signifikant höher als die in dieser Arbeit ermittelten Verteilungskoeffizienten für den orthorhombischen Zoisit.

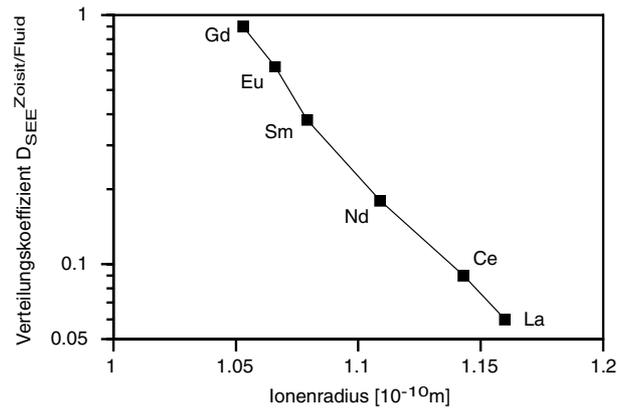
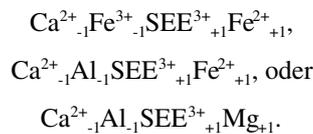


Abb. 5.6: Onuma-Diagramm für die Verteilungskoeffizienten der LSEE zwischen Zoisit und Fluid. Ionenradien für die SEE^{3+} in VIII-facher Koordinierung von Shannon (1976).

Die Unterschiede zwischen den Allanit/Schmelze- und Allanit/Fluid-Verteilungskoeffizienten sind nur gering, so daß die deutlichen Unterschiede zwischen Allanit und Zoisit nicht mit Unterschieden zwischen Schmelzen und Fluiden erklärt werden können, sondern strukturell bedingt sein müssen. Wie in anderen Ca führenden Mineralen auch, werden die SEE^{3+} in Epidotgruppen Mineralen für Ca^{2+} eingebaut. Um einen Ladungsausgleich sicherzustellen, ist der Einbau der SEE^{3+} in Epidotgruppen Mineralen stets an einen Einbau zweiwertiger Kationen für Al oder Fe^{2+} gekoppelt. Entsprechende mögliche Substitutionen lauten



Dies bedeutet, daß der Einbau der SEE in die Epidotgruppen Minerale nicht nur von dem Angebot der SEE selbst abhängt, sondern ebenso von dem Angebot zweiwertiger Kationen sowie von der Fähigkeit der Struktur, diese zweiwertigen Kationen einzubauen. Der Einbau zweiwertiger Kationen wie Mg, Mn^{2+} oder Fe^{2+} in die Zoisitstruktur ist nur in sehr geringen Mengen möglich, im Gegensatz zu den monoklinen Formen Allanit und Klinozoisit. Dieser strukturelle Unterschied zwischen Zoisit und Allanit/Klinozoisit ist die Ursache dafür, daß die SEE Gehalte in Zoisit prinzipiell auf sehr niedrige Werte beschränkt sind. Ein weiterer, im Fall der untersuchten Segregation weitaus wichtigerer Punkt ist das fehlende Angebot zweiwertiger Kationen. Mg und Mn fehlen in der Segregation praktisch vollständig, Fe kommt in geringen Gehalten vor, ist aber höchstwahrscheinlich überwiegend dreiwertig. Dies bedeutet, daß sowohl die Gehalte als auch die Wertigkeiten der Hauptelemente Mg, Mn und Fe die Bildung SEE reicher Allanite oder Klinozoisite verhindern.

Die Diskussion zum Transport der SEE hat gezeigt, daß SEE Komplexe bei der Mobilisierung der SEE während der hier untersuchten Fluid-Gesteinswechselwirkung nur eine untergeordnete Rolle gespielt haben. Es ist jedoch offensichtlich, daß die Konzentration und die Art der Liganden in der fluiden Phase einen großen Einfluß darauf haben, welche SEE Komplexe sich bilden, und so auch einen großen Einfluß auf die Verteilungskoeffizienten ausüben. Hohe Konzentrationen von Liganden wie F^- , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} oder PO_4^{3-} im Fluid werden die Stabilität von SEE Komplexen im Fluid erhöhen und die Verteilungskoeffizienten zwischen Mineral und Fluid erniedrigen. Flynn & Burnham (1978) bestimmten experimentell die SEE Verteilungskoeffizienten zwischen einer chloridischen fluiden

Phase und einer Silikatschmelze. Sie konnten zeigen, daß bei einer Erhöhung der Cl-Konzentration in der fluiden Phase von $m_{Cl} = 0,646$ auf $m_{Cl} = 0,914$ die SEE sehr viel bevorzugter in die fluide Phase gehen und sich die Fluid/Schmelze Verteilungskoeffizienten verdreifachten. Es ist eine gerechtfertigte Annahme, daß dieser Zusammenhang zwischen Ligandenkonzentration im Fluid und den Verteilungskoeffizienten ebenfalls in Mineral/Fluid-Systemen gilt.

Zusätzlich zu den Unsicherheiten, die der Massenbilanz inherent sind, sind für die hier untersuchte Fluid-Gesteinswechselwirkung weder die genaue Haupt- und Spurenelementchemie der fluiden Phase bekannt, noch Art und Konzentration der Liganden oder f_{O_2} der fluiden Phase. Deshalb ist eine Extrapolation der Ergebnisse dieser Arbeit auf Fluid-Gesteinswechselwirkungen unter anderen als den hier untersuchten Bedingungen problematisch und nur mit größter Vorsicht möglich.

5.5 Schlußfolgerungen

Trotz der diskutierten Probleme und Unsicherheiten, die einer solchen Massenbilanz inherent sind, können die folgenden Schlußfolgerungen gezogen werden:

- 1) Während der Fluid-Gesteinswechselwirkung wurden bevorzugt die LSEE aus dem Nebengestein gelöst. Die fluide Phase, die die Segregation bildete, besaß ein LSEE angereichertes SEE Verteilungsmuster mit $(La/Sm)_N = 3,5$ und im Vergleich zum Nebengestein eine schwache positive Eu-Anomalie. Die Konzentrationen der individuellen SEE in der fluiden Phase sind < 100 ppm, der LSEE Gesamtgehalt beträgt $\Sigma LSEE < 230$ ppm.
- 2) Die Mobilisierung und der Transport der LSEE wurden hauptsächlich durch Adsorptionsprozesse kontrolliert. SEE Komplexe spielten nur eine untergeordnete Rolle und bildeten sich wahrscheinlich nur mit schwachen Liganden.
- 3) Mit abnehmendem Ionenradius zeigen die LSEE eine zunehmende Kompatibilität mit der Zoisitstruktur. Die berechneten Verteilungskoeffizienten steigen von $D_{La}^{Zoisit/Fluid} = 0,06$ auf $D_{Gd}^{Zoisit/Fluid} = 0,90$ an. Diese Werte sollten allerdings nur als erste Näherungen betrachtet werden, die tatsächlichen Verteilungskoeffizienten können um eine Größenordnung abweichen.
- 4) Der Austauschkoefizient $K_{D(La-Sm)}^{Zoisit/Fluid} = 0,17$ deutet darauf hin, daß eine fluide Phase im Gleichgewicht mit Zoisit ein etwa sechsfach höheres La/Sm-Verhältnis besitzt als der koexistierende Zoisit.

Literaturverzeichnis

- Ackermann, D. & Raase, P., 1973. Coexisting zoisite and clinozoisite in biotite schists from the Hohe Tauern, Austria. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **42**, 333 – 341
- Ayers, J. C. & Watson, E. B., 1993. Apatite/fluid partitioning of rare-earth elements and strontium: Experimental results at 1.0 GPa and 1000°C and application to models of fluid-rock interaction. *Chemical Geology*, **110**, 299-314
- Banks, D. A., Yardley, B. W. D., Campbell, A. R. & Jarvis, K. E., 1994. REE composition of an aqueous magmatic fluid: a fluid inclusion study from the Capitan Pluton, New Mexico, U.S.A. *Chemical Geology*, **113**, 259 – 272
- Barnicoat, A. C., 1988. The mechanism of veining and retrograde alteration of Alpine eclogites. *Journal of metamorphic Geology*, **6**, 545 - 558
- Bau, M., 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, **93**, 219-230
- Bau, M. & Knittel, U., 1993. Significance of slab-derived partial melts and aqueous fluids for the genesis of tholeiitic and calc-alkaline island-arc basalts: evidence from Mt. Arayat, Philippines. *Chemical Geology*, **105**, 233 – 251
- Beattie, P., Drake, M., Jones, J., Leeman, W., Longhi, J., McKay, G., Nielsen, R., Palme, H., Shaw, D., Takahashi, E. & Watson, B., 1993. Terminology for trace-element partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 1605-1606
- Bellamy, L. J. & Owens, A. J., 1969. A simple relationship between the infra-red stretching frequencies and the hydrogen bond distance in crystals. *Spectrochimica Acta*, **25 A**, 329 - 333
- Berman, R. G., 1988. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O – K₂O – CaO – MgO – FeO – Fe₂O₃ – Al₂O₃ – SiO₂ – TiO₂ – H₂O – CO₂. *Journal of Petrology*, **29**, 445 – 522
- Berman, R. G. & Brown, T. H., 1985. Heat capacity of minerals in the system Na₂O – K₂O – CaO – MgO – FeO – Fe₂O₃ – Al₂O₃ – SiO₂ – TiO₂ – H₂O – CO₂: representation, estimation, and high temperature extrapolation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **89**, 168 – 183
- Boettcher, A. L., 1970. The system CaO – Al₂O₃ – SiO₂ – H₂O at high pressures and temperatures. *Journal of Petrology*, **11**, 2, 337 – 379
- Bonazzi, P. & Menchetti, S., 1995. Monoclinic members of the epidote group: effects of the Al ↔ Fe³⁺ ↔ Fe²⁺ substitution and of the entry of REE³⁺. *Mineralogy and Petrology*, **53**, 133 - 153
- Bonazzi, P., Garbarino, C. & Menchetti, S., 1992. Crystal chemistry of piemontites: REE-bearing piemontite from Monte Brugiana, Alpi Apuane, Italy. *European Journal of Mineralogy*, **4**, 23 – 34
- Borthwick, J. & Harmon, R. S., 1982. A note regarding ClF₃ as an alternative to BrF₅ for oxygen isotope analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 1665 – 1668
- Brastad, K., 1985. Sr metasomatism and partition of Sr between the mineral phases of a meta-eclogite from Björkedalen, West Norway. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **34**, 87 – 103
- Brenan, J., 1991. Development and maintenance of metamorphic permeability: implications for fluid transport. In: Kerrick, D. M. (Hrg.), *Contact Metamorphism, Reviews in Mineralogy*, **26**, 291 – 320
- Brenan, J. M. & Watson, E. B., 1991. Partitioning of trace elements between olivine and aqueous fluids at high P-T conditions: implication for the effect of fluid composition on trace-element transport. *Earth and Planetary Science Letters*, **107**, 672-688
- Brese, N. E. & O'Keeffe, M., 1991. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallographica*, **B 47**, 192 - 197

- Brown, T. H., Berman, R. G. & Perkins, E. H., 1988. GEOCALC: software package for calculation and display of pressure-temperature-composition phase diagrams using an IBM or compatible personal computer. *Computer Geoscience*, **14**, 279 – 289
- Caglioti, G., Paoletti, A. & Ricci, F. P., 1958. Choice of collimators for crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nucl. Instrument*, **3**, 223 - 228
- Cesare, B., 1994. Synmetamorphic veining: origin of andalusite-bearing veins in the Vedrette di Ries contact aureole, Eastern Alps, Italy. *Journal of metamorphic Geology*, **12**, 643 – 653
- Chatterjee, N. D., Johannes, W. & Leistner, H., 1984. The system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$: new phase equilibria data, some calculated phase relations, and their petrological applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **88**, 1 - 13
- Chatterjee, N. D., Miller, K. & Olbricht, W., 1994. Bayes estimation: A novel approach to derivation of internally consistent thermodynamic data for minerals, their uncertainties, and correlations. Part II: Application. *Physics and Chemistry of Minerals*, **21**, 50 – 62
- Comodi, P. & Zanazzi, P. F., 1997. The pressure behavior of clinozoisite and zoisite: An X-ray diffraction study. *American Mineralogist*, **82**, 61 - 68
- Condie, K. C. & Sinha, A. K., 1996. Rare earth and other trace element mobility during mylonitization: a comparison of the Brevard and Hope Valley shear zones in the Appalachian Mountains, USA. *Journal of metamorphic Geology*, **14**, 213 – 226
- Coplen, T. B., 1996. New guidelines for reporting stable hydrogen, carbon and oxygen isotope ratio data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 3359 – 3360
- Della Ventura, G., Mottana, A., Parodi, G. C. & Griffin, W. L., 1996. FTIR spectroscopy in the OH-stretching region of monoclinic epidotes from Praborna (St. Marcel, Aosta valley, Italy). *European Journal of Mineralogy*, **8**, 655 - 665
- Dollase, W. A., 1968. Refinement and comparison of the structures of zoisite and clinozoisite. *American Mineralogist*, **53**, 1882 - 1898
- Dollase, W. A., 1971. Refinement of the crystal structures of epidote, allanite and hancockite. *American Mineralogist*, **56**, 447 - 464
- Enami, M. & Banno, S., 1980. Zoisit – clinozoisite relations in low- to medium-grade high-pressure metamorphic rocks and their implications. *Mineralogical Magazine*, **43**, 1005 – 1013
- Fehr, K. T. & Heuß-Abbichler, S., 1997. Intracrystalline equilibria and immiscibility along the join clinozoisite – epidote: An experimental and ^{57}Fe Mössbauer study. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, **172**, 1, 43 – 76
- Fesenko, E. G., Rumanova, I. M. & Belov, N. V., 1955. The crystal structure of zoisite. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **102**, 275 – 278 (Abstract in *Structural Report*, **19**, 464 – 465)
- Fesenko, E. G., Rumanova, I. M. & Belov, N. V., 1956. Crystal structure of zoisite. *Kristallografiya SSSR*, **1**, 132 – 151 (Abstract in *Structural Report*, **20**, 396 – 398)
- Flynn, R. T. & Burnham, C. W., 1978. An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride containing vapor phase and silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 685-701
- Franz, G. & Selverstone, J., 1992. An empirical phase diagram for the clinozoisite – zoisite transformation in the system $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$. *American Mineralogist*, **77**, 631 – 642

- Franz, G. & Smelik, E. A., 1995. Zoisite – clinozoisite bearing pegmatites and their importance for decompressional melting in eclogites. *European Journal of Mineralogy*, **7**, 1421 – 1436
- Franz, G., Thomas, S. & Smith, D. C., 1986. High-pressure phengite decomposition in the Weissenstein eclogite, Münchberger Gneiss Massif, Germany. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **92**, 71 – 85
- Franz, G., Zimmermann, R., Hammerschmidt, K. & Quadt, A. V., 1989. Alpine versus pre-Alpine eclogite formation in the Tauern Window, Eastern Alps. *Terra Abstracts*, **1**, 8
- Franz, G., Erzinger, J. & Harnisch, M., 1996. Rare earth element distribution in zoisite and epidote from high pressure pegmatites and hydrothermal segregations. *Journal of Conference Abstracts*, **1**, 1, 180
- Frisch, W., 1977. Der alpidische Internbau der Venedigerdecke im westlichen Tauernfenster (Ostalpen). *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Monatshefte*, **11**, 675 – 697
- Gabe, E. J., Portheine, F. C. & Whitlow, S. H., 1973. A reinvestigation of the epidote structure: confirmation of the iron location. *American Mineralogist*, **58**, 218 - 223
- Getty, S. R. & Selverstone, J., 1994. Stable isotopic and trace element evidence for restricted fluid migration in 2 GPa eclogites. *Journal of metamorphic Geology*, **12**, 747 – 760
- Ghose, S. & Tsang, T., 1971. Ordering of V^{2+} , Mn^{2+} , and Fe^{3+} ions in zoisite, $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$. *Science*, **171**, 374 - 376
- Giere, R., 1990. Hydrothermal mobility of Ti, Zr and REE: example from the Bergell and Adamello contact aureoles (Italy). *Terra Nova*, **2**, 1, 60 – 67
- Giere, R., 1996. Formation of rare earth minerals in hydrothermal systems. In: Jones, A. P., Wall, F. & Williams, C. T. (Hrg.). *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore deposits*. Mineralogical Society Series, **7**, 105-150
- Giere, R. & Williams, C. T., 1992. REE-bearing minerals in a Ti-rich vein from the Adamello contact aureole (Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **112**, 83 – 100
- Gottschalk, M., 1997. Internally consistent thermodynamic data for rock forming minerals. *European Journal of Mineralogy*, **9**, 175 – 223
- Gottschalk, M. & Andrut, M., 1998. Structural and chemical characterization of synthetic (Na,K)-richterite solid solutions by EMP, HRTEM, XRD and OH-valence vibrational spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, **25**, 101 – 111
- Gottschalk, M., Andrut, M. & Melzer, S., 1999. The determination of the cummingtonite content of synthetic tremolite. *European Journal of Mineralogy*, **11**, 967 - 982
- Grapes, R. & Watanabe, T., 1984. Al – Fe^{3+} and Ca – Sr^{2+} epidotes in metagreywacke – quartzofeldspathic schist, Southern Alps, New Zealand. *American Mineralogist*, **69**, 490 – 498
- Grevel, K.-D., Nowlan, E. U., Faßhauer, D. W. & Burchard, M., 2000. In situ X-ray diffraction investigation of lawsonite and zoisite at high pressures and temperatures. *American Mineralogist*, **85**, 206 - 216
- Hadzi, D. & Bratos, S., 1976. Vibrational spectroscopy of the hydrogen bond. In: Schuster P., Zundel, G. & Sandorfy, C. (Hrg.). *The hydrogen bond*. Vol II. North Holland Publishing Company, Amsterdam
- Halbach, H. & Chatterjee, N. D., 1984. An internally consistent set of thermodynamic data for twentyone $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ phases by linear programming. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **88**, 14 – 23
- Harnisch, K. & Zemann, J., 1966. Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen. IV. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Epidot. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 19 - 23

- Hanson, G. N., 1989. An approach to trace element modeling using a simple igneous system as an example. In: Lipin, B. R. & McKay, G. A. (Hrg.). *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Reviews in Mineralogy*, **21**, 79-97
- Harmon, R. S. & Hoefs, J., 1995. Oxygen isotope heterogeneity of the mantle deduced from global ^{18}O systematics of basalts from different tectonic settings. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **120**, 95 – 114
- Haskin, L. A., Haskin, M. A., Frey, F. A. & Wildman, T. R., 1968. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: Ahrens, L. H. (Hrg.), *Origin and Distribution of the Elements*, Vol. 1, 889 – 911, Pergamon, Oxford
- Heinrich, C. A., 1986. Eclogite facies regional metamorphism of hydrous mafic rocks in the Central Alpine Adula Nappe. *Journal of Petrology*, **27**, 123 – 154
- Helgeson, H. C., Delany, J. M., Nesbitt, H. W. & Bird, D. K., 1978. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *American Journal of Science*, **278 A**, 1 – 229
- Hemingway, B. S., Haas, J. L. & Robinson, G. R., 1982. Thermodynamical properties of selected minerals in the system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ at 298,15 K and 1 bar (10^5 pascal) pressure and at higher temperatures. *Geological Survey Bulletin*, **1544**, 1 – 70
- Hermann, A. G., Potts, M. J. & Knake, D., 1974. Geochemistry of the Rare Earth Elements in spilites from the oceanic and continental crust. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **44**, 1-16
- Heuss-Aßbichler, S. & Fehr, K. T., 1997. Intercrystalline exchange of Al and Fe^{3+} between grossular – andradite and clinozoisite – epidote solid solutions. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, **172**, 1, 69 – 100
- Hietanen, A., 1974. Amphibole pairs, epidote minerals, chlorite, and plagioclase in metamorphic rocks, northern Sierra Nevada, California. *American Mineralogist*, **59**, 22 – 40
- Hoernes, S. & Friedrichsen, H., 1974. Oxygen isotope studies on metamorphic rocks of the Western Hohe Tauern Area (Austria). *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **54**, 769 – 788
- Hoernes, S. & Friedrichsen, H., 1978. Oxygen and hydrogen isotope study of the polymetamorphic area of the Northern Ötztal-Stubai Alps (Tyrol). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **67**, 305 – 315
- Hoffbauer, R., Hoernes, S. & Fiorentine, E., 1994. Oxygen isotope thermometry based on a refined increment method and its application to granulite-grade rocks from Sri Lanka. *Precambrian Research*, **66**, 199 – 200
- Holdaway, M. J., 1972. Thermal stability of Al-Fe epidote as a function of f_{O_2} and Fe content. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **37**, 307 – 340
- Holland, T. J. B., 1979. High water activities in the generation of high pressure kyanite eclogites of the Tauern Window, Austria. *Journal of Geology*, **87**, 1 – 27
- Holland, T. J. B., 1984. Stability relations of clino- and ortho-zoisite. In: Henderson, C. M. B. (Hrg.). *Progress in Experimental Petrology, Sixth Program of Research supported by NERC, The Natural Environment Research Council Publication, Series D*, **25**, 185 – 186
- Holland, T. J. B. & Powell, R., 1990. An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{MnO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{C} - \text{H}_2 - \text{O}_2$. *Journal of metamorphic Geology*, **8**, 89 – 124
- Holland, T. J. B., Redfern, S. A. T. & Pawley, A. R., 1996. Volume behavior of hydrous minerals at high pressure and temperature: II. Compressibilities of lawsonite, zoisite, clinozoisite, and epidote. *American Mineralogist*, **81**, 341 - 348

- Ito, T., Morimoto, N. & Sadanga, R., 1954. On the structure of Epidote. *Acta Crystallographica*, **7**, 53 - 59
- Jenkins, D. M., Newton, R. C. & Goldsmith, J. R., 1983. Fe-free clinozoisite stability relative to zoisite. *Nature*, **304**, 622 – 623
- Jenkins, D. M., Newton, R. C. & Goldsmith, J. R., 1985. Relative stability of Fe-free zoisite and clinozoisite. *Journal of Geology*, **93**, 663 – 672
- Jochum, K. P. & Verma, S. P., 1996. Extreme enrichment of Sb, Tl and other trace elements in altered MORB. *Chemical Geology*, **130**, 289-299
- Kerrick, D. M., 1990. The Al₂SiO₅ polymorphs. *Reviews in Mineralogy*, **22**, 406
- Kvik, Å, Pluth, J. J., Richardson Jr., J. W. & Smith, J. V., 1988. The ferric iron distribution and hydrogen bonding in epidote: a neutron diffraction study at 15 K. *Acta Crystallographica*, **B 44**, 351 - 355
- Langer, K. & Lattard, L., 1980. Identification of a low-energy OH-valence vibration in zoisite. *American Mineralogist*, **65**, 779 - 783
- Langer, K. & Raith, M., 1974. Infrared spectra of Al-Fe(III)-epidotes and zoisites, Ca₂(Al_{1-p}Fe³⁺_p)Al₂O(OH)[Si₂O₇][SiO₄]. *American Mineralogist*, **59**, 1249 – 1258
- Larson, A. C. & Von Drele, R. B., 1987. Generalized structure analysis system. Los Alamos National Laboratory Report No. LA-UR-86-748
- Libowitzky, E., 1999. Correlation of O-H stretching frequencies and O-H ... H hydrogen bond lengths in minerals. *Monatshefte für Chemie*, **130**, 1047-1059
- Linke, W., 1970. Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen. X. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Zoisit. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **14**, 61 - 63
- Liou, J. G., 1973. Synthesis and stability relations of epidote, Ca₂Al₂FeSi₃O₁₂(OH). *Journal of Petrology*, **14**, 3, 381 – 413
- Liou, J. G., Kim, H. S. & Maruyama, S., 1983. Prehnite – epidote equilibria and their petrologic applications. *Journal of Petrology*, **24**, 4, 321 – 342
- Lofgren, G., 1974. An experimental study of plagioclase crystal morphology: Isothermal crystallization. *American journal of Science*, **274**, 243 – 273
- Lutz, H. D., 1995. Hydroxide ions in condensed materials - Correlation of spectroscopic and structural data. *Structure and Bonding*, **82**, 85-103
- Maaskant, P., 1985. The iron content and the optic axial angle in zoisites from Galicia, NW Spain. *Mineralogical Magazine*, **49**, 97 - 100
- Mahood, G. & Hildreth, W., 1983. Large partition coefficients for trace elements in high-silica rhyolites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 11-30
- Matsui, Y., Onuma, N., Nagasawa, H., Higuchi, H. & Banno, S., 1977. Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma. *Bulletin de Societe Francais de Mineralogie et Cristallographie*, **100**, 315-324
- McCrea, J. M., 1950. The isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Chemical Physics*, **18**, 849 – 857

- McKay, G. A., 1989. Partitioning of rare earth elements between major silicate minerals and basaltic melts. In: Lipin, B. R. & McKay, G. A. (Hrg.). *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Reviews in Mineralogy*, **21**, 45-77
- Meschede, M., 1986. A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb – Zr – Y diagram. *Chemical Geology*, **56**, 207 – 218
- Michard, A. & Albarede, F., 1986. The REE content of some hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, **55**, 51-60
- Miller, Ch., 1977. Chemismus und phasenpetrologische Untersuchungen der Gesteine aus der Eklogitzone des Tauernfensters, Österreich. *Tschermaks Mineralogische und petrographische Mitteilungen*, **24**, 221 – 277
- Morris, J. D., Leeman, W. P. & Tera, F., 1990. The subducted component in island arc lavas: constraints from Be isotopes and B-Be systematics. *Nature*, **344**, 31-36
- Morteani, G., 1974. Petrology of the Tauern Window, Austrian Alps. *Fortschritte der Mineralogie*, **52**, Beiheft 1, 195 – 220
- Mullen, E. D., 1983. MnO/TiO₂/P₂O₅: a minor element discriminant for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis. *Earth and Planetary Science Letters*, **62**, 53 – 62
- Myer, G. H., 1966. New data on zoisite and epidote. *American Journal of Science*, **264**, 364 - 385
- Nagasaki, A. & Enami, M., 1998. Sr-bearing zoisite and epidote in ultra-high pressure (UHP) metamorphic rocks from the Su-Lu province, eastern China: an important Sr reservoir under UHP conditions. *American Mineralogist*, **83**, 240 – 247
- Nakamoto, K., Margoshes, M. & Rundle, R. E., 1955. Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. *Journal of the American Chemical Society*, **77**, 6480 - 6486
- Nakamura, N., 1974. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**, 757 – 775
- Nishiyama, T., 1989. Kinetics of hydrofracturing and metamorphic veining. *Geology*, **17**, 1068 – 1071
- Newton, R. C., 1965. The thermal stability of zoisite. *Journal of Geology*, **73**, 431 – 441
- Newton, R. C., 1966. Some calc-silicate equilibrium relations. *American Journal of Science*, **264**, 204 – 222
- Novak, A., 1974. Hydrogen bonding in solids: Correlation of spectroscopic and crystallographic data. *Structure and Bonding*, **82**, 85-103
- Onuma, H., Higuchi, H., Wakita, H. & Nagasawa, H., 1968. Trace element partitioning between two pyroxenes and the host lava. *Earth and Planetary Science Letters*, **5**, 47-51
- Pan, Y. & Fleet, M. E., 1996. Rare earth element mobility during prograde granulite facies metamorphism: significance of fluorine. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **123**, 251-262
- Pawley, A. R., Redfern, S. A. T. & Holland, T. J. B., 1996. Volume behavior of hydrous minerals at high pressure and temperature: I. Thermal expansion of lawsonite, zoisite, clinozoisite, and diaspore. *American Mineralogist*, **81**, 335 - 340
- Pawley, A. R., Chinnery, N. J. & Clark, S. M., 1998. Volume measurements of zoisite at simultaneously elevated pressure and temperature. *American Mineralogist*, **83**, 1030 - 1036
- Peacock, S. M., 1993. The importance of blueschist-eclogite dehydration reactions in subducting oceanic crust. *Geological Society of American Bulletin*, **105**, 684 – 694
- Pearce, J. A., 1976. Statistical analysis of major element patterns in basalts. *Journal of Petrology*, **17**, 1, 15 – 43

- Philippot, P. & Selverstone, J., 1991. Trace-element-rich brines in eclogitic veins: implications for fluid composition and transport during subduction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **106**, 417 – 430
- Philpotts, J. A., 1978.. The law of constant rejection. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 909-920
- Pistorius, C. W. F. T., 1961. Synthesis and lattice constants of pure zoisite and clinozoisite. *Journal of Geology*, **69**, 604 - 609
- Poli, S., 1993. The amphibolite-eclogite transformation: an experimental study on basalt. *American Journal of Science*, **293**, 1061-1107
- Poli, S. & Schmidt, M. W., 1998. The high-pressure stability of zoisite and phase relationships of zoisite-bearing assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **130**, 162 – 175
- Pouchou, J. L. & Pichoir, F., 1984. Un nouveau modèle de calcul pour la microanalyse quantitative par spectrométrie de rayons X. *La Recherche Aérospatiale*, **3**, 167 - 192
- Prunier, Jr., A. R. & Hewitt, D. A., 1985. Experimental observations on coexisting zoisite – clinozoisite. *American Mineralogist*, **70**, 375 – 378
- Ray, N. J., Putnis, A. & Gillet, P., 1986. Polytypic relationship between clinozoisite and zoisite. *Bulletin Mineralogie*, **109**, 667 - 685
- Raith, M., 1976. The Al – Fe(III) epidote miscibility gap in a metamorphic profile through the Penninic Series of the Tauern Window. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **57**, 99 – 117
- Raith, M., Hoermann, P. K. & Abraham, K., 1977. Petrology and metamorphic evolution of the Penninic ophiolites in the Western Tauern Window (Austria). *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **57**, 187 – 232
- Richter, R. & Hoernes, S. 1988. The application of the increment method in comparison with experimentally derived and calculated O-isotope fractionations. *Chemie der Erde*, **48**, 1 – 18
- Rollinson, H., 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Group UK, 352 pp
- Russel, J. D., Farmer, V. C. & Velde, B., 1970. Replacement of OH by OD in layer silicates, and identification of the vibrations of these groups in infra-red spectra. *Mineralogical Magazine*, **77**, 292, 869 - 879
- Satir, M. & Friedrichsen, H., 1986. Geochronological and stable isotope investigations on polymetamorphic rocks from the Eastern Alps (Western Tauern Window, Austria). *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, **154**, 3, 313 – 334
- Satir, M. & Morteani, G., 1982. Petrological study and radiometric age determination of the migmatites in the Penninic rocks of the Zillertaler Alpen (Tyrol/Austria). *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **30**, 59 – 75
- Schmidt, M. W., 1993. Phase relations and compositions in tonalite as a function of pressure: an experimental study at 650°C. *American Journal of Science*, **293**, 1011-1060
- Schmidt, M. W. & Poli, S., 1994. The stability of lawsonite and zoisite at high pressures: Experiments in CASH to 92 kbar and implications for the presence of hydrous phases in subducted lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, **124**, 105 - 118
- Schmidt, M. W. & Thompson, A. B., 1996. Epidote in calc-alkaline magmas: An experimental study of stability, phase relationships, and the role of epidote in magmatic evolution. *American Mineralogist*, **81**, 462 – 474
- Seki, Y., 1959. Relation between chemical composition and lattice constants of epidote. *American Mineralogist*, **44**, 720 - 730

- Selverstone, J. & Spear, F. S., 1985. Metamorphic *P-T* paths from pelitic schists and greenstones from the south-west Tauern Window, eastern Alps. *Journal of metamorphic Geology*, **3**, 439 – 465
- Selverstone, J., Franz, G., Thomas, S. & Getty, S., 1992. Fluid variability in 2 GPa eclogites as an indicator of fluid behavior during subduction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **112**, 341 – 357
- Shannon, R. D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, **A 32**, 751-767
- Smith, J. V., Pluth, J. J., Richardson Jr., J. W. & Kvik, Å., 1987. Neutron diffraction study of zoisite at 15 K and X-ray study at room temperature. *Zeitschrift für Kristallographie*, **179**, 305 - 321
- Sorensen, S. S., 1991. Petrogenetic significance of zoned allanite in garnet amphibolites from a paleo-subduction zone: Catalina Schist, southern California. *American Mineralogist*, **76**, 589 – 601
- Sorensen, S. S. & Grossman, J. N., 1989. Enrichment of trace elements in garnet amphibolites from a paleo-subduction zone: Catalina Schist, southern California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 3155 – 3177
- Sorensen, S. S. & Grossman, J. N., 1993. Accessory minerals and subduction zone metasomatism: a geochemical comparison of two melanges (Washington and California, U.S.A.). *Chemical Geology*, **110**, 269 – 297
- Spear, F. S., 1993. Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths. *Mineralogical Society of America Monographs*, **1**, 799 pp
- Stähle, H. J., Raith, M., Hoernes, S. & Delfs, A., 1987. Element mobility during incipient granulite formation at Kabbaldurga, Southern India. *Journal of Petrology*, **28**, 803-834
- Strens, R. G. J., 1963. Some relationships between members of the epidote group. *Nature*, **198**, 80 – 81
- Strens, R. G. J., 1964. Epidotes of the Borrowdale Volcanic rocks of central Borrowdale. *Mineralogical Magazine*, **33**, 868 – 886
- Stubican, V. & Roy, R., 1961. Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates. *American Mineralogist*, **46**, 32 - 51
- Sun, S.-S., 1980. Lead isotopic study of young volcanic rocks from mid-ocean ridges, ocean islands and island arcs. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, **297**, 409 – 445
- Taylor, H. P. & Sheppard, S. M. F., 1986. Igneous rocks: I. Processes of isotopic fractionation and isotope systematics. In: Valley, J. W., Taylor, H. P. & O'Neil, J. R. (Hrg). *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*, *Reviews in Mineralogy*, **16**, 227 – 271
- Termier, P., 1898. Sur une variété de zoisite des schistes métamorphiques des Alpes et sur les propriétés optiques de la zoisite classique. *Société française minéralogie Bulletin*, **21**, 148 - 170
- Termier, P., 1900. Sur une association d'épidote et de zoisite et sur les rapports cristallographiques de ces espèces minérales. *Société française minéralogie Bulletin*, **21**, 148 – 170
- Thomas, S. & Franz, G., 1988. Kluftminerale und ihre Bildungsbedingungen in Gesteinen der Eklogitzone/Südvenediger-Gebiet (Hohe Tauern, Österreich). *Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft*, **81**, 189 – 218
- Vedder, W. & McDonald, R. S., 1963. Vibrations of OH-ions in muscovite. *Journal of Chemistry and Physics*, **38**, 1583 - 1590
- Vidal, P., Dupuy, C., Maury, R. & Richard, M., 1989. Mantle metasomatism above subduction zones: Trace-element and radiogenic isotope characteristics of peridotite xenoliths from Batan Island (Philippines). *Geology*, **17**, 1115-1118

- Wilson, M., 1989. Igneous petrogenesis, a global tectonic approach. Unwin Hyman, London Boston Sydney Wellington
- Winkler, B., Langer, K. & Johannsen, P. G., 1989. The influence of pressure on the OH valence vibration of zoisite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **16**, 668 - 671
- Winkler, H. G. F. & Nitsch, K. H., 1962. Zoisitbildung bei der experimentellen Metamorphose. *Naturwissenschaften*, **49**, 605
- Wood, S. A., 1990a. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, **82**, 159-186
- Wood, S. A., 1990b. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chemical Geology*, **88**, 99-125
- Zimmermann, R., 1992. Rekonstruktion der variskischen und alpinen Hochdruckmetamorphose in der penninischen Unteren Schieferhülle des zentralen, südlichen Tauernfensters (Österreich). Unveröffentlichte Dissertation, Technische Universität Berlin
- Zimmermann, R., Heinrich, W. & Franz, G., 1996. Tremolite synthesis from CaCl₂-bearing aqueous solutions. *European Journal of Mineralogy*, **8**, 767 - 776
- Zuleger, E. & Erzinger, J. 1988. Determination of REE and Y in silicate materials with ICP-AES. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, **332**, 140 – 143

Lebenslauf**Axel Brunsmann**

geb.: 5.1.1967 in Georgsmarienhütte

Akademische Ausbildung

seit 15.9.1996	Promotion im Fachgebiet Petrologie der Technischen Universität Berlin bei Herrn Prof. Dr. G. Franz. Thema: "Strukturelle, kristallchemische und phasenpetrologische Untersuchungen an synthetischen und natürlichen Zoisit und Klinozoisit Mischkristallen"
30.4.1996	Diplom
1.11.1991	Vordiplom
WS 1989 – SS 1996	Geologie-Studium an der TU-Berlin
SS 1988 – SS 1989	Studium der Fächer Slawistik, Osteuropäische Geschichte und Jura an der FU-Berlin

Zivildienst

1.7.1986 – 29.2.1988	Zivildienst bei der Arbeiterwohlfahrt, Kreisverband Osnabrück-Land
----------------------	--

Schulbildung

5.6.1986	Erlangung der allgemeinen Hochschulreife
1981 - 1986	Gymnasium in Oesede
1977 - 1981	Gymnasium in Ennepetal
1974 - 1977	Grundschule in Breckerfeld
1973 - 1974	Grundschule in Georgsmarienhütte