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

Band: 55 (1975)

Heft: 3

Artikel: Der Einfluss von Kationenersatz auf die Hydratisierung von Duniten : Korrekturen und Kommentare

Autor: Evans, Bernard W. / Trommsdorff, Volkmar

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-43082

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: 14.07.2025

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

Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 55, 457–459, 1975

Der Einfluss von Kationenersatz auf die Hydratisierung von Duniten

Korrekturen und Kommentare

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

Die in einer früheren Arbeit (EVANS und TROMMSDORFF, 1972) von uns gezogenen Schlüsse werden zwar in keiner Weise tangiert, jedoch haben wir in unseren damaligen Berechnungen nachlässigerweise ein Minuszeichen missachtet und deshalb sind die numerischen Werte, welche wir für Gleichgewichtsverschiebungen angaben, nicht korrekt.

Das experimentell (JOHANNES, 1968) untersuchte Gleichgewicht

$$\underset{\text{Serpentin}}{Mg_3Si_2O_5(OH)_4} + \underset{\text{Brucit}}{Mg(OH)_2} = \underset{\text{Forsterit}}{2\,Mg_2SiO_4} + \underset{\text{Fluid}}{3\,H_2O} \qquad (1)$$

kann durch die lineare Gleichung:

$$\ln K = 3 \ln a_{H_2O} = 3 \ln f_{H_2O} = -\frac{23318}{T} + 51{,}57 + 0{,}548\frac{(P-1)}{T}$$

beschrieben werden, wobei als Standardzustand P für reine, kristalline Phasen und 1 bar für H_2O gewählt ist und die Konstante

$$23318 = \frac{\Delta H^0}{R} \quad \text{ist.}$$

Steht ein Olivin mit $X_{Mg} = 0{,}9$ (Fo 90) in Austauschgleichgewicht mit Serpentin und Brucit, so differiert der Aktivitätsquotient für dieses System und das Gleichgewicht (1) von demjenigen des reinen Mg-Systems um einen Betrag von $-0{,}177$ bzw. $-0{,}059$ bezogen auf 1 Mol H_2O (EVANS und TROMMSDORFF, 1972). Unter Verwendung der integrierten Form der Van't Hoffschen Gleichung:

$$\Delta \ln K = -\frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

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

kann diese Differenz $\Delta \ln K$ als Temperaturdifferenz oder als Differenz in f_{H_2O} ausgedrückt werden. Bei einem Totaldruck von 2 kb erniedrigt sich die Gleichgewichtstemperatur des Systems mit Olivin Fo 90 gegenüber dem reinen System um 3,3° C (nicht 1,2° C wie in unserer früheren Arbeit).

Da ΔH^0 mit steigendem Druck kleiner wird (weil die Gasphase stärker kondensiert ist) nimmt auch der Temperatureneinfluss einer gegebenen Verunreinigung auf ein Gleichgewicht mit Gasphase zu. Für Gleichgewicht (1) und Olivin Fo 90 beträgt diese Temperaturdifferenz beispielsweise bei 1 bar = −1,5° C; bei 10 kb = −5,2° C.

Diese Werte sind aus verschiedenen Gründen ungenau:

1. Es besteht eine Unsicherheit in der Bestimmung von ΔH^0 aus einer «best-fit»-Linie, welche zwischen den experimentellen Fehlerrechtecken für Hin- und Rückreaktion in einem log K/T^{-1} Diagramm gezogen werden kann. Diese Unsicherheit beträgt ca. ±30%, kann aber reduziert werden, indem ΔH^0 aus den Entropie- und Volumendaten der kristallinen Phasen sowie aus Freie-Energie-Daten für H_2O berechnet wird (z.B. Fisher and Zen, 1971).
2. Ungenauigkeiten resultieren aus der Streuung der gemessenen Kationenverteilung (Evans und Trommsdorff, 1972, Fig. 2).
3. Fe^{3+} ist bei der Mikrosondenanalyse als Fe^{2+} mitgemessen und daher als Substituent für oktaedrisches Mg mitberechnet.
4. In unserem Beispiel wurde die Gleichgewichtskurve für Chrysotil und nicht für Antigorit verwendet, woraus Fehler in T und in ΔH^0 resultieren.
5. Wir haben angenommen, dass die Aktivitätskoeffizienten der Mg-Komponenten in den festen Phasen gleich 1 sind (Raoults Gesetz).

Die Summe aller dieser Unsicherheiten ändert dennoch nichts an der Gültigkeit unserer früher gezogenen Schlüsse.

Die Wahl des Standardzustandes für diese Art von Berechnungen verdient ebenfalls einige Erläuterungen: Nur ein Standardzustand von P = 1 bar für H_2O und eines spezifizierten P für die kristallinen Phasen erlaubt uns, den Einfluss von Verunreinigungen unter direkter Verwendung der integrierten Van't Hoffschen Gleichung als Temperaturdifferenz auszudrücken. In unserer Berechnung sind die Fugazitäten aller Komponenten der Reaktion in ihrem Standardzustand temperaturunabhängig (Standardzustand C in Anderson, 1970). Dies trifft nicht zu, wenn andere Standardzustände gewählt werden (z.B. Standardzustände A und B in Anderson, 1970).

Es wird häufig beobachtet, dass Fe-Substitution in Dehydratations-Reaktionen die Gleichgewichtstemperaturen erniedrigt (Mueller, 1973, p. 165). Der Einfluss dieser Substitution muss jedoch in jedem einzelnen Fall aus der Kationenverteilung auf die verschiedenen Phasen berechnet werden, dies in Form des Einflusses auf den Aktivitätsquotienten des betrachteten Gleichgewichtes.

Im Falle der Reaktion

$$\underset{\text{Anthophyllit}}{Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2} + \underset{\text{Forsterit}}{Mg_2SiO_4} = \underset{\text{Enstatit}}{9\,MgSiO_3} + \underset{\text{Fluid}}{H_2O}$$

ist die Fe^{2+}-Mg Verteilung auf die Phasen derart, dass eine Zunahme von Fe^{2+} die linke Seite der Reaktion stabilisiert, d.h. die Gleichgewichtstemperatur erhöht sich (TROMMSDORFF and EVANS, 1972).

Literatur

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

EVANS, B. W. und V. TROMMSDORFF (1972): Der Einfluss des Eisens auf die Hydratisierung von Duniten. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. *52*, 251–256.

FISHER, J. R. and E-AN ZEN (1971): Thermochemical calculations from hydrothermal phase equilibrium data and the free energy of H_2O. Amer. J. Sci. *270*, 297–314.

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

MUELLER, R. F. (1973): System CaO-MgO-FeO-SiO_2-C-H_2-O_2: Some correlations from nature and experiment. Amer. J. Sci. *273*, 152–170.

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

Manuskript eingegangen am 12. März 1975.