Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 52 (1972)

Heft: 2

Artikel: Der Einfluss des Eisens auf die Hydratisierung von Duniten

Autor: Evans, Bernard W. / Trommsdorff, Volkmar

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-40603

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 18.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Der Einfluss des Eisens auf die Hydratisierung von Duniten

Von *Bernard W. Evans* (Seattle, Wash.)*) und *Volkmar Trommsdorff* (Zürich)**)

Mit 2 Figuren im Text

Abstract. A calculation based on the partitioning of iron between brucite, serpentine and olivine indicates that the equilibrium P-T curve for the hydration of pure forsterite may be safely applied to natural dunites containing olivine with up to at least 20 mol % fayalite.

Abschätzungen der Temperaturen, bei welchen Dunite oder Harzburgite serpentinisiert werden, reichen von weniger als 25° C bis zu Werten von 550° C (HOSTETLER, COLEMAN, MUMPTON and EVANS 1966; SCARFE and WYLLIE 1967; BARNES and O'NEILL 1969; COLEMAN 1971; WENNER and TAYLOR 1971). Sehen wir von möglichen metastabilen Prozessen, wie der Bildung von Serpentin aus Orthopyroxen einmal ab, so müssen Serpentinisierungsprozesse unterhalb derjenigen Temperaturlimite ablaufen, welchen die zwei Dehydratationsreaktionen der unteren Stabilitätsgrenze von Forsterit und der oberen Stabilitätsgrenze von Serpentin entsprechen. Die betreffenden, heute verfügbaren durch experimentelle Hin- und Rückreaktion belegten Gleichgewichtskurven (SCARFE and WYLLIE 1967; JOHANNES 1968) beziehen sich auf das eisenfreie System MgO-SiO_2-H_2O. Weder für das entsprechende Fe-System noch für analoge Reaktionen mit Mg-Fe Mischkristallen sind reversible experimentelle Daten verfügbar. BOWEN und TUTTLE's (1949) Hypothese, zufolge welcher ein Olivin mit 10% Fayalitgehalt ein gegenüber reinem Forsterit um 80° C vergrössertes Stabilitätsfeld hat, stammt aus einer Zeit, in der Hydrothermalsynthesen noch nicht durch Hin- *und* Rückreaktion belegt wurden. An neueren Berechnungen liegen lediglich OLSEN's (1963) univariante Kurven für simultane Hydratation und Oxydation von Olivin (Fa_{10}) vor, sowie eine Studie von

*) Dept. of Geological Sciences, University of Washington, Seattle, Washington 98195, USA.

**) Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH, Sonneggstrasse 5, CH-8006 Zürich, Schweiz.

Page (1966) über den Einfluss von Fe $(OH)_2$-Substitution in Brucit auf die Stabilität dieses Minerals. Diese Studie wurde von Feldpetrographen (z. B. Coleman and Keith 1971) dahingehend interpretiert, dass bereits die Anwesenheit geringer Mengen von Eisen eine erhebliche Erniedrigung der Gleichgewichtstemperatur der Reaktion: Brucit + Serpentin = Olivin + H_2O zur Folge habe. Trommsdorff und Evans (1972) zeigten jedoch anhand von Analysen koexistierender Talke, Antigorite und Olivine, dass sich die obere Stabilitätsgrenze von Serpentin nur um 1° C erniedrigt, wenn der Olivin einen Forsteritgehalt von 90% anstelle von 100% hat. In dieser Arbeit werden nun Analysendaten koexistierender Brucite und Serpentine kombiniert mit früheren Analysen dazu verwendet, die sich durch Substitution von Fe^{2+} für Mg ergebenden Temperaturänderungen für die wichtige Serpentinisierungsreaktion: Serpentin + Brucit = 2 Olivin + 3 H_2O (1) rechnerisch abzuschätzen.

Mikrosondenanalysen koexistierender Brucite und Serpentine liegen aus den Arbeiten von Hostetler et al. (1966) und von Page (1967) vor. Weitere, durch Anwendung von Thermoanalyse, Ölimmersion- und Röntgenmethoden gewonnenen Daten wurden von Shteynberg und Chashchukhin (1969) publiziert. Unsere zusätzlichen Analysendaten beziehen sich auf drei Brucit-Antigoritpaare aus dem Malenco-Serpentin (Schweiz und Italien) sowie auf eines aus dem Oberhalbstein und wurden an in direktem Kontakt stehenden Körnern (Fig. 1) gemessen.

Alle verfügbaren Daten, ausgedrückt als $X_{Mg} = \left(\frac{Mg}{Mg+Fe}\text{ Atome}\right)$, sind in Fig. 2 dargestellt. Die Streubreite dieser Daten auf dem Diagramm Fig. 2

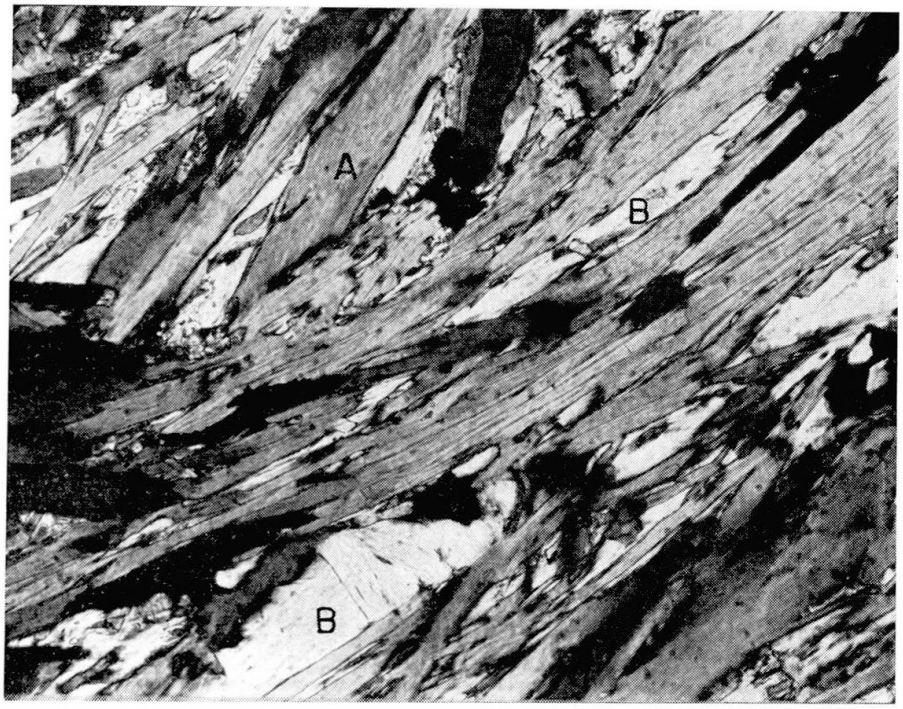

Fig. 1. Brucit (B)-Antigorit (A)-Schiefer Mg 46c.

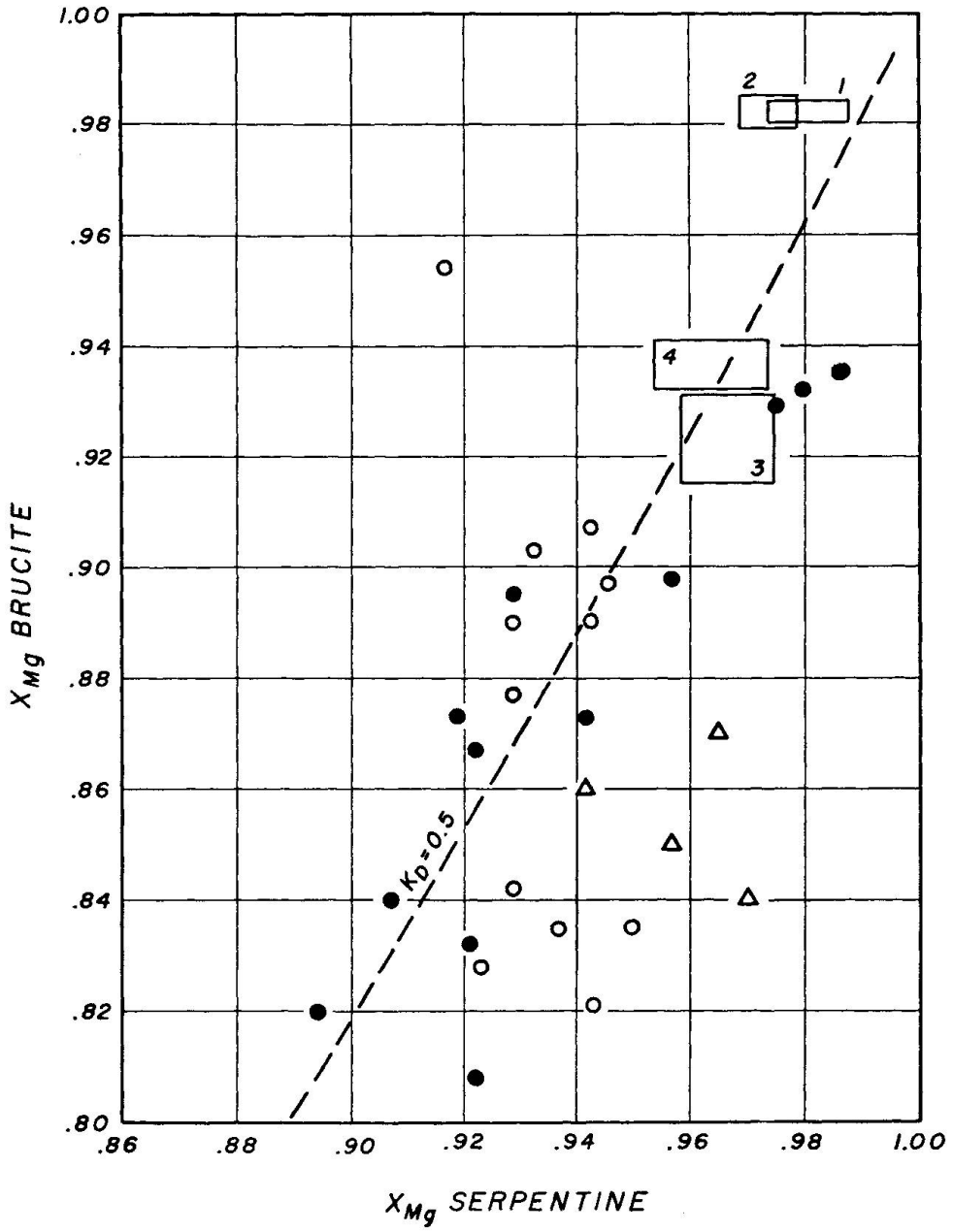

Fig. 2. Chemismus koexistierender Serpentine und Brucite ausgedrückt als X_{Mg}. Quellen der Daten: Dreiecke: HOSTETLER et al. (1966); Kreise: PAGE (1967); Punkte: SHTEYNBERG and CHASCHUKHIN (1969); Rechtecke: (die Grösse der Rechtecke entspricht der chemischen Variation der analysierten Mineralpaare) a: neue Daten. (1), (2) und (3): Proben aus dem Malencoserpentin (1): Mg 46 c, Strasse Lanzada-Franscia, Koord. 789.35/128.55; (2): Mg 52, S Passo Campagneda, Koord. 130.88/796.3; (3): Mg 65 b, Steinbruch Chiesa, Koord. 787.5/127.5; (4): D 1335, Sur al Cant, Oberhalbstein Graubünden, Koord. 768.5/144.7. In allen 4 Proben ist das Serpentinpolymorph Antigorit.

Die Lage der Rechtecke (1) und (2) links der K_D-Linie ist vermutlich auf Fe^{3+} Gehalt in Antigorit und entsprechend hohes f_{O_2} bei der Bildung dieses Minerals zurückzuführen.

zeigt an, dass eines der Vorhaben der verschiedenen Studien, nämlich Gleichgewichtspaare von Brucit + Serpentin zu analysieren, nicht realisiert werden konnte. Brucit weist, ebenso wie bisweilen Antigorit – und möglicherweise infolge von variablem f_{O_2} während der Kristallisation – in serpentinisierten Duniten einen weiten Streubereich im Chemismus auf (HOSTETLER et al., 1966). Dennoch zeigt Fig. 2, dass die Verteilung von Fe^{2+} deutlich zugunsten von Brucit und zuungunsten von Serpentin erfolgt. Somit ist $K_D < 1$, wenn

$$K_D = \left(\frac{X_{Fe}}{X_{Mg}}\right)^{Serpentin} \times \left(\frac{X_{Mg}}{X_{Fe}}\right)^{Brucit}. \tag{1}$$

Die für $K_D = 0{,}5$ in Fig. 2 eingetragene Kurve ist als vorläufig anzusehen. Jedenfalls ist es verfrüht über die Idealität der Verteilung und die – wenn überhaupt vorhandene – Abhängigkeit von K_D vom jeweiligen auftretenden Serpentin-Polymorph zu spekulieren.

Die hier vorgelegten Daten können mit solchen über Antigorit-Olivinpaare (TROMMSDORFF and EVANS (1972, Fig. 4)) kombiniert werden, woraus sich ergibt, dass ein Fe-Mg-Ionen-Austauschgleichgewicht besteht, wenn z. B. $X_{Mg}^{Olivin} = 0{,}900$, $X_{Mg}^{Serpentin} = 0{,}952 \pm 0{,}003$ und $X_{Mg}^{Brucit} = 0{,}908 \pm 0, \ldots$? Diese Daten erlauben eine Berechnung der Änderung der Gleichgewichtstemperatur für die Reaktion (1), wenn reiner Forsterit z. B. durch Olivin Fo_{90} ersetzt wird.

Setzt man z. B. einen Standard-Druck von 2000 bar für alle Phasen ein (ANDERSON 1970), so kann die reine Mg-Gleichgewichtskurve (JOHANNES 1968) als lineare Gleichung ausgedrückt werden[1]):

$$\ln a_{H_2O} = -\frac{21{,}500}{T} + 32{,}9. \tag{2}$$

Unter der Annahme, dass $\gamma_{Mg} \approx 1$ für alle drei festen Phasen ist, ergibt sich folgende Änderung in a_{H_2O} für $X_{Mg} < 1$ (siehe TROMMSDORFF and EVANS 1972, S. 432)

$$\Delta \ln a_{H_2O} = \frac{1}{3} \ln \left[\frac{(X_{Mg}^{Serp})^3 \times X_{Mg}^{Brucit}}{(X_{Mg}^{Olivin})^4}\right].$$

Setzen wir die obigen Werte für X_{Mg} ein, so ist $\Delta \ln a_{H_2O} = 0{,}059$. Umgekehrt kann man a_{H_2O} konstant halten, in welchem Falle unter Verwendung der Gleichung (2) eine Änderung der Gleichgewichtstemperatur von $-1{,}2°$ C resultiert. Wenn wir anstelle des obigen $X_{Mg}^{Brucit} = 0{,}908$ einen viel extremeren Wert von $X_{Mg}^{Brucit} = 0{,}8$ wählen und X_{Mg} in Olivin und Serpentin unverändert lassen, so ergibt sich eine sogar noch geringere Temperaturänderung ($-0{,}3°$ C). Diese Unsicherheit in $\Delta \ln a_{H_2O}$ wird jedoch am wenigsten durch Fehler im

[1]) Infolge Krümmung dieser Kurve im Arrhenius-Diagramm resultiert eine Unsicherheit von mindestens $\pm$ 15% im Δ H.

X_{Mg}^{Brucit} beeinflusst, da diese letztere Grösse nicht zur dritten oder vierten Potenz erhoben wird, wie etwa X_{Mg}^{Serp} und X_{Mg}^{Olivin}.

Die einem Gleichgewicht mit Olivin Fo_{80} entsprechende Temperaturänderung ($X_{Mg}^{Olivin} = 0{,}8$, $X_{Mg}^{Serpentin} = 0{,}905$ (TROMMSDORFF and EVANS 1972, Fig. 4), $X_{Mg}^{Brucit} = 0{,}8 \pm ?$) (Fig. 2) ist $-2{,}6°$ C.

Diese Temperaturänderungen liegen weit innerhalb der für die experimentellen Gleichgewichtskurven des reinen Mg-Systems angegebenen Fehler. Ausser im Falle extremer Elementverteilungen werden auch für praktisch alle Dehydratations- und Dekarbonatisationsreaktionen nur kleine entsprechende Temperaturänderungen resultieren. Dies, da anders als in fest-fest-Reaktionen oder in Kristall-Schmelze-Reaktionen der Wert von Δ H°/mol Mg extrem hoch ist.

Wir schliessen aus diesen Daten und Berechnungen, dass die zwei P-T-Kurven, welche die Hydratation von Forsterit repräsentieren, mit ausreichender Genauigkeit auf alle natürlichen Olivine mit bis zu 20% Fayalitgehalt, angewendet werden können. Durch entsprechende Fe-Substitution resultieren keine grösseren Temperaturänderungen. Die Zusammensetzung Olivin Fa_0 bis Fa_{20} deckt den Bereich aller alpinotyper Peridotite.

Wir danken Herrn Dr. Dietrich für Überlassung einer Gesteinsprobe (D 1335) sowie Dr. N. Page für kritische Durchsicht des Manuskripts.

Diese Arbeit erfolgte mit Unterstützung des U.S. NSF grant Nr. GA 29767 und des Forschungskredites Nr. 2.256.69 des Schweizerischen Nationalfonds.

References

ANDERSON, G. M. (1970): Some thermodynamics of dehydration equilibria. Amer. J. Sci. 269, 392–401.

BARNES, I. and J. R. O'NEILL (1969): The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization, Western United States. Bull. Geol. Soc. Amer. 80, 1947–1960.

BOWEN, N. L. and O. F. TUTTLE (1949): The system MgO-SiO_2-H_2O. Bull. Geol. Soc. Amer. 60, 439–460.

COLEMAN, R. G. (1971): Petrologic and geophysical nature of serpentinites. Bull. Geol. Soc. Amer. 82, 897–918.

COLEMAN, R. G. and T. E. KEITH (1971): A chemical study of serpentinization – Burro Mountain, California. J. Petrol. 12, 311–328.

HOSTETLER, P. B., R. G. COLEMAN, F. A. MUMPTON, and B. W. EVANS (1966): Brucite in alpine serpentinites. Amer. Mineral. 51, 75–98.

JOHANNES, W. (1968): Experimental investigation of the reaction forsterite + H_2O = serpentine + brucite. Contr. Mineral. Petrol. 19, 309–315.

OLSEN, E. (1963): Equilibrium calculations in the system Mg, Fe, Si, O, H, and Ni. Amer. J. Sci. 261, 943–956.

PAGE, N. J. (1967): Serpentinization at Burro Mountain, California. Contr. Mineral. Petrol. 14, 321–342.

SCARFE, C. M. and P. J. WYLLIE (1967): Serpentine dehydration curves and their bearing on serpentine deformation in orogenesis. Nature, 215, 945–946.

SHTEYNBERG, D. S. and I. S. CHASHCHUKHIN (1969): Composition of brucite in serpentinites and the procedure for identifying it. Dokl. Acad. Sciences U.S.S.R. Earth Science Section 186, 115–118.

TROMMSDORFF, V. and B. W. EVANS (1972): Progressive metamorphism of antigorite schist in the Bergell tonalite aureole (Italy). Amer. J. Sci. 272, 423–437.

WENNER, D. B. and H. P. TAYLOR (1971): Temperatures of serpentinization of ultramafic rocks based on O^{18}/O^{16} fractionation between coexisting serpentine and magnetite. Contr. Mineral. Petrol. 32, 165–185.

Manuskript eingegangen am 16. Mai 1972.