

**DER LÖSUNGSMECHANISMUS VON WASSER
IN SILIKATGLÄSERN UND SILIKATSCHMELZEN**

von

Marcus Nowak

Institut für Mineralogie, Universität Hannover
Welfengarten 1, D-30167 Hannover

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft
gehalten am 12. Oktober 1998 in Wien

Gelöstes Wasser beeinflusst sehr stark physikochemische Eigenschaften von silikatischen Schmelzen. Die Viskosität von hochpolymerisierten Aluminosilikatschmelzen nimmt mit zunehmendem Wassergehalt deutlich ab. Dadurch werden petrologisch relevante Prozesse wie z. B. Magmenmobilität, Magmenmischung, Kristallfraktionierung und Schmelzentgasung beeinflusst. Weiterhin steigen in diesen Schmelzen die Diffusivitäten von chemischen Komponenten, wie z. B. Si, Al, Ca, Zr und H₂O signifikant mit zunehmendem Wassergehalt an. Zur Interpretation von thermodynamischen und kinetischen Einflüssen von gelöstem Wasser auf Silikatschmelzen ist es notwendig den Lösungsmechanismus zu verstehen.

Daher wurde der strukturelle Einbau von Wasser in haplogranitischen Gläsern und Schmelzen (wasserfreie Zusammensetzung nach CIPW-Norm: QZ₂₈Ab₃₈Or₃₄) mit der Spektroskopie im nahen Infrarot (NIR) untersucht. Zur quantitativen Bestimmung der Wasserspezies (H₂O und OH) wurden die Absorptionsbanden bei 4500 cm⁻¹ (OH) und bei 5200 cm⁻¹ (H₂O) verwendet.

Haplogranitgläser mit bis zu 6.2 Gew.% Wasser wurden bei 1 bar auf einem Heiztisch bis maximal 600°C aufgeheizt und die Spektren im NIR in situ gemessen. Zur spektroskopischen Untersuchung von Haplogranitschmelzen mit 1.27 bis 5.15 Gew.% Wasser wurde eine neue Messzelle entwickelt. In dieser extern beheizten Messzelle wird die Probe in einem Platinring zwischen einem Saphirfenster und einem Hartmetallstempel komprimiert. Die bis jetzt maximal realisierten Druck- und Temperaturbedingungen liegen bei 3000 bar und 800°C.

Die NIR-Messungen bei 1 bar und Temperaturen bis 600°C deuten darauf hin, dass schon im Glaszustand unterhalb der Transformationstemperatur Wassermoleküle mit Brückensauerstoffen zu Hydroxylgruppen reagieren. Die Hochdruck-Hochtemperaturmessungen ergaben, dass im Schmelzzustand Wassermoleküle und Hydroxylgruppen stabile Spezies sind.

Die Konzentration der Hydroxylgruppen in der Schmelze nimmt mit zunehmender Temperatur stark zu und ist bedeutend höher, als von früheren Untersuchungen an Gläsern bei Raumtemperatur vorausgesagt. Mit den experimentell gewonnenen Daten ist es möglich, für haplogranitische Schmelzen in einem ausgedehnten Temperatur-, Druck- und Wasserkonzentrationsbereich die Massenwirkungskonstante K_1 der Reaktion ($\text{H}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{OH}$) über folgende Gleichung zu berechnen:

$$\ln K_1 = -(33.3 \text{ kJ mol}^{-1}) / (RT) + (29.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) / R$$

Weiterhin wurde der Einfluss von Wasser auf den Einbau von Co^{2+} und Ni^{2+} in Albitglas mit der Ligandenfeldspektroskopie untersucht, da Übergangsmetalle die wichtigsten Spurenelemente in magmatischen Systemen sind. Die VIS-Spektren der Co^{2+} -dotierten Gläser ändern sich nur sehr wenig mit zunehmendem Wassergehalt bis 5.6 Gew.%. Co^{2+} bevorzugt eine tetraedrisch verzerrte Koordination, die eine intensiv blaue Farbe der Gläser verursacht. Bis zu einem Wassergehalt von 5 Gew.% sind Ni^{2+} -dotierte Albitgläser braun und die VIS-Spektren ändern sich nur wenig. Bei 5.6 Gew.% Wasser ändert sich die Farbe abrupt von braun nach schwach grün und ein neues Absorptionsspektrum wird beobachtet.

In den VIS-Spektren der braunen Gläser werden drei Banden beobachtet. Zwei Banden nahe 20500 cm^{-1} können Ni^{2+} in verzerrt oktaedrischer Koordination zugeordnet werden. Eine dritte Bande bei 15500 cm^{-1} kann Ni^{2+} in verzerrt oktaedrischer Koordination oder einem sehr kleinen Anteil von Ni^{2+} in tetraedrischer Koordination zugeordnet werden. Die VIS-Spektren der grünen Gläser mit 5.6 und 5.7 Gew.% Wasser sind dem Spektrum einer wässrigen NiCl_2 -Lösung ähnlich, die $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - Komplexe enthält. Das Verteilungsverhalten von Übergangsmetallkationen zwischen Silikatschmelzen und Mineralphasen sollte durch die Bildung einer Hydrathülle deutlich beeinflusst werden. Ni^{2+} ist ein Ion mit einer hohen Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE). Dies bedeutet, dass die freie Energie der Austauschreaktion von Ni^{2+} zwischen Silikatschmelze und Mineralphase hauptsächlich durch die Unterschiede in der LFSE bestimmt ist. Die LFSE von Ni^{2+} in den Gläsern mit bis zu 5 Gew.% Wasser beträgt 74 kJ/Mol , die LFSE von Ni^{2+} in dem Glas mit 5.8 Gew.% Wasser beträgt 130 kJ/Mol . Daraus lässt sich abschätzen, dass der Mineral/Schmelze-Verteilungskoeffizient bei 1100°C um ein bis zwei Größenordnungen sinken sollte, wenn die Wasserkonzentration einen bestimmten Wert überschreitet. Diese Änderung könnte ausreichen, um das Ni von einem kompatiblen Element in ein leicht inkompatibles Element zu überführen. Dieses Ergebnis zeigt, dass der Einfluss von Wasser auf das Verteilungsverhalten von Spurenelementen genauer untersucht werden muss.