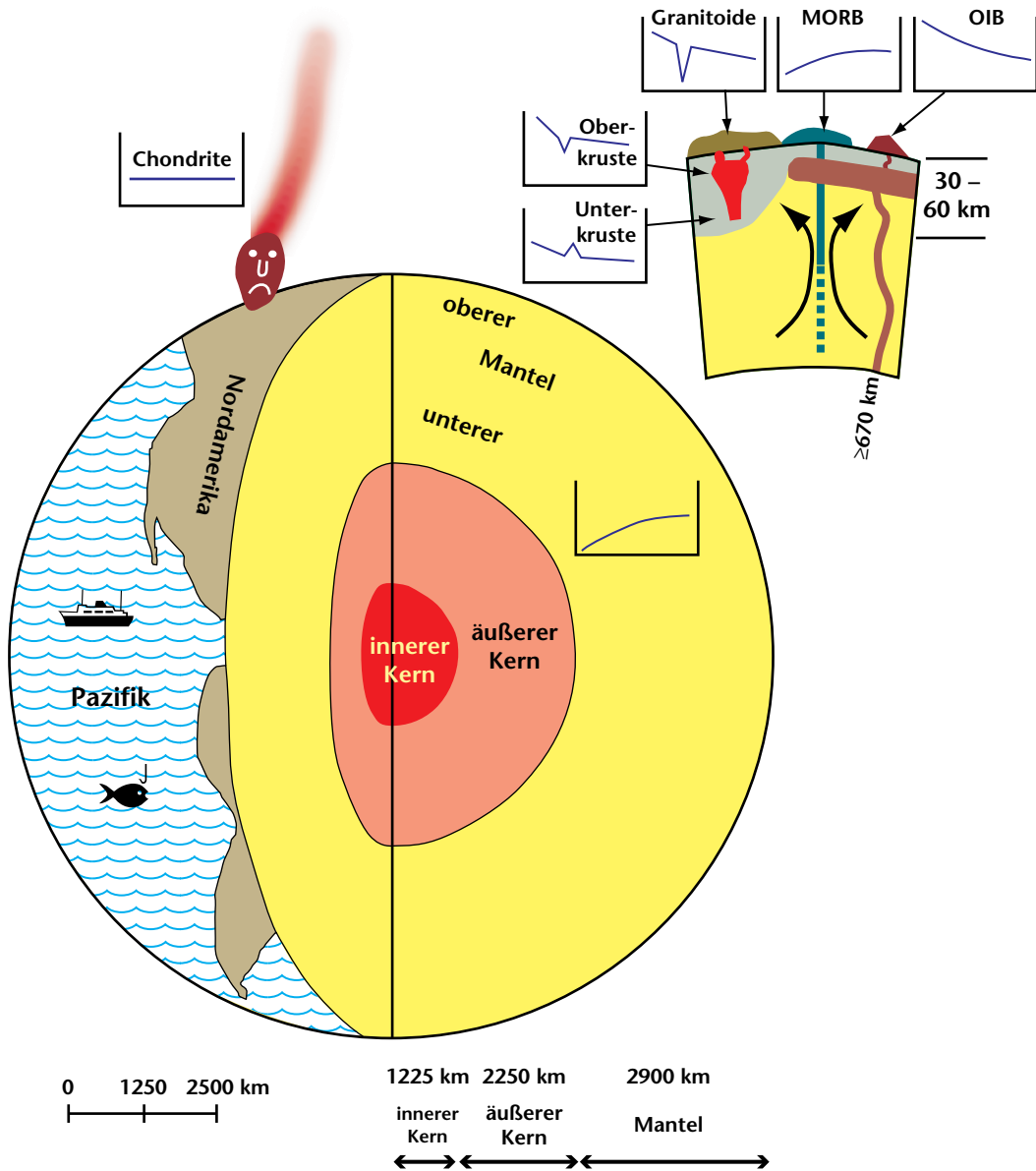




# Geochemie der Seltenen Erden



H.-G. Stosch\*

Vorlesungen am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität zu Köln,  
1988 – 1993, Skript mit Ergänzungen von 1998 und Sommer 2000

\*jetzt: Institut für Petrographie und Geochemie, Universität Karlsruhe

---

Dieses Skript ist bei einer Serie von Vorlesungen im Fach Mineralogie in Köln entstanden. Ich erhebe weder Anspruch auf Vollständigkeit noch Aktualität oder gar Richtigkeit. So vermissen sie vielleicht eine ausführliche Darstellung der aquatischen Geochemie der Seltenen Erden. Meine beschränkte Zeit wird es mir nur hin und wieder gestatten, das Skript zu aktualisieren, und auch dies nur in jeweils kleinen Bereichen, da ich mich in der Lehre mit der Geochemie nur noch am Rand beschäftige.

Wenn Sie sachliche Fehler oder auch Druckfehler und sprachliche Unzulänglichkeiten feststellen, oder falls Ihnen sonstige beklagenswerte Zustände aufstoßen, teilen Sie mir dies bitte mit! Auf der Suche nach dem für meine Zwecke idealen Textverarbeitungsprogramm bin ich durch verschiedene Programme dieser Kategorie gegangen, wobei bei der Übertragung von einem in ein anderes zwangsläufig Fehler, insbesondere infolge von nicht mehr aktuellen Querverweisen aufgetreten sind, die mir möglicherweise nicht alle aufgefallen sind. Das Skript ist mit *Adobe FrameMaker* geschrieben. Die Abbildungen sind durchweg in *Adobe Illustrator* gezeichnet oder zumindest verschönert. Eine Reihe der Plots wurde früher mit *DeltaGraph* gemacht und später mit *IgorPro* von *WaveMetrics* (<http://www.wavemetrics.com/>). Die Kristallzeichnungen stammen aus der Bibliothek des Programms *CrystalMaker* (<http://www.crystallmaker.com/>). Die Tabellen für die Darstellung einiger U–Th–Pb-Diagramme schließlich wurden mit *WingZ* berechnet, das in der Version 1.1 von 1989 immer noch anstandslos auf meinem G3-PowerBook läuft.

Dank an: die aktiveren der Hörer/innen der damaligen Vorlesungen, namentlich D. Bosbach, U. Fleischer und J. Weber sowie an Herrn Kollegen W. Heinrich/Potsdam für Lob, Tadel und Vorschläge, welche den Ausschlag für die Überarbeitung des dritten Kapitels im Spätsommer 2000 gaben.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Liste einschlägiger Bücher	1
Einführung	2
Geschichtliches	3
Analytik	3
Ionenradien	5
REE-Mineralen	7
Wirtschaftliche Nutzung	7
Darstellung von REE-Daten	7
Seltene Erden und Isotopengeochemie	10
Verteilungskoeffizienten	10
Bestimmungsmethoden	10
Arten von Verteilungskoeffizienten	11
Spurenelementeinbau in Minerale	14
REE-Verteilungskoeffizienten wichtiger Minerale	25
Klinopyroxen	25
Orthopyroxen	28
Olivin	31
Granat	33
Amphibol	37
Glimmer	41
Feldspäte	44
SiO <sub>2</sub> -Minerale	51
Zirkon	51
Titanit	53
Minerale der Epidotgruppe	55
Phosphate	58
Apatit	58
Monazitgruppe	61
Xenotim	62
Perowskit	64
Minerale der Spinellgruppe	66
Rutil	67
Ilmenit	68
Pyrochlor	70
Sonstige Minerale	71
Kristallisations- und Schmelzmodelle	73
Kristallisationsmodelle	73
Gleichgewichtskristallisation	73
Fraktionierte Kristallisation	75
Schmelzmodelle	77
Gleichgewichtsaufschmelzung	77
Fraktionierte Aufschmelzung	81
Die inverse Methode des Modellierens	89
Gleichgewichtsaufschmelzen	90
Fraktionierte Kristallisation	90
Unterscheidung von partiellem Aufschmelzen und fraktionierter Kristallisation	91

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Kosmochemie der Seltenen Erden . . . . .	101
Nukleosynthese und Meteorite . . . . .	101
Gesamtgesteinsanalysen von Chondriten . . . . .	106
REE-Verteilungen in Einschlüssen . . . . .	108
REE in Achondriten . . . . .	112
Das Chondritmodell für die Erde . . . . .	112
Der Mond . . . . .	114
Seltene Erden in Materialien der Erde . . . . .	117
REE in Gesteinen des Erdmantels . . . . .	117
Alpinotype Peridotite und Hochtemperaturperidotite . . . . .	118
Ultramafite als Teile von Ophiolithen . . . . .	121
Ozeanbodenperidotite . . . . .	122
Xenolithe in Basalten und Kimberliten . . . . .	122
REE in partiellen Schmelzen des Erdmantels . . . . .	125
Ozeanrückenbasalte . . . . .	126
Ozeaninselbasalte . . . . .	131
Erweiterte REE-Diagramme . . . . .	133
Magmatite der Inselbögen . . . . .	138
Magmatite der aktiven Kontinentalränder . . . . .	140
Magmatite der „Back-Arc“-Becken . . . . .	142
Kontinentale Flutbasalte . . . . .	144
Vulkanismus kontinentaler Riftzonen und K-reiche kontinentale Vulkanite . . . . .	147
Komatiite . . . . .	151
REE in Gesteinen der kontinentalen Erdkruste . . . . .	152
Bildung der kontinentalen Kruste . . . . .	152
REE in Magmatiten der kontinentalen Kruste . . . . .	156
REE in Metamorphiten . . . . .	162
Die kontinentale Unterkruste . . . . .	162
Das Verhalten der REE bei der Metamorphose . . . . .	167
REE im sedimentären Bildungsbereich . . . . .	169
Das Verhalten der REE bei der Verwitterung . . . . .	169
REE in klastischen Sedimenten . . . . .	175
Geochemie der Seltenen Erden – Epilog . . . . .	180
Literaturzitate . . . . .	184

## 1.0 Liste einschlägiger Bücher

---

- Basaltic Volcanism Study Project (1981) *Basaltic Volcanism on the Terrestrial Planets*, Pergamon Press, New York, 1286 Seiten.
- P. Henderson (1984) [Herausgeber] *Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 510 Seiten.
- P. Henderson (1982) *Inorganic Geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 353 Seiten.
- B.R. Lipin & G.A. McKay (1989) [Herausgeber] *Reviews in Mineralogy Vol. 21: Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, Mineral. Soc. Am., Washington, 348 Seiten.
- S.R. Taylor & S.M. McLennan (1985) *The Continental Crust: its Composition and Evolution*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 312 Seiten.
- M. Wilson (1988) *Igneous Petrogenesis*, Unwin Hyman, London, 466 Seiten.

Im Zeitalter der elektronischen Kommunikation gibt es natürlich viele Möglichkeiten, sich Informationen über chemische Elemente und ihr Verhalten in der Natur auch aus dem Internet zu beschaffen. Hier seien nur zwei Hinweise zusammengestellt, deren Adressen derzeit (September 2000) aktuell waren:

- die GERM-Homepage (Geochemical Earth Reference Model) mit Informationen über die Häufigkeiten der Elemente in Gesteinstypen, Wässern etc.:  
<http://EarthRef.org/>
- WebElements, ein online-Periodensystem mit vielen weiterführenden Hinweisen für jedes Element:  
<http://www.shef.ac.uk/~chem/web-elements/>

## 2.0 Einführung

---

Wohl keine Gruppe von Spurenelementen hat in der Geochemie eine größere Bedeutung erlangt als die Seltenen Erden seit den sechziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts. Das gilt vor allem für die Geochemie der Magmatite, eingeschränkt aber auch für Metamorphite und selbst für Sedimente. Mit Hilfe der Seltenen Erden versucht man, petrogenetische Prozesse aufzuklären, z.B. für basaltische Magmen auf deren Quellregionen im Erdmantel zurückzuschließen, eine geotektonische Einordnung des Bildungsraumes basischer Magmen vorzunehmen, Fraktionierungsprozesse von Magmen zu beschreiben, auf die ehemals magmatischen Edukte von Metamorphiten zu schließen oder gar abzuschätzen, was die Seltenerdverteilung klastischer Sedimente uns über die Entwicklung der kontinentalen Erdkruste über den Verlauf der Erdgeschichte sagen kann. Die Entwicklung der vergangenen Jahre hat allerdings auch gezeigt, daß Überinterpretationen von Seltenerddaten nicht gerade selten sind.

Zu den Seltenen Erden gehören die Elemente der Gruppe IIIa des Periodensystems mit den Ordnungszahlen 57-71. Es handelt sich dabei um die Elemente

La (Ordnungszahl 57), Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

In dieser Reihenfolge steigt natürlich auch das Atomgewicht, und zwar von 138.91 beim La auf 174.97 beim Lu. Die Elemente Ce-Lu bezeichnet man in der Chemie auch als *Lanthaniden*. In der Geochemie wird dieser Unterschied i.a. nicht gemacht, d.h. die Begriffe *Seltene Erden (REE)* und Lanthaniden werden gleichbedeutend benutzt und schließen das La ein. Der englische Ausdruck für Seltene Erden ist „rare earth elements“ und ist in der Abkürzung *REE* auch hierzulande weit verbreitet.

Die REE zeichnen sich durch eine große chemische Ähnlichkeit untereinander aus, weil ihre äußere Elektronenhülle gleich besetzt ist ( $5p^66s^2$ ) und sich die Elemente nur durch Auffüllen der 4f-Niveaus voneinander unterscheiden. Die 4f-Niveaus nehmen infolge ihrer guten Abschirmung durch die äußeren Elektronenhüllen aber an chemischen Reaktionen nicht teil. Die Elektronenkonfiguration der REE-Atome ist  $[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$  (La) bis  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$  (Lu)\*. Parallel mit der Auffüllung der 4f-Niveaus geht natürlich eine wachsende Protonenzahl der Atomkerne und damit eine zunehmende Anziehung auf die Elektronenhüllen. Als Folge davon sinken die Atom- und Ionenradien der REE vom La zum Lu (*Lanthanidenkontraktion*), so daß die schwereren der Seltenen Erden Ionenradien haben, die dem des im Periodensystem darüber stehenden Yttriums vergleichbar sind. Selbst die Elemente, die im Periodensystem auf die REE folgen, haben Ionenradien, die nahezu identisch sind mit denen der darüberstehenden Elemente; das trifft insbes. für die Paare Hf-Zr und Ta-Nb zu. Als Elemente der dritten Gruppe treten die REE in der Natur fast ausschließlich als dreiwertige Kationen auf, wobei die  $5d^16s^2$ -Elektronen (bzw. bei Pr - Yb ein 4f-Elektron) abgegeben werden. Lediglich zwei Elemente treten in der Natur auch in anderer Oxidationsform auf, nämlich das Ce, das in vierwertiger Form die Konfiguration  $[\text{Xe}]4f^0$  erreicht und das Eu in zweiwertiger Form mit der Konfiguration  $[\text{Xe}]4f^7$ . Die Geochemie dieser beiden Elemente ist daher etwas komplexer als die der übrigen, aber nur unter stark oxidierenden (Ce) bzw. reduzierenden Bedingungen (Eu).

Man unterteilt die REE oft noch locker in die leichten REE (LREE) mit den Elementen La-Nd, die mittleren REE (MREE) mit (Pm oder) Sm-Dy und die schweren REE (HREE) mit Ho-Lu.

Das Element Y, das im Periodensystem über den REE steht und infolge der Lanthanidenkontraktion denselben Ionenradius hat wie Dy oder Ho, verhält sich chemisch sehr ähnlich wie die schwereren der REE-Elemente und wird daher z.T. zusammen mit ihnen

---

\* Bei den Elementen Pr bis Yb liegt kein  $5d^1$ -Elektron vor, sondern ein Elektron mehr auf den 4f-Niveaus.

behandelt. In der Natur kommt es stets vergesellschaftet mit den REE vor und nur sehr selten in Form eigener Minerale (Xenotim:  $\text{YPO}_4$ , Thortveitit  $(\text{Sc,Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), die dann aber auch beträchtliche Mengen an schweren REE enthalten.

## 2.1 Geschichtliches

Entdeckt wurden die REE 1788 von dem finnischen Chemiker Gadolin in den „Yttererden“, einem Gemisch aus den schwereren REE und Yttrium mit kleineren Gehalten an leichten REE. 1803 fand der schwedische Chemiker Berzelius die „Ceriterden“, ein Gemisch aus den leichten mit geringen Gehalten an schweren REE. Erst Mitte des 19. Jahrhunderts erkannte man dann, daß es sich bei diesen „Erden“ um komplexe Gemische verschiedener chemischer Elemente handelt, die auf Grund ihrer großen chemischen Ähnlichkeit aber nur unter extremen Schwierigkeiten voneinander zu trennen waren. Die praktisch einzige Möglichkeit dazu bot die Methode der fraktionierten Kristallisation, mit deren Hilfe man dann die Emissionsspektren der so abgetrennten Elemente aufnehmen konnte. In diesen Schwierigkeiten liegt begründet, daß die Geochemie der Seltenen Erden bis weit in die fünfziger Jahre des 20. Jahrhunderts nur rudimentär bekannt war, auch wenn Goldschmidt bereits umfangreiche diesbezügliche Untersuchungen mit Hilfe der Spektroskopie angestellt hatte. In chemischen Gesteins- und Mineralanalysen dieser Zeit tauchen die REE stets als Gruppe auf.

## 2.2 Analytik

Der Aufschwung der REE-Geochemie folgt mit einigen Jahren zeitlicher Verzögerung der Entwicklung empfindlicher Analysenverfahren. Nach der Einführung der Nutzung der Kernenergie in Reaktoren begann man Ende der vierziger Jahre mit der Wiederaufarbeitung von Kernbrennelementen. Isotope der leichten und mittelschweren REE entstehen bei der Kernspaltung des Urans mit z.T. hohen Isobarenausbeuten. Einige dieser Nuklide haben hohe Einfangsquerschnitte für thermische Neutronen, verbrauchen also Neutronen, die damit für die Spaltung weiterer Uranatome verloren sind (Neutronengifte, z.B.  $^{149}\text{Sm}$  mit 41000 barn,  $^{151}\text{Sm}$  mit 15000 barn,  $^{155}\text{Gd}$  mit 61000 barn und  $^{157}\text{Gd}$  mit 254000 barn). Die Notwendigkeit der Identifizierung und Entfernung solcher Störnuklide erforderte ausgeklügelte Trennungsgänge, die durch die Entwicklung der Ionenaustauschertechnik ermöglicht wurde. Mit ihrer Hilfe konnte man die Seltenen Erden einigermaßen bequem voneinander abtrennen und mit Hilfe von NaJ-Detektoren messen<sup>1,2</sup>. Als Folge solcher Untersuchungen wurde rasch klar, daß die Bestrahlung mit Neutronen in einem Kernreaktor, gefolgt von chemischer Trennung und Messung der  $\gamma$ -Strahlung, die beim Zerfall der radioaktiven Nuklide entsteht, für die meisten Seltenen Erden ein empfindliches qualitatives und quantitatives Analysenverfahren darstellt. Dieses analytische Verfahren heißt *Neutronenaktivierungsanalyse* (NAA). Es fand ab 1960 rasch Eingang in die Kosmo- und Geochemie<sup>3,4</sup>. In der zweiten Hälfte der sechziger Jahre erfuhr die NAA eine entscheidende Verbesserung durch Entwicklung von hochauflösenden Halbleiterdetektoren (Ge(Li), Ge, Si(Li)), mit Hilfe derer man für viele geochemische Proben um die zeitaufwendige und unangenehme Radiochemie herumkommt (*instrumentelle NAA*). Es handelt sich dabei im Prinzip um eine zerstörungsfreie Analyse, wenn man vernachlässigt, daß durch die Reaktorbestrahlung in Kristallen Gitterdefekte erzeugt werden und die Proben infolge ihrer Radioaktivität nur mit geeigneten Vorsichtsmaßnahmen zu handhaben sind. Vorteil der instrumentellen NAA ist, daß die Proben nicht aufgeschlossen werden müssen, was bei Mineralen wie Zirkon eine erhebliche Erleichterung darstellt. Die NAA war lange das Standardverfahren für die Bestimmung der REE. Routinemäßig erreicht man mit ihr Genauigkeiten zwischen  $\approx \pm 5\%$  (La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu) und  $\pm 20\%$  (Gd, Ho, Tm). Einige REE-Elemente lassen sich mit dieser Technik aber kaum (Dy) oder gar nicht nachweisen (Pr, Er), weil deren Halbwertszeiten sehr kurz sind oder die  $\gamma$ -Zerfallsenergien mit stärkeren Linien anderer Elemente zusammenfallen oder schlicht und einfach im Untergrund des  $\gamma$ -Spektrums untergehen. Mit Hilfe der NAA mit chemischer Separation (RNAA) lassen sich dagegen unter günstigen Umständen alle stabilen REE-Elemente messen.

Eine zweite wichtige Methode der REE-Analyse ist die *Isotopenverdünnungsanalyse* (isotope dilution ID), mit deren Hilfe eine wesentlich größere Genauigkeit erreichbar ist ( $\pm 1 - 2\%$  routinemäßig,  $< \pm 0.5\%$  mit etwas mehr Aufwand) als mit der NAA. Bei diesem Verfahren wird die Probe auf geeignete Weise in Lösung gebracht. Zu der Lösung wird dann ein sogenannter *Spike* gegeben, der eines der (stabilen) Isotope des zu analysierenden Elementes gegenüber der natürlichen Häufigkeit hoch angereichert enthält, so daß die Isotopenzusammensetzung der Mischung gegenüber der natürlichen Zusammensetzung gut meßbar verschoben wird. In Abbildung 1 ist das Prinzip der Isotopenverdünnung illustriert. Die Messung selbst wird mit einem Massenspektrometer vorgenommen, einem Gerät wie es z.B. auch bei der Altersbestimmung benutzt wird. Mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode lassen sich nur solche Elemente einfach bestimmen, die aus mindestens zwei natürlich vorkommenden Isotopen bestehen, weil nur in solchen Fällen ein Spike produziert werden kann, der ein Isotop hoch angereichert enthält. Die REE-Elemente Pr, Tb, Ho und Tm werden daher mittels ID nicht bestimmt. In Spezialfällen könnte man einen Spike auch aus einem Radioisotop mit sehr langer Halbwertszeit herstellen, doch ist dies nicht sonderlich praktikabel.

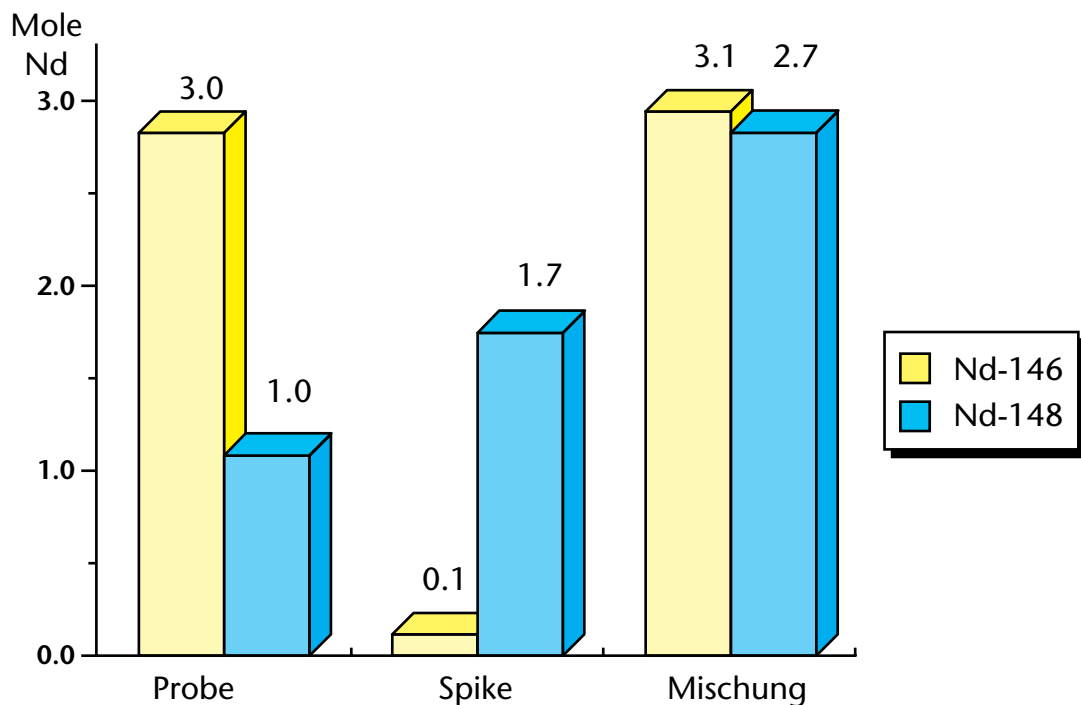


ABBILDUNG 1

Illustration des Prinzips der Isotopenverdünnungsanalyse

Ein neueres, inzwischen zum Standard avanciertes Analysenverfahren, mit dem man die REE vernünftig messen kann, ist die *ICP* (inductively coupled plasma emission), ein Verfahren das ungefähr seit 1980 in den Geowissenschaften angewandt wird<sup>5</sup>. Der Gerätetyp des *ICP-AES* (AES = Atomemissionsspektrometer) läßt sich im Prinzip mit einem Flammenphotometer vergleichen, bei dem die „kalte“ Propangasflamme durch ein 6000 – 8000K heißes Ar-Plasma ersetzt ist. Die in Lösung gebrachte Probe wird in das Plasma eingebracht und dort verdampft. Bei diesen extremen Temperaturen werden praktisch alle chemischen Verbindungen gebrochen und alle Metalle atomisiert und teilweise ionisiert, so daß sehr viele Atom- und Ionenspektrellinien angeregt werden. Die quantitative Messung erfordert einen sehr leistungsfähigen Monochromator – leistungsfähiger als in einem AAS-Gerät, um die Spektrallinien halbwegs voneinander aufzulösen. Bisher benötigt man für eine Analyse allerdings mehr Substanz als für die NAA oder die ID, so daß der Anwendung der Methode Grenzen gesetzt sind. Routineanalysen auf REE z.B. in Basalten, Graniten oder



Tonen lassen sich aber bequem durchführen. Bei einem zweiten Typ, der *ICP-MS* (MS = Massenspektrometer) wird ein kleiner Teil des Plasmas mit den verdampften Seltenerdverbindungen in ein Massenspektrometer eingebracht; d.h. die REE werden in Form geeigneter interferenzfreier (oder korrigierbarer) Isotope analysiert. Die REE können meistens ohne Separation direkt aus der Aufschlußlösung gegen eine Standardlösung analysiert werden. Auch Isotopenverdünnungsanalysen lassen sich mit der ICP-MS durchführen.

Mittels *HPLC* (*high-pressure liquid chromatography*) lassen sich die REE voneinander trennen und analytisch bestimmen<sup>6</sup>. Das Gemisch der REE wird dabei auf eine Chromatographiesäule geladen und mit einem (organischen) Lösungsmittel durch die Säule gepumpt. Dabei wandern die REE je nach Bindungsvermögen an das Harz der Säule verschieden schnell und werden aufgetrennt. Nach entsprechender Eichung können sie durch eine Farbreaktion nachgewiesen werden.

Ein Verfahren, das gelegentlich auch zur REE-Bestimmung eingesetzt werden kann, ist das der *Röntgenfluoreszenz*. In den meisten Gesteinen liegen die Konzentrationen der REE jedoch unterhalb der Nachweisgrenze dieser Technik, so daß routinemäßig bestenfalls die in Gesteinen der kontinentalen Erdkruste häufigsten REE Ce, Nd und La gemessen werden können. Eine spezielle Technik benutzt die Abtrennung der REE aus der Probe und ihr Aufbringen auf chromatographisches Papier. Damit können die REE interferenzfrei bestimmt werden<sup>7</sup>, angeblich bis herab zu Gehalten von  $\approx 2$  ppm. Für die Röntgenfluoreszenztechnik benötigt man jedoch noch wesentlich mehr Material als für die ICP, so daß dieser Methode wohl keine Zukunft beschert sein wird.

## 2.3 Ionenradien

Die REE sind ziemlich unedle Metalle. Sie sind *lithophil*, d.h. sie kommen in der Natur gebunden an Sauerstoff (oxidisch, silikatisch, phosphatisch) vor, nicht aber an Schwefel oder die Metalle der Fe-Gruppe. In der Natur treten sie dreiwertig auf mit der Ausnahme von Eu, das auch als  $\text{Eu}^{2+}$  stabil sein kann, und Ce, das auch in den vierwertigen Zustand oxidiert werden kann. In Mineralen bilden die REE eine Vielzahl von Koordinationspolyedern zwischen siebenfacher Umgebung und zwölfacher Koordination aus. Siebenfach sind sie z.B. in Titanit koordiniert, achtfach in Zirkon, neunfach in Monazit, elffach in Allanit und zwölfach in Perowskit. Eine Sechserkoordination scheint kaum verwirklicht zu sein, allenfalls bei den schweren REE. Man wird erwarten, daß eine grobe Korrelation zwischen den Ionenradien und der Koordination besteht, d.h. daß die großen leichten REE hohe Koordinationen bevorzugen und die kleinen schweren REE niedrige.

Die Ionenradien sind bekanntlich von der Koordinationszahl abhängig. In Tabelle 1 sind sie für Sechser-, Achter- und Neunerkoordination nach der Zusammenstellung von Shannon<sup>8</sup> (1976) angegeben, zusammen mit einigen Vergleichsdaten. Man erkennt, daß Y praktisch denselben Ionenradius aufweist wie Ho oder Dy, so daß klar wird, weshalb Y stets mit den schweren REE assoziiert vorkommt. Die Tabelle macht weiterhin deutlich, daß zumindest die meisten dreiwertigen REE  $\text{Ca}^{2+}$  ersetzen können sowie  $\text{Th}^{4+}$  und  $\text{U}^{4+}$ .  $\text{Eu}^{2+}$  kann gegen  $\text{Sr}^{2+}$  ausgetauscht werden. Die Ionenradien zwischen La und Lu variieren um gut 15%. Darin und in der Bevorzugung verschiedener Koordinationspolyeder liegt letztlich der Grund dafür, daß die REE in der Natur überhaupt „fraktionieren“. Darunter wollen wir hier verstehen, daß bei magmatischen oder metamorphen Prozessen verschiedene Minerale verschiedene REE selektiv einbauen oder nicht einbauen werden. Die Fraktionierung wird natürlich zwischen zwei benachbarten dreiwertigen REE sehr gering sein, ist aber zwischen leichten und schweren REE oft sehr ausgeprägt. Wenn man weiß, welche Minerale welche REE bevorzugen, ist es möglich, z.B. aus dem REE-Muster eines Basalts auf den Aufschmelzungsprozeß im Erdmantel und/oder die Entwicklung des Stammagmas zurückzuschließen.

Als Maß für die Präferenz eines Minerals für ein Element (Ion) hat man den *Verteilungskoeffizienten*  $D$  (distribution coefficient) definiert als das Verhältnis von:

$$D = (\text{Konzentration des Elements in Phase A})/(\text{Konzentration in Phase B}), \quad [\text{GL 1}]$$

wobei A und B sowohl feste als auch flüssige oder fluide Phasen sein können. Am wichtigsten ist der Verteilungskoeffizient zwischen einem Mineral  $s(\text{olid})$  und einer Schmelze  $l(\text{iquid})$ , der in der Regel geschrieben wird als:

$$D_{s/l} = c_s/c_l \quad [\text{GL 2}]$$

**TABELLE 1: Ionenradien der REE als Funktion der Koordinationszahl**

Element	Ion	Radius [nm] für Koordinationszahl:		
		VI	VIII	IX
Lanthan	La <sup>3+</sup>	0.1032	0.1160	0.1216
Cer	Ce <sup>3+</sup>	0.101	0.1143	0.1196
	Ce <sup>4+</sup>	0.087	0.097	
Praseodym	Pr <sup>3+</sup>	0.099	0.1126	0.1179
Neodym	Nd <sup>3+</sup>	0.0983	0.1109	0.1163
Samarium	Sm <sup>3+</sup>	0.0958	0.1079	0.1132
Europium	Eu <sup>2+</sup>	0.117	0.125	0.130
	Eu <sup>3+</sup>	0.0947	0.1066	0.1120
Gadolinium	Gd <sup>3+</sup>	0.0938	0.1053	0.1107
Terbium	Tb <sup>3+</sup>	0.0923	0.1040	0.1095
Dysprosium	Dy <sup>3+</sup>	0.0912	0.1027	0.1083
Holmium	Ho <sup>3+</sup>	0.0901	0.1015	0.1072
Erbium	Er <sup>3+</sup>	0.0890	0.1004	0.1062
Thulium	Tm <sup>3+</sup>	0.0880	0.0994	0.1052
Ytterbium	Yb <sup>3+</sup>	0.0868	0.0985	0.1042
Lutetium	Lu <sup>3+</sup>	0.0861	0.0977	0.1032
<b>Zum Vergleich:</b>				
Yttrium	Y <sup>3+</sup>	0.0900	0.1019	0.1075
	Na <sup>+</sup>	0.102	0.118	0.124
	Ca <sup>2+</sup>	0.100	0.112	0.118
	Sr <sup>2+</sup>	0.118	0.126	0.131
	P <sup>2+</sup>	0.119	0.129	0.135
	Th <sup>4+</sup>	0.094	0.105	0.109
	U <sup>4+</sup>	0.089	0.100	0.105

wobei  $c$  für die Konzentration des betrachteten Elements im Kristall oder in der Schmelze steht. Bei metamorphen Gleichgewichtseinstellungen ist der Verteilungskoeffizient  $D_{s/l}$  zwischen verschiedenen Mineralen wichtig. Die Bestimmung von  $D$ , sowohl experimentell als auch an natürlichen Systemen, ist unabdingbare Voraussetzung, um geochemische Modelle durchrechnen zu können. Für die praktische Benutzung wird  $D$  für ein bestimmtes  $s/l$ -Gleichgewicht, z.B. das zwischen Pyroxenen und einer Basaltschmelze, meist als konstant angenommen. Abhängig ist der Wert von  $D$  jedoch von Temperatur, Druck und Chemismus von Schmelze und Mineralen, wobei die Druckabhängigkeit normalerweise vernachlässigbar klein ist. Bei Elementen, die in mehreren Oxidationszuständen in der Natur auftreten, z.B. Eu und Ce, wird zudem noch die Sauerstoffugazität eine Rolle spielen. Ansonsten brauchen wir uns bei konstantem Chemismus nur um die Temperaturabhängigkeit zu kümmern, die in der Regel einer van't Hoff'schen Beziehung der Form

$$\ln D = -A/RT + B \quad [\text{GL 3}]$$

folgen wird.  $A$  und  $B$  sind dabei Konstanten und  $T$  die absolute Temperatur. Darauf wird in einem späteren Kapitel noch zurückzukommen sein.

## 2.4 REE-Minerale

Die REE sind Spurenelemente. Bei den meisten gesteinsbildenden Prozessen findet keine erhebliche Anreicherung statt. In basischen Gesteinen kommen die REE dispers auf eine Vielzahl von Mineralen verteilt vor. In sauren Magmatiten und insbesondere in hydrothermalen Lösungen können sie jedoch in Nebengemengteilen, in denen sie nicht Hauptelemente darstellen, stark bis in den Prozentbereich konzentriert werden. Hohe REE-Anreicherungen mit REE-Mineralen findet man in Alkaligesteinskomplexen und Karbonatiten. Von wirtschaftlichem Interesse sind vor allem zwei Minerale, nämlich Bastnäsit  $[\text{REE}(\text{CO}_3)\text{F}]$  und Monazit  $[(\text{REE},\text{Th})\text{PO}_4]$ . In beiden Mineralen sind die leichten REE angereichert. Aus dem primären (also nicht durch hydrothermale Überprägung entstandenen) Bastnäsit der Karbonatitlagerstätte von Mountain Pass in Kalifornien kommt rund die Hälfte der REE-Weltproduktion\*. Der Rest stammt fast ausschließlich aus Monazitsanden, vor allem an der Westküste von Australien. Ein geringer Abbau von Xenotim  $(\text{Y},\text{REE})\text{PO}_4$  trägt zur Produktion von schweren REE bei. In Apatit  $[(\text{Ca},\text{REE})_5(\text{P},\text{Si})\text{O}_4]_3(\text{O},\text{F})$  aus Alkaligesteinskomplexen können sich die REE gelegentlich auch bis zur Abbauwürdigkeit anreichern, z.B. auf der Kola-Halbinsel. Andere bekannte Minerale mit hohen REE-Gehalten, zwar ohne wirtschaftlichen Nutzen, aber wichtig für die geochemische Interpretation von Gesteinen sind Allanit (Orthit)  $[(\text{Ca},\text{LREE},\text{Y})_2(\text{Al},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}]$ , *Eudialyt*  $[(\text{Ca},\text{Na},\text{LREE})_5(\text{Zr},\text{Fe})_2\text{Si}_6(\text{O},\text{OH},\text{Cl})_{20}]$ , *Loparit*  $[(\text{LREE},\text{Na},\text{Ca})(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3]$ , Pyrochlor  $[(\text{Na},\text{Ca},\text{LREE})_2(\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F}))]$  und evtl. noch Zirkon, der isotyp mit Xenotim ist, so daß man an einen gekoppelten Ersatz von  $\text{Y}^{3+} + \text{P}^{5+} \rightleftharpoons \text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+}$  denkt, der aber wegen der großen Ionenradienunterschiede zwischen  $\text{Zr}^{4+}$  (für Achterkoordination 0.084nm) und den schweren REE nur sehr beschränkt möglich ist.

## 2.5 Wirtschaftliche Nutzung

Die Weltproduktion an REE-Oxiden lag 1980 bei  $\approx 30000\text{t}^{10}$  mit deutlich steigender Tendenz. Die REE finden in der Industrie Verwendung (i) als Katalysatorzusätze, (ii) in der Metallurgie, (iii) in der Keramik- und Glasindustrie, (iv) in verschiedenen High-Tech-Sparten. Mengenmäßig dominiert die erste Kategorie, bei der REE-Aluminosilikate (Zeolithe) vor allem in der Erdölindustrie zum Cracken von Kohlenwasserstoffen benötigt werden. Wertmäßig dominiert dagegen Kategorie (iv), wo nicht Gemische aus verschiedenen REE ausreichen, sondern einzelne Elemente erforderlich sind, deren Abtrennung aus einem Gemisch von REE aufwendig sein kann. So können  $\text{SmCo}_5$  und  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  als sehr starke Dauermagnete dargestellt werden, die z.B. in elektronische Uhren und Lautsprecher eingebaut werden. Noch erheblich wichtiger ist die Verwendung von REE-Phosphoren in Farbfernsehröhren, insbes. Eu-dotiertes  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$  oder Eu-dotiertes  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , wofür hochreine REE-Verbindungen (>99.99%) erforderlich sind. Schließlich seien noch die Verwendung als aktives Material in Lasern angeführt, z.B. Nd-dotierter YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), oder die in vielen supraleitenden Legierungen<sup>11</sup>. So leiten sich viele Supraleiter von der Kristallstruktur des  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ab. Diese Verbindung ist nicht selbst supraleitend, sondern wird erst dazu durch Ersatz eines Teils des La durch Ca, Sr oder Ba. Eine weitere Gruppe leitet sich von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  ab, wenn ein Teil des Nd durch Th oder Ce ersetzt wird.

## 2.6 Darstellung von REE-Daten

Wenn die Konzentrationen mehrerer Seltener Erden in einer Phase bekannt sind, lassen sich diese Daten anschaulich graphisch durch logarithmische Auftragung gegen die Ordnungszahl darstellen, nachdem man sie auf geeignete Weise normiert hat. Trägt man dagegen die Konzentrationen ohne Normierung gegen die Ordnungszahl auf, so erhält man eine charakteristische „Sägezahnkurve“, normalerweise mit von den leichten zu den schweren REE hin fallendem Trend. Das sei in Abbildung 2–links für das „North American Shale Composite“ (NASC)<sup>12</sup> demonstriert. Dieses Sägezahnmuster unterstreicht die

\* Die Vorräte dieser Lagerstätte belaufen sich auf  $\approx 30 \times 10^6$  t Bastnäsit mit knapp 9%  $\text{REE}_2\text{O}_3$ .<sup>9</sup>

*Harkinsche Regel*, die besagt, daß vergleichbare Elemente mit gerader Ordnungszahl häufiger in der Natur sind als Elemente mit ungerader Ordnungszahl (vergleiche auch Abbildung 87, Seite 102).

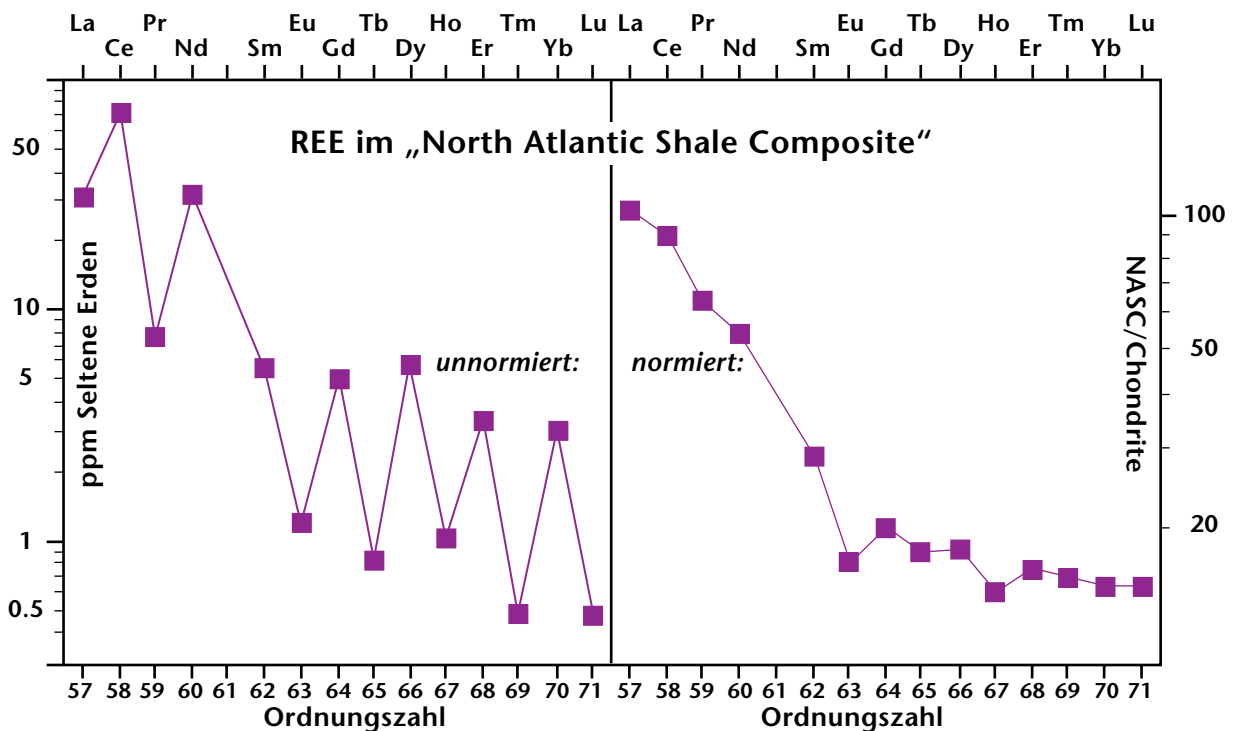


ABBILDUNG 2

linke Hälfte: Auftragung der Konzentrationen an Seltenen Erden ohne Normierung; rechte Hälfte: Auftragung mit Normierung auf Gehalte in chondritischen Meteoriten

Das Normierungsverfahren hat den Zweck, dieses Sägezahnmuster zu entfernen, um verschiedene Datensätze untereinander leichter vergleichbar zu machen, so daß sich der Blick nicht in unwesentlichen Aspekten verliert. Um REE-Daten zu normieren, macht man nichts anderes als die REE-Gehalte der zu normierenden Probe durch die entsprechenden Gehalte einer Vergleichsprobe zu dividieren, also  $(\text{ppm La der Probe})/(\text{ppm La der Vergleichsprobe})$  etc. Welche Vergleichsprobe man auswählt, hängt davon ab, was man durch die Normierung zeigen möchte. Möchte man nichts weiter als die REE-Gehalte veranschaulichen, dann empfiehlt sich die Chondritnormierung, die den Standard der Normierungen darstellt. Ein solches Beispiel ist in Abbildung 2–links dargestellt. Die REE-Gehalte in Chondriten werden in Tabelle 23 auf Seite 106 angegeben.

Untersucht man eine Serie vergleichbarer Proben und interessiert sich vor allen Dingen für die relativen Abweichungen der REE-Verteilungsmuster untereinander, kann man zur Normierung z.B. auch die mittleren REE-Gehalte der Probenserie benutzen oder die Gehalte ähnlicher Proben aus anderen Gebieten. So war z.B. bei der Untersuchung von klastischen Sedimenten beliebt, die REE auf das *North American Shale Composite* zu normieren. Man erhält dann für andere Sedimente Verteilungsmuster, die nur wenig von einer Geraden parallel zur Ordnungszahlachse mit  $(\text{ppm REE-Probe})/(\text{ppm REE-Vergleichsprobe}) = 1$  abweichen.

Sind Verteilungskoeffizienten Mineral/Schmelze oder Mineral/Mineral Gegenstand der Untersuchung, dann ist es bequem, als Normierungswerte die REE-Gehalte der Schmelze zu wählen oder die eines Minerals, d.h. den Verteilungskoeffizienten gegen die Ordnungszahl aufzutragen, weil auf diese Weise die kristallographische Kontrolle des REE-Einbaus in verschiedene Mineraltypen leichter erkennbar wird.

## Die natürlich vorkommenden Isotope der Seltenen Erden

Die Zahlen *in den Boxen* geben die prozentuale Häufigkeit des Isotops an der Zusammensetzung des jeweiligen Elementes an. Die Zahlen *auf der linken Seite* neben den Boxen stellen die Massenzahlen dar. Die Zahlen *unter den Elementsymbolen* stehen für das Molgewicht des Elements.

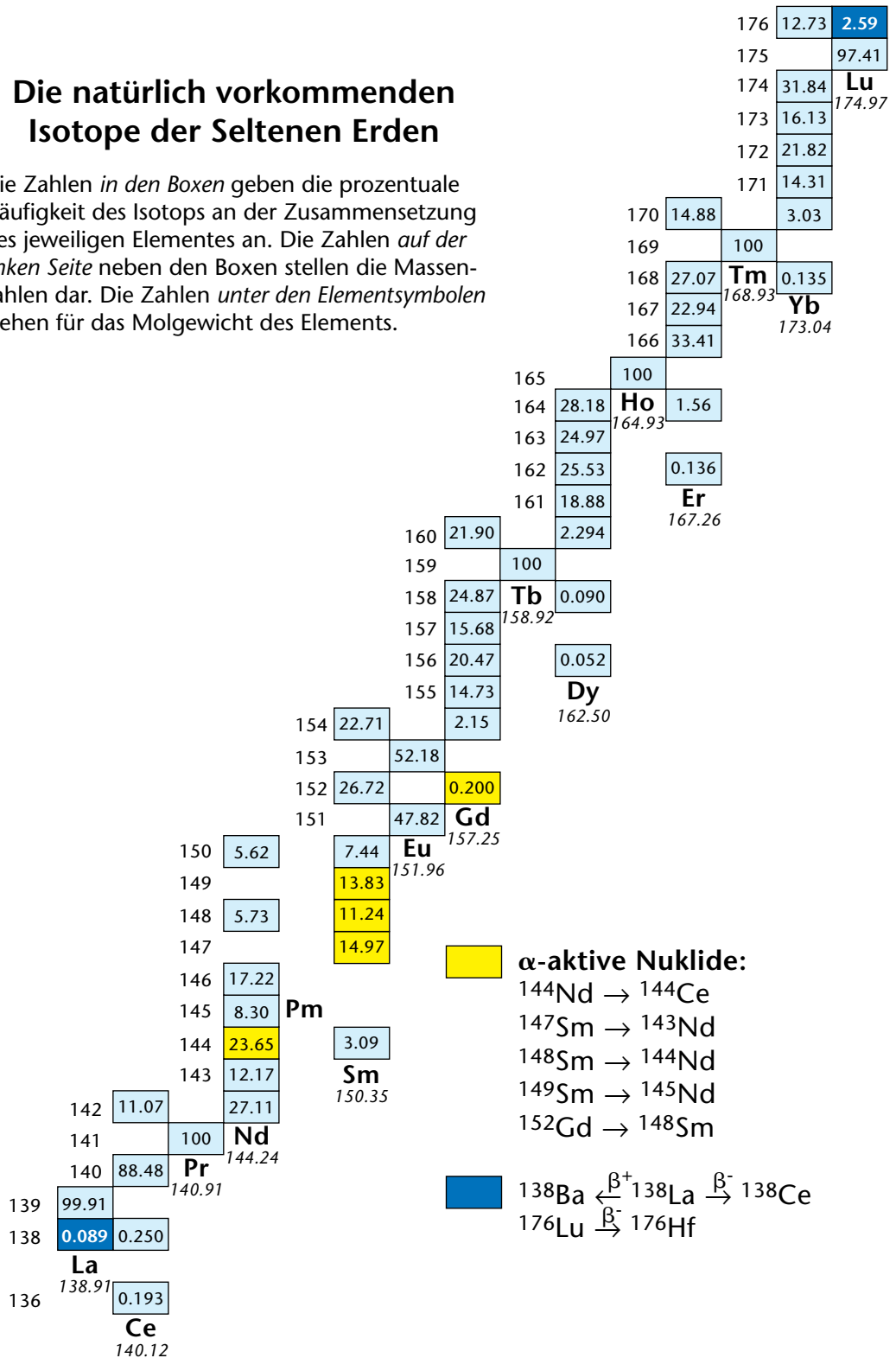


ABBILDUNG 3

Ausschnitt aus der *Nuklidkarte* – Seltene Erden: La = Lanthan, Ce = Cer, Pr = Praseodym, Nd = Neodym, Pm = Promethium, Sm = Samarium, Eu = Europium, Gd = Gadolinium, Tb = Terbium, Dy = Dysprosium, Ho = Holmium, Er = Erbium, Tm = Thulium, Yb = Ytterbium, Lu = Lutetium

## 2.7 Seltene Erden und Isotopengeochemie

Bei der Betrachtung von Abbildung 2 fällt auf, daß Daten für das Element mit der Ordnungszahl 61 (Pm) fehlen. Das liegt daran, daß alle Isotope dieses Elements radioaktiv sind und Halbwertszeiten von weniger als 17.7a ( $^{145}\text{Pm}$ ) haben. Die übrigen REE-Elemente verfügen über 1 (Pr, Tb, Ho, Tm) bis 7 natürlich vorkommende Isotope (Nd, Sm, Gd, Dy, Yb; siehe Abbildung 3). Die vier Reinelemente haben dabei ungerade Ordnungszahlen, während die Elemente mit den meisten stabilen Isotopen alle gerade Ordnungszahlen aufweisen. Auch unter diesen natürlich vorkommenden Isotopen gibt es einige langlebige Radionuklide. Sie sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Nuklide mit einer Halbwertszeit von mehr als  $10^{14}$ a darf man als über die Erdgeschichte stabil ansehen. Damit verbleiben als Nuklide, die von geochemischem Interesse sind,  $^{138}\text{La}$ ,  $^{147}\text{Sm}$  und  $^{176}\text{Lu}$ . Sie sind die Tochter nuklide der Isotopensysteme La-Ce, Sm-Nd und Lu-Hf. Insbesondere das Sm-Nd-System ist wichtig für die Altersbestimmung und als Tracer zur Aufklärung petrogenetischer Prozesse. Das gilt mit Einschränkungen auch für das Lu-Hf-System, während das La-Ce-System nicht besonders geeignet für solche Zwecke ist.

TABELLE 2: Langlebige Radionuklide der Seltenen Erden

Nuklid	natürliche Häufigkeit [%]	Halbwertszeit [a]	Nuklid	natürliche Häufigkeit [%]	Halbwertszeit [a]
La-138	0.089	$1.05 \times 10^{11}$	Sm-149	13.82	$>1 \times 10^{16}$
Ce-142	11.07	$>5 \times 10^{16}$	Gd-152	0.20	$1.1 \times 10^{14}$
Nd-144	23.79	$2.1 \times 10^{15}$	Dy-156	0.052	$2 \times 10^{14}$
Sm-147	15.00	$1.06 \times 10^{11}$	Lu-176	2.59	$2.6 \times 10^{10}$
Sm-148	11.24	$8 \times 10^{15}$			

## 3.0 Verteilungskoeffizienten

### 3.1 Bestimmungsmethoden

Um das Verhalten der REE bei Aufschmelz- und Kristallisationsprozessen in der Natur verstehen zu können, ist es erforderlich, etwas über den Einbau dieser Elemente in wichtige Minerale zu wissen, also die Verteilungskoeffizienten zwischen Mineralen und Schmelzen. Die uns zur Verfügung stehenden Informationen stammen aus zwei Quellen, zum einen aus *experimentellen Bestimmungen*, zum anderen aus der Analyse von *Mineralen aus natürlichen Gesteinen*. Beide Ansätze haben ihre Vor- und Nachteile, und mit beiden Methoden wurde eine Menge Daten in der einschlägigen Literatur produziert. So lassen sich bei experimentell-petrologischen Bestimmungen Variablen wie p, T und Chemismus weitgehend kontrollieren und systematische Abhängigkeiten des Elementeinbaus in Minerale feststellen. Eine solch exakte Kontrolle der Bildungsbedingungen ist nicht durch Analyse von Mineralen aus natürlichen Gesteinen zu erreichen. Andererseits gestaltet sich die praktische Durchführung der Analyse im letzten Fall erheblich einfacher, weil Minerale aus natürlichen Gesteinen in der Regel wesentlich größer sind und v.a. in größerer Menge zur Verfügung stehen als Minerale aus experimentellen Chargen. In der experimentellen Petrologie behilft man sich gerne damit, den Chargen einzelne REE-Elemente in so hoher Konzentration zuzugeben, daß sie sich in den Reaktionsprodukten mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde analysieren lassen. Im Bereich der Gültigkeit des *Henryschen Gesetzes* (vergleiche Abbildung 4, Seite 12) ist das durchaus vertretbar, und dieses Gesetz scheint oft bis in den unteren Prozentbereich hinein gültig zu sein. Inzwischen lassen sich Punktmesungen wie mit der Elektronenstrahlmikrosonde auch mit Hilfe der *Ionensonde* (SIMS = Sekundärionenmassenspektrometrie) oder der *Laserablation* (Kopplung eines Lasers, mit dem die Probe verdampft wird, an eine ICP-MS) im Spurenelementbereich durchführen<sup>13</sup>. Ein anderes Verfahren ist das der *Autoradiographie*<sup>14</sup>, bei dem radioaktive Isotope ( $\beta$ -Strahler) des interessierenden Spurenelementes eingesetzt werden; die Messung erfolgt durch Registrierung der  $\beta$ -Spuren auf einem Filmmaterial, das auf die polierte Fläche der experi-

mentellen Charge aufgelegt wird. Die Kleinheit der bei experimentellen Synthesen produzierten Minerale verursacht jedoch im Fall von inkompatiblen Spurenelementen leicht eine Überstrahlung des Films über den Mineralen durch Strahlung aus der Matrix. Die Ergebnisse der Autoradiographie sind durch Nachmessungen mittels SIMS in Mißkredit geraten<sup>13</sup>.

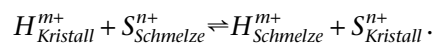
Ein Problem bei beiden Methoden der Bestimmung von Verteilungskoeffizienten – sowohl der experimentell-petrologischen Variante als auch der Untersuchung natürlicher Systeme – liegt im Nachweis der Gleichgewichtseinstellung zwischen Mineralen und der Schmelze. In der experimentellen Petrologie nimmt man Gleichgewicht als eingestellt an, wenn dasselbe Ergebnis erreicht wird von „oben“ (Abkühlung einer Schmelze) als auch von „unten“ her (Aufschmelzung eines Gesteins). Bei der Untersuchung natürlicher Systeme stellt sich oft das Problem, daß die Minerale Einschlüsse von Fremdphasen (andere Minerale, Schmelze, Fluideinschlüsse) enthalten, die eventuell die REE in viel höherer Konzentration enthalten können als das interessierende Mineral, was die Ergebnisse wertlos macht, wenn man nicht äußerste Sorgfalt auf die saubere Abtrennung der gewünschten Minerale legt. Auch chemische Zonierungen können die Ableitung brauchbarer Daten schwierig machen. Viele der publizierten REE-Verteilungskoeffizienten für gesteinsbildende Minerale weisen solche Mängel auf und sind für petrogenetische Modellrechnungen von zweifelhaftem Wert.

### 3.2 Arten von Verteilungskoeffizienten

In der Geochemie und Petrologie sind verschiedene Verteilungskoeffizienten in Gebrauch. Bereits im Einleitungskapitel wurde die einfachste und in der Geochemie am meisten benutzte Form definiert als das Verhältnis der Konzentration des betrachteten Elementes im Kristall  $c_s$  zur Konzentration in der Schmelze  $c_l$ :

$$D_{s/l} = c_s/c_l \quad \text{[GL 4]}$$

Vor allen Dingen in der Petrologie ist daneben noch ein *Austauschverteilungskoeffizient*  $K_D$  in Gebrauch, der in Betracht zieht, daß der Einbau eines Spurenelements  $S^{n+}$  in ein Kristallgitter mit dem Austausch gegen ein Hauptelement  $H^{m+}$  verbunden sein wird:



Der Austauschverteilungskoeffizient ergibt sich dann einfach als Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion:

$$K_D = \frac{\left[ H_{\text{Schmelze}}^{m+} \right] \times \left[ S_{\text{Kristall}}^{n+} \right]}{\left[ H_{\text{Kristall}}^{m+} \right] \times \left[ S_{\text{Schmelze}}^{n+} \right]} \quad \text{[GL 5]}$$

Um diesen Verteilungskoeffizienten definieren zu können, muß man natürlich die relevante Austauschreaktion kennen, was bei strukturell einfach zusammengesetzten Mineralen nicht schwierig sein sollte. Typisches Beispiel ist der Ni-Einbau in Forsterit durch Austausch gegen Mg<sup>15</sup>.

Gelegentlich wird in der Geochemie auch der *Nernstsche Verteilungskoeffizient* verwandt, der thermodynamisch begründet ist: In einer *idealen Mischung* gehorchen alle Komponenten  $i$  der folgenden Gleichung:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i) \quad \text{[GL 6]}$$

wobei  $\mu_i$  das chemische Potential der Komponente  $i$  ist,  $\mu_i^0$  das chemische Potential der Komponente  $i$  unter Standardbedingungen (20°C, 1bar) und  $x_i$  der Molenbruch der Komponente  $i$  in der Mischung. Bei *nicht idealen (= realen) Mischungen* muß  $x_i$  gegen die *Aktivität*  $a_i$  ausgetauscht werden:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad \text{[GL 7]}$$

$a_i$  ist über den *Aktivitätskoeffizienten*  $\gamma_i$  mit dem Molenbruch verknüpft:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad \text{[GL 8]}$$

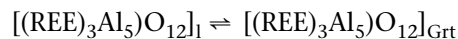
$\gamma_i$  geht gegen 1 für  $x_i \rightarrow 1$ , ist also ein Maß für die Abweichung von der Idealität.  $\gamma_i$  kann sowohl größer als auch kleiner als 1 sein und wird i.a. eine Funktion von T, p und x sein. Bei Spurenelementen – also auch bei den REE – geht  $x_i$  gegen 0, und man kann in der Regel bei fester Temperatur und festem Druck eine erhebliche Vereinfachung vornehmen und  $\gamma_i$  durch eine Proportionalitätskonstante ersetzen:

$$a_i = k_h x_i \quad \text{[GL 9]}$$

Danach ist die Aktivität eines Spurenelements über einen mehr oder weniger großen Konzentrationsbereich seinem Molenbruch über die Konstante  $k_h$  proportional. GL 9 ist das *Henrysche Gesetz* und  $k_h$  die Henrysche Konstante.

Die Beziehungen zwischen  $a_i$  und  $x_i$  sind in Abbildung 4 schematisch illustriert für ideale Mischungen, reale Mischungen und „Henrys Law“-Verhalten.

Wenn ein Spurenelement dem Henryschen Gesetz gehorcht, dann heißt das, daß es sich innerhalb des Gültigkeitsbereiches dieses Gesetzes in konstantem Verhältnis auf zwei Phasen verteilt, z.B. Kristall und Schmelze. Inwieweit dieses Gesetz für Spurenelemente in der Geochemie gültig ist, ist um 1980 erbittert auf Grund von experimentellen Daten diskutiert worden<sup>16,17</sup>. Die Kontroverse ist inzwischen weitgehend beigelegt; es scheint nämlich, als ob das Henrysche Gesetz für Spurenelementverteilungen zwischen festen und flüssigen Phasen weitgehend gültig ist und daß Abweichungen von diesem Gesetz oft als experimentelle Fehler gedeutet werden können. Ein in seinen Ursachen nicht völlig geklärter Fall ist für die Verteilung von Sm zwischen Pyrop und Schmelze in Abbildung 5 dargestellt<sup>18</sup>. Für Sm-Konzentrationen über mehrere Zehnerpotenzen hinweg scheint das Henrysche Gesetz danach erfüllt zu sein. Für diesen Bereich nehmen die Autoren eine Substitution von Mg gegen die REE an mit einem gekoppelten Ersatz von Si durch Al, also ein Gleichgewicht



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K_1^* = \frac{a_{\text{REE}}^{\text{Grt}}}{a_{\text{REE}}^1} = \frac{\gamma_{\text{REE}}^{\text{Grt}} x_{\text{REE}}^{\text{Grt}}}{\gamma_{\text{REE}}^1 x_{\text{REE}}^1} = \frac{\gamma_{\text{REE}}^{\text{Grt}} c_{\text{REE}}^{\text{Grt}}}{\gamma_{\text{REE}}^1 c_{\text{REE}}^1} \quad \text{[GL 10]}$$

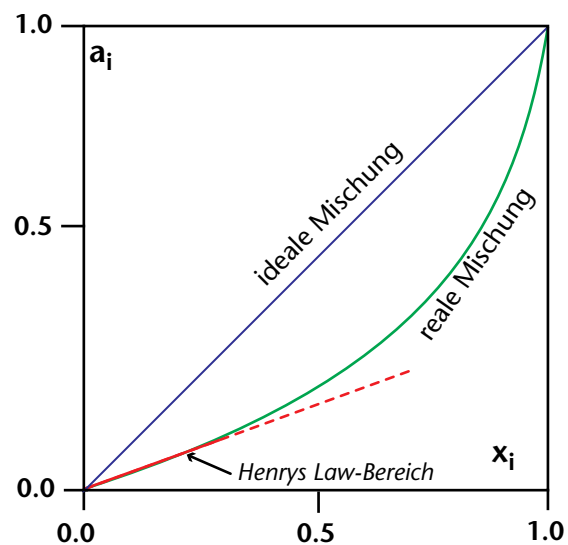
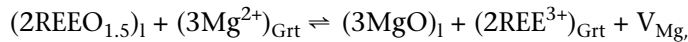


ABBILDUNG 4 Auftragung von Aktivität gegen Konzentration; im linearen Bereich bei niedrigen Konzentrationen ist das Henrysche Gesetz erfüllt.



Darin steht  $K_1$  für das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der REE und  $D_{REE}$  für das Konzentrationsverhältnis. Die Gleichsetzung von Molenbruch- und Konzentrationsverhältnis ist bei den niedrigen Konzentrationen, in denen Spurenelemente vorliegen, erlaubt\*.

Für <10ppm Sm im Granat beobachtet man nach diesen Experimenten eine Abweichung vom Henryschen Gesetz als starken Anstieg des Verteilungskoeffizienten  $D_{Sm}$ , der von den Autoren dem Eintritt von Sm (und Tm) in Gitterdefekte des Pyrops zugeschrieben wurde. Dabei wird der folgende Austausch diskutiert:



wobei  $V_{\text{Mg}}$  für eine Mg-Leerstelle im Granatgitter steht. Für diesen Austausch gilt folgende Gleichgewichtskonstante, wenn man -Konzentrationen betrachtet:

$$K_2^* = \frac{(c_{\text{REE}}^{\text{Grt}})^2 V_{\text{Mg}}^{\text{Grt}} (c_{\text{MgO}}^l)^3}{(c_{\text{REE}}^l)^2 (c_{\text{Mg}}^{\text{Grt}})^3}$$

Da die REE in Spurengehalten vorliegen, sind  $c_{\text{Mg}}^{\text{Grt}}$  und  $c_{\text{REE}}^l$  konstant und können als  $k_2$  zusammengefaßt werden:

$$K_2^* = \frac{(D_{\text{REE}}^{\text{Grt}})^2 V_{\text{Mg}}^{\text{Grt}}}{k_2} \Rightarrow \sqrt{\frac{K_2^* k_2}{V_{\text{Mg}}^{\text{Grt}}}} \quad [\text{GL 11}]$$

Wenn ein solcher gekoppelter Austausch realisiert ist, dann ist  $D_{\text{REE}}^{\text{Grt}}$  umgekehrt proportional der Quadratwurzel der Leerstellenkonzentration im Granat. Inwieweit diese Interpretation jedoch korrekt ist, ist mir nicht bekannt. Es könnte alternativ auch angenommen werden, daß im Fall niedriger REE-Gehalte im Granat die Schwierigkeiten der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten durch Autoradiographie so groß sind, daß realistische Werte nicht mehr erhalten werden konnten.

\* Beweis z.B. für das folgende fiktive Beispiel: Ni-Verteilung zwischen Forsterit  $\text{Mg}_{1.99}\text{Ni}_{0.01}\text{SiO}_4$  und Forsteritschmelze  $\text{Mg}_{1.998}\text{Ni}_{0.002}\text{SiO}_4$ : Molenbruch Ni im Forsterit  $0.01/2=0.005$ ; Molenbruch Ni in Forsteritschmelze  $0.002/2=0.001 \rightarrow x_{\text{Ni}}^{\text{Fo}}/x_{\text{Ni}}^l = 0.005/0.001 = 5$ . Molgewicht Forsterit:  $1.99 \times 40.31 + 0.01 \times 74.71 + 60.09 = 141.054$ ; Konzentration von Ni im Forsterit:  $[0.01 \times 58.71 / 141.054] \times 100 = 0.41622$  Gew.%. Molgewicht der Forsteritschmelze:  $1.998 \times 40.31 + 0.002 \times 74.71 + 60.09 = 140.7788$ ; Ni-Konzentration in Forsteritschmelze:  $[0.002 \times 58.71 / 140.7788] \times 100 = 0.08341$  Gew.%;  $\rightarrow c_{\text{Ni}}^{\text{Fo}} / c_{\text{Ni}}^l = 0.41622 / 0.08341 = 4.990$ ; Unterschied also vernachlässigbar gering!

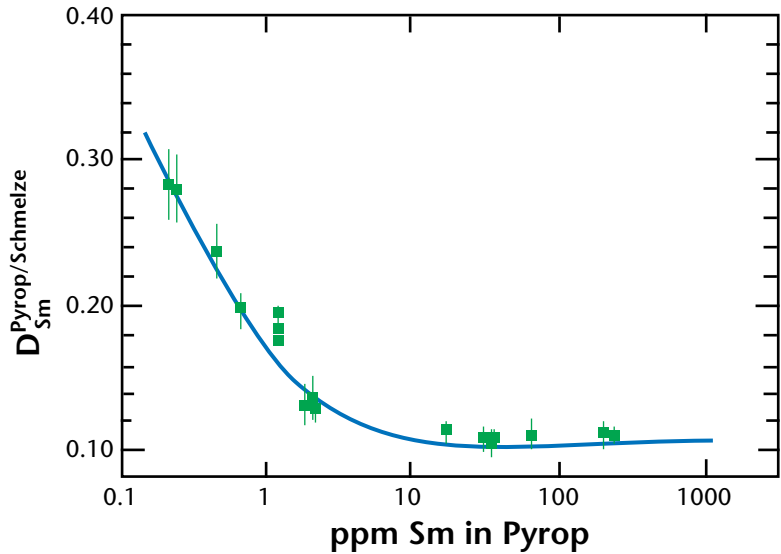


ABBILDUNG 5 Sm-Verteilungskoeffizienten zwischen Pyrop und Schmelze bei 30 Kbar und 1300°C als Funktion des Sm-Gehalts des Granats. R steht für ein reversibel geführtes Experiment (Einstellung des Gleichgewichts „von unten“ und „von oben“). Die Fehlerbalken entsprechen  $\pm 1\sigma$ .

Betrachtet man zwei partiell ineinander lösliche Flüssigkeiten (Schmelzen, Mischkristalle)  $\varphi$  und  $\psi$  – ein nicht ideales System – zwischen denen eine dritte Komponente in so niedriger Konzentration verteilt wird, daß deren Verhalten in beiden Flüssigkeiten ideal ist, dann gilt im Gleichgewicht:

$$\mu_j^\varphi = \mu_j^\psi$$

woraus folgt:

$$\mu_j^{0,\varphi} + RT \ln(x_j^\varphi) = \mu_j^{0,\psi} + RT \ln(x_j^\psi)$$

und durch Auflösen:

$$\ln\left(\frac{x_j^\varphi}{x_j^\psi}\right) = \frac{\mu_j^{0,\psi} - \mu_j^{0,\varphi}}{RT} \quad [\text{GL 12}]$$

Das Verhältnis  $x_j^\varphi/x_j^\psi$  wird als *Nernstscher Verteilungskoeffizient*  $k$  bezeichnet. Seine Temperaturabhängigkeit ist unmittelbar zu erkennen. Er findet jedoch in der Geochemie nur untergeordnete Anwendung.

### 3.3 Spurenelementeinbau in Minerale

Der Einbau der REE in Minerale wird natürlich denselben Gesetzmäßigkeiten unterliegen wie der Einbau anderer Elemente. Aus historischen Gründen werden die *Goldschmidtschen Regeln* immer wieder genannt, wenn es gilt abzuschätzen, welche Spurenelemente welche Hauptelemente in Mineralen wohl zu substituieren vermögen. Diese Regeln besagen grob das folgende<sup>19</sup>:

1. Damit ein Ion ein anderes in einer Kristallstruktur ersetzen kann, dürfen die Unterschiede in den Ionenradien nicht größer als ungefähr 15% sein.
2. Stehen zwei Ionen derselben Ladung aber mit unterschiedlichen Radien um einen Kristallgitterplatz in Konkurrenz, wird das Ion mit dem kleineren Radius vorzugsweise eingebaut.
3. Wenn zwei Ionen mit gleichen Radien aber unterschiedlicher Ladung um einen Kristallgitterplatz konkurrieren, wird das Ion mit der höheren Ladung vorzugsweise eingebaut.

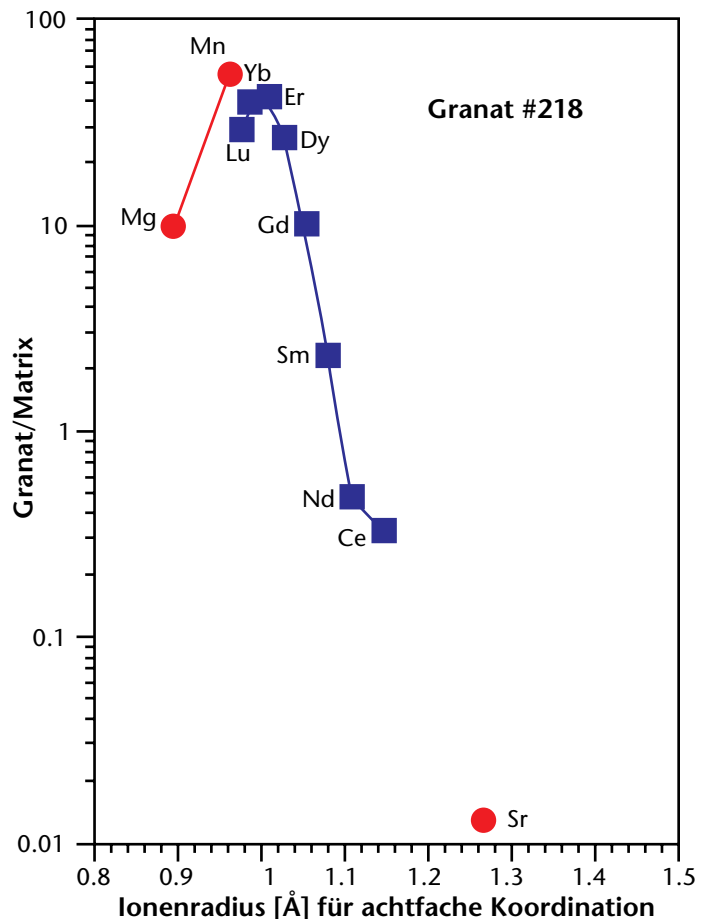


ABBILDUNG 6 Onuma-Diagramm für die Verteilung der REE zwischen Granat und einer Basaltmatrix. Aufgeführt ist die Elementverteilung nur für einen Gitterplatz.

Insbesondere die beiden letzten Regeln sind vielfach als unzulänglich oder gar falsch kritisiert worden. Derzeit beginnt man, den Spurenelementeinbau auch theoretisch zu beschreiben und quantitativ vorherzusagen. Bereits in den späten sechziger Jahren wurden nützliche Neuformulierungen der Goldschmidtschen Regeln auf empirischer Grundlage vorgestellt. Ein wichtiger Schritt dahin wurde von Onuma et al. geleistet<sup>20</sup>. Sie trugen Mineral/Schmelze-Verteilungskoeffizienten für Augit und Orthopyroxen als Funktion von Ionenradius und Ladung auf. Dabei fanden sie, daß die Daten für Elemente derselben Ladung auf gut definierte Kurven fallen und daß die Kurvenzüge für Ionen verschiedener Ladung einander ungefähr parallel liegen. Derartige Auftragungen werden heute gelegentlich als *Onuma-Diagramme* bezeichnet. Ein Beispiel dafür ist für Granat/Schmelze in Abbildung 6 aufgetragen<sup>20</sup>. Onuma und Mitarbeiter schlossen daraus nicht nur, daß die Spurenelemente wie die REE tatsächlich Gitterplätze in Mineralen besetzen, sondern auch, daß für Spurenelemente gleicher Ladung die Unterschiede in den Ionenradien zwischen den Spurenelementen und dem Hauptelement, das sie im Kristallgitter vertreten können, der wesentliche Faktor ist, der den Wert des Verteilungskoeffizienten bestimmt. Darüber hinaus scheint der Effekt der Ionenladung auf den Wert des Verteilungskoeffizienten unabhängig zu sein vom Effekt des Ionenradius.

Einbau von Spurenelementen auf Kristalldefekte scheint dagegen quantitativ nicht ins Gewicht zu fallen. Zwar wurde in Stählen eine Korrelation des N<sub>2</sub>-Gehaltes mit der Dichte von Schraubenversetzungen sowie Kantenversetzungen und/oder Korngrenzdefekten gefunden, dies aber nur bei extrem hohen Versetzungsdichten von  $>10^{11}/\text{cm}^2$ , die in der Natur allenfalls in Quarz und Sanidin, nicht aber in Pyroxenen oder Olivin beobachtet werden<sup>22</sup>.

Basierend auf den Arbeiten von Onuma und Mitarbeitern stellte Philpotts<sup>21</sup> die folgende Formulierung von Regeln für Kristalle mit Ionenbindung vor, für die er den (Ulk-)Namen „Law of Constant Rejection“ vorschlug\*. Diese Regeln haben sich allerdings nie weiter Beachtung erfreut und sind inzwischen von besseren Formulierungen abgelöst worden.

1. Nahe dem optimalen Ionenradius ist für Ionen derselben Ladung der Logarithmus der Verteilungskoeffizienten eine parabolische Funktion der Radien.

Diese Beziehung läßt sich am besten durch die REE illustrieren. Eine parabolische Abhängigkeit wird durch die Ionengitterdeformationstheorie<sup>23</sup> vorausgesagt.

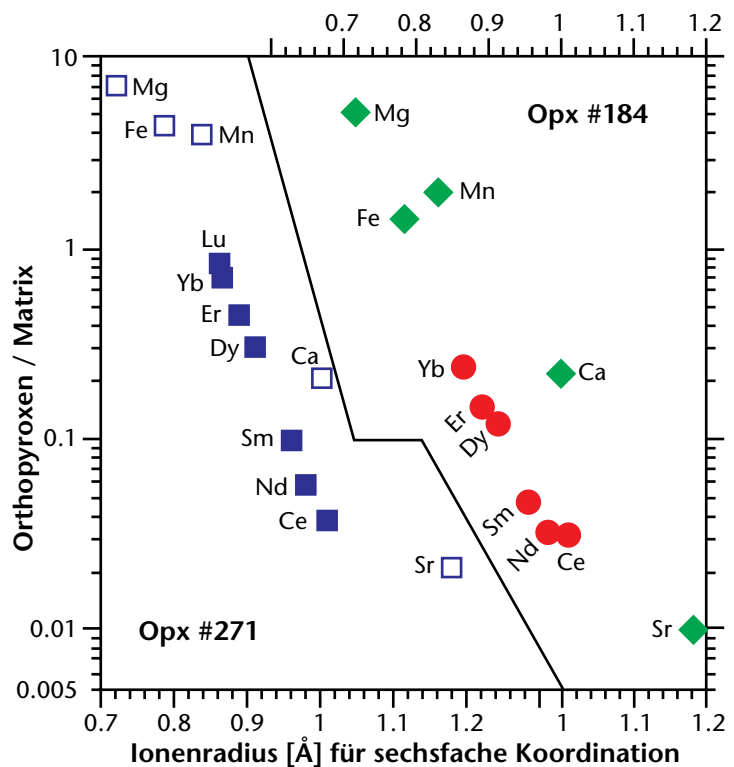


ABBILDUNG 7 Onuma-Diagramm für Orthopyroxen

\* „... based on my recent experiences seeking employment...“

2. Für Ionen derselben Ladung, deren Radien um mehr als einige Prozent von der optimalen Größe des Kristallgitterplatzes abweichen, sind die Verteilungskoeffizienten exponentielle Funktionen des Ionenradius der Form

$$\log(D_1/D_2) = K(r_1 - r_2) \Rightarrow D_1 = D_2 \times 10^{K\Delta r} \quad \text{[GL 13]}$$

wobei  $D_1$  und  $D_2$  die  $s/l$ -Verteilungskoeffizienten für die Elemente 1 und 2 sind,  $r_1$  und  $r_2$  deren Ionenradien und  $K$  eine Konstante.

Diese Regel ist rein empirisch und nicht übereinstimmend mit der oben erwähnten Deformationstheorie. Mit Hilfe dieser Formulierung scheinen sich aber etwas bessere Anpassungen erhalten zu lassen als mit einer parabolischen Funktion. Abbildung 7 illustriert derartige logarithmisch-lineare Anpassungen am Beispiel des Einbaus der REE in Orthopyroxene, für deren Struktur diese Elemente zu groß sind<sup>20</sup>. Die Beobachtung, daß Fe und Mn nicht auf dieselbe Kurve fallen, scheint systematisch zu sein und wird auch für Olivine beobachtet. Philpotts vermutet die Ursachen in unterschiedlichen Bindungsarten, Wertigkeiten oder gar falschen Ionenradien.

3. Die Variation der Verteilungskoeffizienten ist fast dieselbe, wenn man eine Serie von Kationen mit ähnlichen Radien, aber verschiedenen Ladungen miteinander vergleicht. Das heißt, bei bestimmtem Ionenradius sind die Steigungen der Kurven für verschiedene Valenzen praktisch identisch. Der optimale Radius ist für alle Kurven verschiedener Ladung derselbe. Für ein- und denselben Gitterplatz dürfen die Kurven für unterschiedliche Ladungen einander nicht kreuzen.
4. Die Variation des Verteilungskoeffizienten mit dem Ionenradius für Kationen, die größer sind, als es der optimalen Gitterplatzgröße  $r_0$  entspricht, ist spiegelbildlich gleich der Variation für Kationen, die kleiner als optimal sind:

$$K_{r-r_0=x} = -K_{r-r_0=-x}$$

Diese Regel besagt, daß die Steigung der Kurven bei gleicher Entfernung vom Gitterplatzoptimum dieselbe ist, aber das umgekehrte Vorzeichen hat. Als Beispiel sei der Einbau zweiwertiger Ionen in Plagioklase angeführt (siehe Abbildung 8<sup>20</sup>). Ca und Sr scheinen gleich weit vom Gitterplatzoptimum entfernt zu liegen, und die Funktion hat bei beiden Elemente dieselbe Steigung, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen.

Diese empirisch gefundenen Regeln können durchaus bei der Konstruktion von Diagrammen für Verteilungskoeffizienten hilfreich sein für die Abschätzung, ob Spurenelemente Gitterplätze einnehmen oder andere Mechanismen und

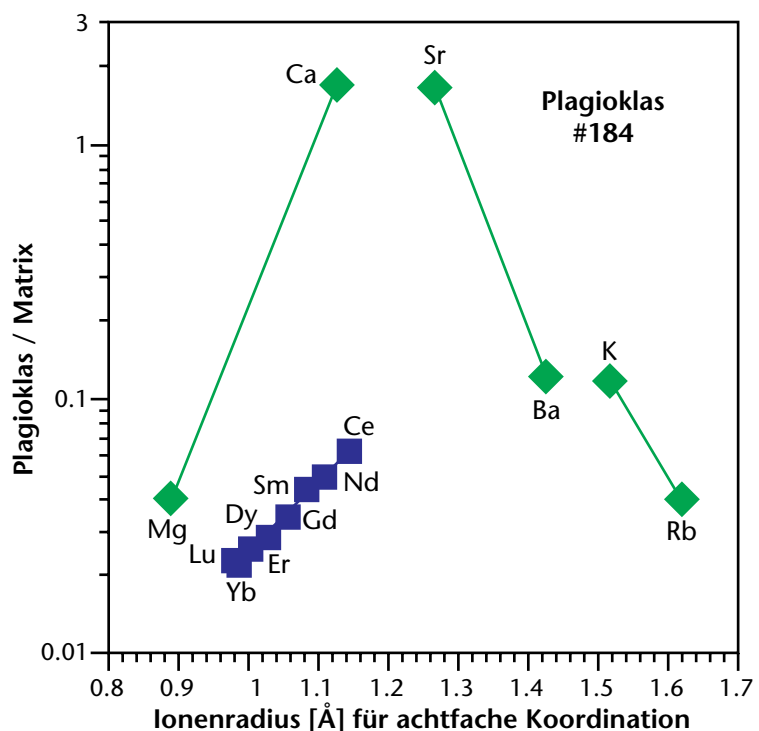


ABBILDUNG 8 Onuma-Diagramm für Plagioklas

abschätzen, ob Spurenelemente Gitterplätze einnehmen oder andere Mechanismen und

Effekte, wie Verunreinigungen, Zwischengitterplatzeinbau, kinetische Effekte (z.B. Diffusionsgradienten) eine Rolle spielen.

Die Regeln weisen den Ionenradien das bestimmende Gewicht für die Verteilungskoeffizienten zu. Neuere Arbeiten versuchen Ionenradien und Wertigkeiten zugleich in die Betrachtung einzubeziehen und ihre Rolle zu bewerten<sup>24</sup>. Dabei zeigt sich, daß bei ähnlichem Ionenradius die Verteilungskoeffizienten mit zunehmendem Unterschied in den Wertigkeiten zwischen Haupt- und Spurenelement stark abnehmen, wie das in Abbildung 9 für die beiden M-Gitterplätze in der Pyroxenstruktur dargestellt ist<sup>25</sup>.

Eine offensichtliche Unterlassung der hier gezeigten Ansätze ist, daß sie nur die Struktur der Kristalle berücksichtigen. Dagegen ist seit ca. 1980 zunehmend klar geworden, daß auch die Struktur der koexistierenden Schmelzen eine Rolle spielen kann.

Zum einen weisen Schmelzen eine Nahordnung auf; zum anderen nehmen in der Richtung von basaltischer zu rhyolitischer Schmelze ihr Polymerisationsgrad und ihre Viskosität zu. Ein nützlicher Indikator dafür ist das Verhältnis nicht-brückenbildenden Sauerstoffen zu Tetraedern ( $NBO/T$ ) in der Schmelze. Eine reine  $SiO_2$ -Schmelze hat  $NBO/T = 0/1$ , eine Forsteritschmelze hat  $NBO/T = 4/1$ . Granitische Magmen haben ebenfalls R-Werte nahe 2, ultrabasische Magmen  $R \approx 3$ . Man beobachtet durchweg, daß die Verteilungskoeffizienten für ein bestimmtes Mineral in der Richtung von basaltischer nach rhyolitischer Schmelze ansteigen, wenn man inkompatible Spurenelemente betrachtet ( $D < 1$ ). Daß der Polymerisationsgrad dabei eine Rolle spielt, kann vermutet werden; die sauren Schmelzen mögen eine geringere Zahl von

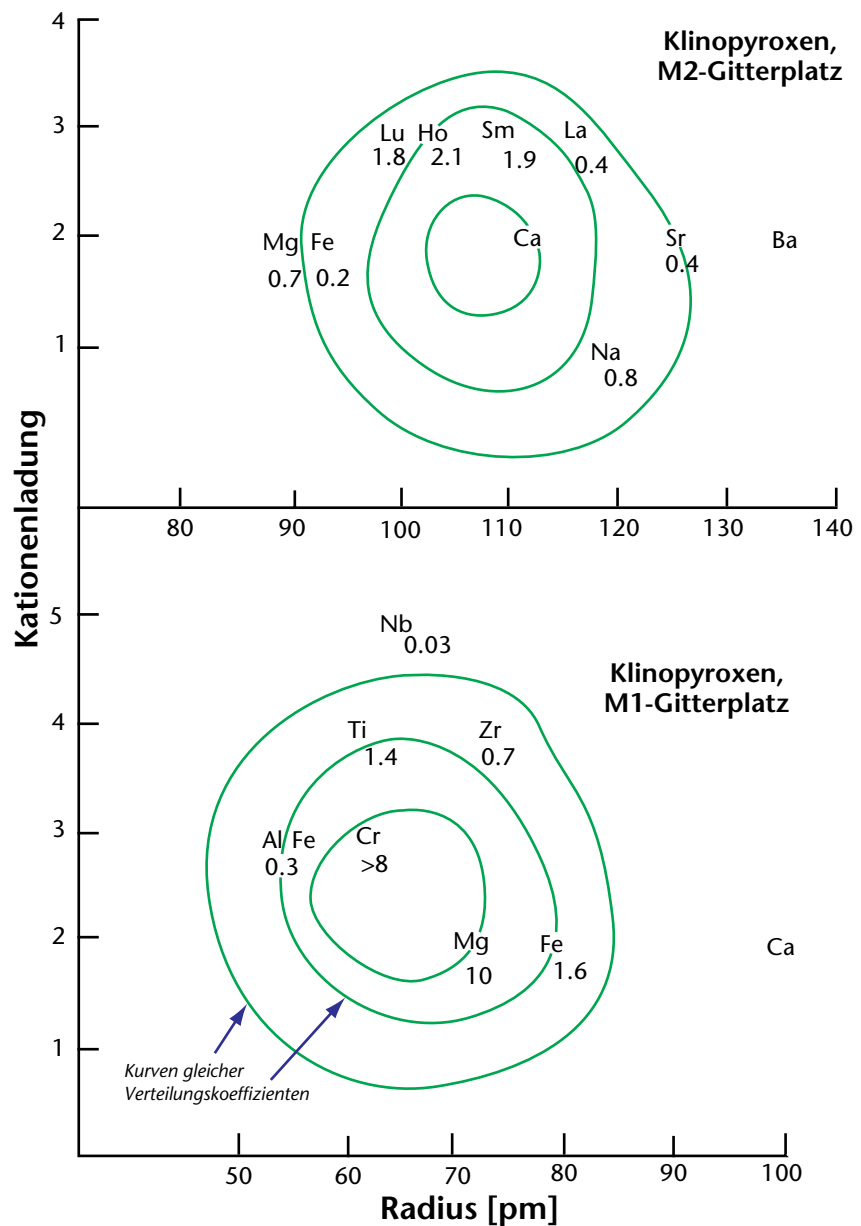


ABBILDUNG 9 Verteilungskoeffizienten Pyroxen/Schmelze als Funktion von Radius und Ladung für die M1- und M2-Position im Klinopyroxen

„Gitterplätzen“ zum Einbau von Netzwerkwandlern zur Verfügung haben als basische Schmelzen. Diese Beobachtung trifft auch auf die REE zu. Die relative REE-Verteilung ändert sich dabei jedoch nicht, d.h. die Verteilungsmuster für ein bestimmtes Mineral sind unabhängig von der Zusammensetzung der Schmelze mit Ausnahme von  $\text{Eu}^{2+}$ , für dessen Stabilisierung auch die Struktur der Schmelze eine Rolle spielen mag<sup>26</sup>.

Die Berechnung von NBO/T für Schmelzen ist nicht ganz einfach. Grundlage gängiger Berechnungsvorschriften ist zumeist das Modell von Bottinga & Weill (1972)<sup>27</sup>, bei dem die Silikatschmelze rechnerisch in zwei Teilgitter (Quasigitter) zerlegt wird. Danach besteht die Schmelze aus einem Teilgitter der tetraedrisch durch Sauerstoff koordinierten Netzwerkbildner und einem zweiten Teilgitter aus den Netzwerkwandlern. Nach einem Vorschlag von Nielsen (1988)<sup>28</sup> wird zu den Netzwerkbildnern neben dem Si nur der Teil des Al gerechnet, der durch Na und K komplexiert werden kann. In der Tat scheint in Al-überschüssigen Schmelzen das Al teilweise fünf- bis sechsfach koordiniert zu sein<sup>29</sup>. Ca und andere höherwertige Kationen (inklusive eines Anteils an Al) stehen damit für das Quasigitter der Netzwerkwandler zur Verfügung, während Na und K zur Absättigung von Al in den Tetraedern benötigt werden und damit nicht zu den Netzwerkwandlern gezählt werden dürfen. In peralkalischen Schmelzen mag es notwendig werden, noch den Teil von Na und K, der nicht mehr an Al gebunden werden kann, mit  $\text{Fe}^{3+}$  zu verrechnen, das damit ebenfalls zum Netzwerkbildner wird. Auch das scheint durch spektroskopische Befunde belegt<sup>30</sup>. Beim Wasser wirkt nur der Anteil netzwerk wandelnd, der sich chemisch in der Schmelze als  $\text{OH}^-$  löst; dieser Anteil kann grob aus der Erniedrigung der Viskosität abgeschätzt werden. Das Modell geht weiter davon aus, daß zwar innerhalb der beiden Quasigitter ideale Mischbarkeit herrscht, daß aber zwischen beiden Teilgittern keinerlei Ionenaustausch möglich ist. Mit diesen Bedingungen lassen sich die Aktivitäten aller Komponenten in der Schmelze für die einzelnen Teilgitter berechnen oder zumindest gut abschätzen.

Die REE sind nach diesem Modell selbstverständlich den Netzwerkwandlern zuzuordnen. Da dieses Quasigitter mit zunehmendem Polymerisationsgrad (sinkendes NBO/T) im Verhältnis zur gesamten Schmelze kleiner wird, wird das Gleichgewicht Mineral/Schmelze für die REE und andere Spurenelemente – konstante Verteilungskoeffizienten vorausgesetzt und andere Effekte vernachlässigend – in sauren Schmelzen im Vergleich zu mafischen zugunsten des Minerals verschoben. Der Anstieg der Verteilungskoeffizienten mit dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt wird damit verständlich, auch wenn dieses Modell nicht berücksichtigt, daß auch die Zusammensetzung eines Minerals X von derjenigen der Schmelze abhängt. Ob Zusammensetzung und Struktur der Schmelze eine ähnlich dominierende Rolle spielen wie die Zusammensetzung und Struktur der Minerale<sup>31</sup>, erscheint mehr als zweifelhaft, weil Schmelzen infolge ihrer größeren Kompressibilität eine größere Toleranz für die Aufnahme von Ionen aller Größen haben sollten als kristalline Phasen.

Ein wesentlicher Schritt, der die vielfach für Silikate und Oxide beobachtete parabolische Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten vom Ionenradius quantitativ beschreiben kann, wurde Mitte der neunziger Jahre gemacht. Blundy & Wood<sup>32,33</sup> gingen dabei von einem thermodynamischen Ansatz aus. Betrachtet man eine einfache Austauschreaktion zwischen einem Mineral *x-tal* und einer Schmelze *l* für ein Hauptelement *J*, das den optimalen Ionenradius aufweist

$$J\text{-Komponente im Kristall} \rightleftharpoons J\text{-Komponente in der Schmelze}^*, \quad [\text{GL 14}]$$

dann gilt für die Gibbssche freie Energieänderung  $\Delta G_J^0$  dieses Austausches:

$$\Delta G_J^0 = \Delta G_{J\text{-Komponente in Schmelze}}^0 - \Delta G_{J\text{-Komponente in Kristall}}^0 = -RT \ln \left( \frac{a_{J\text{-Komponente}}^l}{a_{J\text{-Komponente}}^{x\text{-tal}}} \right) \quad [\text{GL 15}]$$

\* im Fall von Klinopyroxen also z.B. die Diopsidkomponente im Cpx und in der Schmelze

Dabei entspricht der Ausdruck im Logarithmus auf der rechten Seite der Gleichgewichtskonstanten  $K_0$  der Reaktion. Nach  $K_0$  aufgelöst, erhält man:

$$K_0 = \exp(-\Delta G_J^0 / RT) \quad [\text{GL 16}]$$

Wenn anstelle des Hauptelementes  $J$  ein Spurenelement  $I$  zwischen Kristall und Schmelze ausgetauscht wird, läßt sich dies in einer analogen Gleichung zu GL 14 schreiben:

$$\text{I-Komponente im Kristall} \rightleftharpoons \text{I-Komponente in der Schmelze}^* \quad [\text{GL 17}]$$

Die  $I$ -Komponente liegt dabei sowohl im Kristall als auch in der Schmelze in „unendlicher“ Verdünnung vor. Es ist plausibel anzunehmen, daß die Änderung der freien Energie in GL 14 und GL 17 identisch wäre, wenn die Ionenradien der Elemente  $I$  und  $J$  gleich wären. Wenn – wie anzunehmen –  $I$  jedoch einen unterschiedlichen Ionenradius aufweist, wird das Gitter des Kristalls in der Umgebung um das Ion  $I$  verzerrt, und auch die Nahordnung der Schmelze wird in der Umgebung von  $I$  anders sein als um  $J$ . Wood & Blundy<sup>33</sup> argumentieren, daß in diesem Fall das  $\Delta G$  für die Reaktion von GL 17 um einen Betrag größer ist als das  $\Delta G$  für Reaktion GL 14, welcher der Arbeit entspricht, die aufgewendet werden muß, um das Kristallgitter und die Schmelze in der Umgebung von  $I$  zu verformen. Dies soll zumindest für Ionen wie die Erdalkalien oder die REE gelten, bei denen Kristallfeldeffekte durch nur teilweise aufgefüllte äußere Elektronenschalen klein sind. Dann läßt sich das  $\Delta G_I^0$  der Reaktion GL 17 schreiben als:

$$\Delta G_I^0 = \Delta G_J^0 + \Delta G_{\text{strain}}^0 = \Delta G_J^0 + (\Delta G_{\text{strain}}^I - \Delta G_{\text{strain}}^{x\text{-tal}}) \quad [\text{GL 18}]$$

Darin entsprechen die beiden Terme in Klammern der Verformungsenergie, die durch die Ersetzung von 1 Mol  $J$  durch 1 Mol  $I$  in einem „unendlichen“ Volumen von reiner Komponente  $J$  sowohl im Kristall als auch in der Schmelze zustande kommt. Mit der weiteren Annahme, daß der Term der Verformungsenergie der Schmelze vernachlässigbar klein ist im Vergleich zum Term des Kristalls, vereinfacht sich GL 18 entsprechend. Löst man dann nach  $\Delta G_{\text{strain}}^{x\text{-tal}}$  auf, so ergibt sich:

$$\Delta G_{\text{strain}}^{x\text{-tal}} = \Delta G_J^0 - \Delta G_I^0 = -RT \ln K_0 - RT \ln K_i \quad [\text{GL 19}]$$

und daraus:

$$\Delta G_{\text{strain}}^{x\text{-tal}} = -RT \ln(K_0 / K_i)$$

$$K_0 / K_i = \exp(-\Delta G_{\text{strain}}^{x\text{-tal}} / RT)$$

$$K_i = K_0 \exp(\Delta G_{\text{strain}}^{x\text{-tal}} / RT) \quad [\text{GL 20}]$$

Die Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstanten  $K$  und dem nach GL 4 definierten Verteilungskoeffizienten  $D$  läßt sich herstellen, wenn man bedenkt, daß die Aktivität  $a$  das Produkt aus Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  und Molenbruch  $X$  ist:

$$K_0 = \frac{a_J^I}{a_J^{x\text{-tal}}} = \frac{\gamma_J^I X_J^I}{\gamma_J^{x\text{-tal}} X_J^{x\text{-tal}}} \quad [\text{GL 21}]$$

Das Verhältnis zweier Molenbrüche ist mit  $D_{\text{xtal/l}}$  über das Verhältnis der Molgewichte  $MG_I / MG_{\text{xtal}}$  verbunden<sup>†</sup>:

$$\frac{X_J^I}{X_J^{x\text{-tal}}} = \frac{C_J^I}{C_J^{x\text{-tal}}} \times \frac{MG^I}{MG^{x\text{-tal}}} = \frac{1}{D_J^{x\text{-tal/l}}} \times \frac{MG^I}{MG^{x\text{-tal}}} \quad [\text{GL 22}]$$

Dies, eingesetzt in GL 21, ergibt:

\* für die REE also z.B. eine Sm-Komponente in Cpx und koexistierender Schmelze

$$D_J^{x-tal/l} = \frac{\gamma_J^l}{\gamma_J^{x-tal}} \times \frac{1}{K_J} \times \frac{MG^l}{MG^{x-tal}} \quad [\text{GL 23}]$$

Da es sich bei  $J$  per Voraussetzung um das Hauptelement mit dem optimalen Radius für den Einbau in den Kristall handelt, wird sein Aktivitätskoeffizient mit hinreichender Genauigkeit = 1 sein. GL 23 vereinfacht sich damit zu

$$D_0 = \frac{\gamma_J^l}{K_0} \times \frac{MG^l}{MG^{x-tal}} \quad [\text{GL 24}]$$

Entsprechend GL 23 gilt für das Spurenelement  $I$

$$D_I^{x-tal/l} = \frac{\gamma_I^l}{\gamma_I^{x-tal}} \times \frac{1}{K_I} \times \frac{MG^l}{MG^{x-tal}} \quad [\text{GL 25}]$$

Die Kombination beider Gleichungen ergibt

$$D_I^{x-tal/l} = \frac{\gamma_I^l}{\gamma_I^l} \times \frac{1}{\gamma_I^{x-tal}} \times \frac{K_0}{K_I} \times D_0$$

und mit Einsetzen von GL 20:

$$D_I^{x-tal/l} = \left( \frac{\gamma_I^l}{\gamma_I^l} \times \frac{1}{\gamma_I^{x-tal}} \right) \times D_0 \exp(-\Delta G_{strain}^{x-tal}/RT) \quad [\text{GL 26}]$$

Das Aktivitätsverhältnis der Komponenten mit  $I$  und  $J$  in der Schmelze beträgt näherungsweise 1, und in der Nähe des Molenbruches = 0 ist auch die Aktivität der Komponente mit  $I$  im Kristall nahe 1; die Gleichung vereinfacht sich damit weiter zu:

$$D_I^{x-tal/l} = D_0 \exp(-\Delta G_{strain}^{x-tal}/RT) \quad [\text{GL 27}]$$

Nach Brice<sup>34</sup> ist die Verformungsenergie  $\Delta G_{strain}^{x-tal}$  um einen kugelförmigen Gitterplatz abhängig vom *Youngschen Modul*  $E^*$  für den Gitterplatz, auf dem die Substitution erfolgt, und vom Ionenradienunterschied zwischen dem optimalen Ionenradius  $r_0$  für diesen Gitterplatz und dem Radius  $r_i$  des Spurenelementes:

$$\Delta G_{strain}^{x-tal} = 4\pi EN_A \left[ \frac{r_0}{2} (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right] \quad [\text{GL 28}]$$

---

† Wählen wir zur Illustration zwei Minerale, Olivin und Orthopyroxen mit jeweils einem Mg/(Mg+Fe)-Verhältnis von 0.90, wie das in Peridotiten häufig für beide Minerale ist. Das Molgewicht von  $Mg_{1.8}Fe_{0.2}SiO_4$  beträgt dann 103.56 und das von  $Mg_{1.8}Fe_{0.2}Si_2O_6$  163.65. Der Fe-Gehalt im Olivin liegt für das Beispiel bei  $0.2/2 \times 71.85/103.56 = 6.94\%$  und der Fe-Gehalt im Opx bei  $0.2/2 \times 71.85/163.65 = 4.39\%$ . Das Konzentrationsverhältnis  $c_{Ol}/c_{Opx}$  entspricht  $D$ , und durch Multiplikation mit dem Verhältnis der Molgewichte erhält man  $(6.94/4.39) \times (103.56/163.65) = 1.00$ , also das Verhältnis der Molenbrüche.

\* Der *Youngsche Modul*  $E$  ist das Verhältnis von Streß zu Verformung (*strain*), wenn ein Körper gedehnt oder komprimiert wird; er ist demnach das Verhältnis von Deformationskraft pro Flächeneinheit, dividiert durch die Längenänderung pro Einheitslänge ( $\Delta l/l$ ) eines Körpers und hat die Dimension eines Druckes;  $E$  ist proportional dem *Elastizitätsmodul*  $K$ . Über die Beziehung  $E = 3K/(1-2\sigma)$  sind beide miteinander verbunden.  $\sigma$  steht hier für das *Poisson-Verhältnis*, welches das Verhältnis von transversaler zu longitudinaler Verformung ist, wenn ein Körper in einer Richtung gedehnt wird. Für inkompressible Körper hat  $\sigma$  den Wert 0.5, für Poisson-Festkörper 0.25, und für viele Minerale und Gesteine liegt  $\sigma$  zwischen 0.2 und 0.3.



$N_A$  steht darin für die Avogadro-Zahl. Die Verformungsenergie ist demnach 0, wenn das Spurenelement  $I$  den Radius des Gitterplatzoptimums  $r_0$  hat. Der kubische Term  $\Delta r^3$  berücksichtigt, daß  $\Delta G_{strain}^{x-tal}$  sich nicht symmetrisch um  $r_0$  ändert, sondern für ein zu großes Ion größer ist als für ein Ion mit einem Radius kleiner als  $r_0$ . Mit diesem Ausdruck, in GL 27 eingesetzt, erhält man schließlich die Beziehung zwischen Verteilungskoeffizienten, Ionenradien und Elastizitätsmodul:

$$D_i^{x-tal/l} = D_0 \exp \left\{ -4\pi E N_A \left[ \frac{r_0}{2} (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right] / RT \right\} \quad [\text{GL 29}]$$

beziehungsweise, wenn für die Konstanten ihre Zahlenwerte eingesetzt werden und außerdem natürlich auf die Dimensionen geachtet wird:

$$D_i^{x-tal/l} = D_0 \exp \left\{ -9.104 \times 10^5 \times \frac{E}{T} \times \left[ \frac{r_0}{2} (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right] \right\} \quad [\text{GL 30}]$$

mit  $E$  in GPa (Gigapascal)  $10^9 \text{ N/m}^2 = 10^9 \text{ kg/(m}\times\text{s}^2)$ ,

für  $N_A$  wurde  $6.023 \times 10^{23}/(\text{g}\times\text{mol}) = 6.023 \times 10^{26}/(\text{kg}\times\text{mol})$  eingesetzt;

$r_0$  und  $r_i$  sind in nm =  $10^{-9}$  m einzugeben,

$T$  in K, und für

$R$  wurde ein Wert von  $8314 \text{ J}/(\text{kg}\times\text{mol}\times\text{K}) = 8314 \text{ (kg}\times\text{m}^2)/[(\text{s}^2)\times(\text{kg}\times\text{mol}\times\text{K})] = 8314 \text{ m}^2/(\text{s}^2\times\text{mol}\times\text{K})$  eingegeben.

Als Funktion von  $r_i$  nimmt  $D_i$  die Form einer Parabel an, die für  $r_i = r_0$  ihren Scheitelpunkt erreicht ( $D_i = D_0$ ) und die umso schmaler ist, je größer  $E$  ist (Abbildung 10).  $E$  wiederum wächst mit der Ladung des betrachteten Spurenelementes. Die Abbildung zeigt, daß das Kristallgitter für Ionen mit niedriger Ladung eine erheblich größere Toleranz aufweist als für hoch geladene Kationen bei demselben Radius.

Die Temperaturabhängigkeit von  $D_i$  läßt sich aus GL 29 unmittelbar ablesen. Die Variation mit der Temperatur sollte umso größer sein, je größer die Ionenradiendifferenz ( $r_i - r_0$ ) ist. Sie verschwindet auch nicht für  $r_i = r_0$ , weil  $D_0$  mit der Temperatur ebenfalls variiert, wie aus GL 16 und GL 24 zu entnehmen ist. Kationen verschiedener Wertigkeit, die denselben Gitterplatz in einem Kristall einnehmen, werden dasselbe  $r_0$  aufweisen, aber ihre Werte für  $E$  und  $D_0$  werden nicht identisch sein.

Ionen gleicher Wertigkeit, die denselben Gitterplatz besetzen, fallen auf eine Parabel, die durch einen Wert von  $E$  gekennzeichnet ist;  $r_0$  wird in der Nähe des Radius des Hauptelementes liegen, das diesen Platz besetzt. Bei bekanntem  $r_0$  und  $E$  sowie  $D_i$  für ein Kation kann dann für jedes andere Kation, das denselben Gitterplatz besetzt, dessen  $D_i$  errechnet werden. Da  $E$  nicht sehr stark von  $T$  (und  $p$ ) in der Erde abhängt, ist die Abschätzung der Verteilungskoeffizienten sogar für verschiedene Temperaturen möglich. Das Modell von Blundy & Wood ist damit geeignet, die Arbeit der experimentellen Petrologen auf dem Gebiet der Spurenelementverteilung erheblich zu reduzieren.

In Abbildung 11 sind Ergebnisse von Experimenten zur Verteilung von Spurenelementen zwischen Amphibolen und tonalitischen Schmelzen aufgetragen. Man erkennt, daß die REE und die vierwertigen *high field-strength*-Elemente auf Parabeln mit verschiedenem  $r_0$  liegen und demzufolge (wenig überraschend) verschiedene Gitterplätze besetzen sollten. Die Parabeln für die vierwertigen Elemente sind enger als die für die REE, was sich in niedrigeren Werten für den Youngschen Modul im Fall der REE auswirkt. Die geringen Ionenradienunterschiede zwischen Zr und Hf äußern sich in markant unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten, die durch das Modell von Wood & Blundy zwanglos als Folge des großen Wertes von  $E$  erklärt werden können. Durch die fünfwertigen Elemente Nb und Ta kann keine Parabel gefittet werden, da die Ionenradien beider Elemente identisch sind. Es

läßt sich vermuten, daß  $E$  für diese Elemente noch höher läge als für die vierwertigen Elemente.

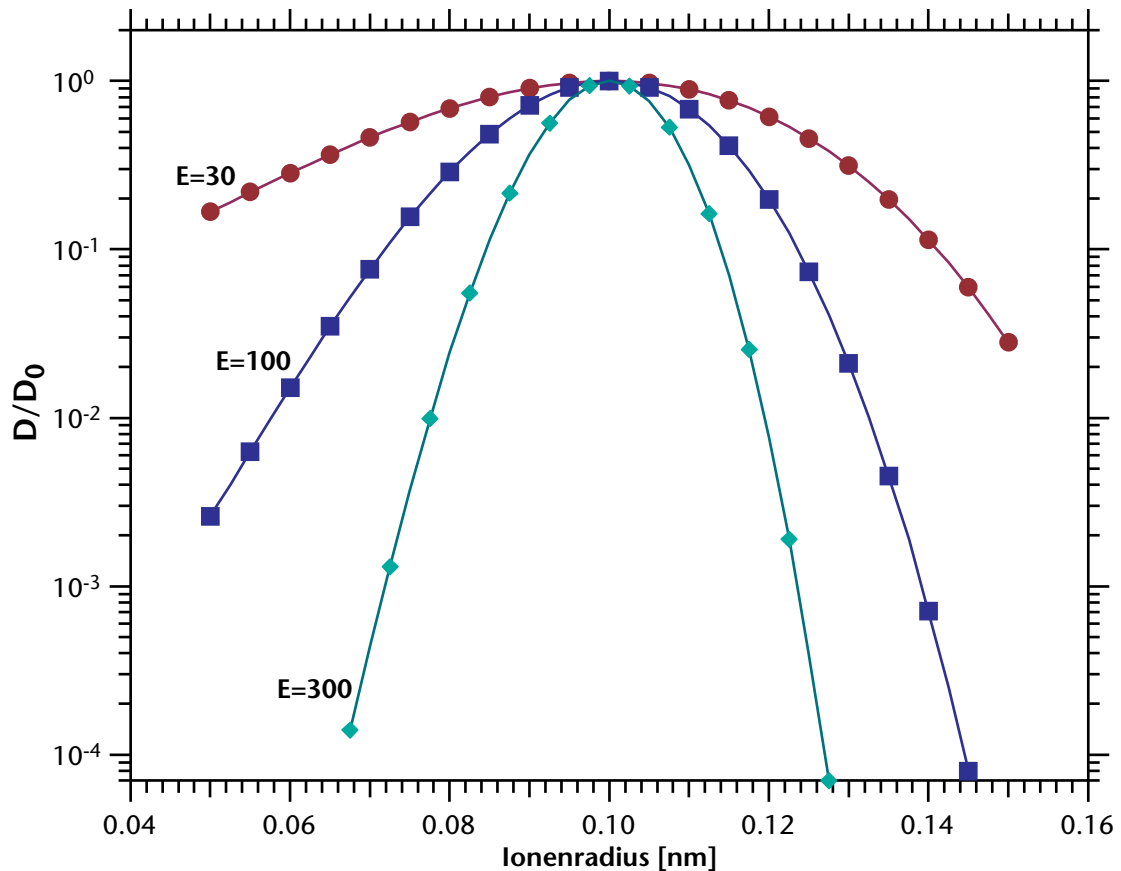


ABBILDUNG 10

Abhängigkeit der Exponentialfunktion in GL 30 vom Youngschen Modul  $E$  für Werte von 30, 100 und 300 GPa bei einer Temperatur von 1000 °C und für  $r_0 = 0.1 \text{ nm}$ . An den Parabeln ist ihre Asymmetrie gut zu erkennen, die auf dem Beitrag des kubischen Gliedes  $(\Delta r)^3$  beruht. Der rechte Ast der Parabeln (für Ionen mit  $r_i > r_0$ ) ist steiler als der linke, weil zu große Ionen das Gitter stärker verzerren als zu kleine. Tatsächlich nimmt  $E$  beim Übergang von ein- zu zweiwertigen Kationen um ca. das Doppelte zu und beim Übergang von ein- zu dreiwertigen Kationen um das Dreifache.

Ein eher exotisch anmutender Effekt, der sich weder auf Grund unterschiedlicher Ionenradien noch verschiedener Wertigkeiten erklären läßt, ist der sogenannte *Tetradeneffekt*, der zwar bereits Mitte der sechziger Jahre aus der analytischen Chemie beschrieben, aber zunächst in der Geochemie durchweg analytischen Problemen zugeschrieben wurde. Erst seit Präzisionsanalysen in den späten achtziger Jahren<sup>36</sup> ist er als real akzeptiert. Der Tetradeneffekt äußert sich in fluidreichen Systemen, die zudem hoch angereichert an Anionen wie Halogeniden oder Borat sein können, insbesondere hoch differenzierten granitischen Schmelzen durch verschiedene kleine Unstetigkeiten des REE-Musters, die eine Teilung der 15 Elemente in vier Gruppen zu jeweils 4 Elementen erlauben (vergleiche auch Abbildung 12): La – Nd, Pm – Gd, Gd – Ho und Er – Lu. Das Gd ist dabei zwei Gruppen zuzuordnen. Diese Einteilung entspricht einer maximalen Auffüllung der 4f-Schalen zu  $1/4$  (formal 3.5 Elektronen),  $1/2$  (7 Elektronen),  $3/4$  (formal 10.5 Elektronen) und 1. Der Effekt wird der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen auf der 4f-Schale zugeschrieben. Die Größe des Effekts nimmt mit zunehmendem kovalentem Charakter der Bindung zwischen REE und komplexierenden Liganden ab. Problematisch ist die Interpretation von REE-Mustern im

Sinn des Tetradeneffektes dadurch, daß ein Element (Pm) nicht in der Natur auftritt und zwei weitere (Ce, Eu) sich ohnehin anomal verhalten können. Es spricht aber alles dafür, daß Muster wie in Abbildung 12 abgebildet, tatsächlich auf diese Weise erklärt werden können.

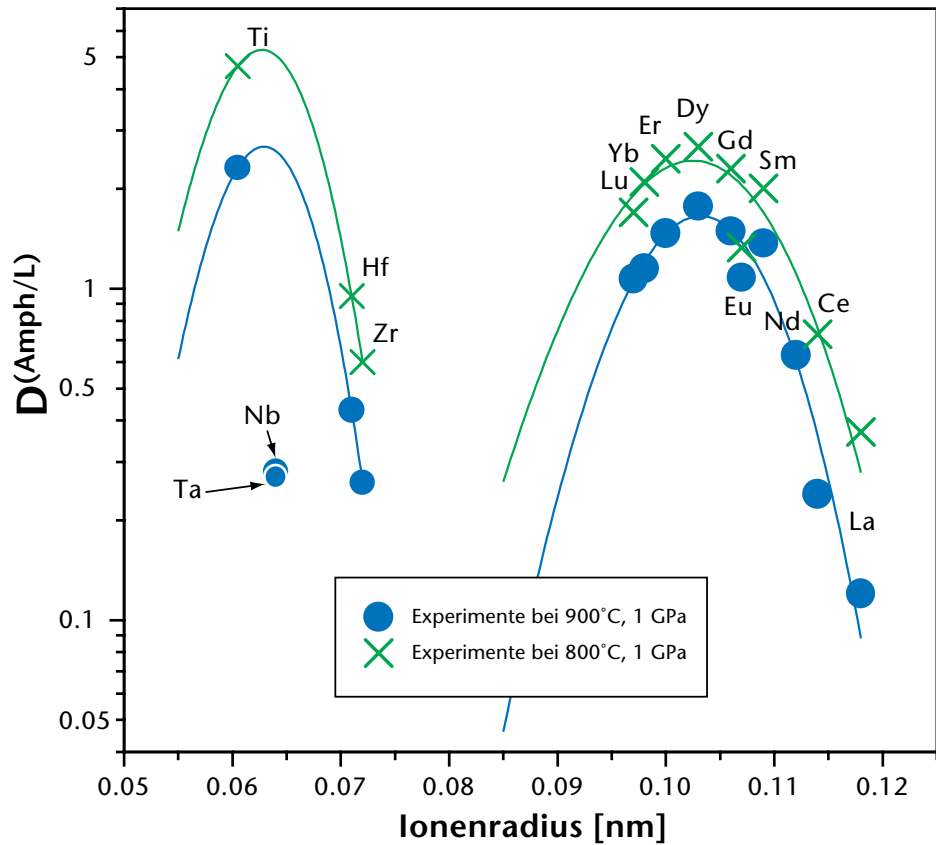
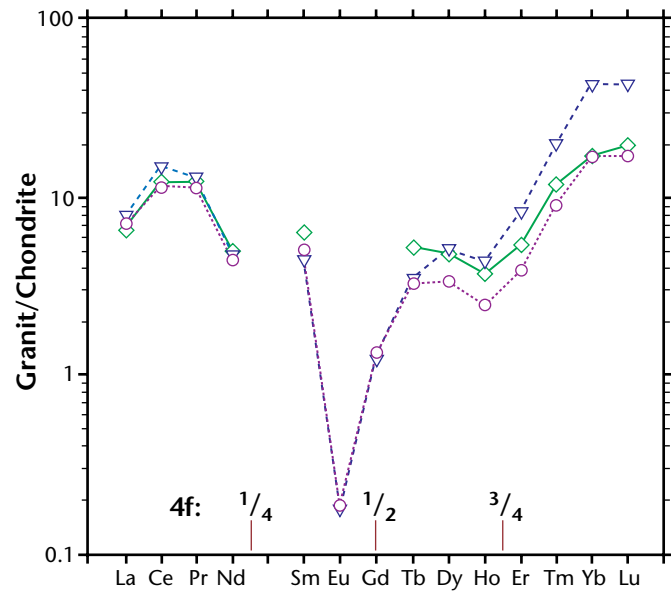


ABBILDUNG 11

Beispiel für die experimentelle Bestimmung von Verteilungskoeffizienten (zwischen Amphibol und tonalitischer Schmelze) und die Extraktion der Gitterparameter durch nicht lineare Regression<sup>35</sup>. Für die REE ergibt sich  $r_0 = 0.103 \pm 0.001$  nm (Ionenradien für achtfache Koordination wurden aufgetragen),  $D_0 = 2.66 \pm 0.19$  und  $E = 170 \pm 60$  GPa bei 800 °C und  $0.103 \pm 0.001$  nm,  $1.75 \pm 0.10$  und  $300 \pm 80$  bei 900 °C. Danach besetzen die REE die große M4-Position in der Amphibolstruktur. Für die *high field-strength*-Elemente Ti, Zr und Hf ergeben sich Werte für  $r_0$  um 0.061 nm,  $E \approx 600$  GPa und  $D_0 \approx 4$ . Diese Elemente werden daher vermutlich die kleineren M2-Gitterplätze besetzen.

Unterschiedliches Komplexierungsverhalten wird auch dafür verantwortlich gemacht, daß in H<sub>2</sub>O und/oder CO<sub>2</sub>-reichen Systemen Fraktionierungen zwischen Elementen auftreten, die normalerweise als sich geochemisch nahezu identisch verhaltend angesehen werden, z. B. zwischen Y und Ho (vergleiche auch Abbildung 167, Seite 174) oder zwischen Zr und Hf, bei denen die Fraktionierung allerdings auch unterschiedlichen Ionenradien zugeschrieben werden kann, wie zuvor gezeigt (Abbildung 11).



**ABBILDUNG 12** Der Tetradeffekt am Beispiel des Granits von Abu Dabbab in Ägypten<sup>37</sup>; die verschiedenen Muster entsprechen Analysen, die von verschiedenen Laboratorien durchgeführt wurden.

### 3.4 REE-Verteilungskoeffizienten wichtiger Minerale

Im folgenden soll die REE-Verteilung zwischen Mineralen und Schmelzen bzw. zwischen Mineralen untereinander für wichtige Mineralgruppen besprochen werden. Das Gewicht wird dabei auf die Minerale gelegt, die in den Gesteinen des oberen Erdmantels stabil sind bzw. aus basischen Schmelzen kristallisieren. Diskutiert werden sowohl Verteilungskoeffizienten, denen experimentell-petrologische Untersuchungen zugrunde liegen als auch solche, die aus der Messung von natürlichen Paragenesen erhalten wurden. Die experimentell-petrologischen Bestimmungen lieferten zunächst nur sehr unvollständige REE-Verteilungsmuster. Bei den Experimenten, die durch das in Mißkredit geratene Verfahren der Autoradiographie gewonnen wurden, wurden normalerweise nicht mehr als drei REE-Elemente benutzt – Ce, Sm und Tm, die über geeignete  $\beta$ -strahlende Isotope verfügen. Zwischen diesen Elementen muß das REE-Muster interpoliert werden, was oft mit ausreichender Genauigkeit getan werden kann. Inzwischen bieten Ionensonde und Laserablation Möglichkeiten der Spurenelementanalyse an experimentellen Chargen und natürlichen Proben. Dotierung der experimentellen Chargen mit REE im unteren Prozentbereich ermöglicht zudem den Einsatz der Elektronenstrahlmikrosonde unter der Voraussetzung, daß das Henrysche Gesetz gilt.

#### 3.4.1 Klinopyroxen

Alle Pyroxene sind Kettensilikate, aufgebaut aus parallel zueinander angeordneten „unendlichen“  $\text{SiO}_4$ -Tetraederketten, die untereinander durch größere Kationen verbunden sind (siehe Abbildung 13<sup>38</sup>). Sie besetzen zwei strukturell voneinander verschiedene Gitterpositionen, M1 und M2 genannt. Die Kationen auf der M1-Position des Klinopyroxens ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) sind leicht verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffen umgeben mit einem mittleren Metall-O-Abstand von 0.212nm im reinen Diopsid. Die Kationen auf der M2-Position ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) befinden sich dagegen in einer unregelmäßigen achtfachen Koordination mit Metall-Sauerstoff-Abständen von  $\approx 0.236\text{nm}$  (viermal),  $0.255\text{nm}$  (zweimal) und  $0.274\text{nm}$  (zweimal), was einem mittleren Ca-O-Abstand von 0.250nm entspricht.<sup>39</sup>

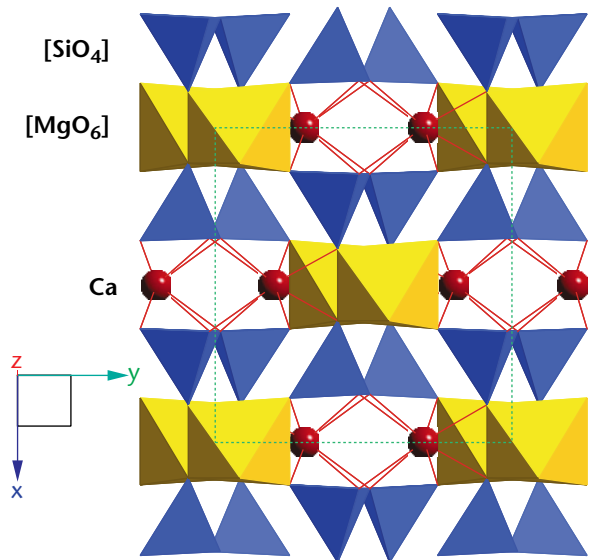


ABBILDUNG 13 Kristallstruktur von Diopsid; die Ca-Position entspricht den M2-Gitterplätzen, die Mg-Position den M1-Plätzen.

Die REE haben erheblich bis deutlich größere Ionenradien als  $\text{Mg}^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{2+}$ ; Ihr Eintreten in die M1-Position ist daher unwahrscheinlich, evtl. mit Ausnahme der kleinsten der REE-Elemente. Dagegen sollte der Ersatz gegen  $\text{Ca}^{2+}$  auf den M2-Gitterplätzen leicht möglich sein, denn sein Ionenradius entspricht ungefähr dem von  $\text{Pr}^{3+}$  oder  $\text{Nd}^{3+}$ . Das konnte bestätigt werden durch elektronenspinresonanzspektrometrische Studien<sup>40</sup> an synthetischem Diopsid mit hohen Gehalten an  $\text{Gd}^{3+}$ . Man wird daher ein Maximum der REE-Verteilungskoeffizienten Kristall/Schmelze irgendwo bei den leichten REE erwarten, vorausgesetzt, die Größe von  $\text{Ca}^{2+}$  entspricht dem Gitterplatzoptimum. Experimentelle Untersuchungen und Messungen natürlicher Paragenesen zeigen jedoch, daß Cpx/l-Verteilungskoeffizienten ein breites Maximum im Bereich der mittleren oder schweren REE durchlaufen mit Werten, die für basaltische bis andesitische Schmelzen meist unter 1 liegen, für saure Schmelzen aber deutlich höher sein können. Danach scheint die Größe von  $\text{Ca}^{2+}$  nicht dem Gitterplatzoptimum zu entsprechen. In der Tat zeigen Onuma-Plots, daß das  $\text{Ca}^{2+}$  auf der Seite der Kurve mit etwas zu hohen Ionenradien liegt (Abbildung 14<sup>41</sup>).

In Abbildung 15 sind Beispiele für Verteilungskoeffizienten Cpx/l dargestellt, die den generellen Trend widergeben. Es ist deutlich sichtbar, daß die Werte für den aus einer sauren Schmelze kristallisierenden Klinopyroxen erheblich höher sind als für die aus der basischen Schmelze sich ausscheidenden. Die Verteilungsmuster sind jedoch in allen Fällen ähnlich. Die negative Eu-Anomalie für das Beispiel der Cpx-Kristallisation aus einer Rhyolithschmelze kann verschiedene Ursachen haben, erfordert aber auf jeden Fall die Gegenwart von  $\text{Eu}^{2+}$ . Zum einen könnte sie darauf beruhen, daß Feldspäte in der Grundmasse zweiwertiges Eu akkumuliert haben; zum anderen ist  $\text{Eu}^{2+}$  zu groß, um in die Pyroxenstruktur zu passen. Wenn daher ein erheblicher Teil des Eu in der Schmelze als  $\text{Eu}^{2+}$  vorliegt, wird es bei der Kristallisation von Klinopyroxen relativ zu Sm und Gd bevorzugt in der Schmelze verbleiben. Allerdings dürfte dieser Effekt gering sein (vergleiche auch Abbildung 40, Seite 49).

Ein wichtiger Nachweis, daß die REE in der Klinopyroxenstruktur tatsächlich die M2-Positionen besetzen, sind die experimentellen Untersuchungen von McKay et al. an synthetischen Schmelzen, welche die Zusammensetzung von Shergottiten simulieren<sup>48</sup>, einer Gruppe von stark geschockten Achondriten, für die vielfache eine Herkunft vom Mars angenommen wird. Das Ausgangsmaterial der Experimente wurde mit hohen Konzentrationen einiger REE dotiert, so daß die Analyse der Reaktionsprodukte mit der Mikrosonde erfolgen konnte. Großer Wert wurde dabei auf die Vermeidung bzw. Korrektur von Fluoreszenzeffekten bei der Analyse von REE-armen neben REE-reichen Phasen gelegt, was bei älteren experimentellen Untersuchungen mangels Kenntnis dieses Problems nicht erfolgte. McKay et al. kristallisierten eine Serie von Ca-armen (Pigeonit) bis Ca-reichen Klinopyroxenen (Augit) und fanden Anstiege der Verteilungskoeffizienten um mehr als eine Zehnerpotenz in dieser Richtung. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind schematisch in Abbildung 16 dargestellt.

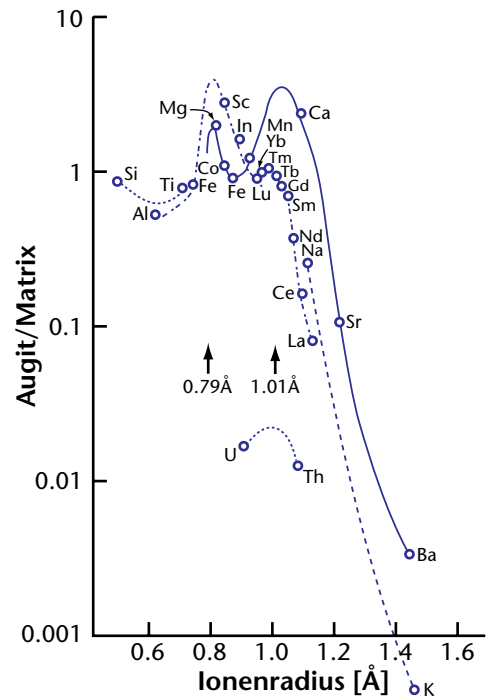


ABBILDUNG 14 Verteilungskoeffizienten Augit/Matrix, aufgetragen gegen die Ionenradien von Whittaker & Muntus<sup>42</sup> (1970) [nach Jensen, 1973<sup>43</sup>].

TABELLE 3: Verteilungskoeffizienten Cpx/l

Element	1 <sup>44</sup>	2 <sup>45</sup>	3 <sup>46</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>47</sup>
La	0.069	0.0536	0.083	0.094	0.6
Ce	0.098	0.0858	0.127	0.14	0.9
Nd	0.21	0.1283	0.31	0.27	2.1
Sm	0.26	0.256	0.60	0.38	2.7
Eu	0.31		0.69	0.41	1.9
Gd	0.30		0.82		3.1
Tb				0.46	3.0
Dy	0.33	0.442	0.99	0.50	3.3
Er	0.30	0.467	1.12	0.47	
Yb		0.430	0.84	0.35	2.1
Lu	0.28	0.433	0.77	0.34	2.3

a. eigene Daten

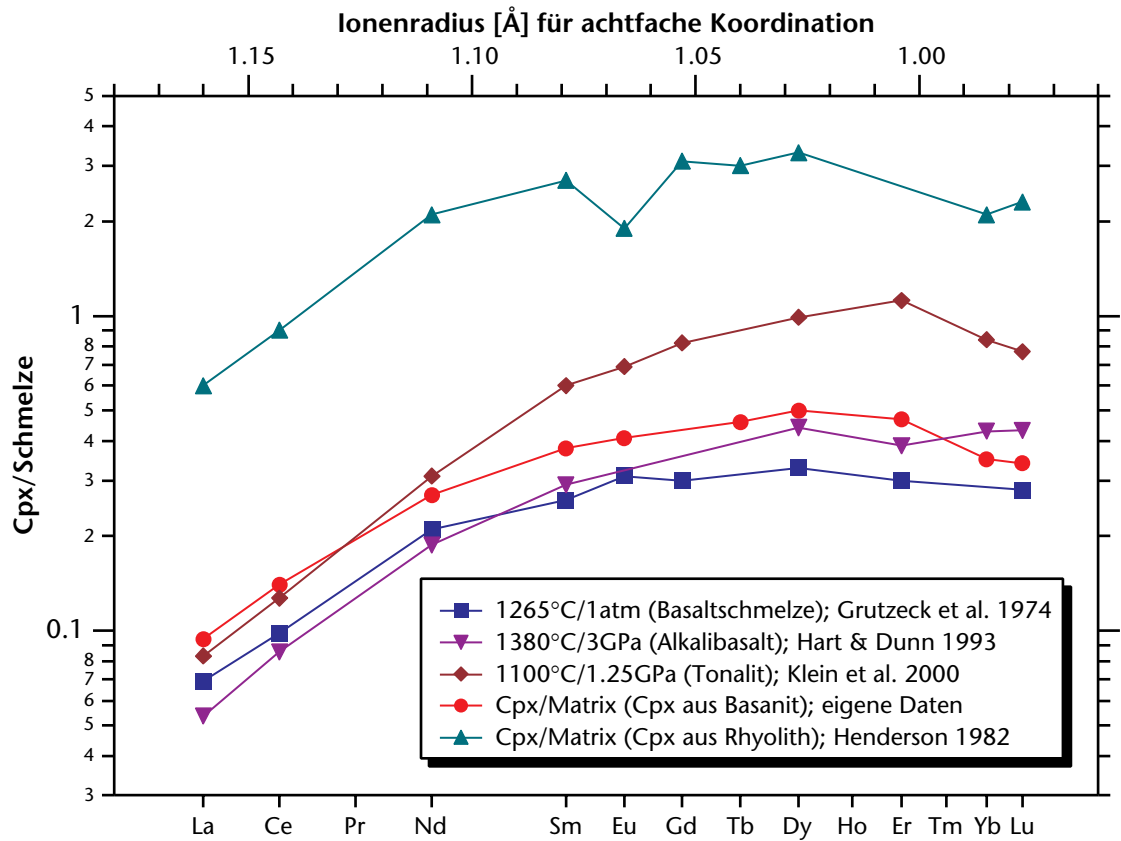


ABBILDUNG 15

Verteilungskoeffizienten zwischen Cpx und koexistierender Schmelze für Experimente und natürliche Paragenesen; man beachte den Anstieg von Basalt- über Tonalit- zu Rhyolithschmelze (Daten siehe Tabelle 3).

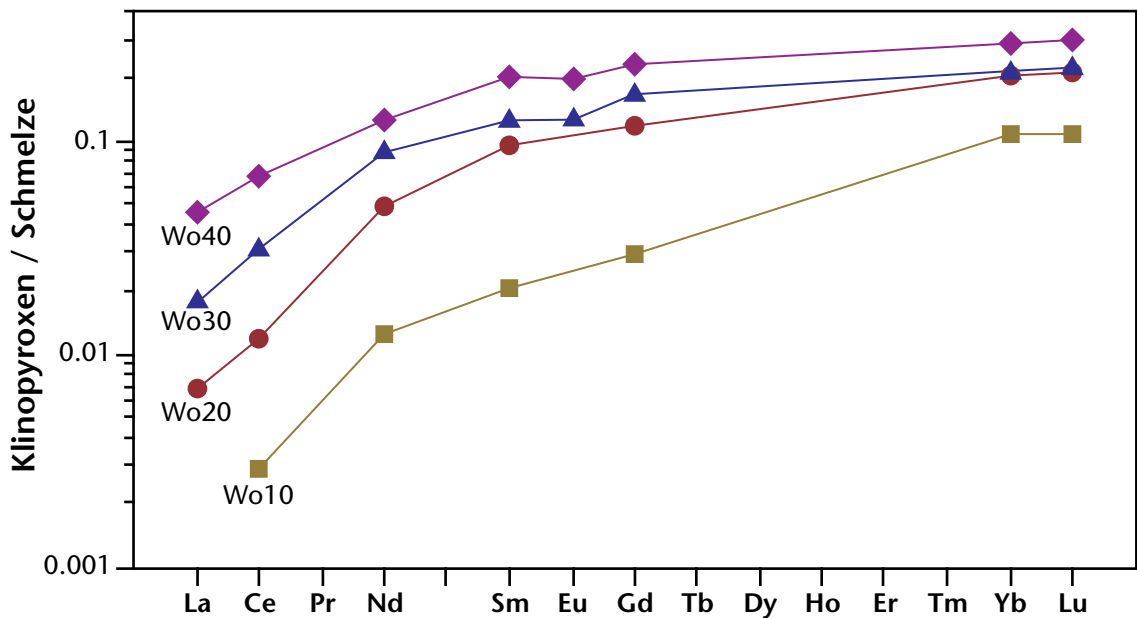


ABBILDUNG 16

Variation der Verteilungskoeffizienten Cpx/l mit dem Gehalt an Wollastonitkomponente als Funktion des Ca-Gehalts

### 3.4.2 Orthopyroxen

M1- und M2-Positionen lassen sich auch im Orthopyroxengitter unterscheiden (Abbildung 17<sup>38</sup>). Für die M1-Plätze liegt eine nahezu ideal oktaedrische Koordination des  $Mg^{2+}$  ( $\pm Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ) durch Sauerstoff vor. Die M2-Positionen sind auch hier etwas größer. Die sie besetzenden Kationen ( $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) sind leicht verzerrt von 6–8 Sauerstoffen umgeben<sup>49,50,51</sup>. Die mittleren Bindungslängen Kation – Sauerstoff betragen bei Hypersthen für die M1-Position ca. 0.209nm und für M2  $\approx$  0.222nm<sup>39</sup>. Größere Kationen als  $Mg^{2+}$ , also z.B.  $Ca^{2+}$ , das stark temperaturabhängig bis in den Prozentbereich in Orthopyroxene eingebaut werden kann, besetzen die M2-Position, was man auch für die REE annehmen wird. Auf Grund der großen Ionenradiusunterschiede zwischen  $Mg^{2+}$  und  $Fe^{2+}$  einerseits und den  $REE^{3+}$ -Ionen andererseits wird man außerdem erwarten, daß deren Einbau in die Orthopyroxenstruktur nur sehr beschränkt möglich sein wird, daß die REE also sehr inkompatible Elemente für Opx sind, deren Einbau mit zunehmendem Ionenradius zunehmend schwerer ist. Das wird sowohl durch experimentelle Untersuchungen als auch durch die Messung natürlicher Paragenesen bestätigt (Tabelle 4 und Abbildung 18). Die natürlichen Opx/Matrix-Paragenesen zeigen zudem, daß die Verteilungskoeffizienten mit abnehmender Basizität (oder steigendem Polymerisationsgrad) der Schmelze ansteigen. Die negative Eu-Anomalie des Paares Hypersthen/Andesit ist wohl wiederum entweder dem Vorhandensein von Plagioklas in der Grundmasse zuzuschreiben oder der Diskriminierung der Orthopyroxenstruktur gegen  $Eu^{2+}$ ; siehe auch unter „Feldspäte“ auf Seite 44 und folgenden.!

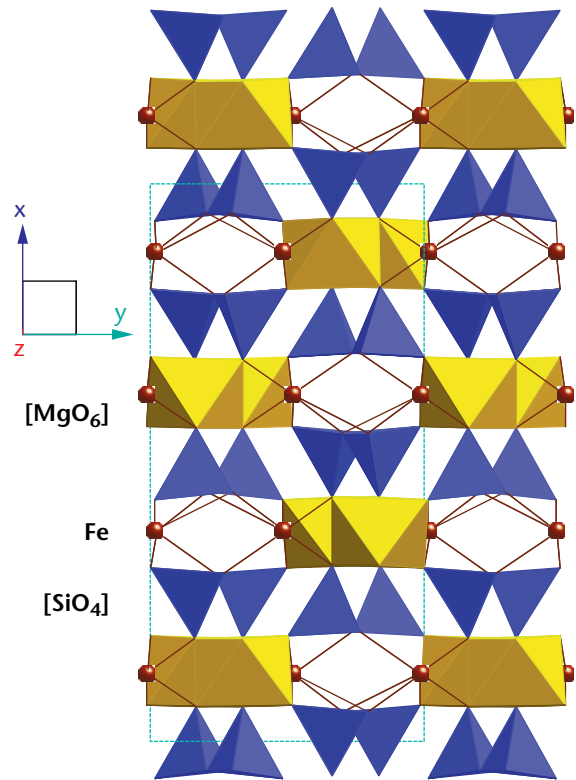


ABBILDUNG 17 Die Kristallstruktur von Orthopyroxen (Orthoferrosilit). In der geordneten Struktur besetzt  $Fe^{2+}$  die M2-Positionen und Mg die M1-Positionen.

bestätigt (Tabelle 4 und Abbildung 18). Die natürlichen Opx/Matrix-Paragenesen zeigen zudem, daß die Verteilungskoeffizienten mit abnehmender Basizität (oder steigendem Polymerisationsgrad) der Schmelze ansteigen. Die negative Eu-Anomalie des Paares Hypersthen/Andesit ist wohl wiederum entweder dem Vorhandensein von Plagioklas in der Grundmasse zuzuschreiben oder der Diskriminierung der Orthopyroxenstruktur gegen  $Eu^{2+}$ ; siehe auch unter „Feldspäte“ auf Seite 44 und folgenden.!

TABELLE 4: Verteilungskoeffizienten Opx/I und Pigeonit/I zum Vergleich

Element	1 <sup>52</sup>	2 <sup>58</sup>	3 <sup>48, a</sup>	4 <sup>20</sup>	5 <sup>61</sup>
La			0.002		
Ce	0.009		0.004	0.0026	0.038
Nd			0.019		0.058
Sm	0.024	0.0045	0.031	0.014	0.100
Eu	0.022			0.023	0.079
Gd		0.0058			0.171
Tb				0.046	
Dy					0.293
Er					0.461
Yb	0.18	0.0302	0.13	0.107	0.671
Lu			0.13	0.111	0.838

a. Ca-armer Cpx (Pigeonit) der Zusammensetzung  $Wo_{12}En_{58}$



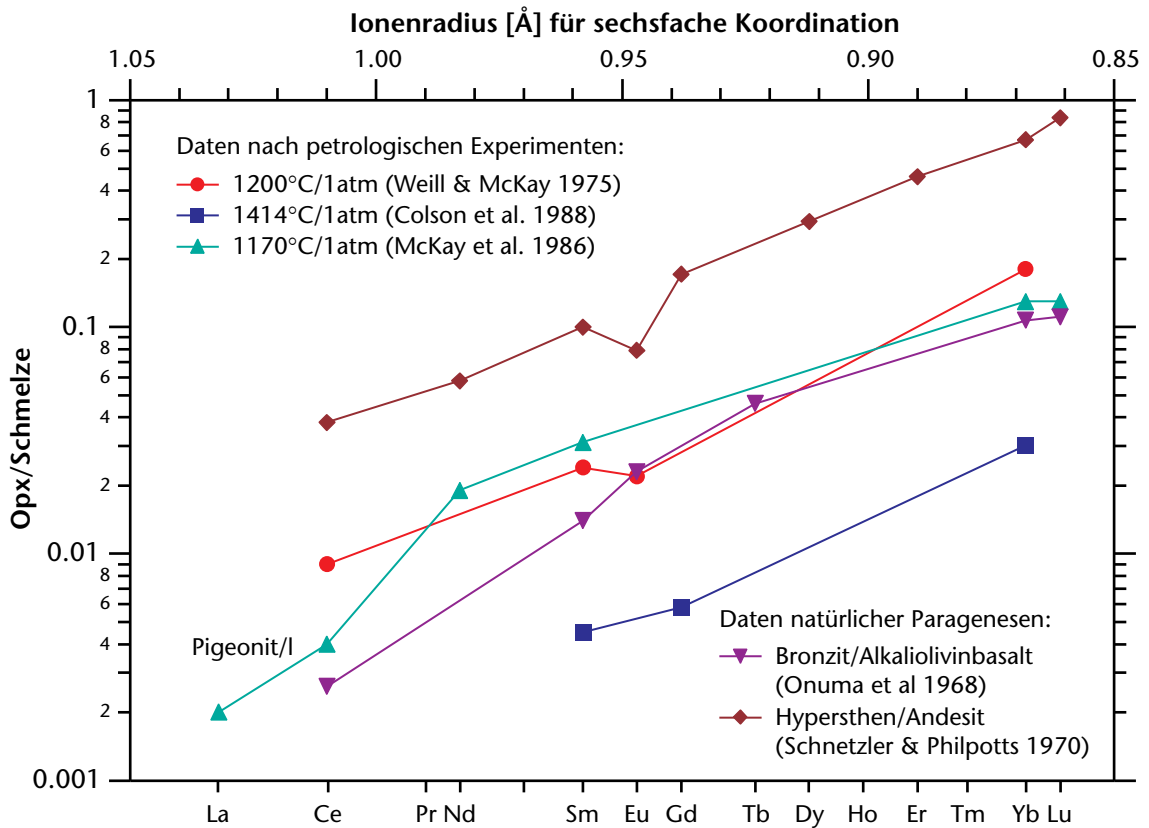


ABBILDUNG 18

Verteilungskoeffizienten Opx/l nach Experimenten und aus natürlichen Opx/Matrix-Paaren; zum Vergleich sind auch Daten für Ca-armen Klinopyroxen (Pigeonit) im Gleichgewicht mit einer basaltischen Schmelze (Shergotty-Meteorit) aufgetragen; Quelle der Daten siehe Tabelle 4.

Im Fall von Mineralen mit sehr niedrigen REE-Gehalten ist nicht nur die Analyse experimenteller Chargen schwierig, sondern auch die erforderliche saubere Abtrennung aus Vulkaniten. In solchen Fällen kann man sich eines Umweges bedienen, um zu den gewünschten Verteilungskoeffizienten zu gelangen, und zwar durch die Analyse von koexistierenden Mineralen aus Plutoniten oder Metamorphiten. Viele dieser Gesteine führen einigermaßen wohl kristallisierte und große Minerale, die sich halbwegs sauber separieren lassen. Bei diesem Verfahren ist allerdings zu berücksichtigen, daß die D-Werte oft eine starke Temperaturabhängigkeit zeigen. In Plutoniten und Metamorphiten sind jedoch in der Regel Subsolidusgleichgewichte eingestellt, die bei wesentlich niedrigeren Temperaturen eingefroren werden als die zwischen Einsprenglingen und Matrix rasch abgekühlter Vulkanite. Das erfordert gegebenenfalls eine Extrapolation der abgeleiteten D-Werte zu den Schmelztemperaturen hin. Die Ableitung der  $D_{s/l}$ -Werte gestaltet sich dann z.B. folgendermaßen:

Bekannt seien die REE-Daten für ein Opx/Cpx-Paar; gewünscht sei  $D_{Opx/l}$ . Dieser Verteilungskoeffizient ergibt sich zu:

$$D_{Opx/l} = D_{Opx/Cpx} \times D_{Cpx/l} = \frac{c_{Opx}}{c_{Cpx}} \times \frac{c_{Cpx}}{c_l} \quad [GL 31]$$

wobei  $D_{\text{Cpx/l}}$  ein Cpx-Matrix-Paar aus einem Vulkanit sei. Klinopyroxene haben ja vergleichsweise hohe REE-Gehalte, so daß eine hohe Reinheit wie bei Orthopyroxen oder gar Olivin nicht erforderlich ist. In Abbildung 19 sind Opx/Cpx-Werte für Minerale aus drei chemisch sehr ähnlichen Peridotiten dargestellt, die sich in der Äquilibriumstemperatur um rund 200°C unterscheiden. In Anbetracht des sehr ähnlichen Pauschalchemismus beider Proben lassen sich die Unterschiede in den D-Werten – zumindest für die schweren REE – den unterschiedlichen Äquilibriumstemperaturen zuschreiben. Die unterschiedlichen Gehalte an leichten REE mögen darüber hinaus ihre Ursache in Kontaminationen haben (insbes. Silikatglas, das mit Fluideinschlüssen zusammen vorkommt). Die Daten für die Probe V2905 können allerdings als realistisch gelten, weil sie durch mit einer ICP-MS gekoppelten Laserablation in situ gewonnen wurden<sup>54</sup>. Die Ableitung von  $D_{\text{Opx/l}}$  nach diesem indirekten Verfahren ergibt für Yb oder Lu:

$$D_{\text{Opx/l}} \approx 0.2 \times 0.3 = 0.06,$$

TABELLE 5: Verteilungskoeffizienten Opx/Cpx

Element	1 <sup>a</sup>	2 <sup>b</sup>	3 <sup>c</sup>
La	0.016	0.0045	0.0017
Ce	0.017	0.0056	0.0026
Nd	0.021	0.0101	0.0047
Sm	0.028	0.0187	0.0095
Eu	0.034	0.026	0.0117
Gd	0.041	0.035	0.0196
Tb	0.054	0.038	
Dy	0.078	0.057	0.0354
Ho	0.090		
Tm	0.163	0.123	
Yb	0.197	0.133	0.114
Lu	0.230	0.172	

- a. Peridotitxenolith Mongolei (Mo22);
- b. Peridotitxenolith Eifel (Ib/K1); Daten nach [53]
- c. Peridotitxenolith Victoria/Australien (V2905); Daten nach [54]

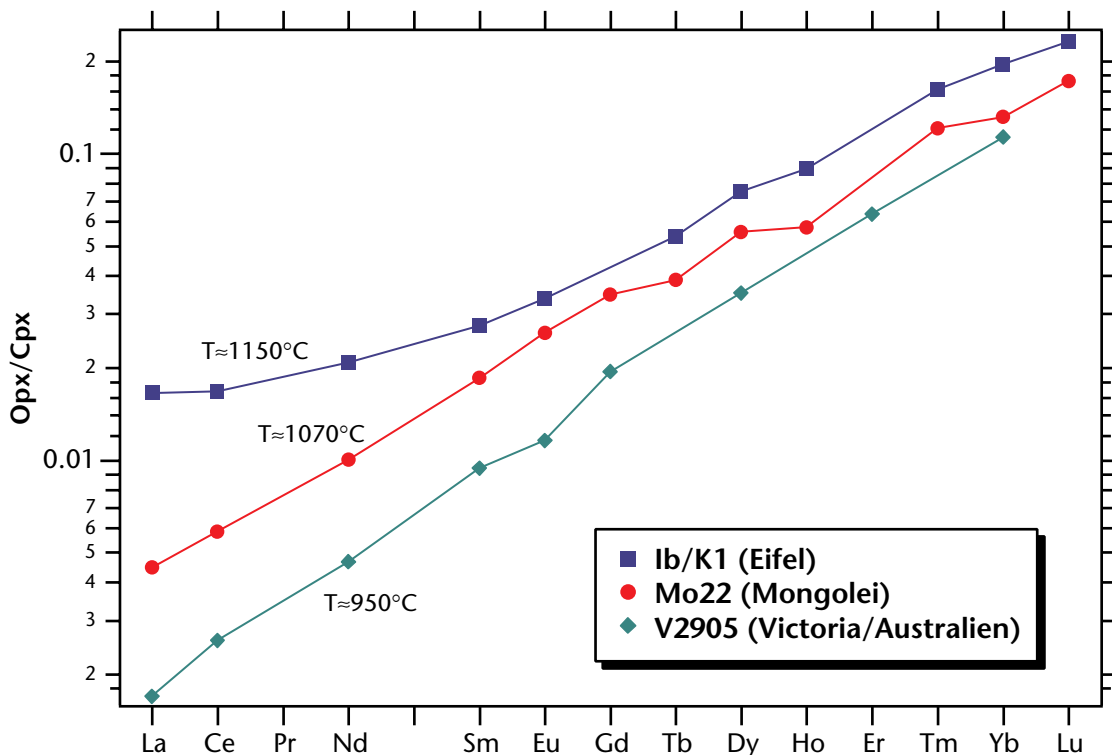


ABBILDUNG 19

Verteilung des Seltenen Erden zwischen koexistierende Ortho- und Klinopyroxene aus Peridotitxenolithen; Daten siehe Tabelle 5.

wobei 0.3 dem  $D_{\text{Cpx/l}}$ -Wert für die Kristallisation von Cpx aus basaltischen Gesteinen entspricht. Der so erhaltene  $D_{\text{Opx/l}}$ -Wert ist nur rund halb so hoch wie die experimentell oder durch Analyse von Opx-Matrix-Paaren aus basaltischen Gesteinen erhaltenen Daten. Ursache dafür mag eine Kombination von Effekten sein wie (a) Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten vom Chemismus (Peridotite sollten niedrigere Opx/l-Werte zeigen als Basalte), (b) Abhängigkeit von  $D$  von der Temperatur und (c) Probleme der sauberen Abtrennung von Opx aus Basalten.

### 3.4.3 Olivin

Das Olivingitter wird aus voneinander isolierten  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern aufgebaut, die untereinander durch zweiwertige Kationen in Sechserkoordination verbunden werden (siehe Abbildung 20). Diese Kationen nehmen zwei mit M1 und M2 bezeichnete Positionen ein, von denen die erste gegenüber einem Oktaeder tetragonal, die zweite näherungsweise trigonal verzerrt ist<sup>55</sup>. Die durchschnittlichen Metall-Sauerstoffabstände betragen im Forsterit

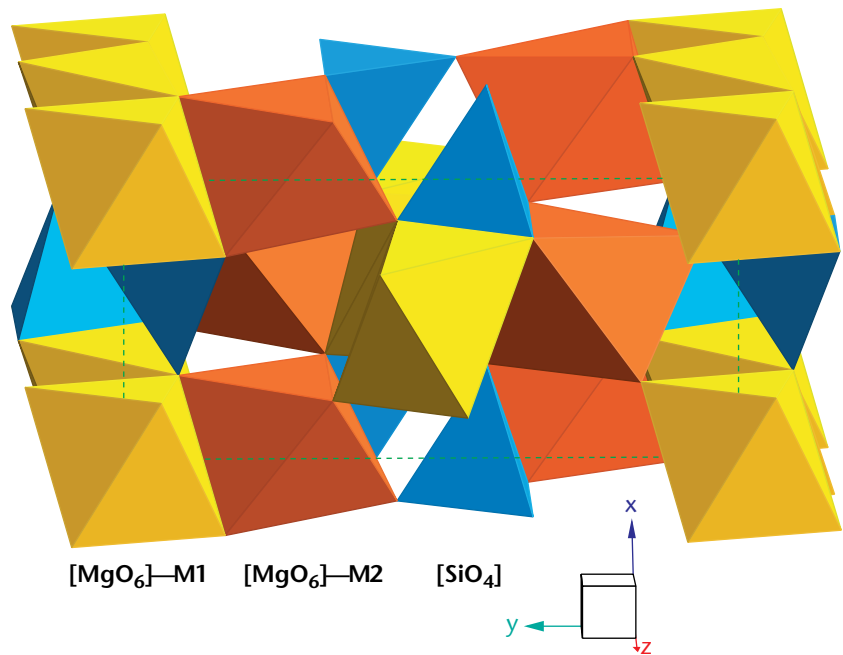


ABBILDUNG 20 Die Olivinstruktur; die M1- und M2-Positionen sind einander nicht exakt gleichwertig. 0.210nm für die M1- und 0.214nm für die M2-Position<sup>56</sup>. Demnach sind die REE viel zu groß, um in die Olivinstruktur zu passen, und man wird erwarten, daß diese Elementgruppe noch inkompatibler für Olivin ist als für Orthopyroxen.

Entsprechend schwierig ist die Auswertung experimenteller Untersuchungen zum REE-Einbau in Olivin. Natürliche und synthetische Olivine können beim Wachstum zudem kleinste Mengen an Schmelze inkorporiert haben, in der die REE gegenüber dem Olivin extrem angereichert sind. Genügend sauberes Separieren von Olivinen aus Vulkaniten erscheint ebenfalls fast unmöglich, und so verwundert es nicht, daß nur vergleichsweise wenige vertrauenswürdige Daten verfügbar sind. Für geochemisches Modellieren ist der Olivin allerdings auch nur von sehr untergeordneter Bedeutung; seine Ausscheidung aus einer Schmelze wird alle REE in der Restschmelze um fast identische Faktoren anreichern.

Zuverlässige Daten stammen von McKay<sup>57</sup> und Beattie<sup>62</sup> und wurden durch Dotierung von synthetischen Gemischen und natürlichen Vulkaniten, die lunare Basalte simulieren bzw. irdischen Alkalibasalt und Komatiit darstellen, erhalten (Abbildung 21). Die erhaltenen Verteilungskoeffizienten zeigen eine sehr starke Fraktionierung um mehrere Zehnerpotenzen, die ähnlich derjenigen ist, die man durch Analyse von Mineralen aus Peridotitxenolithen ableiten kann; für die schweren REE leitet man daraus Ol/l-Werte um

$$D_{\text{ol/l}} = D_{\text{ol/Cpx}} \times D_{\text{Cpx/l}} \approx 0.03 \times 0.3 \approx 0.01,$$

ab.

Für die leichten REE beobachtet man sehr hohe Variationen, die sich zumindest z.T. mit „Verunreinigungen“ wie Fluideinschlüssen korrelieren lassen. Dennoch sind die aus den Peridotitparagenesen abgeleiteten Ol/I-Daten für die leichten REE um in einigen Fällen mehrere Größenordnungen geringer als die direkt gewonnenen Ol/I-Verhältnisse.

TABELLE 6: Verteilungskoeffizienten Ol/I und Ol/Cpx<sup>a</sup>

REE	1 (Ol/I) <sup>57</sup>	2 (Ol/I) <sup>61</sup>	3 (Ol/Cpx) <sup>53</sup>	4 (Ol/Cpx) <sup>53</sup>	5 (Ol/Cpx) <sup>53</sup>	6 (Ol/Cpx) <sup>54</sup>
La			0.00031	0.00083	0.0082	0.00026
Ce	<0.0001	0.009	0.00018	0.00084	0.0047	<0.00004
Nd	0.00007	0.010	0.00008	0.00065	0.0021	<0.00010
Sm	0.00058	0.011	0.00020	0.00060	0.0014	<0.00026
Eu		0.010	0.00032	0.00070	0.0014	<0.00023
Gd	0.00102	0.012				0.00041
Tb			0.00098	0.0018	0.0024	
Dy		0.014	0.0013	0.0026	0.0039	0.00099
Ho			0.0021	0.0046	0.0049	
Er		0.017				
Tm			0.0090	0.0111	0.0123	
Yb	0.0194	0.023	0.0111	0.0173	0.0200	0.0100
Lu			0.0194	0.0270	0.0290	

a. 1: Ergebnisse der experimentellen Petrologie; 2 – 6 natürliche Paragenesen

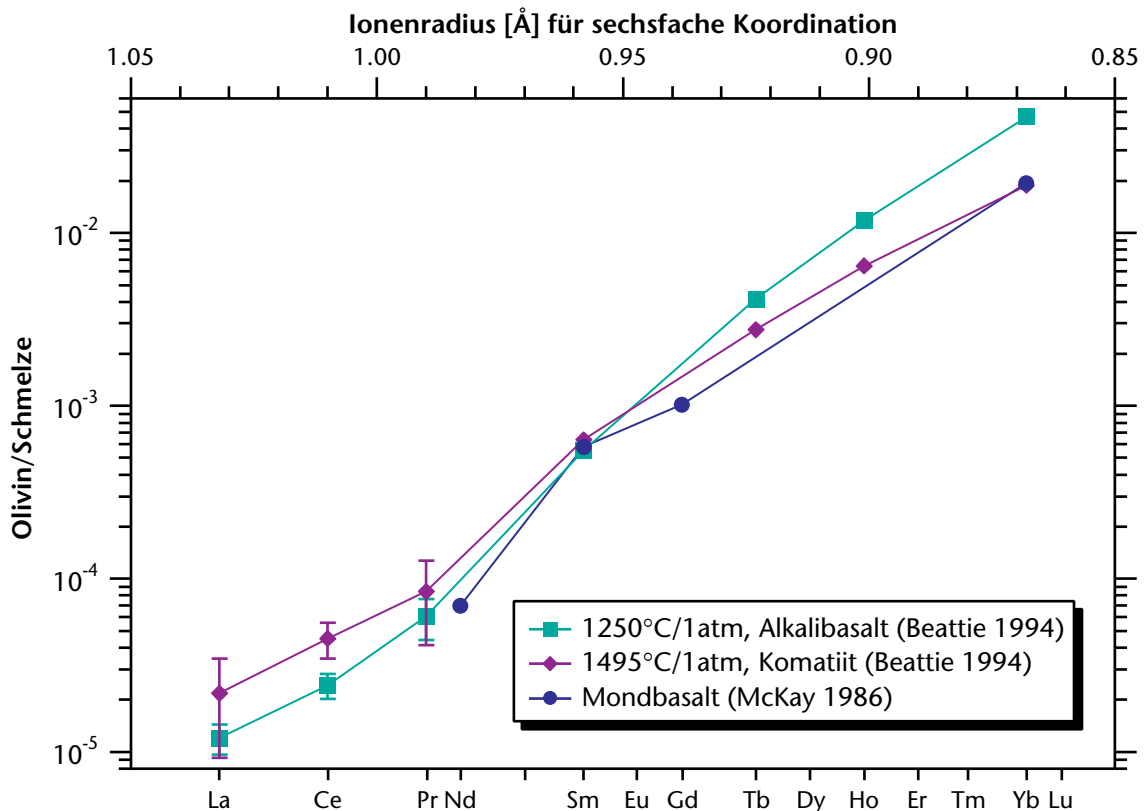


ABBILDUNG 21

Experimentell bestimmte Verteilungskoeffizienten Olvin/Schmelze für mafische und ultramafische Magmen (Quellen in Tabelle 6)

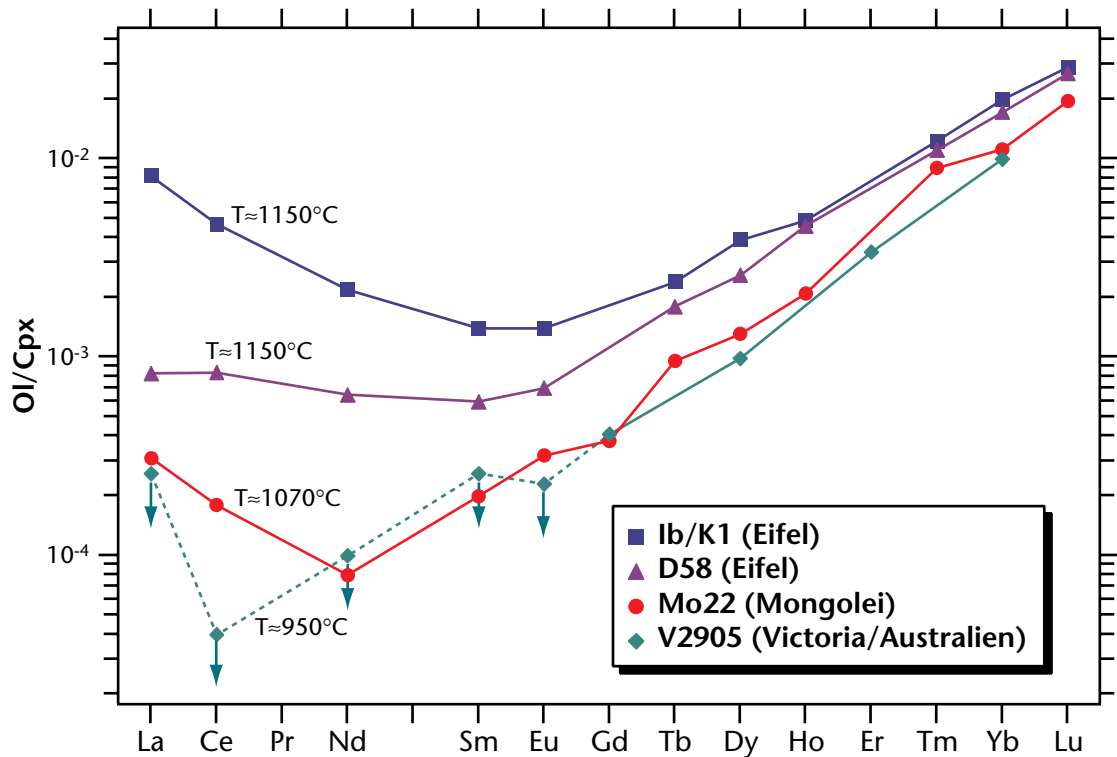


ABBILDUNG 22

Verteilungskoeffizienten Olivin/Klinopyroxen; siehe auch Tabelle 6. Der Anstieg der Werte mit T für die schweren REE könnte auf einen Temperatureffekt hindeuten; die Variation bei den leichten REE ist dagegen eher eine Frage der Verunreinigung. Mittels Laserablation konnten für Olivin der Probe V2905 nur Obergrenzen für die Elemente La bis Eu bestimmt werden.

#### 3.4.4 Granat

Granate kristallisieren aus Schmelzen zwar vorwiegend unter hohen Drücken; sie sind jedoch wichtige Minerale in Metamorphiten in der Erdkruste und im Erdmantel. Die Vertreter dieser kubisch kristallisierenden Orthosilikate haben die allgemeine chemische Formel  $X_3Y_2(\text{SiO}_4)_3$ , wobei X für Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mn oder Ca steht und Y für Al, Cr, Ti oder  $\text{Fe}^{3+}$ . Die Kristallstruktur des Granats besteht aus isolierten leicht verzerrten  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern (genauer: tetragonale Disphenoide), die über alle vier Ecken mit vier verschiedenen geringfügig verzerrten Oktaedern verbunden sind, in deren Zentrum die Y-Kationen stehen. Die größeren zweiwertigen Ionen besetzen die Lücken innerhalb des Si-Y-Netzwerks, in der sie von 8 Sauerstoffen verzerrt kubisch bzw. in Form eines verzerrten „dreieckigen Dodekaeders“ umgeben sind<sup>63</sup>, wie in Abbildung 23 gezeigt. Die Oktaeder teilen sechs ihrer zwölf Kanten mit den Dodekaedern. Die Tetraeder schließlich sind über gemeinsame Kanten mit den Dodekaedern verbunden und bilden so Ketten parallel der drei kubischen Achsen. Die große Zahl gemeinsamer Kanten bewirkt, daß die Granatstruktur eine ziemlich dichte Kugelpackung von Sauerstoffen darstellt. Die Raumerfüllung der Sauerstoffe in der Pyropstruktur beträgt  $\approx 70\%$  gegenüber  $74\%$  für eine dichteste Kugelpackung.

In den Dodekaedern sind vier der Sauerstoffe dem Kation näher als die vier übrigen; dementsprechend unterscheidet man einen X(1)-O(4)- von einem X(2)-O(4)-Abstand. Die Größe der Kationen, die sich in den X- und Y-Positionen unterbringen lassen, sind gegenseitig voneinander abhängig; d.h. je größer die Ionen in der Y-Position, desto größere Kationen lassen sich auch in die X-Position einbauen. So steigt z.B. vom Grossular  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  zum Andradit  $\text{Ca}_3\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SiO}_4)_3$  der Ionenradius der oktaedrisch koordinierten Kationen von  $0.53$  auf  $0.064\text{nm}$ ; dabei erhöht sich der Ca-O-Abstand um  $0.003\text{nm}$ .

Die Radien der Haupt- und Nebenelemente auf den Y-Positionen reichen von  $\approx 0.0535\text{nm}$  ( $\text{Al}^{3+}$ ) bis  $\approx 0.072\text{nm}$  ( $\text{Zr}^{4+}$ ) (Sechserkoordination), die auf den X-Plätzen von  $\approx 0.092\text{nm}$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ) bis  $\approx 0.112\text{nm}$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ) (Achterkoordination). Danach ist es eher unwahrscheinlich, daß die REE (Radien  $0.103\text{--}0.086\text{nm}$  für Sechserkoordination) die Y-Kationen ersetzen vermögen, vielleicht mit Ausnahme der schwersten REE. Dagegen sollten sie auf die X-Plätze der Granate gut passen, die dort Ca als Hauptelement haben [Ugrandit-Gruppe: Uwarowit, Grossular, Andradit] (REE-Radien  $1.16\text{--}0.98$  für Achterkoordination). Die leichten REE werden jedoch nicht unbedingt gut auf die X-Plätze der Pyralspit-Gruppe [Pyrop-Almandin-Spessartin] passen. Diese Vermutung wird durch den Onuma-Plot für einen Almandin-reichen Granat bestätigt (Abbildung 6, Seite 14), für den das Gitterplatzoptimum im Bereich der schweren REE liegt, während die leichten REE und Ca weit davon entfernt plotten.

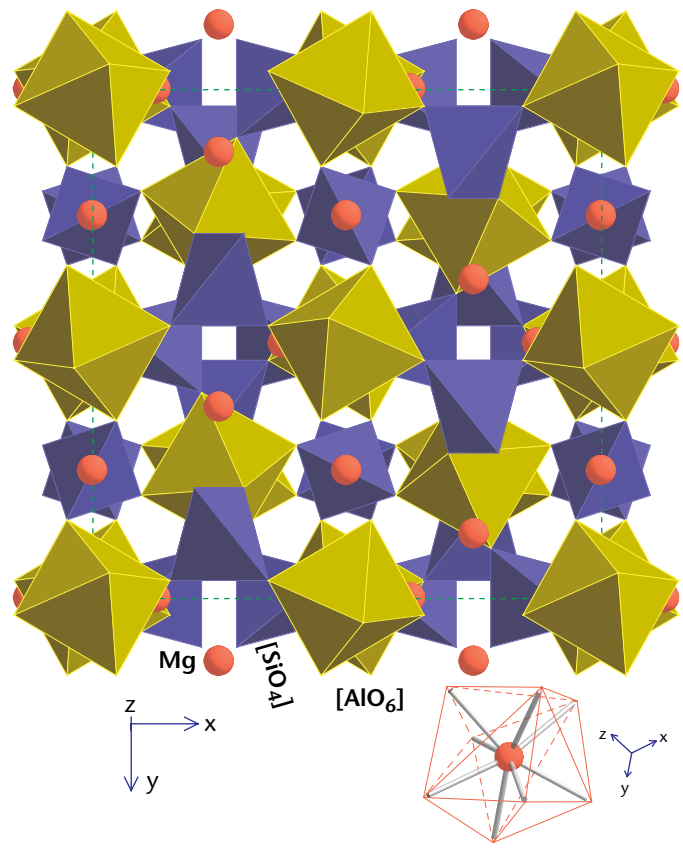


ABBILDUNG 23 die Struktur der Granate am Beispiel von Pyrop; Mg ist achtfach durch Sauerstoff koordiniert (Zeichnung unten rechts)

TABELLE 7: Verteilungskoeffizienten Granat/ Schmelze: experimentelle Ergebnisse

Element	$1^{76}$	$2^{76}$	$3^{76}$	$4^{64}$	$5^{59}$	$6^{65}$
La	0.024	0.025	0.028			0.08
Ce	0.043	0.04	0.08	0.021	0.08	0.8
Nd	0.082	0.086	0.222	0.087		1.5
Sm	0.53	0.83	0.81	0.19	3.5	5
Eu	0.72	0.74	1.54	0.32		5.5
Gd	0.97	1.13	4.59	0.498		
Tb						16
Dy	2.6	4.4	9	1.06		
Er	6.2	11	20	2.00		
Tm					9.5	
Yb	7.7	14	24	4.03		60
Lu	6.8	16	24			60

Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zum REE-Einbau in Granate sind in Abbildung 24 angegeben. Daraus ist zum einen die starke Präferenz des Granats für die schweren REE zu erkennen, und zum anderen daß die Verteilungskoeffizienten in der Reihenfolge Pyrop  $\rightarrow$  Almandin ansteigen – beides im Einklang mit den kristallchemischen Erwartungen. Darüber hinaus beobachtet man wieder den charakteristischen Trend, daß die D-Werte in der Richtung von (ultra-)mafischen zu sauren Schmelzen ansteigen.

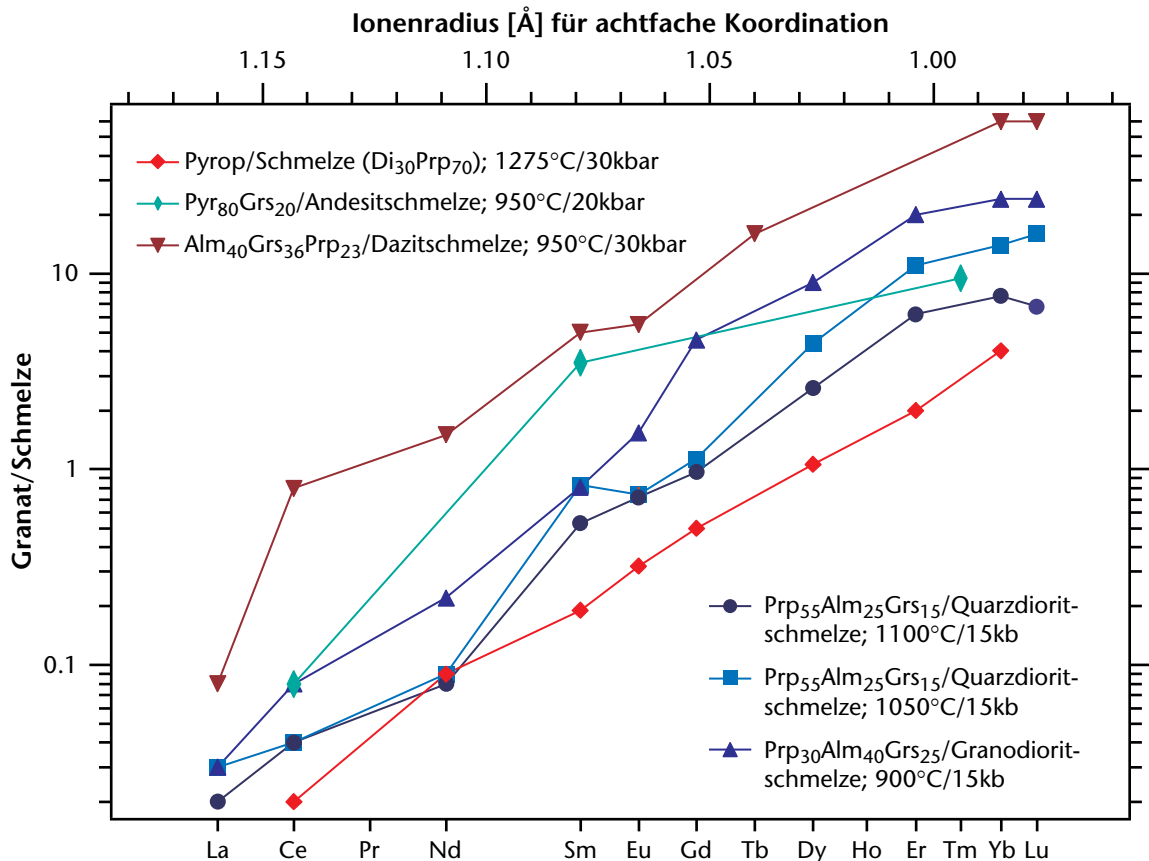


ABBILDUNG 24

Verteilungskoeffizienten zwischen Granat und Schmelzen nach experimentell-petrologischen Ergebnissen (Literaturquellen siehe Tabelle 7).

Derselbe Befund ergibt sich aus der Messung natürlicher Paragenesen, wie Abbildung 25 zeigt. Das demonstriert wieder klar die kristallchemische Kontrolle, welcher der REE-Einbau in die Granatstruktur offensichtlich unterworfen ist, d.h. die leichten REE lassen sich nur sehr untergeordnet gegen Mg im Pyrop ersetzen, während die schweren REE eine starke Präferenz für die Granate gegenüber Schmelzen aller Zusammensetzungen haben.

Abbildung 26 zeigt schließlich noch die REE-Verteilungsmuster eines Granat-Chromdiopsid-Paares aus einem Granatperidotitxenolith (Vitim 313-4<sup>66</sup>) sowie die Verteilungskoeffizienten Grt/Cpx. Dieses Beispiel illustriert die starke Präferenz des Granats über den Klinopyroxen für die schweren REE, während sich die leichten REE praktisch quantitativ im Pyroxen befinden. Dies ist ein wichtiger Befund, weil Klinopyroxene und Granate die wichtigsten Träger der REE in Gesteinen des obersten Erdmantels sind.

**TABELLE 8: Verteilungskoeffizienten Granat/Schmelze: Natürliche Paragenesen<sup>77</sup>**

Element	1	2	3
La	0.0004	0.026	0.39
Ce		0.051	0.55
Sm	0.115	0.61	5.7
Eu	0.187	1.02	1.4
Gd	0.46	2.1	14
Tb	0.53	4.2	20.5
Ho	1.30	13.3	32.3
Yb	4.4	37.4	26.9
Lu	6.1	41.8	24.4

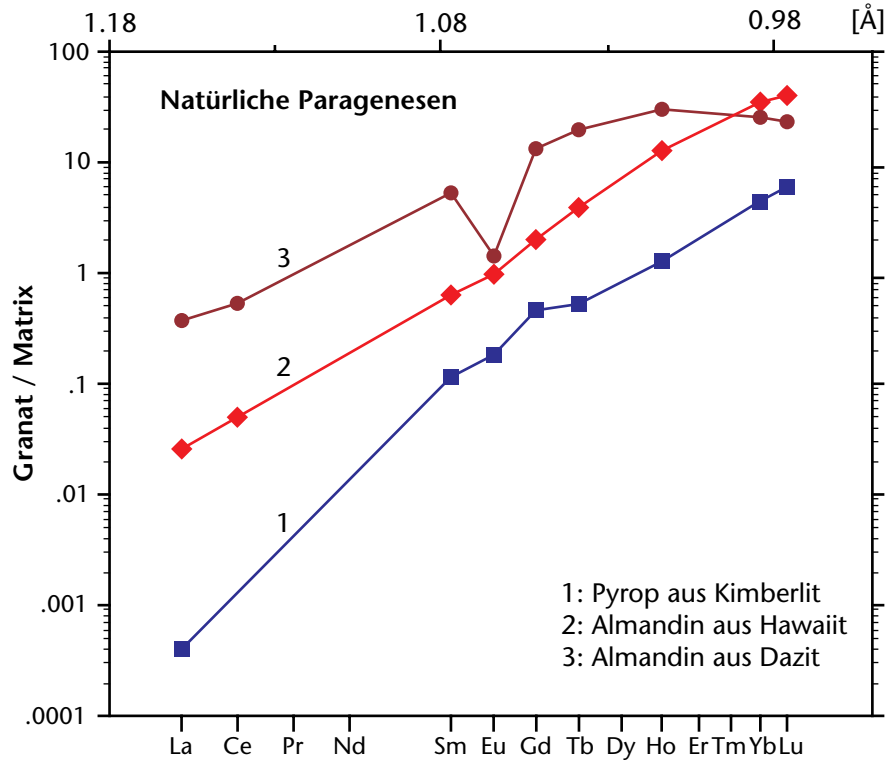


ABBILDUNG 25

REE-Verteilung zwischen magmatischen Granaten und Matrix; Daten und Literaturquellen laut Tabelle 8.

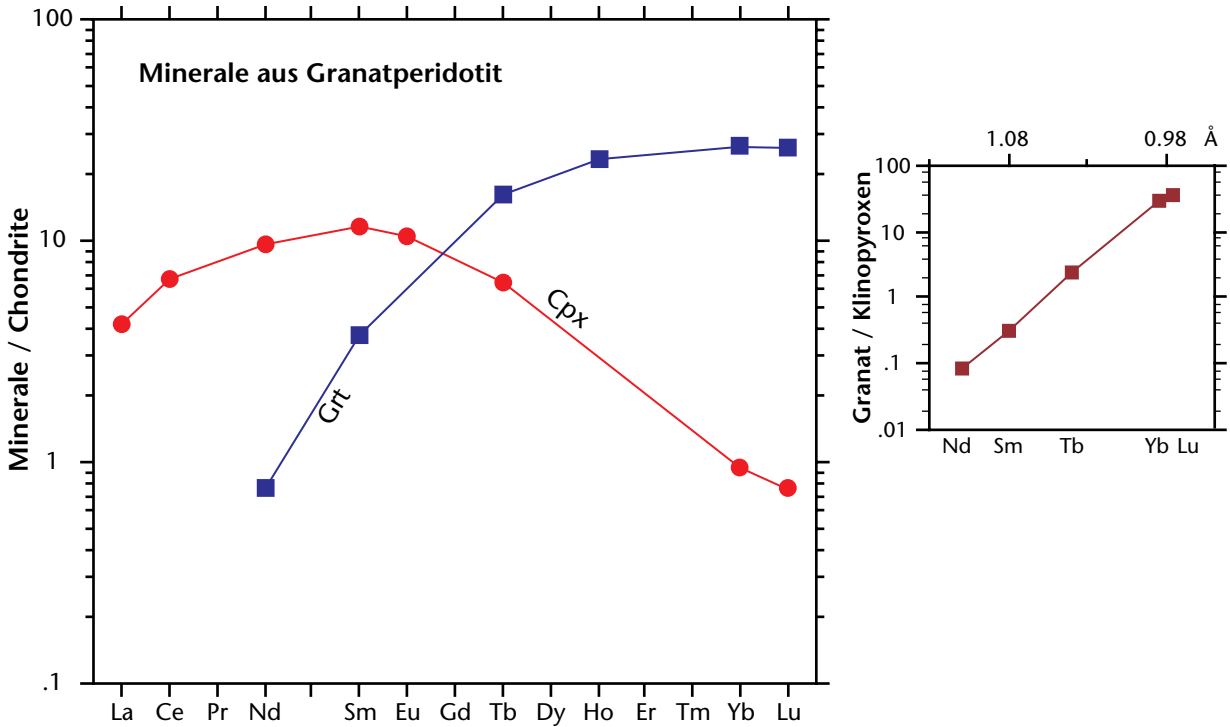


ABBILDUNG 26

REE in Granat und Klinopyroxen aus Peridotit



Unter den wichtigen gesteinsbildenden Mineralen ist der Granat das einzige, das die schweren REE bevorzugt über die Schmelze einbaut, dabei aber so gut wie keine leichten REE aufnimmt. Granat ist ein wichtiges Mineral in großen Teilen des oberen Erdmantels (Granatperidotit, Eklogit). Infolge seiner charakteristischen REE-Fraktionierung sind die REE-Verteilungsmuster von sich aus dem Mantel durch partielle Aufschmelzung ableitenden Gesteinen vielfach dazu benutzt worden, um auf die Quellregionen dieser Schmelzen zu schließen sowie die Art des Aufschmelzprozesses und/oder Magmenfraktionierungsprozesse zu verfolgen. Um das machen zu können, muß man jedoch oft eine unfraktionierte REE-Verteilung der Quellregion voraussetzen – eine Bedingung, die auf Grund von isotopengeochemischen Befunden im Detail zu vereinfachend ist.

**TABELLE 9: Granat und Chromdiopsid aus Granatperidotit (Vitim/ Ostsibirien)<sup>a</sup>**

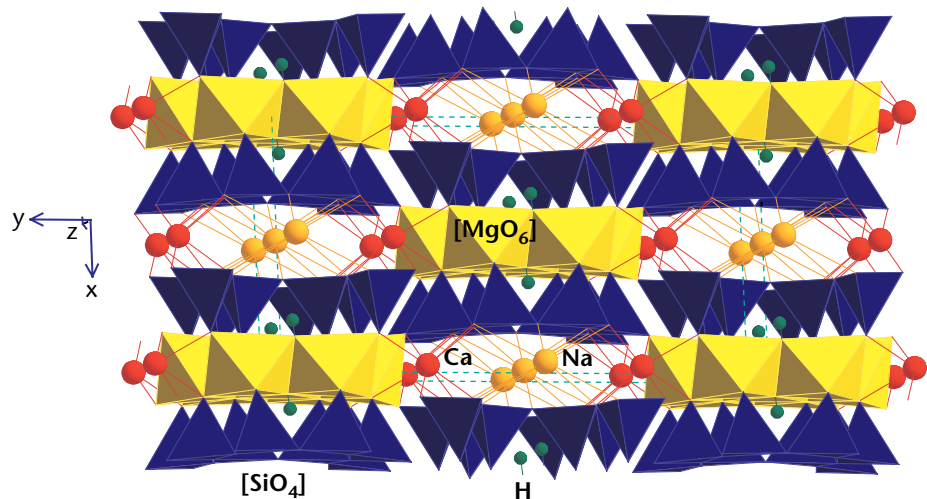
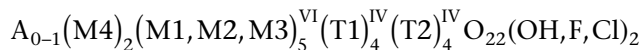
Element	Grt [ppm]	Cpx [ppm]	Grt/Cpx
La	<0.04	1.29	<0.03
Nd	0.47	5.7	0.082
Sm	0.715	2.21	0.32
Eu		0.75	
Tb	0.76	0.31	2.45
Ho	1.64		
Yb	5.45	0.19	28.7
Lu	0.83	0.024	34.6

a. eigene Daten und [66]; Äquilibriumstemperatur  $\approx 1100^\circ\text{C}$

### 3.4.5 Amphibol

Das wesentliche Merkmal der Amphibolstruktur ist die Doppelkette von miteinander über Ecken vernetzten Tetraedern, die sich in einer Richtung „unendlich“ ausdehnen und die Stöchiometrie  $(\text{T}_4\text{O}_{11})_\infty$  haben. Die Standardformel der Amphibole kann geschrieben werden als  $\text{A}_{0-1}\text{B}_2\text{C}_5^{\text{VI}}\text{T}_8^{\text{IV}}\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$

oder, in der Terminologie der Gitterplatzbesetzung, als



**ABBILDUNG 27**

Die Struktur der Klinkoamphibole am Beispiel des Pargasits,  $\text{Ca}_2(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})\text{Mg}_5\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_3$ . Ca und Na besetzen die großen M4-Positionen, während Mg die drei etwas voneinander verschiedenen Positionen M1, M2 und M3 einnimmt.

Diese Strukturformel läßt sich formal auseinandernehmen in einen Pyroxenanteil und einen Schichtsilikatanteil.

Pyroxenanteil:  $B_2C_2T_4O_{12} (M4)_2(M2)_2 (T2)_4O_{12}$

Schichtsilikatanteil:  $A_{0-1}C_3T_4O_{10}(OH,F,Cl)_2A_{0-1}(M1)_2(M3)_1 (T1)_4O_{10}(OH,F,Cl)_2$

Die Struktur der Klinkoamphibole (Ca-Amphibole, Na-Ca-Amphibole, Alkali-amphibole, einige Fe-Mg-Mn-Amphibole) ist in Abbildung 27 schematisch dargestellt. Die sechs- bis achtfach koordinierte (M4)-Position ist äquivalent der (M2)-Position der Pyroxene und die sechsfach koordinierte (M2)-Position ist der (M1)-Position der Pyroxene äquivalent<sup>67</sup>. Die (M1)-Position der Amphibole ist von vier Sauerstoffen und drei (OH, F, Cl, O<sup>2-</sup>) umgeben und die (M3)-Position von vier Sauerstoffen plus zwei (OH, F, Cl, O<sup>2-</sup>). Die (T2)-Position ist mit zwei benachbarten Tetraedern verbunden, ebenfalls wie bei den Pyroxenen und der (T1)-Gitterplatz mit drei benachbarten Tetraedern, so wie das auch bei den Schichtsilikaten der Fall ist. Nach diesem Formalismus läßt sich z.B. der Tremolit  $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$  zerlegen in 2 Diopsid  $CaMgSi_2O_6$  + 1 Talk  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  oder Edenit  $NaCa_2Mg_5(AlSi_7)O_{22}(OH)_2$  in 2 Diopsid plus Na-Biotit  $NaMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ .

**TABELLE 10: Verteilungskoeffizienten Amphibol/Matrix (Ergebnisse der experimentellen Petrologie: gefüllte Symbole; natürliche Paragenesen: offene Symbole)**

Element	1 <sup>68</sup>	2 <sup>68</sup>	3 <sup>68</sup>	4 <sup>69</sup>	5 <sup>70</sup>	6 <sup>65</sup>	7 <sup>41</sup>	8 <sup>41</sup>
La	0.116	0.0437	0.0274	0.232	0.055	0.10	0.27	
Ce	0.185	0.0709	0.0293	0.423	0.096	0.15	0.34	1.2
Pr	0.277				0.17			
Nd	0.396	0.123	0.0325	1.000	0.25			3.2
Sm	0.651	0.158	0.0240	1.650		0.70	0.91	5.4
Eu	0.657	0.175	0.0498	1.748		0.70	1.01	3.6
Gd	0.933	0.188	0.0180	2.120	0.32		1.1	
Tb	1.00					0.65	1.4	
Dy	0.967	0.165	0.0136					9
Ho	1.03					0.62		
Er	0.851	0.175	0.0318			0.57		8
Tm	0.816					0.51		
Yb	0.787	0.177	0.102	1.653	0.55		0.97	6.2
Lu	0.698					0.43	0.89	4.5

Die T-Gitterplätze der Amphibole sind natürlich mit Si, Al und gegebenenfalls mit kleinen Mengen von Fe<sup>3+</sup> oder Ti zu besetzen und die C-Positionen (M1, M2, M3) mit Al, Ti, Fe<sup>3+</sup>, Cr, Mg, Fe<sup>2+</sup>, Zn und Mn. Die größeren Kationen, also insbes. Ca sowie gegebenenfalls Na und überschüssiges Mg, Fe<sup>2+</sup>, Zn, Mn und werden auf die B-Positionen (M4) verrechnet und K sowie ggf. überschüssiges Na auf die A-Positionen. Diese formalen Rechenvorschriften werden durch Kristallstrukturanalysen gestützt. In Analogie zur Pyroxenstruktur wird man vermuten, daß die REE vorzugsweise Ca ersetzen, also vor allem in die B-Positionen eintreten und vielleicht untergeordnet in die kleineren und niedriger koordinierten C-Positionen. Die durch zwölf Sauerstoffe koordinierte A-Position dürfte dagegen – zumindest für die schweren REE – zu groß sein.

**TABELLE 11: Amphibol und Klinopyroxen aus Spinellperidotit/Eifel<sup>a</sup>**

Element	Cpx [ppm]	Amp [ppm]	Cpx/Amp
La	16.4	29	1.77
Ce	50	88	1.76
Nd	28	51	1.82
Sm	5.15	8.3	1.61
Eu	1.60	2.55	1.59
Tb	0.51	0.80	1.57
Dy	2.85	3.80	1.33
Yb	0.92	1.23	1.34
Lu	0.149	0.197	1.32

a. eigene Daten; Äquilibrierungstemperatur ≈ 950°C

Die meisten der in Abbildung 28 aufgetragenen und in Tabelle 10 aufgeführten Verteilungskoeffizienten zeigen REE-Muster, die denen von Cpx/l sehr ähnlich sind. Koexistieren in einem Gestein Amp und Cpx, dann sind ihre REE-Gehalte oft ebenfalls sehr ähnlich, wobei die Gehalte im Amp meist etwas höher sind (Abbildung 29 und Tabelle 11 für koexistierende Minerale aus einem Peridotit). Die Daten für natürliche Paragenesen zeigen wiederum eine starke Abhängigkeit vom Chemismus der Schmelze. Da die Verteilungskoeffizienten Amp/l Werte von 1 überschreiten können und da zudem die REE durch Amphibol deutlich bis stark fraktioniert werden, wird dieses Mineral für die REE-Fraktionierung in Magmen – sowohl bei partieller Aufschmelzung als auch bei der fraktionierten Kristallisation – eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen.

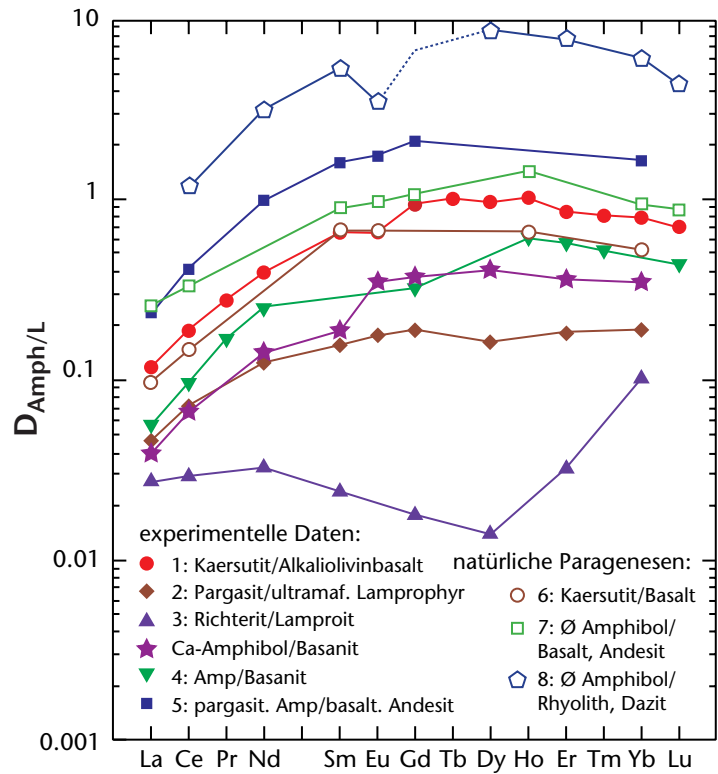


ABBILDUNG 28 Verteilungskoeffizienten Amphibol/Vulkanite; der Anstieg mit dem SiO<sub>2</sub>-Gehalt der Schmelze für die natürlichen Paragenesen ist markant. Literaturhinweise siehe Tabelle 10; die Zahlen in der Abbildung beziehen sich auf die Nummerierung in der Tabelle; Daten für Ca-Amp/Basanit nach [71]. Weitere Daten siehe Abbildung 11, Seite 23<sup>35</sup>.

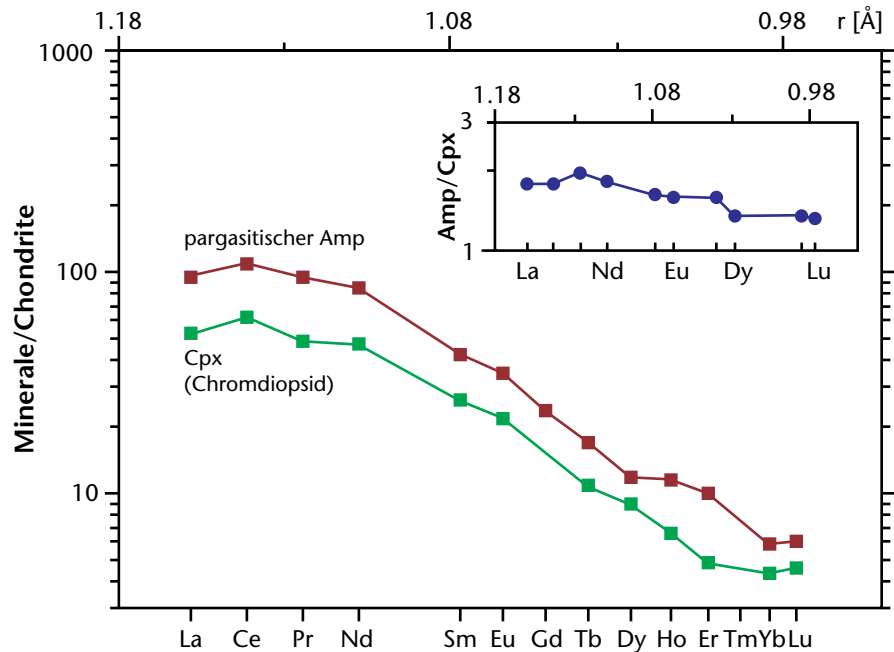
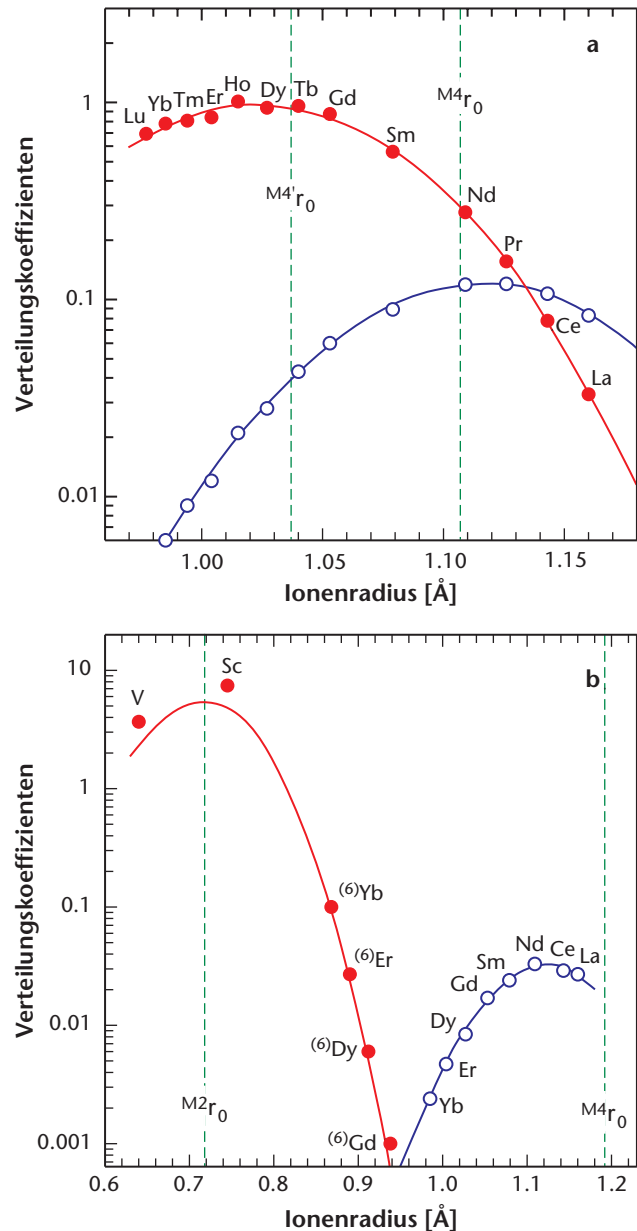


ABBILDUNG 29

REE in Amphibol und Klinopyroxen aus einem Spinellperidotit (Tabelle 11)

Bottazzi et al.<sup>68</sup> haben von einigen ihrer synthetisierten Amphibole eine Kristallstrukturbestimmung vorgenommen und ihre Verteilungskoeffizienten Amp/l nach dem Modell von Blundy & Wood (1994<sup>32</sup>) ausgewertet. In Abbildung 28 ist unmittelbar zu erkennen, daß die Daten für Richterit/Basanit nicht mit dem Modell konform sind, wenn man annimmt, daß die REE ausschließlich die M4-Position besetzen, denn die Verteilungskoeffizienten lassen sich nicht sinnvoll durch eine Parabel beschreiben. Im unteren Teil von Abbildung 30 sind daher zwei Parabeln für die Verteilungskoeffizienten gerechnet, eine für die M4- und die andere für die M2-Position im Richterit. Die beiden gestrichelten Linien bei ca. 0.072nm und 0.119nm entsprechen der Größe des Kationenplatzes der M2- bzw. M4-Position nach der Strukturanalyse. Die leichten REE bis zum Sm werden quantitativ auf die M4-Position gesteckt; für die schweren REE wird eine Verteilung auf beide Gitterplätze vorgeschlagen. Etwas überraschend erscheinen die niedrigen Werte der Verteilungskoeffizienten für diesen Na,Ca-Amphibol.

Für das Paar Kaersutit (ein Ti-reicher Amphibol) – Schmelze nahmen Bottazzi et al. eine Besetzung von zwei etwas ungleichwertigen M4-Positionen an. Die eine ist die reguläre durch Ca eingenommene, die andere (M4') ist durch Fe und Mg besetzt. Das Maximum der REE-Verteilungskoeffizienten liegt bei den schweren REE, entsprechend einem achtfach koordinierten Ionenradius von ca. 0.103nm, erheblich kleiner als Ca. Dieser Radius entspricht einem oktaedrischen von 0.091nm, was mit der Größe der M4-Position in Fe-Cummingtonit  $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  gut übereinstimmt. Abbildung 30a zeigt eine doppelte Parabelanpassung für Kaersutit/Schmelze. Es ist zu erkennen, daß nach diesem Modell lediglich die leichtesten REE die reguläre M4-Position besetzen, während der große Rest auf die kleinere M4'-Position geht. Es ergibt sich die nicht intuitiv erwartete Schlussfolgerung, daß die Ca-Position der Amphibole für die Besetzung der REE eine eher untergeordnete Stellung

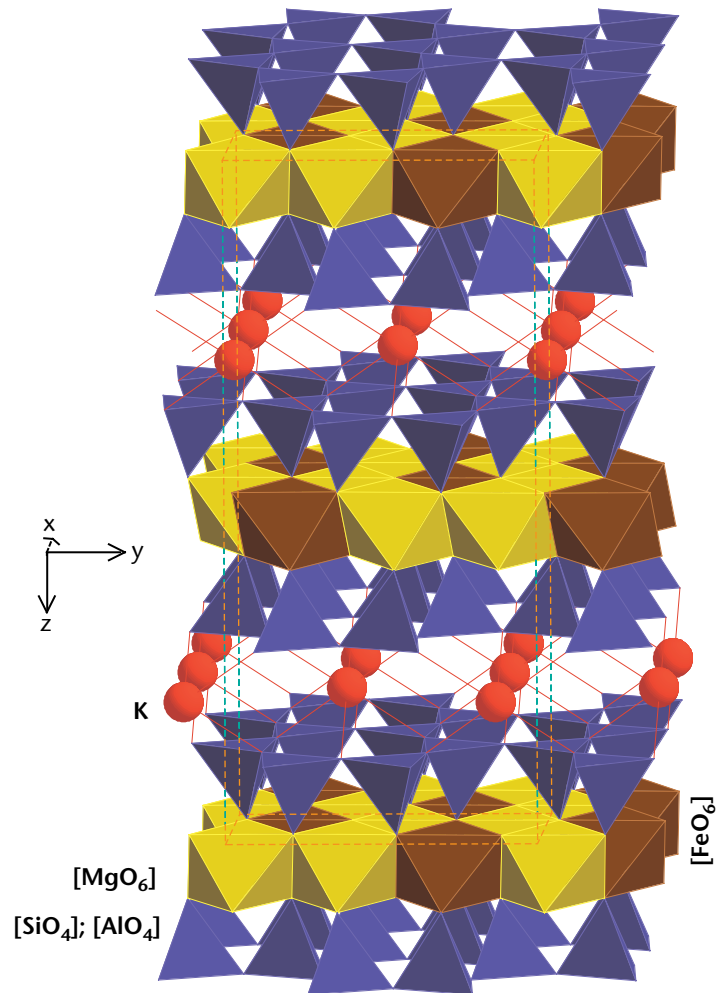


**ABBILDUNG 30** Beschreibung der Verteilungskoeffizienten für (a) Kaersutit/Alkaliolivinbasalt und (b) Richterit/Lamproit (Abbildung 28, Tabelle 10<sup>68</sup>) nach dem Modell von Blundy & Wood<sup>32</sup> durch Verteilung der REE auf unterschiedliche Gitterpositionen in den Amphibolen, nämlich zwei ungleichwertige M4-Positionen für den Kaersutit und M4 und M2 im Richterit. Die Ionenradien gelten für achtfache Koordination, auch wenn dies für die M2- und die M4'-Position eine Vereinfachung ist; sie ist zulässig, weil zwischen Radien für acht- und sechsfache Koordination ungefähr ein konstantes Verhältnis besteht.

einnimmt. Für den analysierten Kaersutit ist dieser Schluß wohl plausibel, weil dessen M4'-Gitterposition eine Größe aufweist, die derjenigen der schweren REE äquivalent ist. Weniger plausibel ist, daß das Maximum der Parabel für die M4'-Position um rund eine Zehnerpotenz über dem Maximum für die M4-Position liegt, was zur Folge hat, daß nach dieser Modellierung selbst Nd noch bevorzugt in die M4'-Position eintritt, obwohl sein Ionenradius dem optimalen Radius des M4-Platzes entspricht.

### 3.4.6 Glimmer

Die Minerale der Glimmergruppe bestehen in ihrer einfachsten Form aus negativ geladenen 2:1-Lagen, die durch große Kationen untereinander verbunden sind (Abbildung 31). Eine 2:1-Lage setzt sich zusammen aus zwei Tetraederlagen der Zusammensetzung  $T_2O_5$  und einer Oktaederlage dazwischen. Die Tetraeder sind untereinander über Ecken mit drei anderen Tetraedern vernetzt und bilden auf diese Weise sechseckige „eindimensionale“ Netze. Die vierte Ecke des Tetraeders weist in eine Richtung senkrecht zu den Netzen und bildet Teil der Oktaederschicht, in der die einzelnen Oktaeder über Kanten miteinander verbunden sind. Die Oktaederlagen bestehen aus den Sauerstoffen, die mit den Tetraedern geteilt werden und aus Hydroxylionen (F, Cl), die nicht geteilt werden sowie dem Zentralkation. Die kleinste strukturelle Einheit enthält drei Oktaeder. Wenn alle Oktaederpositionen mit Kationen besetzt sind, spricht man von trioktaedrischen Glimmern, sind nur  $\frac{2}{3}$  der Oktaederpositionen besetzt, von dioktaedrischen Glimmern. Die Tetraederpositionen



**ABBILDUNG 31** Struktur der Glimmer am Beispiel des Biotits. Die  $[(Mg,Fe)O_6]$ -Oktaeder liegen zwischen zwei  $[(Si,Al)O_4]$ -Tetraederschichten (hier kein Al ausgewiesen); diese Dreierschichten sind untereinander durch die großen K-Ionen verbunden.

der natürlichen Glimmer sind in der Regel mit Si und Al besetzt, die Oktaederpositionen durch Mg, Fe oder Al; in selteneren Fällen können andere mittelgroße Kationen in diese Oktaeder eintreten, z.B. Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu und Zn. Die Zwischenschichtkationen sind normalerweise K oder Na. Typische trioktaedrische Glimmer sind z.B. Phlogopit  $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$  und Biotit,  $K(Mg,Fe)_3(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ , dioktaedrische Glimmer Muskovit  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$  oder Paragonit  $NaAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ . Die Ladung einer 2:1-Schicht liegt bei den Glimmern im engeren Sinn um -1, bei den Sprödglimmern, deren Schichtpakete durch zweiwertige Kationen (meist Ca, z.B. im Margarit  $CaAl_2Si_2Al_2O_{10}(OH)_2$ ) zusammengehalten werden, um -2.

Experimentelle Untersuchungen zum Einbau der REE in Glimmer sind immer noch spärlich. Literaturdaten für Glimmer/Matrix sind zwar zahlreich, weisen jedoch extreme Variationsbreiten auf zwischen  $\approx 0.00X$  und  $X$  auf. Übereinstimmung besteht nur dahingehend, daß Glimmer die REE untereinander nicht extrem fraktionieren. Nach kristallchemischen Überlegungen sollte man erwarten, daß Verteilungskoeffizienten zwischen Glimmer und Schmelze niedrig sind, was durch experimentelle Daten bestätigt wird<sup>70</sup>. Die Oktaederpositionen sollten allenfalls zur Inkorporation der schweren REE geeignet sein, denn sie sind in Biotit nicht nennenswert größer, als es dem  $Mg^{2+}$  entspricht. Die Plätze, die durch die zwölffach koordinierten Zwischenschichtkationen besetzt sind, sind dagegen eher zu groß für Aufnahme der REE. Eigene Messungen von Glimmern aus Peridotiten (Phlogopit) und Eklogiten (Phengit) produzierten sehr niedrige REE-Gehalte bzw. in einigen Fällen unreproduzierbare Werte. In den letzt genannten Fällen ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß die REE in Einschlüssen zwischen den Schichtpaketen der Glimmer sitzen, z.B. Apatit oder Klinopyroxen. Die den Glimmern gern zugeschriebene „Lumpensammlerfunktion“ beschränkt sich wohl auf die Elemente, die sich kristallchemisch leicht in die Glimmerstruktur einpassen lassen (z.B. alle Alkalien oder die schweren Erdalkalien).

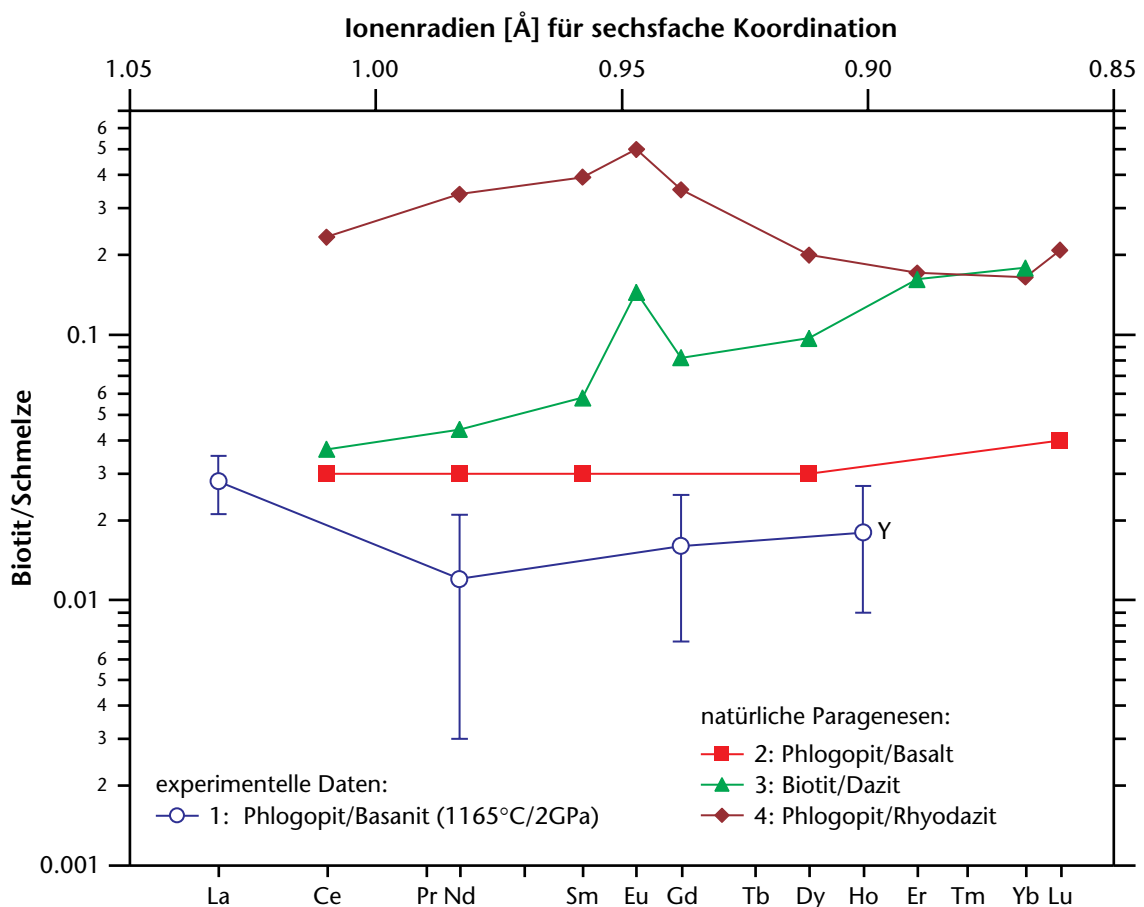


ABBILDUNG 32

Verteilungskoeffizienten der REE zwischen (Mg,Fe)-Glimmern und Vulkaniten (Daten siehe Tabelle 12; sie sind dort mit derselben Nummer kodiert wie in der Abbildung). Für den experimentellen Datensatz ist der Y-Wert an der Position von Ho eingetragen, weil beide Elemente identische Ionenradien aufweisen.

Einige Beispiele für Biotit/Schmelze und Biotit/Matrix-Verteilungskoeffizienten sind in Abbildung 32 und Tabelle 12 nach Literaturdaten zusammengestellt. Sehr niedrige Werte wurden sowohl für Biotite aus basischen als auch aus sauren Vulkaniten berichtet. Die

„wahren“ Verteilungskoeffizienten scheinen daher tatsächlich sehr niedrig zu liegen, zumindest wenn Minerale wie Pyroxene, Amphibole oder Feldspäte in Konkurrenz mit den Glimmern um die REE-Aufnahme stehen. Für geochemisches Modellieren sollten daher nur die niedrigsten Werte Verwendung finden. Verdächtig ist allerdings die fehlende Fraktionierung der Datensätze 1 und 2, was als Effekt einer Kontamination gedeutet werden könnte, so daß diese Verteilungskoeffizienten sogar nur Obergrenzen darstellen mögen. Für den Anstieg der Verteilungskoeffizienten für Biotit/Dazit zu den schweren REE hin könnten Einschlüsse z.B. von Zirkon verantwortlich gemacht werden; dies ist jedoch nicht zu belegen. Als vorsichtiges Fazit kann gesagt werden, daß zumindest die Glimmer der Biotitreihe nur sehr geringe Mengen an REE aufnehmen, die sich auf die Fraktionierung dieser Elemente in Magmen nicht nennenswert auswirken sollten.

Bei Glimmern oder anderen Schichtsilikaten wie Margarit, die Ca als Hauptelement enthalten, sollte eher die Möglichkeit des REE-Einbaus durch Austausch gegen Ca gegeben sein; für dieses Mineral sind mir jedoch keine Daten bekannt. Für Hellglimmer und Chlorite sind die Literaturdaten sehr inkonsistent (siehe z.B. Zusammenstellung von [72]), und viele Datensätze sind durch eine nur geringe REE-Fraktionierung gekennzeichnet, die keine Kontrolle durch die Kristallstruktur

**TABELLE 12: Biotit/Schmelze und Biotit/Matrix-Verteilungskoeffizienten für die Seltenen Erden**

Element	1 <sup>70</sup>	2 <sup>41</sup>	3 <sup>61</sup>	4 <sup>61</sup>
La	0.028			
Ce		0.03	0.037	0.234
Nd	0.012	0.03	0.044	0.339
Sm		0.03	0.058	0.392
Eu			0.145	0.501
Gd	0.016		0.082	0.353
Dy		0.03	0.097	0.200
Er	0.018 (Y)		0.162	0.171
Yb			0.179	0.165
Lu		0.04		0.208

erkennen lassen und daher den Verdacht einer Verfälschung durch Kontamination erwecken. Eine systematische Studie der Residenz von Spurenelementen in Graniten mittels Laserablation hat gezeigt, daß weder primäre Biotite noch Muskovite nennenswerte Mengen an REE führen<sup>73</sup>. Die angegebenen Gehalte liegen typischerweise im sub-ppm-Bereich und häufig unterhalb der Nachweisgrenze. Der weitaus größte Teil der REE in diesen Graniten ist in Akzessorien wie Monazit, Xenotim, Allanit, Apatit oder Zirkon konzentriert.

3.4.7 Feldspäte

Die Feldspäte haben die generelle Formel  $AT_4O_8$ , oder, wenn man berücksichtigen will, daß Kationen verschiedener Wertigkeit in A und T eintreten können,  $A_x^{1+}A_{1-x}^{2+}T_{2-x}^{3+}T_{2+x}^{4+}O_8$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Darin werden die T-Positionen durch Si und Al eingenommen und die A-Plätze durch große Kationen – K, Na, Ca und Ba, seltener durch andere große Kationen wie Rb, Sr, Pb, Tl oder  $NH_4$ . Die Feldspatstruktur besteht aus  $TO_4$ -Tetraedern, die über alle vier Ecken untereinander mit vier benachbarten Tetraedern verbunden sind (siehe Abbildung 33). Dadurch ergibt sich parallel der a-Achse (x in der Abbildung) das Muster einer doppelten Kurbelwelle aus  $TO_4$ -Tetraedern. Die den Ladungsausgleich bewirkenden großen A-Kationen besetzen irreguläre Hohlräume im Netzwerk der  $TO_4$ -Tetraeder.

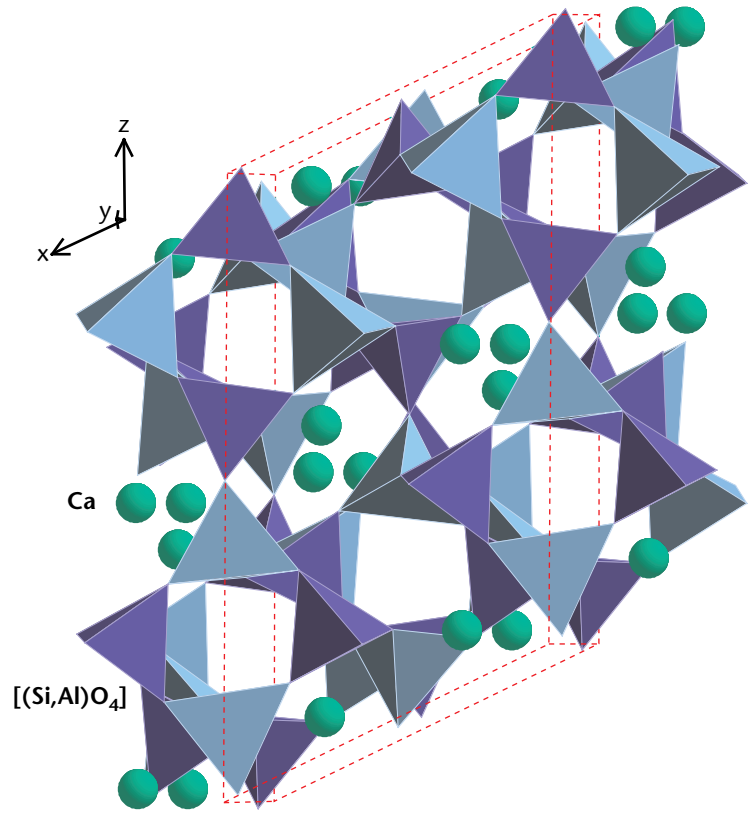
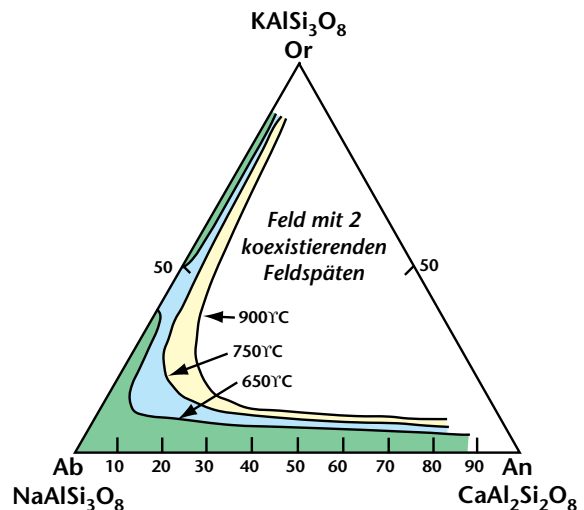


ABBILDUNG 33 Die Struktur der Feldspäte am Beispiel des Anorthits.

Die Koordination dieser Kationen liegt zwischen neunfach (K, Ba) und siebenfach (Ca, Na). Vollständige Mischbarkeit ist zwischen Albit  $NaAlSi_3O_8$  und Anorthit  $CaAl_2Si_2O_8$  sowie zwischen Albit und K-Feldspat  $KAlSi_3O_8$  verwirklicht, nicht aber zwischen Anorthit und K-Feldspat (Abbildung 34).

In Anbetracht der großen Verbreitung von Mineralen der Feldspatgruppe in der Erdkruste ist es nicht verwunderlich, daß die Feldspäte zu den best untersuchten Mineralen gehören. Das schließt auch geochemische Untersuchungen zum Spurenelementeinbau ein.

ABBILDUNG 34 Das ternäre System Anorthit – Albit – Orthoklas. Mit zunehmendem Druck wandern die Grenzen der ternären Mischkristallfelder in Richtung auf die binären Felder.



Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zur REE-Verteilung zwischen Plagioklas und Schmelze in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck sind in Abbildung 35 dargestellt und in Tabelle 13 angegeben. Die einzige Möglichkeit, die REE auf Gitterplätzen in der Kristallstruktur der Feldspäte unterzubringen, ist die Besetzung der A-Posi-



tionen. Sie sind allerdings insbesondere für die schweren REE erheblich zu groß, was schon aus dem Onuma-Plot (Abbildung 8, Seite 16) für ein natürliches Feldspat/Matrix-System deutlich abzulesen war. Es ist daher nicht verwunderlich, daß auch die Experimente eine Präferenz der Plagioklase für die leichten über die schweren REE zeigen. Aber auch die leichten REE sind als inkompatibel für die Plagioklasstruktur zu betrachten.

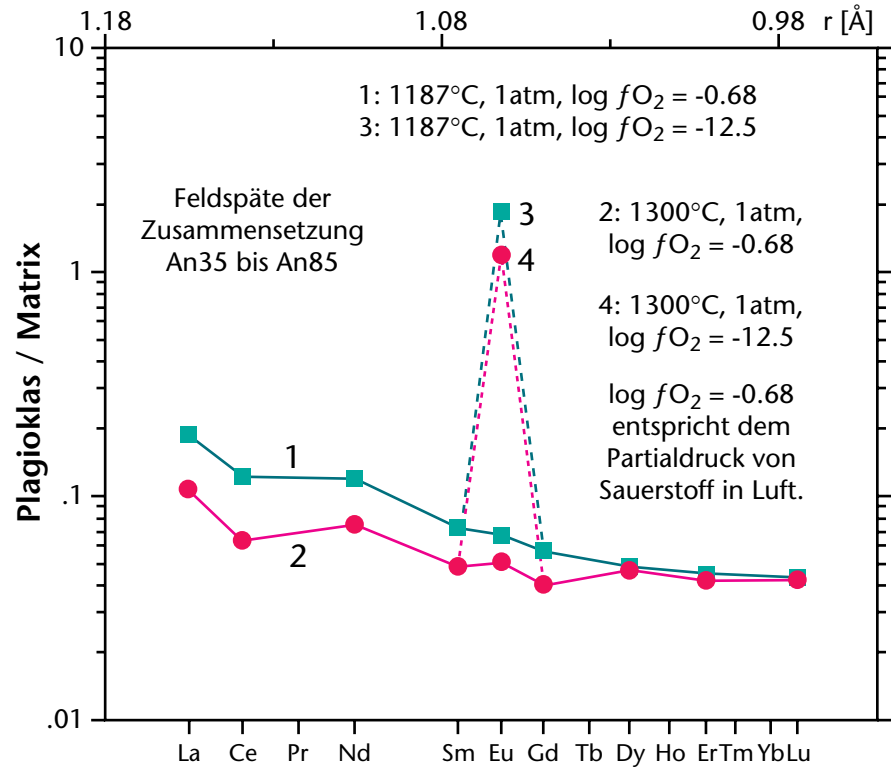


ABBILDUNG 35

Verteilungskoeffizienten Plagioklas/Schmelze als Funktion vom Sauerstoffpartialdruck  $fO_2$

Unter den wichtigsten gesteinsbildenden Mineralen (Feldspäte, Pyroxene, Olivin, Amphibole, Granate, Quarz, Glimmer) sind die Feldspäte die einzige Gruppe mit einer deutlichen Präferenz der leichten über die schweren REE. Feldspatfraktionierung eines Magmas, nicht begleitet von der Ausscheidung anderer Minerale, würde daher zu einem umgekehrten REE-Muster des Restmagmas führen, also zu einer relativen Erhöhung der schweren über die leichten REE. Infolge der mit Ausnahme von  $Eu^{2+}$  niedrigen Verteilungskoeffizienten wirkt sich die Kristallisation von Feldspäten jedoch generell erhöhend auf die REE-Gehalte der Restschmelze aus. Zumindest in Granitoiden sind die REE-Muster von Plagioklasen und Kalifeldspäten parallel, wobei letzterer etwas geringere Gehalte hat<sup>73</sup>.

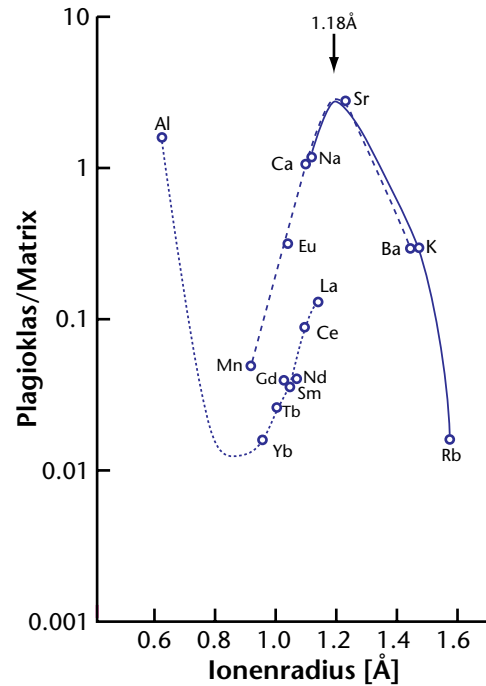
TABELLE 13: Verteilungskoeffizienten Plagioklas/Schmelzeexperimentelle Daten

Element	1 <sup>74,a</sup>	2 <sup>74,a</sup>	3 <sup>78,b</sup>	4 <sup>78,b</sup>
La	0.205	0.116		
Ce	0.131	0.0673		
Nd	0.127	0.0799		
Sm	0.0775	0.0517		
Eu	0.0720	0.0550	2.0	1.16
Gd	0.0611	0.0423		
Dy	0.0511	0.0505		
Er	0.0476	0.0444		
Lu	0.0444	0.0458		

a.  $\log fO_2 = -0.68$  ( $\equiv$  Atmosphärendruck);  
 b.  $\log fO_2 = -12.5$ .

Das wichtigste Merkmal der REE-Fraktionierung der Feldspäte ist die bevorzugte Aufnahme des Eu in der zweiwertigen Form, die man – soweit bekannt – bei keinem anderen wichtigen Mineral findet; man spricht von einer positiven *Eu-Anomalie*. Abbildung 35 zeigt, daß sich bei relativ hohem Sauerstoffpartialdruck das Eu in das übrige REE-Muster einpaßt. Bei niedrigen Partialdrücken wird dagegen das Eu teilweise als  $\text{Eu}^{2+}$  vorliegen. In dieser Oxidationsstufe hat es denselben Ionenradius wie  $\text{Sr}^{2+}$ , das optimal in die A-Positionen von Plagioklas

**ABBILDUNG 36** Onuma-Diagramm für Plagioklas/Matrix. Das anomale Verhalten von Eu ist deutlich zu erkennen und läßt darauf schließen, daß ein Teil zweiwertig ( $r=0.118\text{nm}$ ) vorliegt.



paßt, wie aus Abbildung 36<sup>41</sup> geschlossen werden kann. Damit ist  $\text{Eu}^{2+}$  aber ein kompatibles Element für die Feldspäte, d.h. die D-Werte steigen, abhängig von  $f\text{O}_2$ , auf  $\geq 1$ .

Die Abhängigkeit der  $D_{\text{Eu}}$ -Werte von  $f\text{O}_2$  beruht auf dem Gleichgewicht



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[\text{Eu}^{2+}][f\text{O}_2]^{1/4}}{[\text{Eu}^{3+}][\text{O}^{2-}]^{1/2}} = \frac{[\text{Eu}^{2+}][f\text{O}_2]^{1/4}}{[\text{Eu}^{3+}]} \Rightarrow [\text{Eu}^{2+}] = \frac{K \times [\text{Eu}^{3+}]}{[f\text{O}_2]^{1/4}}$$

Die Gleichsetzung ist gestattet, weil die Konzentration an Sauerstoffionen bei der Reaktion infolge ihrer nahezu unbeschränkten Verfügbarkeit praktisch konstant ist. Der Eu-Verteilungskoeffizient setzt sich darüber hinaus aus den beiden Teilkoeffizienten für zwei- und dreiwertiges Eu zusammen:

$$D_{\text{Eu}} = (D_{\text{Eu}^{2+}} \times \varphi_{\text{Eu}^{2+}}) + (D_{\text{Eu}^{3+}} \times \varphi_{\text{Eu}^{3+}}) = (D_{\text{Eu}^{2+}} \times \varphi_{\text{Eu}^{2+}}) + [D_{\text{Eu}^{3+}} \times (1 - \varphi_{\text{Eu}^{2+}})]$$

wobei die  $\varphi_i$  die auf 1 normierten Gewichtsanteile der beiden Eu-Spezies bedeuten, also  $\varphi_{\text{Eu}^{2+}} + \varphi_{\text{Eu}^{3+}} = 1$ . Die Gleichung kann daher auch geschrieben werden als

$$D_{\text{Eu}} = \frac{D_{\text{Eu}^{2+}} \times [\text{Eu}^{2+}] + D_{\text{Eu}^{3+}} \times [\text{Eu}^{3+}]}{[\text{Eu}^{2+}] + [\text{Eu}^{3+}]}$$

In diese Gleichung wird für  $[\text{Eu}^{2+}]$  die aufgelöste vor-vorige Gleichung eingesetzt:

$$D_{\text{Eu}} = \frac{D_{\text{Eu}^{2+}} \times \frac{K \times [\text{Eu}^{3+}]}{f\text{O}_2^{1/4}} + D_{\text{Eu}^{3+}} \times [\text{Eu}^{3+}]}{\frac{K \times [\text{Eu}^{3+}]}{f\text{O}_2^{1/4}} + [\text{Eu}^{3+}]}$$

und daraus durch Erweitern von Zähler und Nenner mit  $fO_2^{1/4}$ :

$$D_{Eu} = \frac{D_{Eu^{2+}} \times K + fO_2^{1/4} \times D_{Eu^{3+}}}{K + fO_2^{1/4}} \quad [GL 33]$$

Diese Gleichung besagt, daß  $D_{Eu}$  bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Sauerstoffugazität entlang einer S-förmigen Kurve variiert<sup>75</sup>. In Abbildung 37 ist diese Variation für das Gleichgewicht zwischen Plagioklas und Schmelze gezeigt. Die Meßpunkte passen sich der theoretischen Kurve gut an. Da Feldspäte  $Eu^{2+}$  stark bevorzugt über  $Eu^{3+}$  einbauen, Schmelzen eine derartige Präferenz aber nicht haben sollten, wird das Verhältnis  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  in der Schmelze niedriger sein als in den Feldspäten und außerdem wieder mit  $fO_2$  variieren. Das ist in Abbildung 38 zu sehen<sup>78</sup>. Danach ist, in erster Näherung temperaturunabhängig,  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  im Plagioklas  $\approx 1^{1/2}$  Zehnerpotenzen höher als in einer koexistierenden basaltischen bis andesitischen Schmelze.

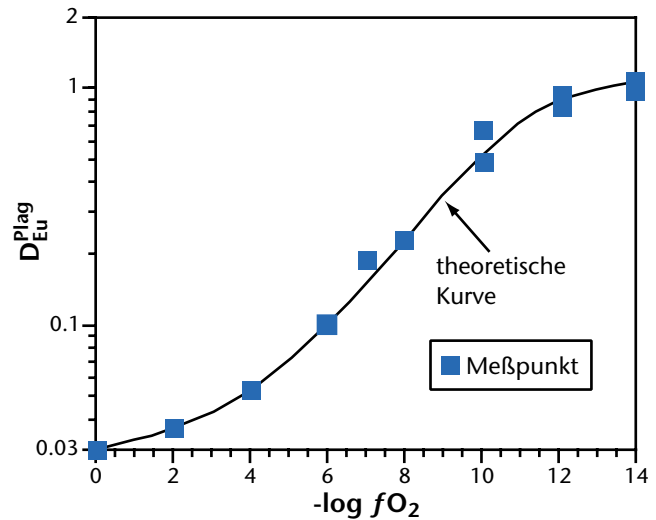


ABBILDUNG 37 Abhängigkeit des Eu-Verteilungskoeffizienten zwischen Plagioklas und Schmelze von der Sauerstoffugazität des Magmas

Die Berechnung der Sauerstoffugazitäten für verschiedene Magmatite und Meteorite ergab die in Tabelle 14 aufgeführten Werte. Danach werden irdische Vulkanite zwar durchweg  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ -Verhältnisse  $< 1$  haben (zwischen vielleicht 0,01 und 1), die aber immerhin hoch genug sind, um in den Feldspäten  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ -Verhältnisse von höher als  $\approx 0,5$  einzustellen und damit die charakteristischen positiven Eu-Anomalien dieser Mineralgruppe zu erzeugen, die man nicht nur in Experimenten, sondern auch in natürlichen Paragenesen findet. Beispiele dafür sind in Abbildung 39 gezeigt. Dieses Diagramm läßt wieder erkennen, daß – erwartungsgemäß – die Verteilungskoeffizienten von Basalt zu Dazit hin ansteigen. Das Beispiel für Pl/Cpx aus einem Granulitxenolith<sup>79</sup> wurde lediglich gewählt, um die Präferenz der leichten über die schweren REE im Plagioklas zu demonstrieren, auch in Konkurrenz mit Klinopyroxen unter Subsolidusbedingungen ( $T \approx 800$  °C).

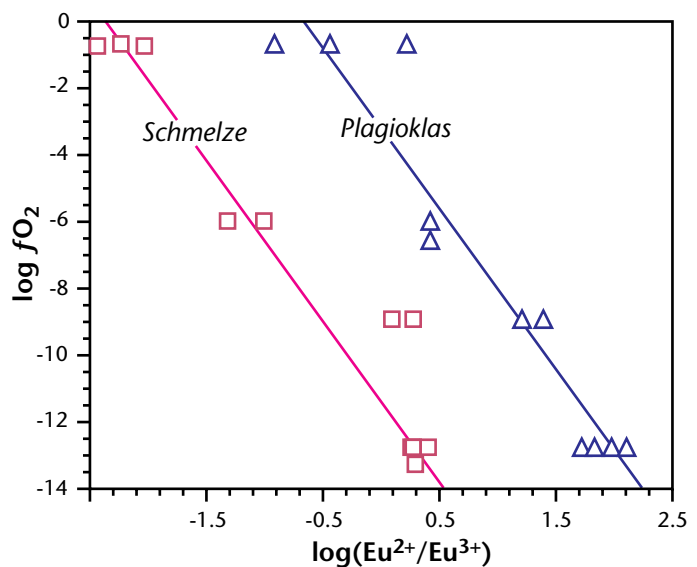


ABBILDUNG 38  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ -Verteilung zwischen Plagioklas und Schmelze als Funktion der Sauerstoffugazität

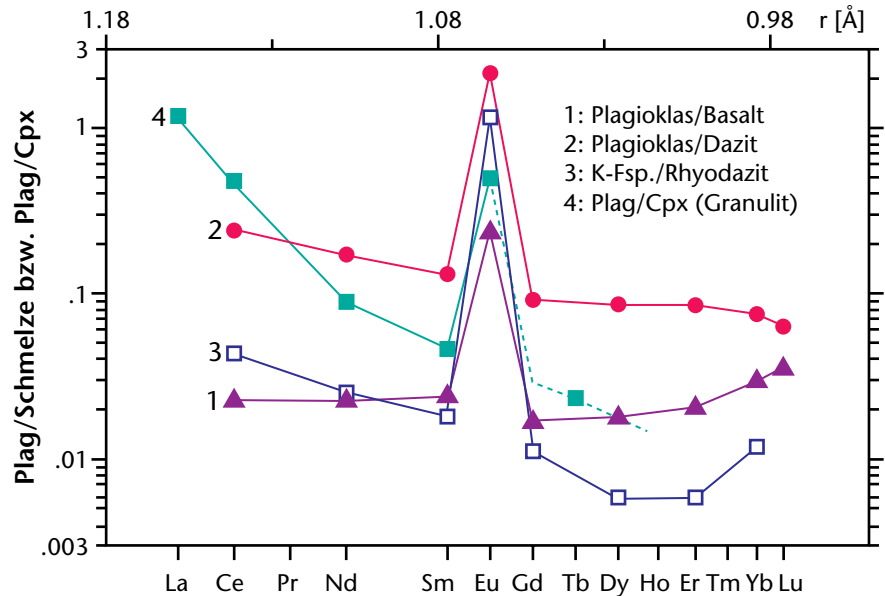


ABBILDUNG 39

Verteilungskoeffizienten Plagioklas/Matrix für natürlich vorkommende koexistierende Phasen

In sauren Magmatiten beobachtet man zuweilen große positive Eu-Anomalien, die nicht einfach durch die Hypothese erklärbar sind, diese Schmelzen seien durch bevorzugte Ausschmelzung von Plagioklas entstanden. Zum einen haben derartige granitische Schmelzen relativ hohes  $fO_2$  und zum anderen eine Zusammensetzung nahe dem Graniteutektikum. Für solche Fälle ist ein Modell vorgeschlagen worden, wonach die Stabilität von  $Eu^{2+}$  in sauren Schmelzen nicht nur von  $fO_2$  abhängen soll, sondern außerdem von der Struktur der Schmelze. Nach dieser Hypothese kann Eu in Form von starken Aluminosilikatkomplexen (z.B.  $[Eu^{3+}Al_2Si_2O_8]^+$ ) in den hoch polymerisierten sauren Schmelzen stabilisiert werden<sup>80</sup>, die einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur nahekommen. Die Stabilität von Aluminosilikatkomplexen erhöht sich mit abnehmender Feldstärke des Kations, so daß die Stabilität des  $Eu^{2+}$ -Komplexes wesentlich größer ist als die der  $REE^{3+}$ -Komplexe. Dieses Modell ist von den Autoren z.B. benutzt worden, um zu erklären, daß Verteilungskoeffizienten Cpx/l im Fall natürlicher Systeme für basische Schmelzen selten Eu-Anomalien aufweisen, während bei sauren Schmelzen häufig negative Anomalien gemessen werden. In sauren Schmelzen läge demnach ein größerer Anteil des Eu in zweiwertiger Form vor als in basischen Schmelzen, und dieses  $Eu^{2+}$  paßt nicht gut in die Struktur der Pyroxene. Inwieweit diese Vorstellung richtig ist, ist schwer zu testen, da Tabelle 14 zeigt, daß  $fO_2$  in sauren Schmelzen im Durchschnitt niedriger ist als in basischen Schmelzen, so daß das dadurch bedingte höhere  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ -Verhältnis saurer Magmen auch Ursache der negativen Eu-Anomalien der Cpx/l-D-Werte sein könnte (siehe auch folgender Abschnitt). Eine

TABELLE 14: Berechnete Sauerstoffugazitäten  $\log fO_2$ <sup>78</sup>

Element	Variation	$\bar{O} \pm 2\sigma$	Probenzahl
irdische Basalte	-5.5 bis -8.0	-7.0 $\pm$ 1.6	7
irdische Andesite	-3.9 bis -10.6	-8.1 $\pm$ 5.7	5
irdische Dazite und Rhyodazite	-6.3 bis -12.8	-9.1 $\pm$ 4.0	10
lunare Ferrobasilte	-11.7 bis -13.9	-12.7 $\pm$ 1.4	7
achondritische Meteorite	-14.3; -16.2		2

weitere mögliche Ursache für die negativen Anomalien der Pyroxene ist das Vorhandensein von Feldspäten mit positiven Eu-Anomalien in der Grundmasse.

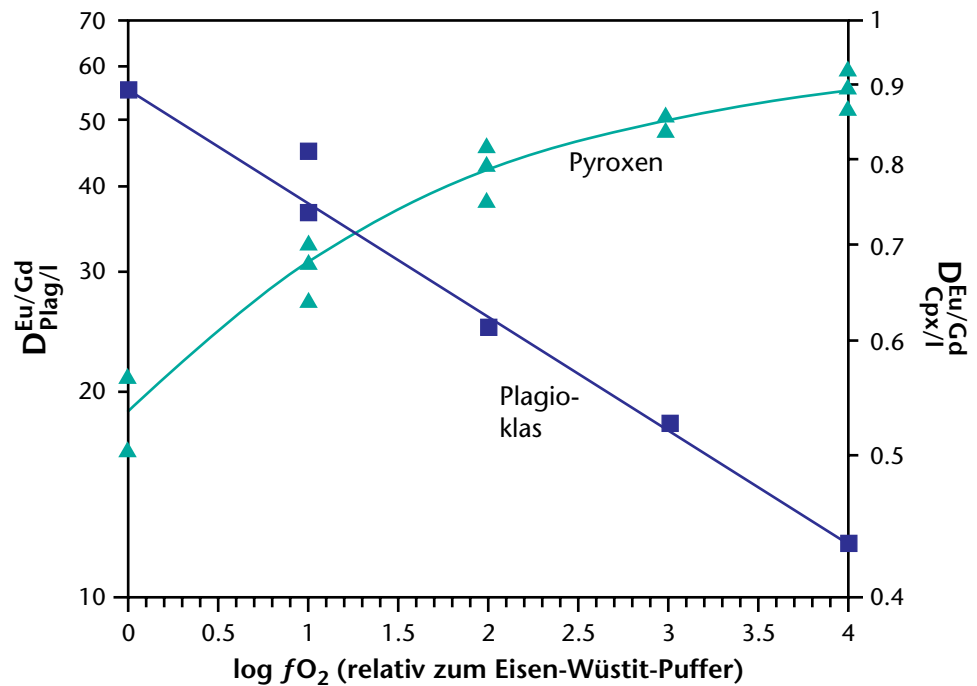


ABBILDUNG 40

Abhängigkeit der Eu-Verteilungskoeffizienten vom Sauerstoffpartialdruck

Wenn man die Eu-Verteilung zwischen Feldspäten und koexistierenden Schmelzen in Abhängigkeit von der Sauerstoffugazität geeicht hat, kann man mit Hilfe der Eu-Verteilung auf den Sauerstoffpartialdruck bei der Kristallisation der Feldspäte rückschließen. Mit solchen Problemen haben sich McKay und Mitarbeiter beschäftigt, um die Kristallisationsbedingungen von achondritischen Meteoriten einzugen. Zunächst wurden an synthetischen Mischungen, die der Zusammensetzung des antarktischen Achondriten *Lewis Cliff* entsprachen die D-Werte für Eu und, als Referenzelement, Gd in Abhängigkeit von  $fO_2$  bestimmt (Abbildung 40<sup>75</sup>). Die starke Abhängigkeit des Verhältnisses der Verteilungskoeffizienten für Plagioklas ist nicht überraschend. Interessanterweise zeigt auch der Eu-Einbau in fassaitischen (Al,Ti-reichen) Klinopyroxen eine  $fO_2$ -Abhängigkeit, die umgekehrt zu der des Plagioklases verläuft. Das weist klar darauf hin, daß  $Eu^{2+}$  nicht gut in die Struktur des Klinopyroxens paßt. Darin liegt wohl eine Ursache dafür, daß in intermediären und sauren Vulkaniten die D-Werte Pyroxen/ Schmelze oft negative Eu-Anomalien zeigen. Die Kombination der im Diagramm gezeigten beiden

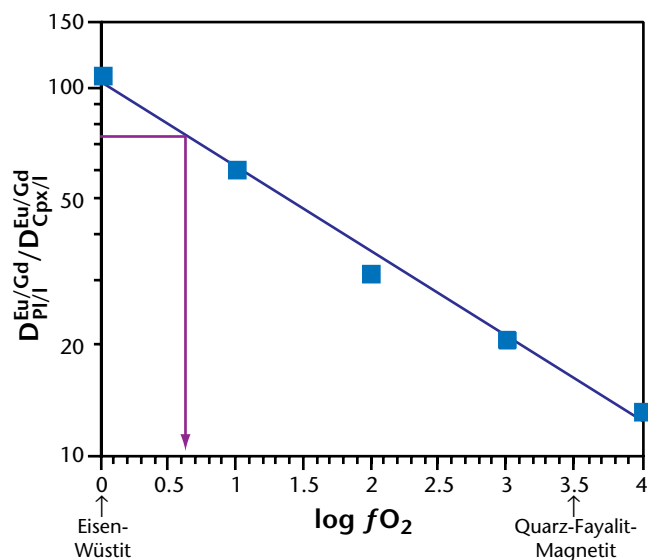


ABBILDUNG 41 Abschätzung der Sauerstoffugazität bei Kristallisation von Plagioklas und Klinopyroxen des in der Antarktis gefundenen Achondriten Lewis Cliff

Verteilungsfunktionen (aber natürlich auch die beiden Funktionen separat) kann nun verwendet werden, um einen Hinweis auf  $fO_2$  bei der Kristallisation dieser Minerale zu erhalten, vorausgesetzt die Minerale kristallisierten im Gleichgewicht. Das Ergebnis ist in Abbildung 41 gezeigt. Es genügt danach, in Plagioklas, Klinopyroxen und der Schmelze die Konzentrationsverhältnisse an Eu und Gd zu messen; die Konzentrationen selbst brauchen nicht einmal unbedingt bekannt zu sein. Auf diese Weise konnte abgeschätzt werden, daß die Bedingungen bei der Kristallisation von Lewis Cliff sehr reduzierend waren, in der Nähe des Eisen-Wüstit-Puffers.

Abbildung 42 zeigt schließlich noch eine Zusammenstellung der Verteilungskoeffizienten der wichtigsten Minerale, die aus basaltischen Schmelzen kristallisieren<sup>75</sup>. Die Muster für Plagioklas und Pigeonit wurden nahe dem Eisen-Wüstit-Puffer gemessen, für Augit nahe dem Quarz-Fayalit-Magnetit-Puffer und für Granat bei unbekanntem, aber vermutlich hohem  $fO_2$ . Mit Ausnahme der schweren REE in Granat sind die REE demnach für diese Minerale mäßig bis stark inkompatibel.

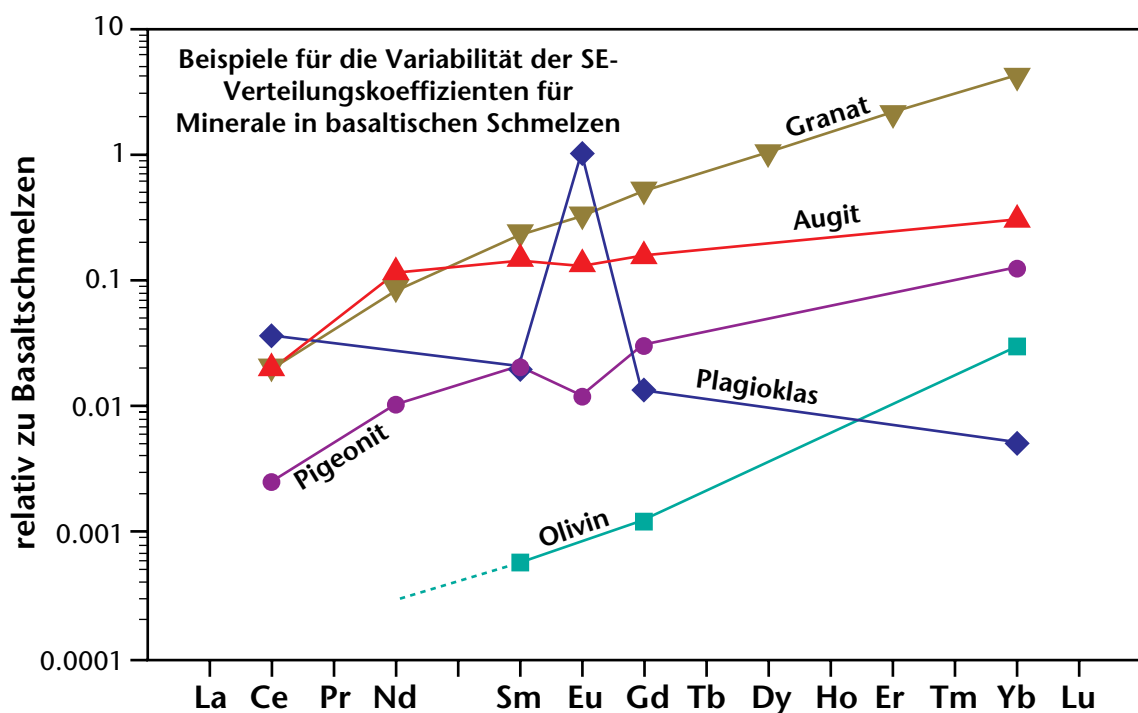


ABBILDUNG 42

Übersicht über Verteilungskoeffizienten für die wichtigsten aus basaltischen Schmelzen kristallisierenden Minerale

### 3.4.8 SiO<sub>2</sub>-Minerale

Die Niedrigdruckmodifikationen von SiO<sub>2</sub> (Quarz, Cristobalit, Tridymit) zeichnen sich durch eine Vernetzung der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder über alle vier Ecken mit vier benachbarten Tetraedern aus. SiO<sub>2</sub> ist praktisch immer sehr rein (>>99%). Größere Mengen an Fremdelementen lassen sich in der Regel auf Einschlüsse, vor allem Fluideinschlüsse zurückführen. So ist z.B. „Milchquarz“ außerordentlich reich an solchen Einschlüssen, die erhebliche Mengen an Alkali- und Erdalkalielementen enthalten können. Übergangskationen im ppm-Bereich sind für die Färbung natürlicher Quarze verantwortlich.

Da die REE das Si in den SiO<sub>2</sub>-Tetraedern nicht zu ersetzen vermögen, verwundert es nicht, daß die SiO<sub>2</sub>-Minerale keine nennenswerten Mengen an REE enthalten (allenfalls wenige ppb in reinem Quarz). Höhere Konzentrationen sind mit Sicherheit Einschlüssen von Fremdmineralen oder Fluiden zuzuschreiben. Die SiO<sub>2</sub>-Minerale spielen daher für die REE-Massenbilanz von Gesteinen keinerlei Rolle, und REE-Fraktionierungsmuster von reinem Quarz sind mir nicht bekannt.

### 3.4.9 Zirkon

Der Zirkon ZrSiO<sub>4</sub> gehört zu den akzessorischen, aber nahezu allgegenwärtigen Mineralen in Magmatiten und Metamorphiten. Lediglich in ultramafischen und mafischen Magmatiten tritt er nur selten auf, weil das Zr solcher Schmelzen in Mg-Fe-Mineralen wie Klinopyroxene und Amphibole eingebaut wird. Bei den Prozessen der Sedimentbildung ist Zirkon praktisch unzerstörbar und reichert sich daher in grobkörnigen klastischen Sedimenten an. Die ältesten analysierten irdischen Minerale sind umgelagerte Zirkone aus dem Westen Australiens (bis ≈4.2Ga). In metamorphen Gesteinen und selbst in Magmatiten finden sich häufig aus der Vorgeschichte des Gesteins ererbte Zirkone oder Zirkonkerne, die von weitergewachsenem Zirkon ummantelt sind.

Die prinzipielle Einheit der Zirkonstruktur ist eine Kette aus alternierenden SiO<sub>4</sub>-Tetraedern und „dreieckigen“ ZrO<sub>8</sub>-Dodekaedern (siehe Abbildung 43), die über Kanten miteinander verbunden sind. Untereinander sind die Ketten durch die Dodekaeder verbunden, die ebenfalls Kanten miteinander teilen. Damit besteht eine entfernte Ähnlichkeit mit der Granatstruktur, in der aber zusätzliche YO<sub>6</sub>-Oktaeder auftreten. In der Zirkonstruktur sind anstelle dessen oktaedrische Leerstellen vorhanden. Die Tetraeder werden natürlich durch Si besetzt, die Dodekaeder durch Zr.

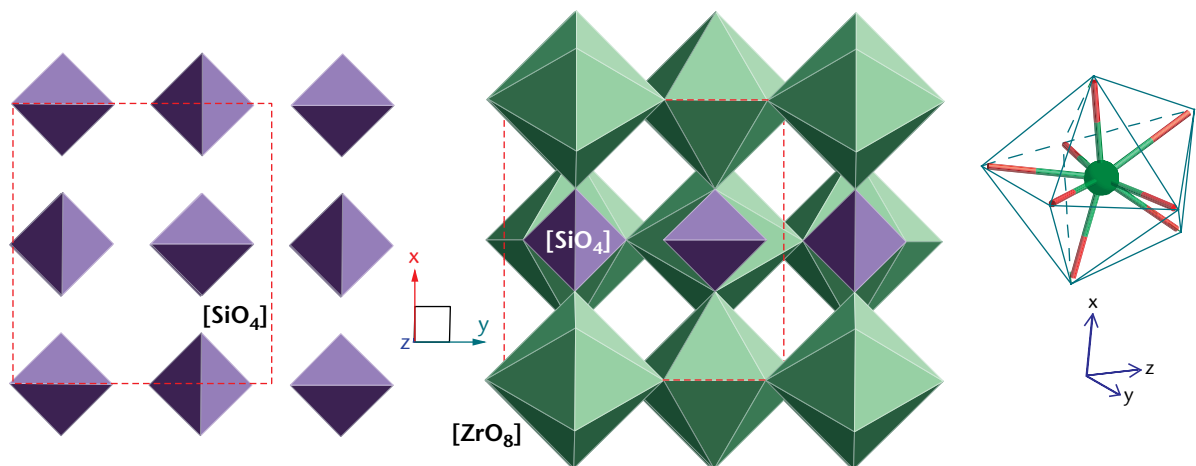
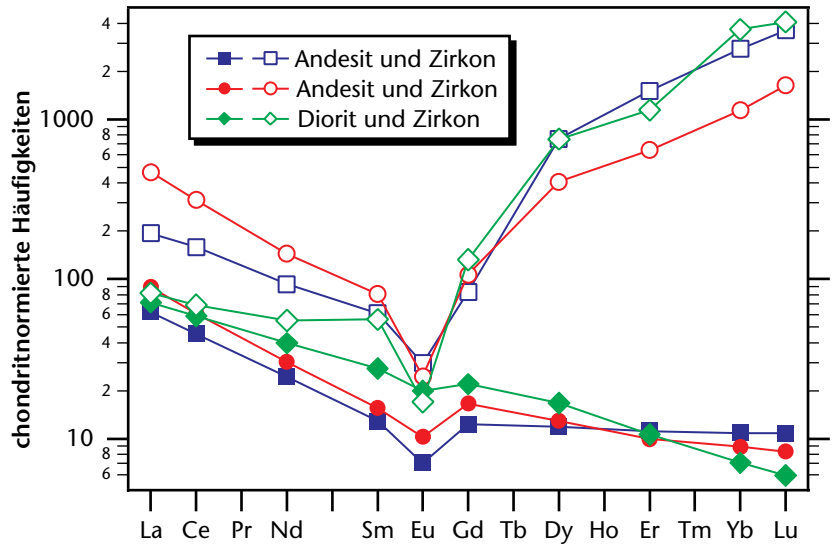


ABBILDUNG 43

Modell der Zirkonstruktur; links sind zur besseren Übersicht nur die [SiO<sub>4</sub>]-Tetraeder dargestellt, die jeweils vor und hinter den Dodekaedern liegen. Zr ist in den Dodekaedern von acht Sauerstoffen koordiniert (herausgezeichnetes Dodekaeder ganz rechts in etwas anderer Orientierung; jeweils vier Abstände Zr–O betragen 0.2124nm und 0.2287nm).

Vollständige Löslichkeit besteht zwischen Zirkon und „Hafnon“ (kein eigenständiges Mineral)  $\text{HfSiO}_4$ , das in derselben Struktur kristallisiert. Außerdem hat  $\text{Hf}^{4+}$  denselben Ionenradius wie  $\text{Zr}^{4+}$ . Darüber hinaus weisen Zirkonanalysen oft noch beträchtliche Mengen an U, Th, schweren REE und Y aus, Ionen, die z.T. beträchtlich größer sind als  $\text{Zr}^{4+}$  ( $\text{Zr}^{4+}$  0.084nm,  $\text{Hf}^{4+}$  0.083nm,  $\text{U}^{4+}$  0.100nm,  $\text{Th}^{4+}$  0.105nm). Größere Mengen an schweren REE und Y sind dabei



**ABBILDUNG 44** Chondritnormierte REE-Muster von zwei Andesiten und einem Diorit und den Zirkonen daraus<sup>83</sup>. Die Parallelität der Muster der leichten REE von Zirkonen und Magmatiten läßt an eine Kontamination der separierten und analysierten Zirkone denken.

oft an P gebunden. Die höchsten gemessenen Y-Gehalte entsprechen  $\approx 25$  Mol% Xenotim, der isotyp ist mit Zirkon. Für Granitoide wurden für reine Zirkone wesentlich geringere REE-Gehalte gefunden als in Zirkon–Xenotim-Mischkristallen<sup>73</sup>. Offensichtlich gibt es also gekoppelten Ersatz zwischen  $\text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Y}^{3+} (+\text{schwere REE}^{3+}) + \text{P}^{5+}$ , der bewirkt, daß der Einbau kleinerer Ionen in die Tetraederposition mit dem Einbau größerer Ionen in die Dodekaederpositionen einhergeht. Unter den REE werden die schweren erheblich bevorzugt in die Zirkonstruktur eingebaut, weil ihre Ionenradien dem des Zr am nächsten stehen. In granitischen Gesteinen, in denen Zirkon, Monazit und Xenotim nebeneinander vorkommen, hat der Zirkon die geringsten REE-Gehalte unter diesen Mineralen<sup>82</sup>. Tritt Zirkon neben Apatit auf, dann scheint Apatit höhere Gehalte an leichten, aber niedrigere Gehalte an schweren REE zu haben<sup>83</sup>.

**TABELLE 15: Verteilungskoeffizienten Zirkon/Matrix**

Element	<sup>181</sup> Zirkon/ Basalt	<sup>241</sup> Zirkon/ Dazit, Rhyolith	<sup>383</sup> Zirkon/ Andesit	<sup>483</sup> Zirkon/ Andesit	<sup>583</sup> Zirkon/ Diorit
La	0.0825		3.1	5.3	1.1
Ce	0.128	4.2	3.5	5.1	1.2
Nd		3.6	3.8	4.8	1.4
Sm	0.384	4.3	4.7	5.2	2.0
Eu	1.26	3.4	4.2	2.4	0.9
Gd			6.8	6.4	6.0
Dy		48	63	31	45
Er		140	135	65	107
Yb	138	280	254	128	516
Lu	172	345	333	196	689



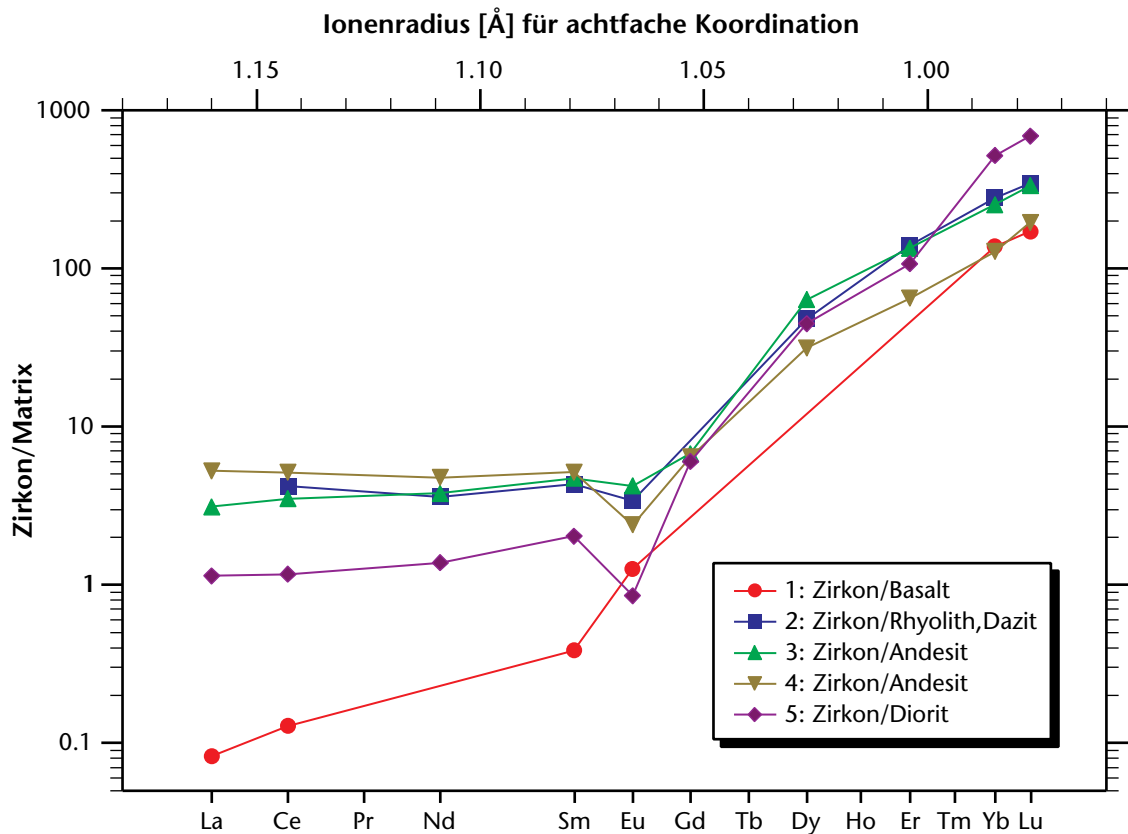


ABBILDUNG 45

Verteilungskoeffizienten Zirkon/Matrix; natürliche Paragenesen; Literaturhinweise siehe Tabelle 15.

Experimente zum REE-Einbau in Zirkon sind mir nicht bekannt, nur Messungen natürlicher Paragenesen. Abbildung 44 zeigt chondritnormierte REE-Muster einiger Zirkone und der Matrix der Gesteine, aus denen sie abgetrennt wurden. Beispiele für Verteilungskoeffizienten sind in Abbildung 45 angegeben und in Tabelle 15 aufgeführt. Da die schwersten der REE erheblich größer sind als Zr, wird man einen mehr oder weniger kontinuierlichen Anstieg der Verteilungskoeffizienten erwarten. Die hohen Werte für die schweren REE erklären sich wohl am einfachsten durch die Annahme des bereits erwähnten gekoppelten Ersatzes. Die Ursache für den Knick bei Sm – Gd ist vermutlich in Verunreinigungen der Zirkonseparate zu suchen.

Die oft hohen Gehalte von U und Th in Zirkonen ( $U > Th$ ) erklären sich aus der Tatsache, daß  $USiO_4$  (*Coffinit*) und  $ThSiO_4$  (*Thorit*) dieselbe Kristallstruktur haben wie  $ZrSiO_4$ . Dennoch ist auf Grund der großen Ionenradienunterschiede die Löslichkeit von U und Th in Zirkon beschränkt und mag bei etwa 4 Mol% liegen. Als Folge der großen Stabilität von Zirkon hat dieses Mineral eine außerordentlich große Bedeutung in der U-Pb-Geochronologie.

### 3.4.10 Titanit

Auch der Titanit,  $CaTiOSiO_4$ , ist ein weit verbreitetes Mineral in Metamorphiten und Magmatiten, vornehmlich intermediärer und saurer Zusammensetzung. Die dominierende Einheit in der Kristallstruktur des Titanits sind über Ecken miteinander verbundene geknickte Ketten von  $TiO_6$ -Oktaedern. Diese Ketten werden untereinander durch die  $SiO_4$ -Tetraeder verknüpft, wobei die Tetraeder Sauerstoffe mit vier verschiedenen  $TiO_6$ -Oktaedern in drei verschiedenen Ketten teilen (Abbildung 46). Dadurch entsteht ein  $[TiOSiO_4]^{2-}$ -Netzwerk mit großen Hohlräumen, in denen sich die Ca-Ionen befinden,

unregelmäßig siebenfach durch Sauerstoff koordiniert. Die drei verschiedenen Polyeder sind untereinander nur über Ecken und Kanten, nicht aber über gemeinsame Flächen verknüpft. In den  $\text{CaO}_7$ -Polyedern können beträchtliche Teile des Ca durch andere schwere Erdalkalien oder REE ersetzt werden. So ist eine Varietät „Yttrotitanit“ mit bis zu 12%  $(\text{Y,REE})_2\text{O}_3$  beschrieben worden. In der Regel liegen die REE im Titanit jedoch als Spuren- oder Nebenelemente vor.

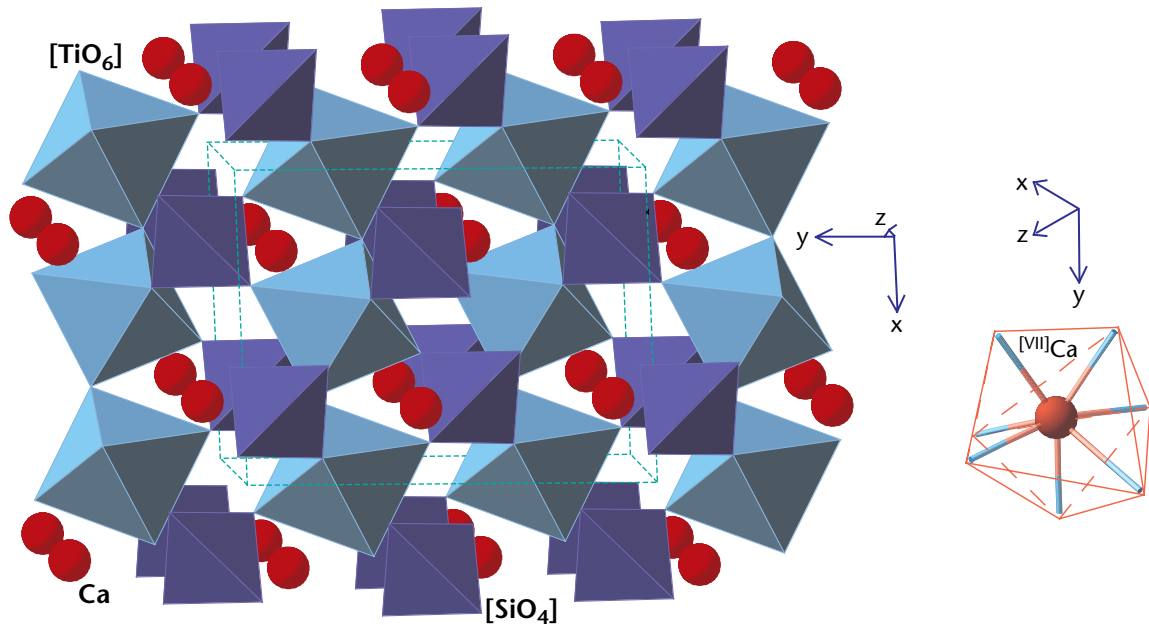


ABBILDUNG 46

Die Titanit-Struktur aus  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern,  $[\text{TiO}_6]$ -Oktaedern und großen Hohlräumen, in denen das Ca sitzt. In der Skizze rechts ist diese Position in anderer Orientierung herausgezeichnet. Ca ist unregelmäßig siebenfach durch Sauerstoffionen (an den Enden der gezeichneten Stäbe) in Abständen zwischen ca. 0.228nm und 0.267nm koordiniert.

REE-Verteilungskoeffizienten zwischen Titanit und Matrix sind mir unbekannt. In Abbildung 47 sind REE-Muster für Titanite und andere Minerale aus metamorphen Gesteinen dargestellt (Granatamphibolite aus Südkalifornien und ein Metagranodioritxenolith aus der Eifel). Gegenüber den Gesamtgesteinen sind die Titanite erheblich an REE angereichert, und dies gilt auch für Titanite im Vergleich zu koexistierenden Apatiten. Schon geringe Mengen an Titanit in einem Gestein können danach zum Hauptträger zumindest an leichten und mittelschweren REE werden. Bei Gegenwart von Granat konzentriert dieses Mineral in den Granatamphiboliten die schweren REE. Im Metagranodioritxenolith ist Granat nicht vorhanden, und dementsprechend ist der Titanit hier auch Hauptträger der schweren REE.

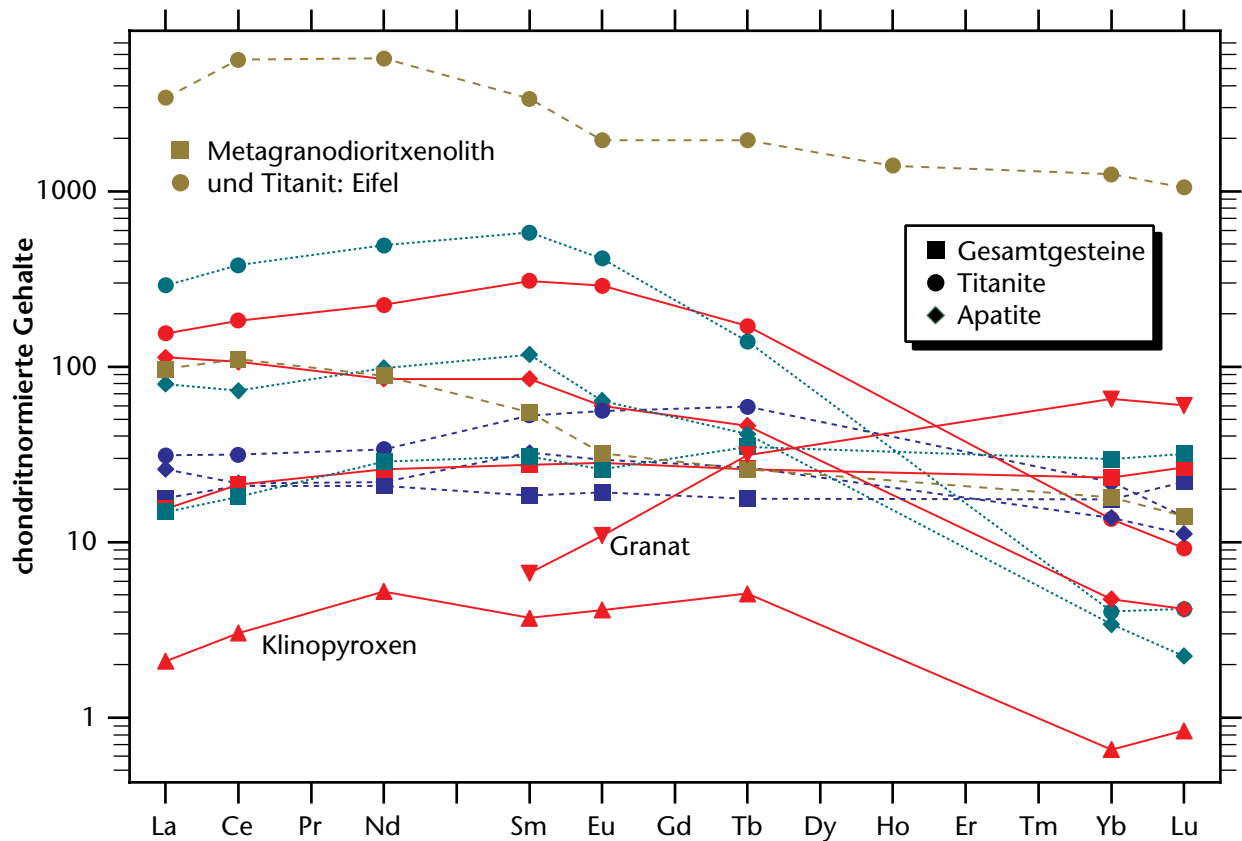


ABBILDUNG 47

REE-Muster von Granatamphiboliten und Mineralen<sup>87</sup> sowie einem Metagranodioritxenolith und Titanit<sup>88</sup>; zusammengehörende Minerale und Gesamtgesteine sind durch identische Linienmuster und Farben gekennzeichnet. In den Granatamphiboliten haben Titanite höhere REE-Gehalte als die koexistierenden Apatite.

### 3.4.11 Minerale der Epidotgruppe

Dazu gehören neben dem Epidot  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{Al}_2\text{OOH} [\text{Si}_2\text{O}_7|\text{SiO}_4]$  noch (Klino-) Zoisit  $\text{Ca}_2\text{AlAl}_2\text{OOH} [\text{Si}_2\text{O}_7|\text{SiO}_4]$  und Allanit (= Orthit)  $(\text{Ca}, \text{REE}, \text{Y}, \text{Mn}, \text{Th})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{OOH}[\text{Si}_2\text{O}_7|\text{SiO}_4]$ . Epidot und Zoisit treten in Metamorphiten auf; Epidot ist auch ein typisches Kluftmineral, während Allanit v.a. in sauren Magmatiten (Granitoiden), aber selbst in basischen Metamorphiten, vorkommen kann. Aufgebaut sind diese Minerale aus Oktaedern von  $\text{AlO}_6$  und  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  parallel zur y-Achse, die durch  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder und  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Doppeltetraeder miteinander verbunden sind. Außerhalb dieser Ketten befinden sich weitere Al- oder Fe-Oktaeder sowie Ca und die anderen großen Kationen in unregelmäßiger neun- bis elffacher Umgebung, die das dreidimensionale Netzwerk vervollständigen (Strukturdaten siehe auch [84]).

Infolge der weitgehenden Ersetzbarkeit von Ca durch REE oder Th im Allanit verwundert es nicht, daß Epidote und Zoisite ebenfalls wichtige REE-Träger sein können selbst in Gesteinen, in denen sie nur untergeordnet auftreten. Obwohl Allanit in der Regel nur ein Spurenmineral ist, können selbst Gehalte von weniger als 0.1% im Gestein den Hauptteil der REE enthalten. In Abbildung 49 sind REE-Muster von Granatamphiboliten und Allaniten sowie Zoisit und Klinozoisit daraus aufgetragen<sup>87</sup>. Die Muster für Allanite sind auf die leichten REE und Gd beschränkt, weil die Daten mittels Elektronenstrahlmikrosonde gewonnen wurden. Ihre Gehalte an leichten REE liegen um rund zwei Größenordnungen über denen der Gesamtgesteine. Bei von den Autoren geschätzten Allanitgehalten von 0.X% ist klar, daß dieses Mineral den größten Teil der REE enthalten kann.

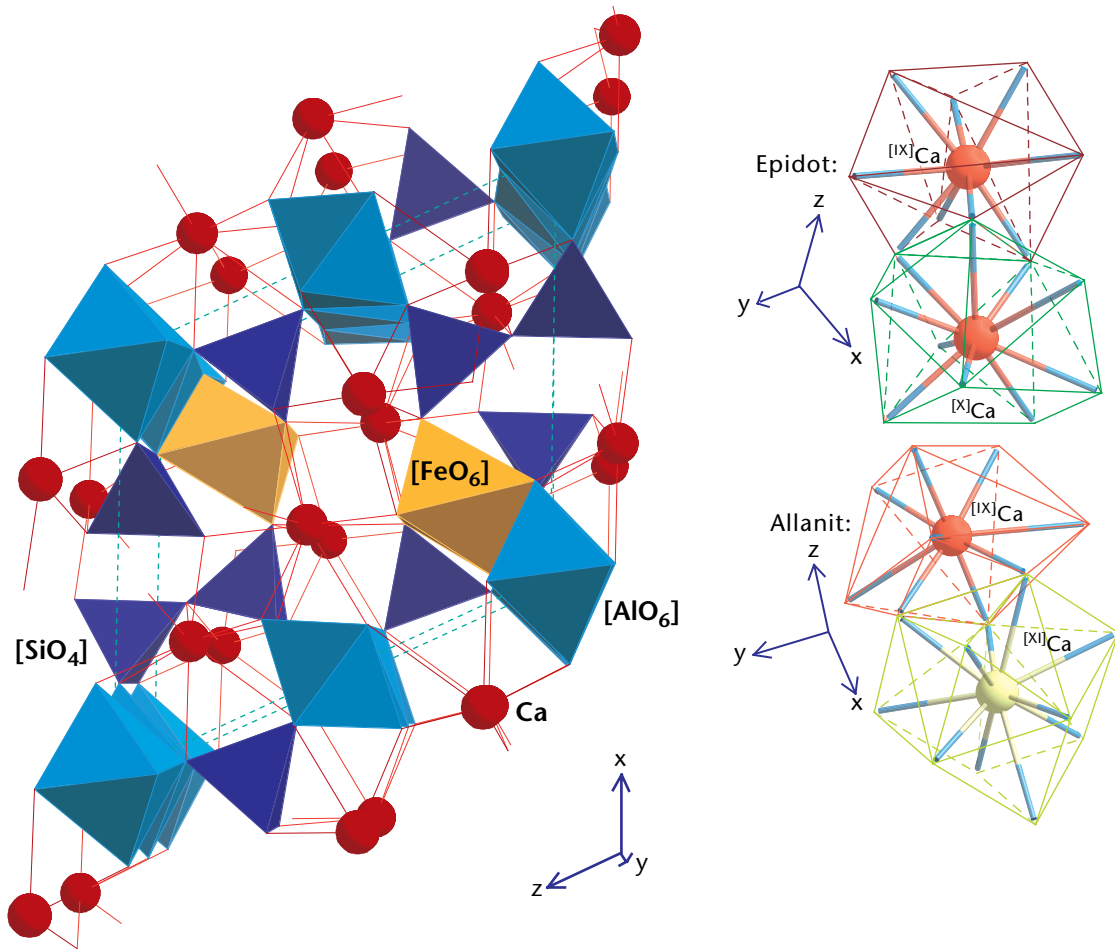


ABBILDUNG 48

Kristallstruktur von Epidot mit den großen, von Ca eingenommenen Gitterplätzen (links). Dabei sind zwei etwas ungleichwertige Positionen A1 und A2 zu unterscheiden, die oben rechts in etwas anderer Orientierung herausgezeichnet sind. Auf der A1-Position ist Ca von neun nächsten Sauerstoffen umgeben, auf der A2-Position von zehn. Im Allanit (= Orthit), dem Epidot-mineral, das leichte REE als Hauptelemente enthält, ist die A2-Position von elf nächsten Sauerstoffen umgeben (Skizze unten rechts).

Verteilungskoeffizienten zwischen Allanit und einer sauren Schmelze sowie Zoisit und einem Eklogit tholeiitischer Ausgangszusammensetzung sind in Abbildung 50 dargestellt. Auch für das Paar Allanit/Dazit erkennt man, daß bereits %-Mengen an Allanit den größten Teil des Budgets der leichten REE eines intermediären Vulkanits ausmachen können. Prozentgehalte an Zoisit, wie sie in Eklogiten häufig vorkommen, können in diesen Gesteinen ebenfalls wesentlich für die Massenbilanz der leichten REE sein und ungewöhnlich niedrige Gehalte an leichten REE in koexistierenden Pyroxenen und Amphibolen verursachen, während sie für die Bilanz der schweren REE vernachlässigbar sind. Allerdings ist Allanit auch in Eklogiten gefunden worden, und so

TABELLE 16: Verteilungskoeffizienten Epidotminerale/Matrix

Element	1 <sup>85</sup>	2 <sup>41</sup>
La	15	820
Ce	14	635
Nd	13.5	460
Sm	11	205
Eu	10	80
Gd		130
Tb	6.4	71
Yb	0.22	8.9
Lu		7.7

besteht die Möglichkeit, daß die in der Tabelle 16 und Abbildung 50 wiedergegebenen Zoisitdaten durch dieses Mineral beeinflusst sind.

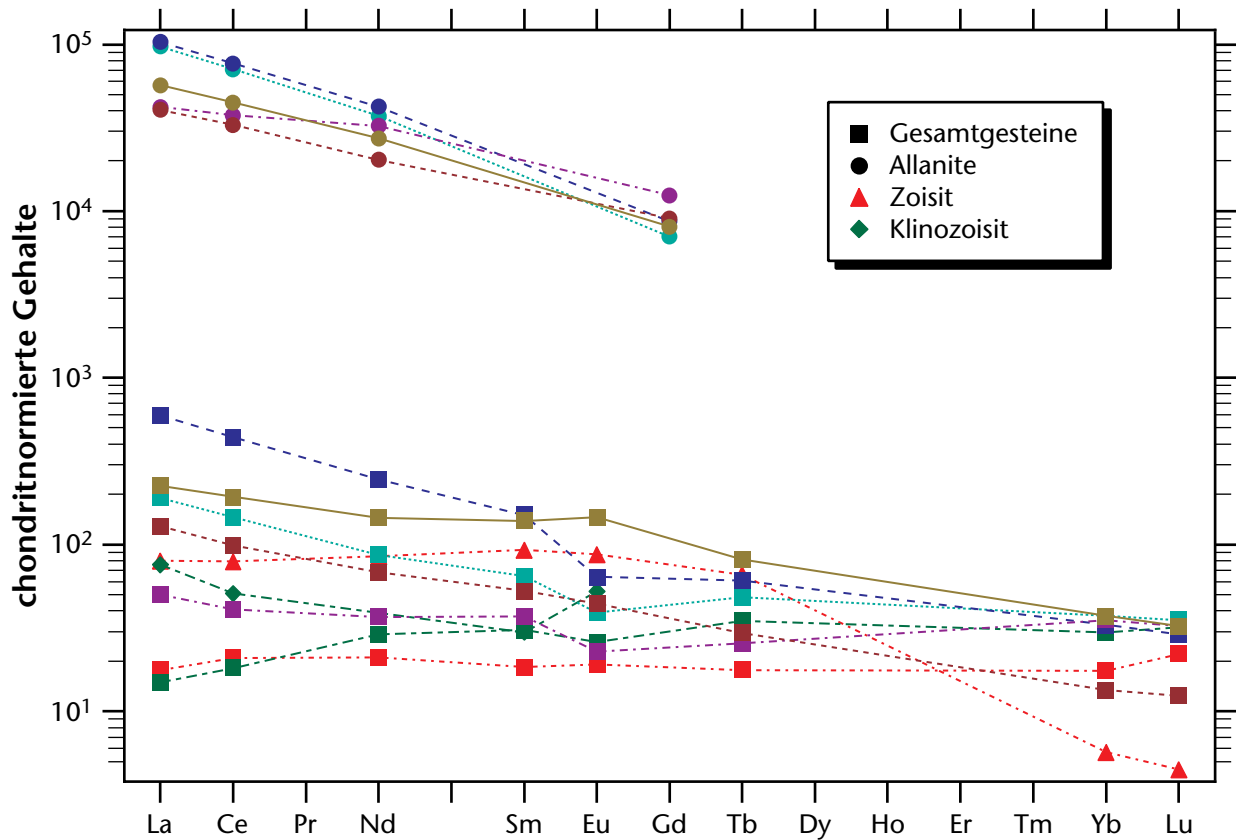
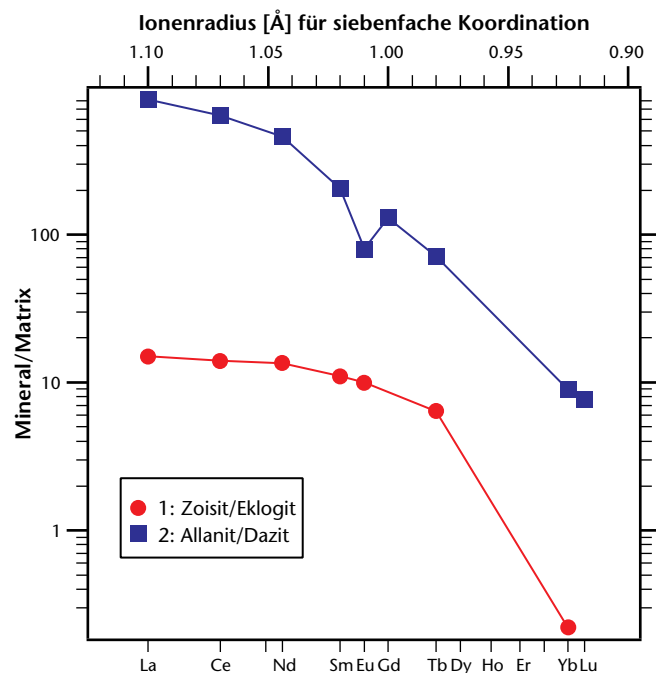


ABBILDUNG 49

REE-Muster von Granatamphiboliten und Epidotmineralen<sup>87</sup>. Zusammengehörende Gesamtgesteine und Minerale sind durch identische Linienmuster und Farben unterschieden.

ABBILDUNG 50 REE in Epidotmineralen im Vergleich zur vulkanischen oder metamorphen Matrix; Quelle der Daten laut Tabelle 16. Die Daten für das Paar Zoisit/Eklogit stimmen qualitativ mit dem Paar Zoisit/Granatamphibolit in Abbildung 49 überein, insofern als die leichten REE relativ im Zoisit angereichert sind, während die schweren REE in anderen Mineralen (Granat) konzentriert sind.



### 3.4.12 Phosphate

Unter den Phosphaten finden sich wichtige Träger der REE in Gesteinen. Dies betrifft sowohl Minerale wie den Apatit, der als Nebenmineral in vielen Gesteinen auftritt, als auch Phosphate, die sich nur als Spurenminerale in Gesteinen saurer oder intermediärer Zusammensetzung finden.

#### 3.4.12.1 Apatit

Minerale der Apatitgruppe sind Verbindungen des Typs  $A_5[XO_4]_3(OH,F,Cl)$  mit  $A=Ca$  und  $X=P$  im Apatit. Darüber hinaus können die A-Positionen durch Pb besetzt werden (Pyromorphit) und die X-Positionen durch As oder V (Mimetesit, Vanadinit). Hier soll nur der Apatit interessieren, der eine wichtige Nebenkomponente in vielen Magmatiten und Metamorphiten darstellt.

In der Apatitstruktur ist ein Teil der Ca-Ionen durch sechs Sauerstoffe koordiniert, während ein anderer Teil durch Sauerstoff und andere Anionen (F,Cl,OH) siebenfach koordiniert ist (Abbildung 51). Elemente wie die REE, Th oder U finden sich häufig in höheren als Spurenelementkonzentrationen im Apatit.

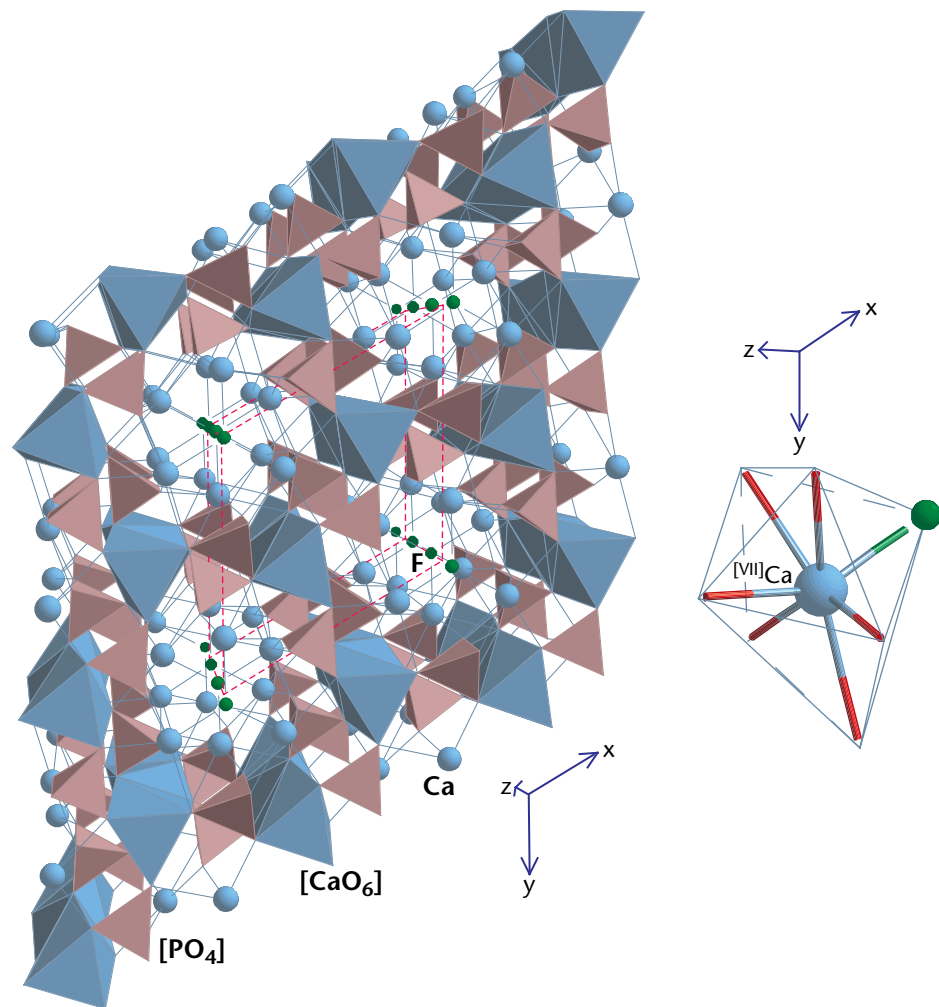


ABBILDUNG 51

Struktur von Fluorapatit; ein Teil des Ca ist oktaedrisch durch Sauerstoff koordiniert (Oktaeder dargestellt), ein anderer Teil siebenfach (nur die Ca-Ionen gezeigt). Die Skizze rechts zeigt eines dieser  $CaO_6F$ -Polyeder. Die Abstände zwischen Ca und den Sauerstoff- und F-Ionen liegen zwischen 0.2338 und 0.2694nm.

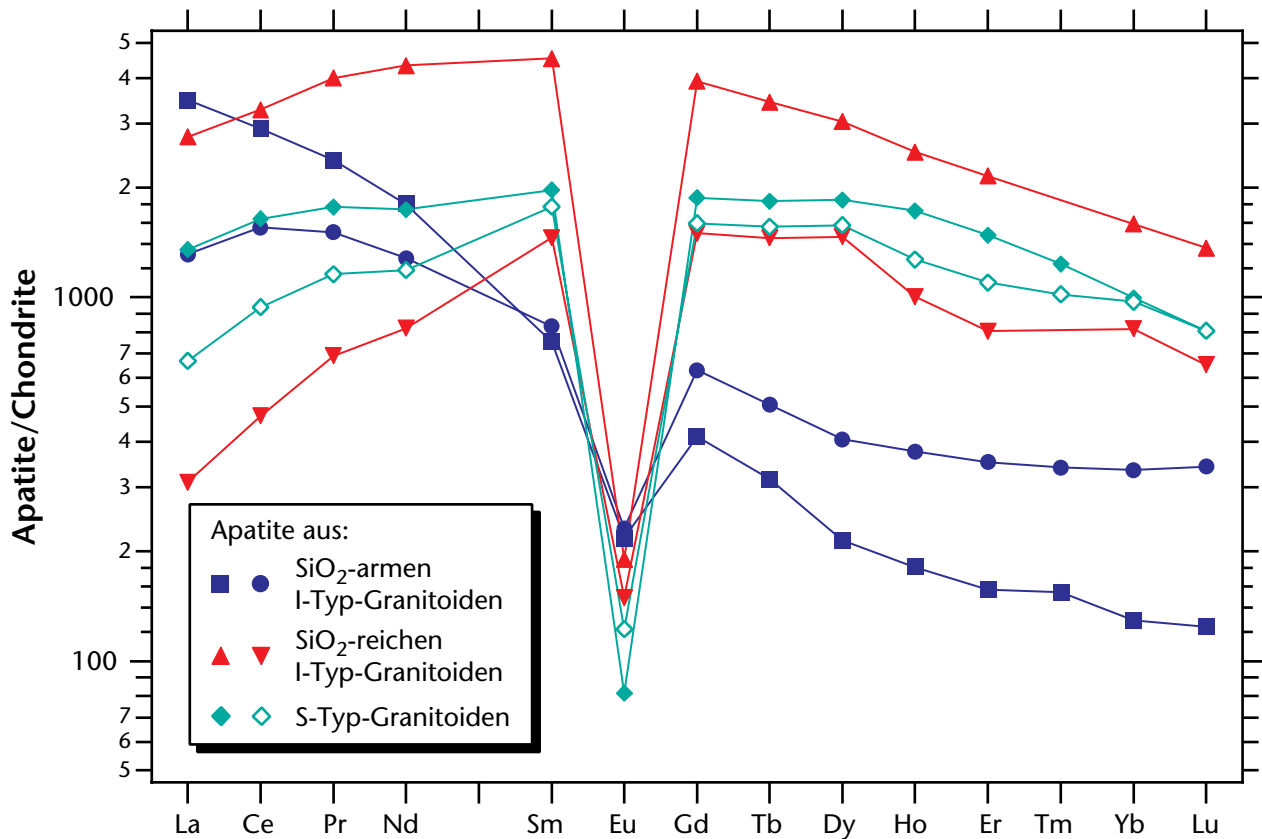


ABBILDUNG 52 Normierte REE-Muster von Apatiten aus Granitoiden Australiens<sup>89</sup>

Abbildung 52 zeigt, daß die REE-Gehalte von natürlichen Apatiten in der Regel sehr hoch sind; die extremen negativen Eu-Anomalien der S-Typ-Granitoide und SiO<sub>2</sub>-reichen I-Typ-Granitoide sind vermutlich als Indiz dafür zu werten, daß in diesen Granitoiden ein beträchtlicher Teil des Eu zweiwertig vorliegt und daß Eu<sup>2+</sup> im Vergleich zu Eu<sup>3+</sup> schlechter in die Apatitstruktur paßt<sup>89</sup>. Merkwürdig ist auch, daß die REE-Muster der Apatite aus SiO<sub>2</sub>-reichen I-Typ- und aus S-Typ-Granitoiden breite Maxima im Bereich zwischen ungefähr Nd und Gd aufweisen, während die Wirtsgesteine relative Anreicherungen der leicht-

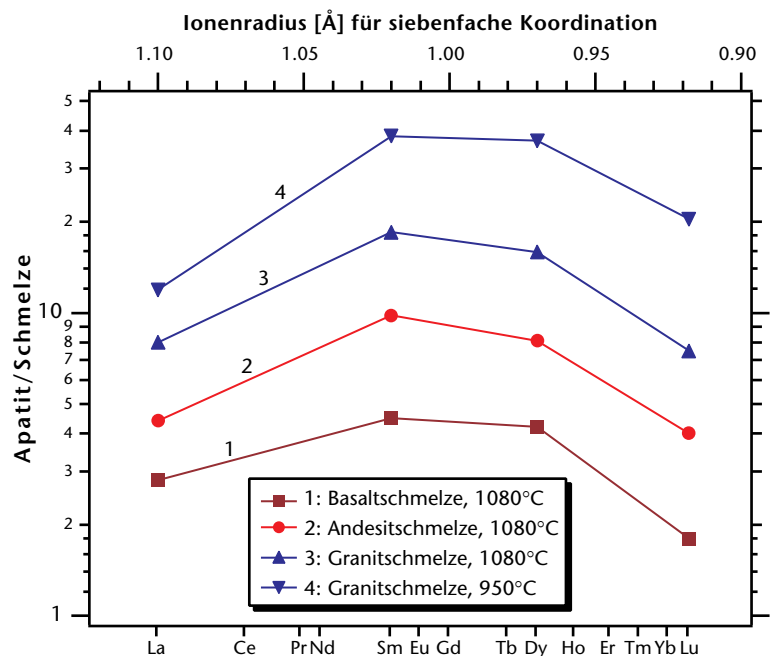


ABBILDUNG 53 Experimentelle Daten zur REE-Verteilung zwischen Apatit und Schmelzen<sup>86</sup>; Daten siehe Tabelle 17.

ten REE zeigen. In der Massenbilanz können Apatite in vielen Gesteinen einen Großteil der REE beheimaten.

Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zum REE-Einbau in Apatit sind in Abbildung 53 für Schmelzen verschiedener Zusammensetzung dargestellt. Für alle Schmelzen liegen die D-Werte höher als 1 und weisen Maxima im Bereich der mittleren REE auf. Auch hier beobachtet man wieder eine starke Abhängigkeit der D-Werte vom Chemismus (bzw. der Struktur) der Schmelze.

Abbildung 54 zeigt zum Vergleich REE-Daten für Apatit/Basalt, Apatit/Dazit und ein Apatit/Cpx-Paar aus einem Peridotit. Die D-Werte für Apatit/Basalt sind höher als die Ergebnisse der experimentellen Petrologie. Das mag daran liegen, daß es sich bei den natürlichen Apatiten um Megakristalle handelt, deren Ursprung als Kumulate ihrer Wirtsmagmen nur vermutet, nicht aber bewiesen werden kann. Das Beispiel des Apatit/Cpx-Paares zeigt, daß Apatit eine große Präferenz für die leichten REE gegenüber Cpx hat. Apatit könnte damit potentiell bedeutend für das REE- (und P-) Budget des Erdmantels sein. Er kommt allerdings meist nur untergeordnet in Peridotiten mit anderen OH-haltigen Phasen vor (Phlogopit, Amphibol); seine Bildung ist dann sekundär (metasomatisch).

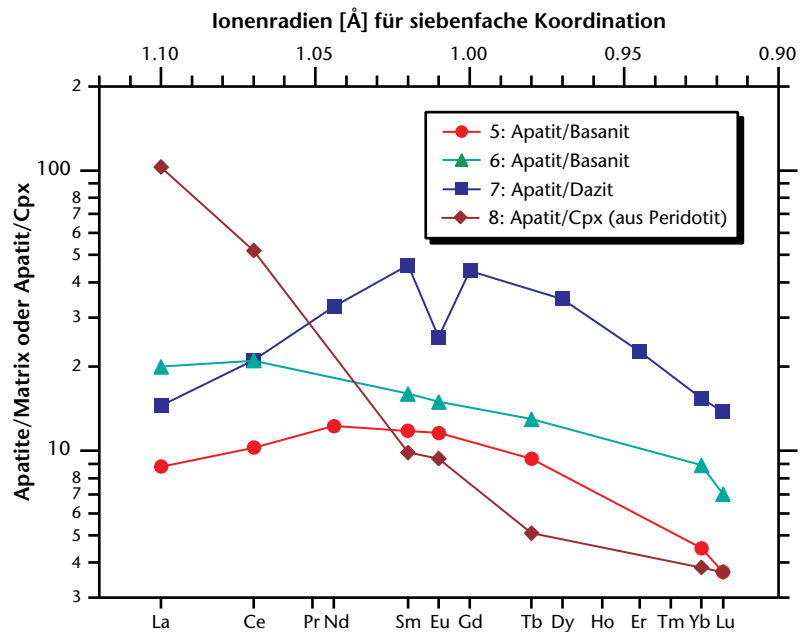


ABBILDUNG 54 REE-Verteilung zwischen natürlichem Apatit und koexistierenden Schmelzen oder anderen Mineralen

Er kommt allerdings meist nur untergeordnet in Peridotiten mit anderen OH-haltigen Phasen vor (Phlogopit, Amphibol); seine Bildung ist dann sekundär (metasomatisch).

TABELLE 17: Verteilungskoeffizienten Apatit/Schmelze, Apatit/Matrix und Apatit/Cpx

Element	1 <sup>a,86</sup>	2 <sup>a,86</sup>	3 <sup>a,86</sup>	4 <sup>a,86</sup>	5 <sup>b,81</sup>	6 <sup>b,81</sup>	7 <sup>b,83</sup>	8 <sup>c</sup>
La	2.8	4.4	8	11.9	8.8	20	14.5	103
Ce					10.3	21	21.1	52
Nd					12.3		32.8	
Sm	4.5	9.8	18.5	38.4	11.8	16	46.0	9.9
Eu					11.6	15	25.5	9.4
Gd							43.9	
Tb					9.4	13		5.1
Dy	4.2	8.1	15.9	37			34.9	
Er							22.8	
Yb					4.5	8.9	15.4	3.85
Lu	1.8	4	7.5	20.4	3.7	7	13.8	3.7

a. Experimentelle Ergebnisse Apatit/Basalt, Apatit/Andesit, Apatit/Granite

b. natürliche Paragenesen Apatit-Megakristalle/Basalt bzw. Einsprenglinge/Dazit

c. Apatit und Klinopyroxen aus natürlichem Spinellperidotit (Mongolei), eigene Daten



### 3.4.12.2 Monazitgruppe

Hierzu gehören neben Monazit ( $\text{REE PO}_4$ ) noch *Brabantit* ( $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ ) und als intermediäres Glied *Cheralith*. Monazit ist isotyp mit *Huttonit* ( $\text{ThSiO}_4$ ), und daher enthält Monazit meist größere Mengen (einige Prozent) an Th, obwohl auch Th-freier Monazit bekannt ist. Unter den REE konzentriert Monazit die leichteren dieser Elemente, was wegen der Größe der REE  $\text{O}_9$ -Polyeder einleuchtet. Monazit ist ein seltenes akzessorisches Mineral vor allem in granitischen Gesteinen und in Syenit- und Granitpegmatiten, aber auch in Karbonatiten und in einigen metamorphen und metasomatisch umgewandelten Gesteinen. Schon geringste Mengen an Monazit in einem Gestein können ihn zum Hauptträger der leichten REE machen, und daher darf seine Bedeutung gerade für saure Plutonite keinesfalls unterschätzt werden. Unreproduzierbare REE-Gehalte in Analysen können auf inhomogene Verteilung von Monazit und anderer REE-reicher Akzessorien in solchen Gesteinen zurückgeführt werden, und daher sind bei der Probenahme und Probenaufbereitung hier besondere Umsicht erforderlich.

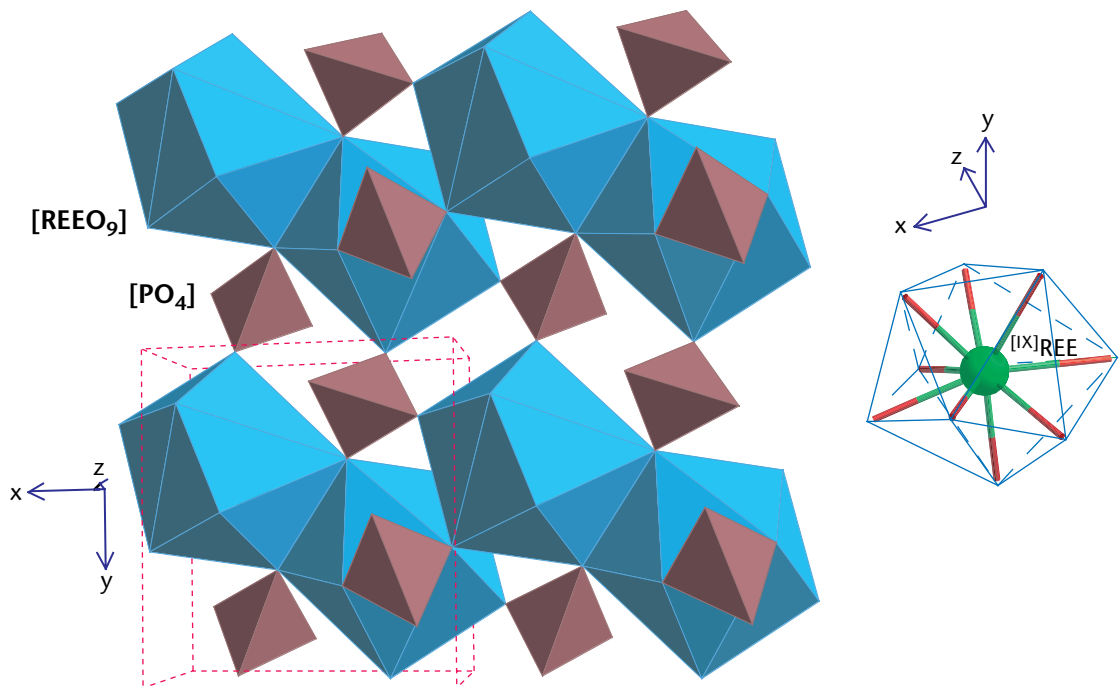


ABBILDUNG 55

Struktur von Monazit. Die großen Kationen sind von neun Sauerstoffionen umgeben. Diese vierzehnflächigen Polyeder sind untereinander über Kanten verbunden. Die  $\text{PO}_4$ -Tetraeder sind über Ecken und Kanten mit den Vierzehnflächern verbunden. Die Dimensionen der (gestrichelt eingezeichneten) Elementarzelle schrumpfen mit der Ersetzung von leichten REE durch die kleineren Th- oder Ca-Ionen. Im  $\text{REE PO}_4$  liegen die REE-O-Abstände zwischen ca. 0.246nm und 0.278nm. Die rechte Skizze zeigt einen Einblick in eines dieser großen REE  $\text{O}_9$ -Polyeder.

In Abbildung 56 sind Ergebnisse systematischer Untersuchungen der Akzessorien varistischer Granite zusammengestellt<sup>90,91</sup>. Man erkennt, daß die leichten REE in den Monazitmineralen um rund vier Zehnerpotenzen gegenüber den Wirtsgesteinen angereichert sind, die schweren REE immerhin noch um zwei Größenordnungen. Demnach könnten bereits 0.01% Monazit in diesen Graniten die gesamten leichten REE enthalten. Die Monazitminerale selbst zeigen weite Variationen in ihrer Hauptelementzusammensetzung hin zu Brabantit und Huttonit. Die Granite mit Brabantit und Cheralith sind hoch differenziert *Al-überschüssig* (*peraluminös*: molekulares Al übersteigt die Summe an molekularem Ca, Na und K, so daß neben Feldspäten noch andere Al-reiche Minerale auftreten) und reich an

Fluor und anderen flüchtigen Elementen. Monazite und Monazite mit einer nennenswerten Huttonitkomponente treten dagegen vorzugsweise in F-armen Biotitgraniten und F-reichen Li-Glimmer enthaltenden Graniten auf, die zur Gruppe der A-Typ-Granitoide gestellt werden.

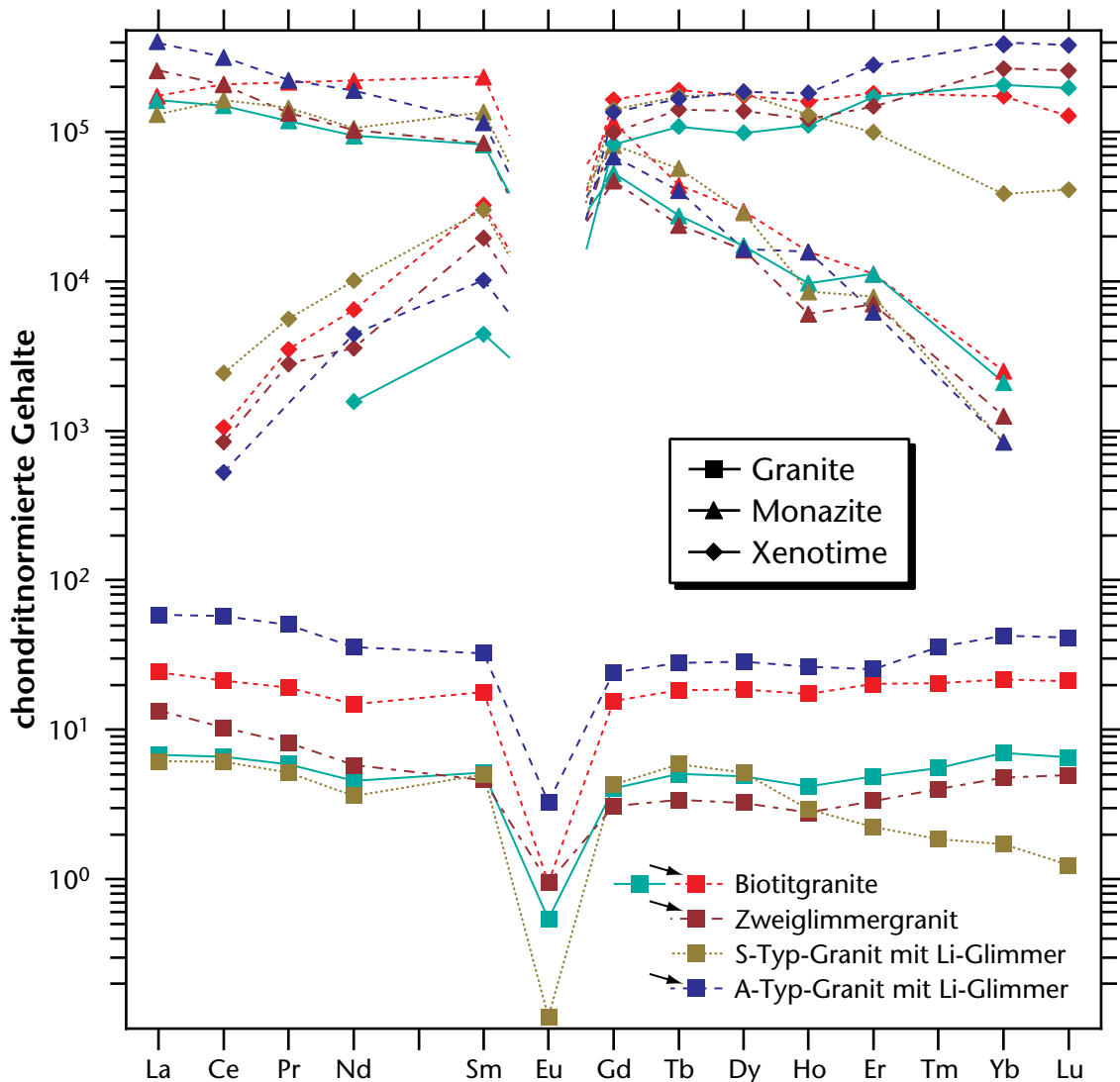


ABBILDUNG 56

REE-Muster von Graniten aus dem Erzgebirge und dem Fichtelgebirge sowie ihrer Monazitminerale und Xenotime<sup>90,91</sup>. Zusammengehörige Minerale und Gesamtgesteine sind durch identische Farben und Linienmuster gekennzeichnet. Die REE-Minerale wurden mittels Elektronenstrahlmikrosondenanalyse gemessen. Wegen der großen negativen Eu-Anomalien konnten die Eu-Gehalte nicht ermittelt werden; die Eu-Anomalien der Minerale sind daher nur angedeutet. Für die mit Pfeilen markierten Proben und ihre Minerale sind die REE-Gehalte in Tabelle 18 angegeben.

### 3.4.12.3 Xenotim

Xenotim  $(Y,REE)PO_4$  ist isotyp mit Zirkon. Y und die REE sind achtfach durch Sauerstoff koordiniert (Abbildung 57). Diese Position ist erheblich kleiner als die der REE in Monazit, und so konzentriert Xenotim neben Y auch die schweren REE. Das Vorkommen von Xenotim deckt sich weitgehend mit dem von Monazit: Granite und Granitpegmatite und verschiedene metamorphe Gesteine variabler Metamorphosegrade.

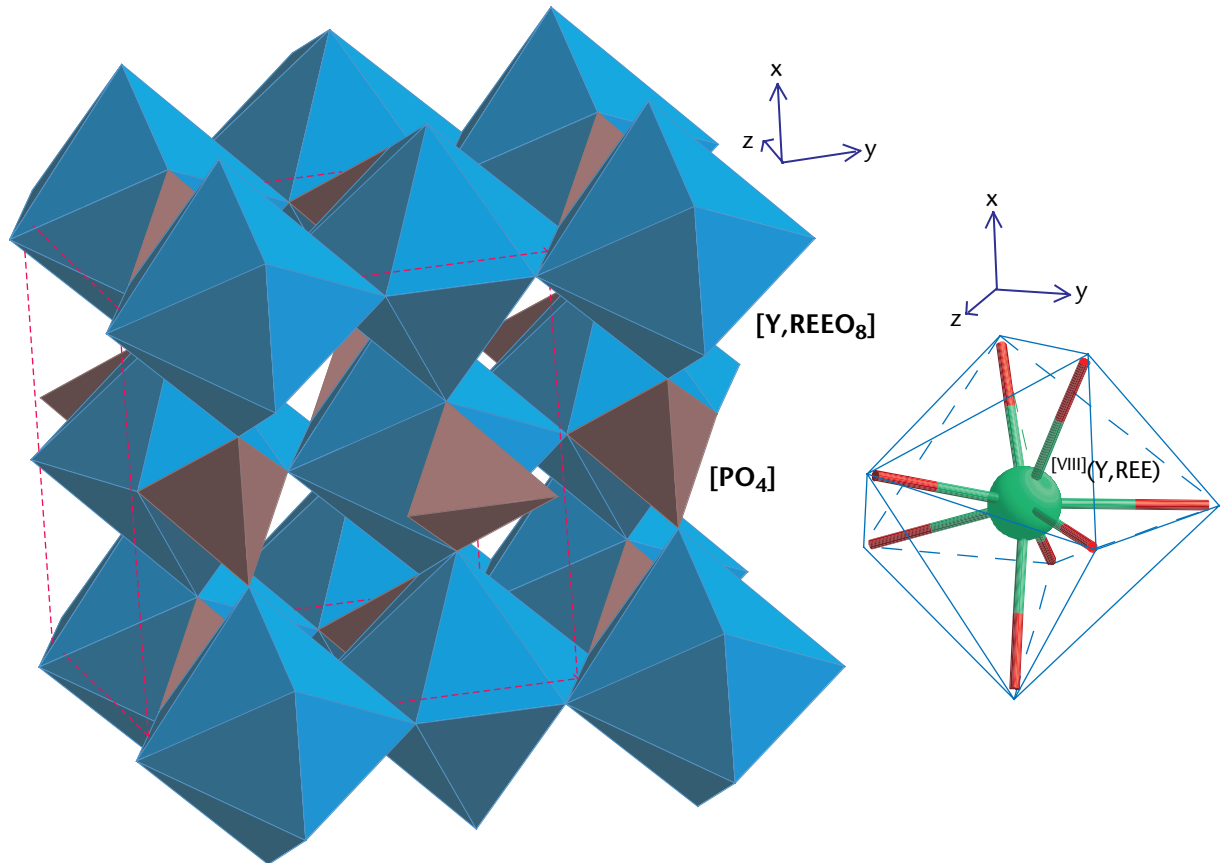


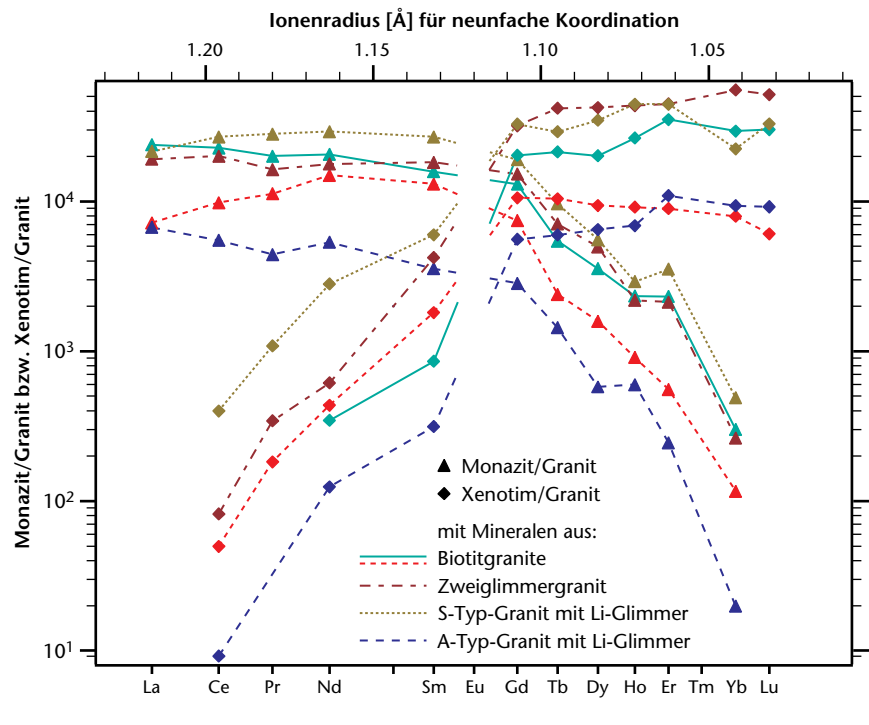
ABBILDUNG 57

Struktur von Xenotim. Sie besteht aus  $PO_4$ -Tetraedern und  $(Y, REE)O_8$ -Dodekaedern, die untereinander über gemeinsame Kanten verbunden sind. Ein solches Dodekaeder ist rechts herausgezeichnet. Die Abstände zwischen den REE und den Sauerstoffen liegen zwischen 0.2309nm und 0.2381nm, deutlich höher als im Zirkon, mit dem Xenotim isotyp ist (vergleiche Abbildung 43, Seite 51).

TABELLE 18: REE-Gehalte von Graniten und ihren Monazitmineralen und Xenotimen<sup>90,91</sup>; Gehalte der Gesamtgesteine in ppm, der Minerale in Prozent

Element	KIB784 Bulk	LAU807 Bulk	SEI1056 Bulk	KIB784 Mon.	LAU807 Mon.	SEI1056 Mon.	KIB784 Xen.	LAU807 Xen.	SEI1056 Xen.
La	7.50	4.16	18.20	5.39	7.97	12.19			
Ce	17.20	8.33	46.40	16.90	16.73	25.44	0.09	0.07	0.04
Pr	2.34	1.00	6.14	2.63	1.63	2.71	0.04	0.03	
Nd	8.86	3.49	21.40	13.20	6.19	11.40	0.39	0.21	0.27
Sm	3.48	0.90	6.34	4.55	1.64	2.26	0.63	0.38	0.20
Eu	0.07	0.07	0.24						
Gd	4.03	0.80	6.25	3.00	1.21	1.77	4.25	2.56	3.49
Tb	0.87	0.16	1.33	0.21	0.11	0.19	0.90	0.67	0.79
Dy	5.99	1.05	9.21	0.95	0.52	0.53	5.60	4.43	5.98
Ho	1.25	0.20	1.90	0.11	0.04	0.11	1.14	0.87	1.31
Er	4.25	0.70	5.36	0.24	0.15	0.13	3.80	3.12	5.86
Yb	4.54	1.00	8.86	0.05	0.03	0.02	3.61	5.53	8.28
Lu	0.68	0.16	1.33				0.41	0.83	1.22

Die Xenotimdaten in Abbildung 56 zeigen, daß ihre REE-Muster in Graniten ungefähr komplementär zu denen der Monazitminerale sind. Die Gehalte an schweren REE liegen ca. vier Größenordnungen über denen der Gesamtgesteine, und es ist leicht einzusehen, daß Monazit und Xenotim zusammen das REE-Budget saurer Plutonite und einiger Metamorphite vollkommen dominieren können.



**ABBILDUNG 58** Konzentrationsverhältnisse der REE zwischen Monazit bzw. Xenotim und den Wirtsganiten für die in Abbildung 56 dargestellten Mineral- und Gesteinsdaten. Auch hier sind zusammengehörende Proben durch identische Farben und Linienmuster kenntlich gemacht. Da Eu-Daten nicht vorliegen,  $\text{Eu}^{2+}$  aber leichter in Monazit als in Xenotim einzubauen sein sollte, wurde auf eine Verbindung der Daten von Sm und Gd verzichtet.

Diese Verhältnisse sollten allerdings nicht als Verteilungskoeffizienten verstanden werden, denn es ist unwahrscheinlich, daß Monazit und Xenotim jemals in Gleichgewicht mit einer Schmelze gestanden haben, die heute durch die Gesamtgesteine repräsentiert wird. Außerdem ist vorstellbar, daß bei der Kristallisation dieser Minerale in ihrer Umgebung Ungleichgewichte der Schmelze bezüglich der REE, Y, Th oder U erzeugt wurden. Weiterhin stellen die Granite nicht die Matrix dar, sondern Matrix plus Akzessorien. Aus diesen Gründen wurden in Tabelle 18 auch nur die REE-Gehalte aufgenommen.

Die Konzentration der REE in Akzessorien (70% – 95% der REE, von Y, Th und U können in Granitoiden und ihren krustalen Ausgangsgesteinen in Akzessorien gebunden sein<sup>73</sup>) bedingt leider, daß diese Elemente – anders als in mafischen und ultramafischen Gesteinen, in denen sie in die Hauptelemente eintreten – nicht für petrogenetische Modellrechnungen geeignet sind.

### 3.4.13 Perowskit

Eine Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{ABO}_3$  kristallisiert in der Perowskitstruktur. Im Perowskit  $\text{CaTiO}_3$  sind die B-Ionen oktaedrisch von Sauerstoffen umgeben. Die Oktaeder sind über Ecken miteinander verknüpft und bilden ein dreidimensionales Netzwerk mit großen Lücken, in denen die A-Ionen zwölfmal durch Sauerstoff koordiniert sind<sup>92</sup>, siehe auch Abbildung 59. Im Idealfall ist die Struktur kubisch. Perowskit hat jedoch die Möglichkeit, eine Vielzahl von Kationen anstelle des Ca aufzunehmen. Der Einbau kleinerer Ionen wird ermöglicht, indem die  $\text{TiO}_6$ -Polyeder verdreht und/oder geneigt werden; dann kann die Struktur sogar monoklin werden. Der Einbau größerer Kationen stabilisiert dagegen die kubische Struktur.

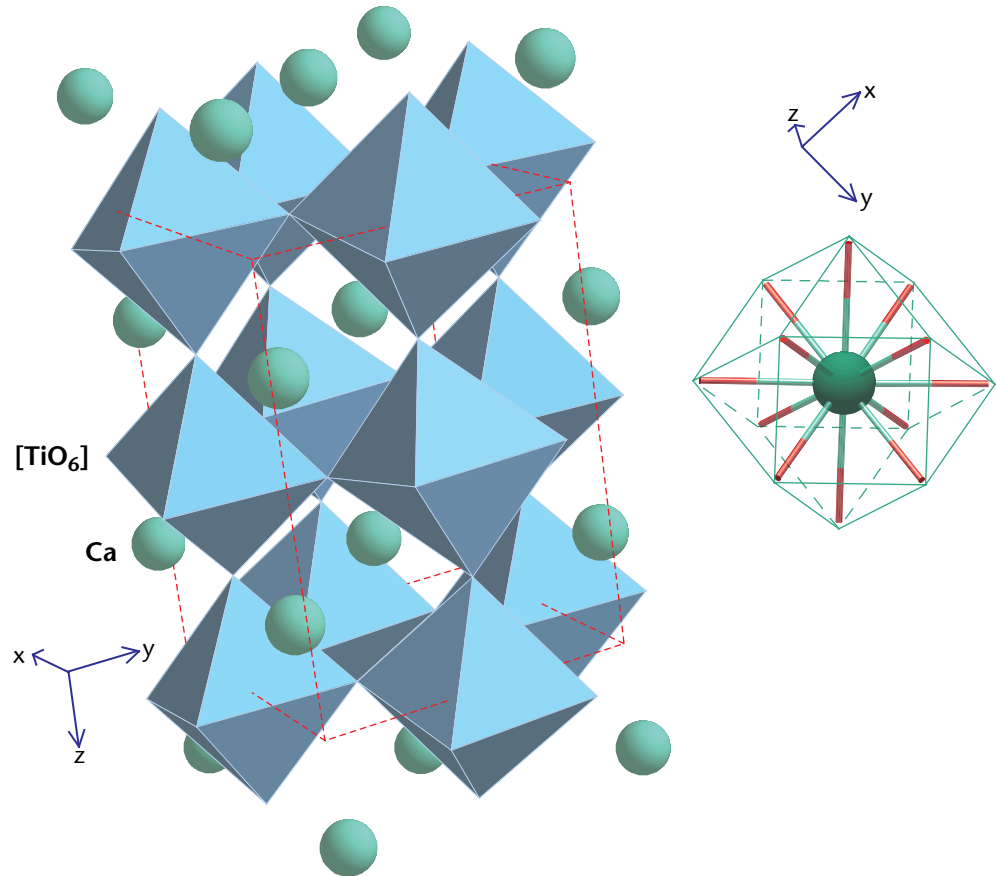


ABBILDUNG 59

Struktur von tetragonalem Perowskit; die Ti-Ionen sind nicht exakt oktaedrisch von Sauerstoffen umgeben, die Ca-Ionen ungefähr zwölffach (rechte Skizze), wobei die Abstände Ca-O zwischen rund 0.247nm und 0.268nm liegen.

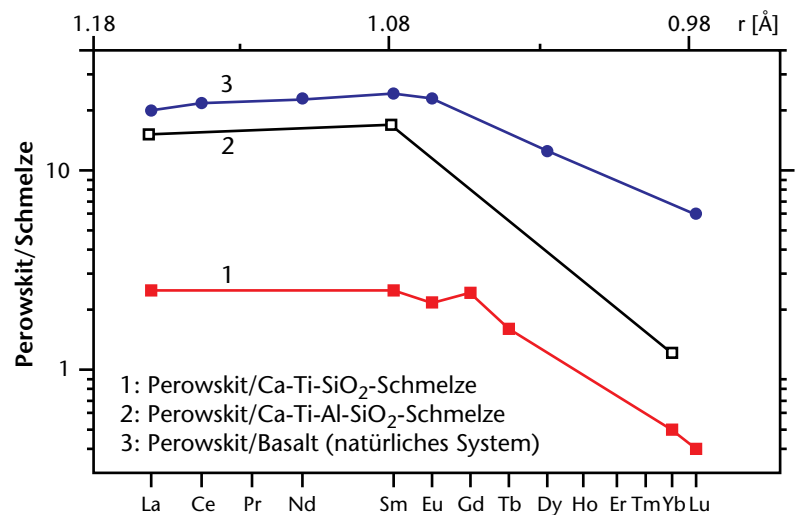


ABBILDUNG 60

Daten nach: 1+2: [94]; 3: [95]. Die Auftragung erfolgte gegen Ionenradien in Achterkoordination, weil die Radien für Zwölferkoordination nicht für alle REE verfügbar sind.

Perowskite sind zwar keine wichtigen Minerale, sondern kommen nur untergeordnet in untersättigten basischen Magmatiten, Alkaligesteinen, Karbonatiten, sowie in Metamorphiten vor. Sie können die REE bis in den Prozentbereich hinein aufnehmen; solche REE-reichen Perowskite finden sich vor allem in Alkaligesteinskomplexen. Minerale mit Perowskitstruktur werden im unteren Erdmantel (unter 670km) häufig sein; dabei handelt es sich allerdings chemisch i.w. um  $MgSiO_3$  und im geringeren Maße um  $CaSiO_3$ , wobei die letztere Varietät REE-Verteilungskoeffizienten  $>1$  hat<sup>93</sup>. Nur wenige Verteilungskoeffizienten zwischen Perowskit und Schmelze sind gemessen und in Abbildung 60 dargestellt. Daraus läßt sich keine systematische Variation von D ablesen; man kann lediglich vermuten, daß der Verteilungskoeffizient mit zunehmender Polymerisation der Schmelze (hier: Al-Gehalt) wächst. Klar ist jedoch, daß Perowskit eine starke Präferenz für die leichten und mittelschweren REE hat. Dies ist in Anbetracht der großen Ca–O-Abstände im Polyeder auch nicht verwunderlich.

### 3.4.14 Minerale der Spinellgruppe

Die allgemeine Formel der Spinelle ist  $AB_2O_4$ . Man kann sich diese Mineralgruppe vorstellen als kubisch dichteste Packung von Sauerstoffen (Abbildung 61). In diesem Netzwerk von  $n$  Sauerstoffen sind  $n$  Oktaederlücken und  $2n$  Tetraederlücken vorhanden. In den „normalen“ Spinellen besetzen die größeren A-Kationen  $1/8$  der kleineren Tetraederplätze besetzen und die B-Kationen die Hälfte der Oktaederlücken<sup>92</sup>. Bei den inversen Spinellen, zu denen auch Magnetit gehört, besetzt die Hälfte der dreiwertigen B-Kationen Tetraederplätze und die andere Hälfte sowie die zweiwertigen A-Kationen die Oktaederpositionen, also  $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$ . In vielen Spinellen sind jedoch wohl Ordnungszustände zwischen diesen Endgliedern der Besetzung verwirklicht<sup>101</sup>. A-Kationen in den Spinellen können sein Mg, Fe, Zn, Mn und Ni; die wichtigsten B-Kationen sind Al, Fe, Cr und Ti.

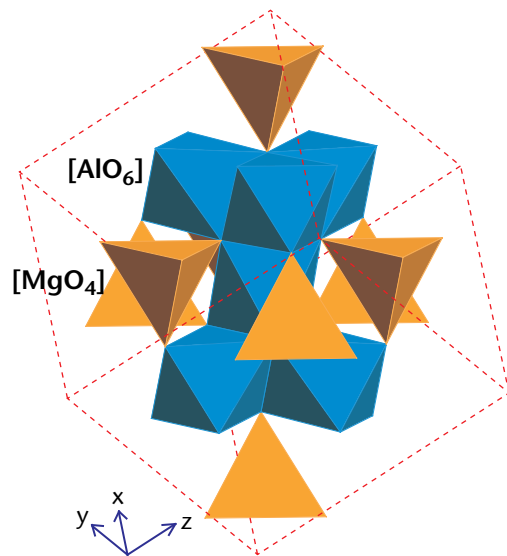


ABBILDUNG 61 Parallel der Raumdiagonalen besteht die Spinellstruktur aus alternierenden Lagen von Oktaedern und Tetraedern;

TABELLE 19: Verteilungskoeffizienten Spinell/Schmelze und Spinell/Klinopyroxen<sup>a</sup>

	1 Mag/ Dazit <sup>102</sup>	Spl/Cpx <sup>54</sup>	2 Spl/Cpx <sup>53</sup>	3 Spl/ Basalt <sup>96</sup>	4 Spl/ Basalt <sup>94</sup>	5 Mag/ Dazit <sup>47</sup>
La	0.0029	<0.00052	0.00043			0.24
Ce		<0.00005			0.03	0.28
Nd		<0.00016			0.035	0.35
Sm	0.0072	<0.00045	0.00013		0.05	0.39
Eu		<0.00047		0.006	0.055	0.28
Gd	0.0055	<0.00024			0.065	
Tb				0.007		0.36
Dy		<0.00020			0.10	0.30
Ho	0.0079					
Yb		<0.00022	0.00052	0.007	0.10	0.20
Lu	0.023		0.0011	0.02	0.09	0.20

a. Nur Datensatz 1 beruht auf experimentell-petrologischen Ergebnissen.

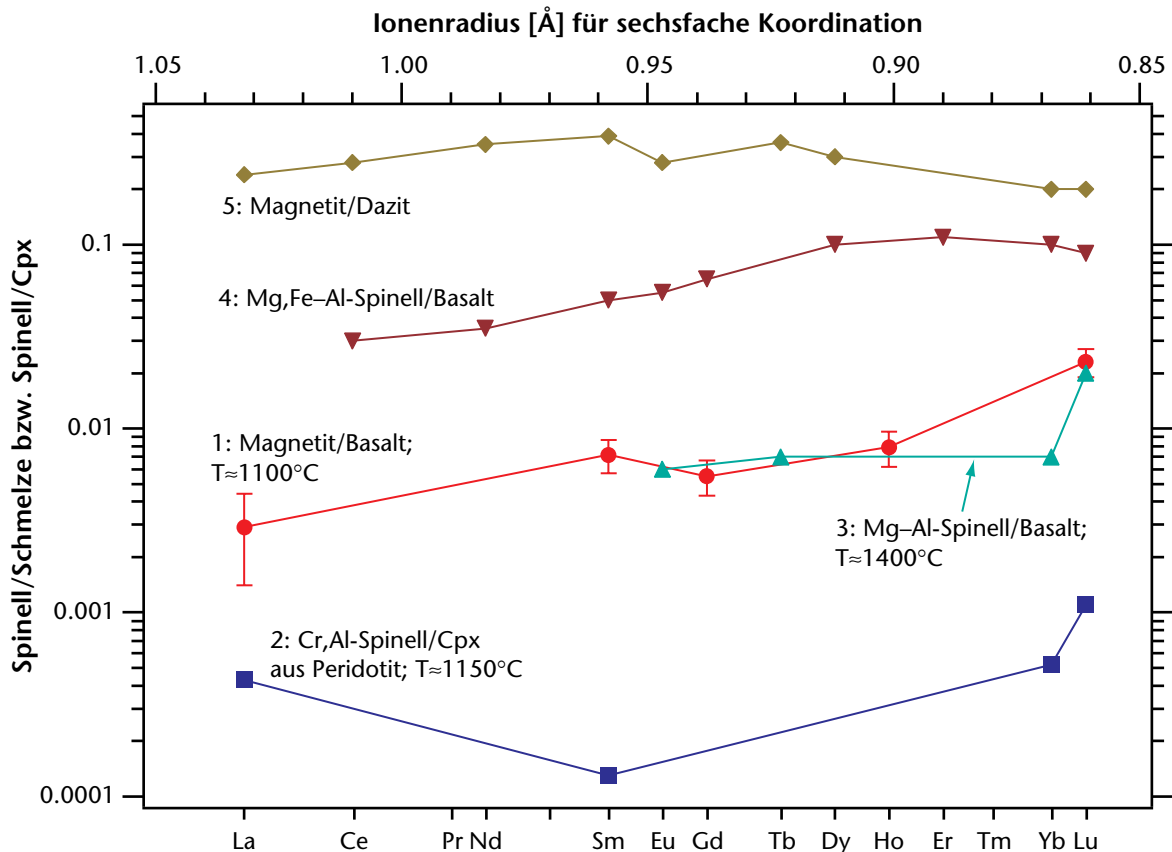


ABBILDUNG 62

Verteilung der REE zwischen Spinelle und koexistierende Schmelzen bzw. Klinopyroxen, Quelle der Daten siehe Tabelle 19. Die Numerierung ist identisch derjenigen in der Tabelle.

Aus dieser Besetzung läßt sich vermuten, daß die Spinellstruktur größere Kationen nicht gut inkorporieren sollte. Dennoch gibt es in der Literatur zahlreiche widersprüchliche Ergebnisse mit oft hohen REE-Gehalten für natürliche Paragenesen, die vielleicht darauf zurückzuführen sind, daß die meisten natürlichen Spinelle opak oder zumindest doch stark gefärbt sind, was die Identifizierung von Fremdmineralen in Spinellseparaten sehr erschwert. Einige noch am ehesten glaubwürdige Werte sind in Abbildung 62 sowie Tabelle 19 aufgeführt. Demnach haben Mg-Al-Spinelle und auch Magnetit (nach den experimentell-petrologischen Daten von [102]) D-Werte von durchweg  $<0.1$ . Noch niedrigere Verteilungskoeffizienten  $Spl/Cpx$  ergeben sich aus einer Laserablationsstudie an Mineralen aus Peridotiten, in der nur Obergrenzen bestimmt werden konnten (siehe Tabelle 19<sup>54</sup>). Insgesamt sollte daraus klar sein, daß Spinelle keinen nennenswerten Einfluß auf die REE-Fraktionierung von Magmen bei deren Bildung oder im Verlauf der Differenzierung ausüben.

### 3.4.15 Rutil

Im Rutil,  $TiO_2$ , ist das Ti von 6 Sauerstoffen in der Form eines leicht verzerrten Oktaeders umgeben, indem die Ti-O-Abstände zwischen 0.1946nm (viermal) und 0.1983nm (zweimal) liegen<sup>92</sup> (siehe auch Abbildung 63). Mit einer Reihe anderer Ionen vergleichbarer Radien bildet Rutil Mischkristalle durch gekoppelten Ladungsausgleich nach  $2M^{5+} + N^{2+} \rightleftharpoons 3Ti^{4+}$ .  $M^{5+}$  ist dabei vor allen Dingen V, Nb, Ta und Sb,  $N^{2+}$  vor allem Fe und Mn. Auch Reaktionen nach  $K^{3+} + M^{5+} \rightleftharpoons 2Ti^{4+}$  sind möglich, wobei  $K^{3+}$  für Fe, Mn oder Al steht. Neuerdings wird Rutil als Mineral für U-Pb-Isotopenanalysen benutzt; U-Gehalte bis knapp 400ppm wurden gefunden<sup>97</sup>. Selbst für Sm-Nd-Isotopenanalysen wird es benutzt. Nach

kristallstrukturellen Erwägungen erhebt sich jedoch die Frage, wie solch große Ionen wie U und die leichten REE im Rutilgitter inkorporiert werden sollten, zumal Rutil hohe Verhältnisse von Nb/Zr und Ta/Hf aufweist, also innerhalb dieser Elemente bereits sehr stark diskriminiert, indem die kleineren Ionen stark bevorzugt eingebaut werden. Eigene Messungen von mit HF geätztem Rutil aus Eklogiten haben stets nur sub-ppm-Mengen (<0.1ppm) an REE ergeben, in Einklang mit kristallchemischen Erwartungen. Auch Literaturdaten weisen keine nennenswerten REE-Gehalte aus<sup>87</sup>.

In einigen großen Lagerstätten von Ti-Mineralen in brasilianischen Karbonatiten ist der ursprüngliche REE-reiche Perowskit bei der lateritischen Verwitterung zu Anatas decalcifiziert; dabei sind die REE freigesetzt worden und haben sich mit Apatit zu diversen Phosphaten und Cerianit (Ce,Th)O<sub>2</sub> umgesetzt<sup>100</sup>, was zumindest für dieses TiO<sub>2</sub>-Mineral die kristallchemische Erwartung bestätigt. Es ist daher denkbar, daß sonst zitierte hohe REE-Gehalte in Rutil und anderen TiO<sub>2</sub>-Phasen auf Verunreinigungen durch andere Opakminerale zurückzuführen sind. Auch Verwachsungen mit Titanit könnten eine Möglichkeit darstellen, hohe REE-Gehalte in Rutilkonzentraten zu erklären.

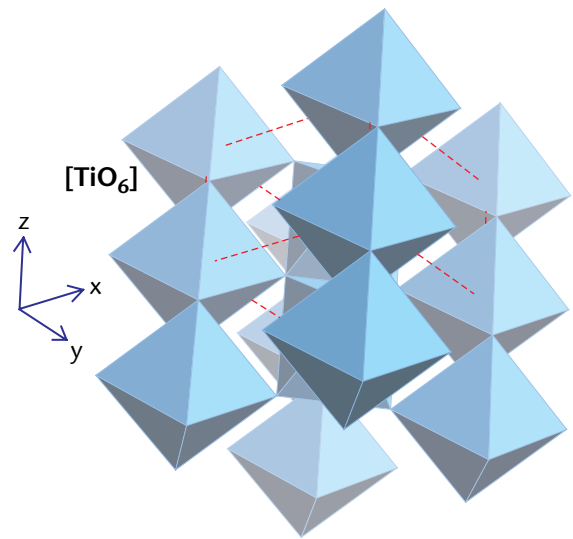


ABBILDUNG 63 Struktur von Rutil

3.4.16 Ilmenit

Ein weiteres Mineral, für das obscure REE-Verteilungskoeffizienten in der Literatur herumgeistern, ist Ilmenit, FeTiO<sub>3</sub>, der mit Hämatit isotyp ist und in dem Fe und Ti oktaedrisch von Sauerstoffen umgeben sind (Abbildung 64). Ilmenit ist von weiter, aber wieder untergeordneter Verbreitung im magmatischen und metamorphen Bereich. Aus kristallchemischen Gründen sollte man niedrige REE-Verteilungskoeffizienten erwarten, was in der Tat auch durch experimentelle Versuche bestätigt wurde, wie in Tabelle 20 und in Abbildung 65 zusammengestellt. Danach kann Ilmenitfraktionierung die REE-Verteilung eines Magmas nicht merklich beeinflussen.

TABELLE 20: Verteilungskoeffizienten Ilmenit/Basalt

Element	1 <sup>102</sup>	2 <sup>98</sup>	3 <sup>99</sup>
La	0.0072		
Ce		0.006	
Sm	0.0091	0.008	0.013
Eu		0.0065	
Gd	0.0077		
Ho	0.012		
Tm			0.08
Yb		0.07	
Lu	0.029		



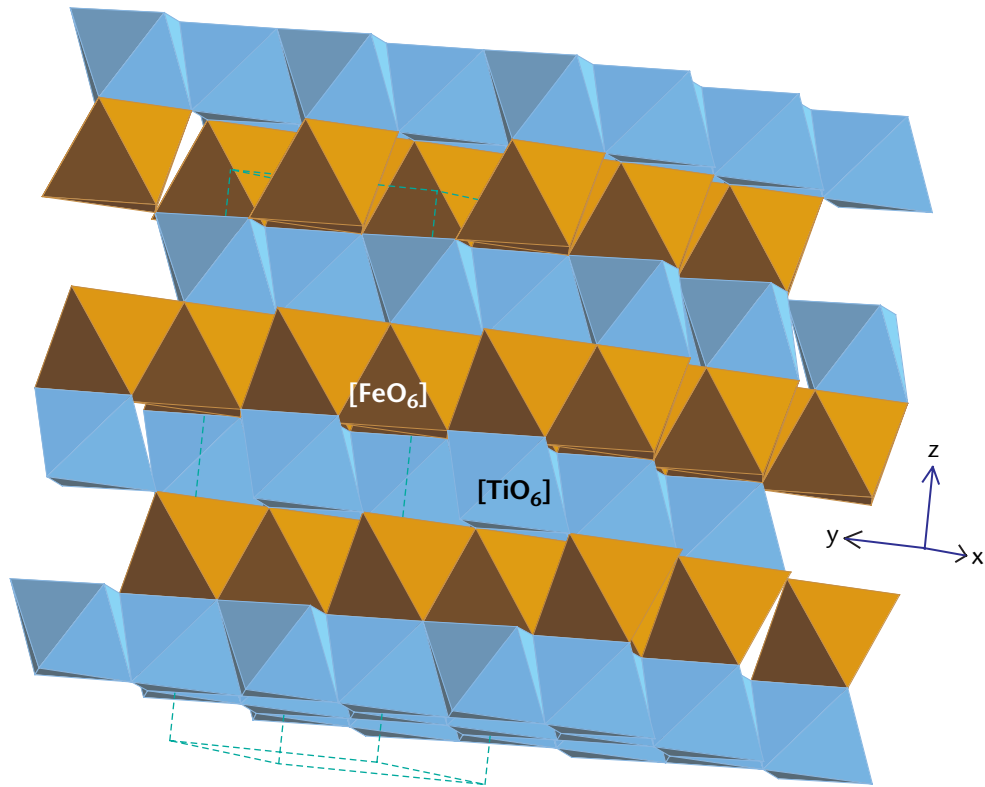


ABBILDUNG 64

Struktur von Ilmenit aus Lagen von  $[\text{TiO}_6]$ - und  $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern

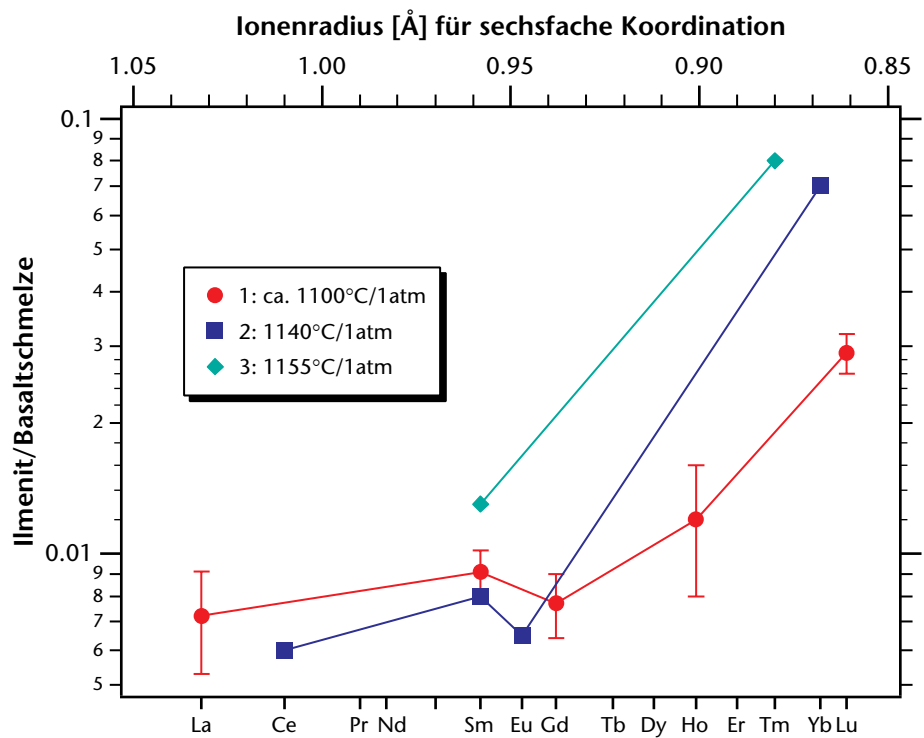


ABBILDUNG 65

Experimentelle Untersuchungen zur REE-Verteilung zwischen Ilmenit und mafischen Schmelzen; siehe Tabelle 20 für Literaturangaben.

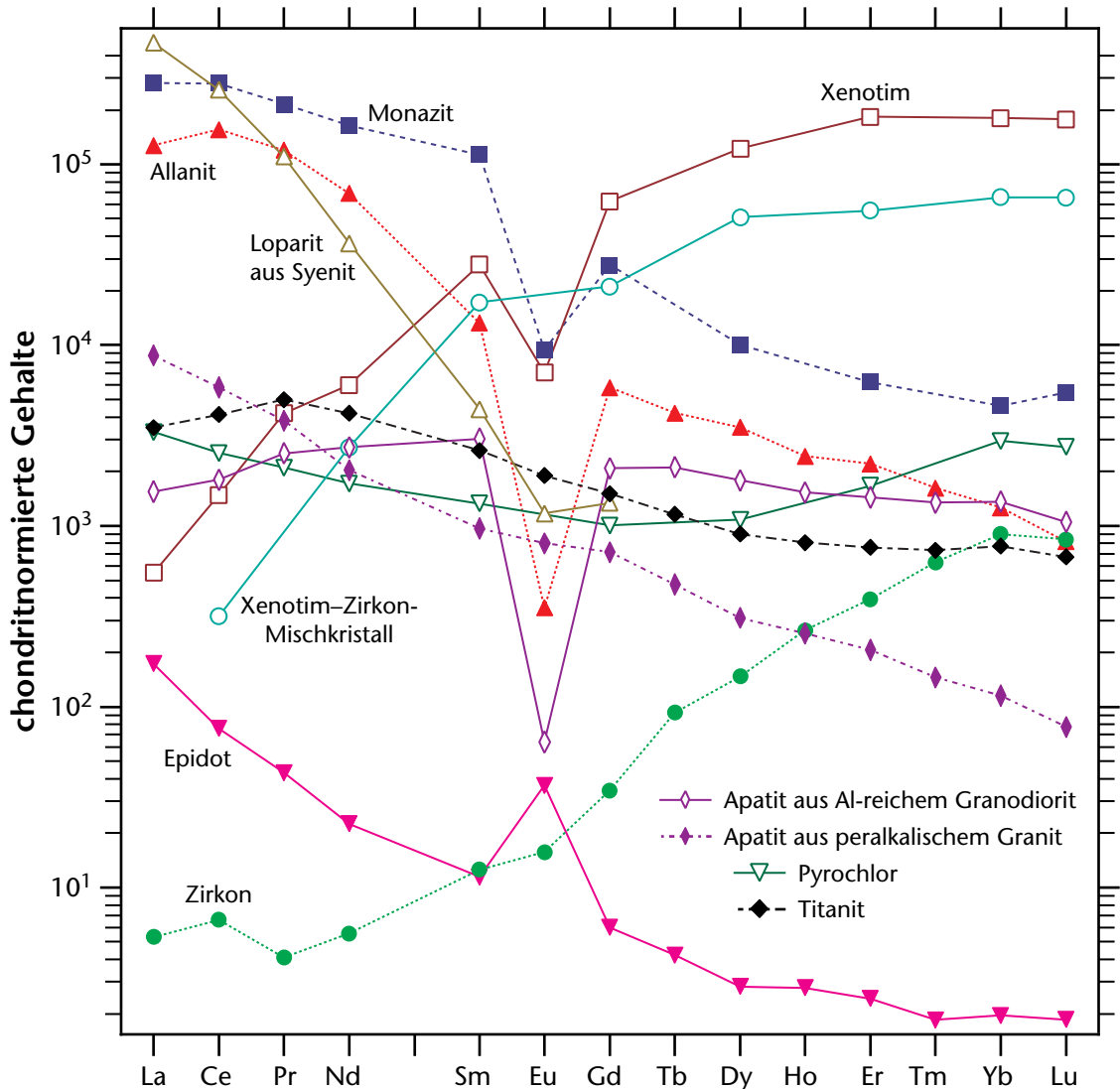


ABBILDUNG 66

REE-Muster verschiedener Akzessorien aus Graniten und Granodioriten (so weit nicht anders vermerkt)<sup>73</sup>. Der Xenotim-Zirkon-Mischkristall hat ein atomares P:Si-Verhältnis von rund 10:4.5.

### 3.4.17 Pyrochlor

In Pegmatiten und kontaktmetamorphen Marmoren kann Pyrochlor wesentlicher Träger der REE sein. Dabei handelt es sich um eine Gruppe von Mineralen komplexer Zusammensetzung der ungefähren Zusammensetzung  $A_{2-m}B_2X_6(O,OH,F)_{1-n} \times pH_2O$ , wobei die A-Kationen Na, Ca, K,  $Sn^{2+}$ , Ba, Sr, REE, Pb, Mn und  $Fe^{2+}$  sein können, die B-Kationen Ta, Nb, Ti, Zr,  $Fe^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$  und W. Die X-Anionen sind O und Halogenide<sup>100</sup>.

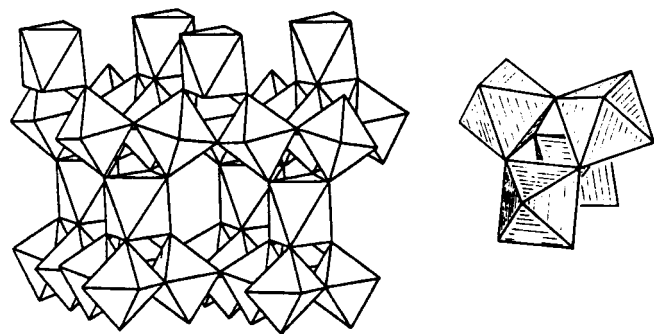


ABBILDUNG 67 Struktur von Pyrochlor

Das nominelle Endglied der Pyrochlorgruppe hätte die Zusammensetzung  $A_2B_2X_7$ . Die

Struktur ist in Abbildung 67 skizziert<sup>100</sup>. Danach bilden die über Ecken vernetzten  $BX_6$ -Oktaeder ein sperriges Gerüst mit großen Hohlräumen, in denen die A-Kationen sitzen. Es kann daher nicht verwundern, daß die Struktur die REE als Hauptelemente aufzunehmen vermag.

In Abbildung 66 sind REE-Muster von Akzessorien aus Granitoiden nach [73] zusammengestellt. Die Minerale stammen allerdings nicht aus denselben Wirtsgesteinen, und auch die Muster der Wirtsgesteine sind nicht gezeigt, so daß diese Abbildung lediglich als grobe Orientierungshilfe zur Abschätzung der relativen Bedeutung solcher Minerale für  $SiO_2$ -reiche Plutonite und ihre Edukte dienen kann.

### 3.4.18 Sonstige Minerale

In der Natur weit verbreitete Minerale und Mineralgruppen wie Chlorite, Chloritoid, Tonminerale, Hämatit oder (magmatische) Karbonate können nicht besprochen werden, weil verlässliche REE-Verteilungskoeffizienten mir – vielleicht aus Ignoranz – nicht bekannt sind. Um die Bedeutung solcher Minerale abschätzen zu können, dürfte es nichts schaden, kristallchemische Überlegungen anzustellen. Minerale, die Ca oder andere schwere Erdalkalielemente (Koordinationspolyeder  $\geq 7$ ) enthalten, werden sicherlich vergleichsweise hohe Gehalte vor allem an leichten REE haben können und/oder niedrige Mineral/Schmelze-Verteilungskoeffizienten, während Minerale mit nur kleinen Kationen (Koordinationspolyeder  $\leq 6$ ) eher niedrige Verteilungskoeffizienten und/oder REE-Gehalte aufweisen dürften. Der Unterschied in den Ionenradien bewirkt, daß die schweren REE auf kleinere Gitterplätze eintreten können (Positionen mit kleineren Koordinationspolyedern und/oder geringere Kation-Sauerstoff-Abstände) als die leichten REE. Danach ist zu vermuten, daß Chlorite und Chloritoid, aber auch Hämatit und andere bei hoher Temperatur gebildete Fe-Oxide niedrige REE-Verteilungskoeffizienten haben.

Bei *Tonmineralen* und Karbonaten, die durch Verwitterungsprozesse entstehen, mögen Verteilungskoeffizienten Mineral/Wasser von Bedeutung sein und infolge der extrem niedrigen Löslichkeit der REE in Wasser weit auf der Seite der Minerale liegen. Quellfähige Tonminerale der Montmorillonitgruppe (Abbildung 68) können zudem Alkalien und Erdalkalien wie Ca – damit sicherlich auch die REE – austauschbar aufnehmen, sowohl zwischen den Schichtpaketen als auch infolge von Oberflächenladungen entlang der Oberfläche. Die REE-Verteilung in diesen bei niedrigen Temperaturen entstandenen Schichtsilikaten mag deshalb anders aussehen, als es bei Hochtemperaturprozessen der Fall wäre. Bei der Verwitterung werden die REE praktisch nicht mobilisiert, sondern bleiben weitgehend in den detritischen Mineralen festgelegt. Feinkörnige klastische Sedimente haben weltweit eine sehr uniforme REE-Verteilung. Hinweise, daß in Verwitterungsmineralen (Glimmer, Tonminerale) ein beträchtlicher Teil der REE mit Komplexbildnern (z.B. EDTA) oder Mineralsäuren löslich sind<sup>104</sup>, sind schwer zu interpretieren. Möglicherweise kommt auch anderen leicht löslichen Phasen, z.B. Phosphaten hier eine Bedeutung zu.

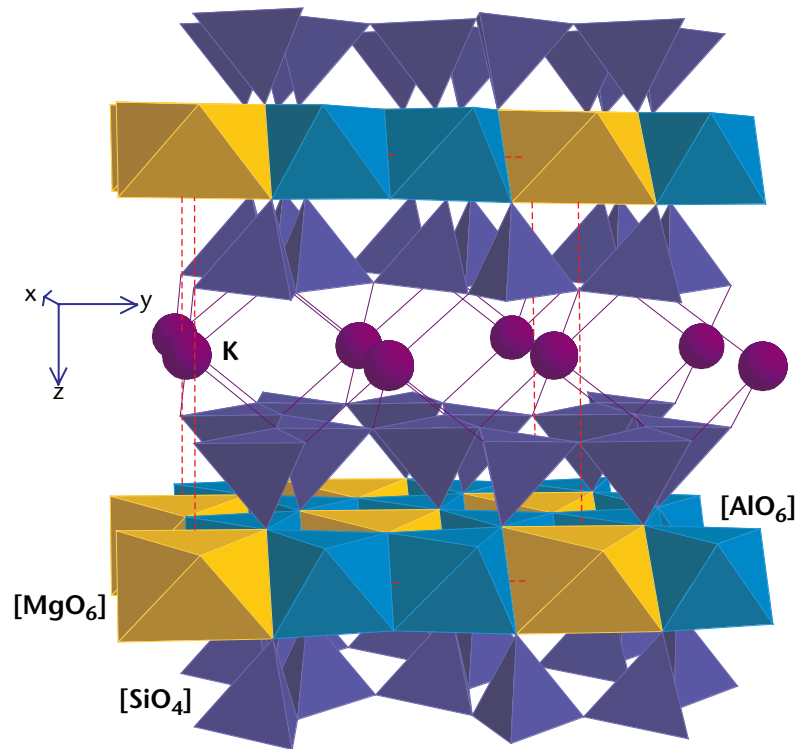


ABBILDUNG 68

Struktur von Montmorillonit; eine Oktaederschicht aus  $[(\text{Mg,Al})\text{O}_6]$  ist durch zwei Tetraederschichten aus  $[(\text{Si,Al})\text{O}_4]$  umgeben; die Schichten werden durch austauschbare Kationen nur schwach gebunden.

Versuche der Mitausfällung von REE mit *Calcit* und *Aragonit* aus wässrigen Lösungen haben variable Verteilungskoeffizienten geliefert, die sich nicht vernünftig kristallchemisch erklären lassen<sup>103</sup>. Für Aragonit/Wasser werden sowohl relative Anreicherungen der leichten über die schweren REE als auch flache Muster gefunden, für Calcit/Wasser sowohl Verarmungen der leichten über die schweren REE als auch komplexe Muster, in allen Fällen aber Werte deutlich größer als 1 und abhängig von der Konzentration der REE in der Lösung. Als Ursache wird das Komplexbildungsverhalten der verschiedenen REE genannt.

Fe-Mn-Hydroxide und -Oxide sind bekannt dafür, eine Vielzahl von Kationen adsorptiv zu binden. Hydrothermale marine Fe-Mn-Krusten weisen hohe Gehalte an allen REE auf ( $10^1 - 10^3$  ppm<sup>105</sup>; siehe auch Abbildung 167, Seite 174) und – als Folge der Komplexbildung der REE und von Y durch Karbonat und organische Komplexbildner – ein unterchondritisches Y/Ho-Verhältnis im Gegensatz zum überchondritischen Verhältnis des Meerwassers.

## 4.0 Kristallisations- und Schmelzmodelle

Die im vorigen Kapitel besprochenen Verteilungskoeffizienten bilden die Basisdaten für die Berechnung von Kristallisations- und Schmelzmodellen. Solche Modellrechnungen sollen helfen, partielle Aufschmelzprozesse und Magmenentwicklungen zumindest qualitativ zu verstehen. Quantitative Rechnungen scheitern in der Regel daran, daß nicht alle für die Berechnungen erforderlichen Parameter genügend gut bekannt sind; dazu gehört z.B. die p,T,X-Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten. Die REE eignen sich für derartige Rechnungen jedoch trotzdem relativ gut, weil es sich hierbei um eine Gruppe kohärenter Elemente mit systematischem Fraktionierungsverhalten handelt. Ihre Fraktionierungsmuster liefern eine wesentlich sicherere Grundlage für petrogenetische Interpretationen als es absolute Werte von Modellrechnungen auf Grund deren Unsicherheit vermögen.

### 4.1 Kristallisationsmodelle

Infolge der Existenz von Dichteunterschieden zwischen einem Magma und sich daraus ausscheidenden Kristallen kommt es zu einer mehr (niedrig viskose basische Magmen) oder weniger guten gravitativen Separation (hochviskose saure Magmen) von Kristallen und Restschmelze. Da die Kristalle eine andere Zusammensetzung haben als die Schmelze, entstehen auf diese Weise Elementfraktionierungen, d.h. die Zusammensetzung der Schmelze wird sich mit zunehmendem Kristallisationsgrad kontinuierlich ändern. Die effektive Magmenfraktionierung wird dabei zwischen zwei Grenzfällen liegen: Wenn die sich ausscheidenden Kristalle ständig im Kontakt mit der Restschmelze bleiben und mit ihr reäquilibrieren, spricht man von einer *Gleichgewichtskristallisation*. Werden die Kristalle dagegen sofort weiterer Reaktion mit der Schmelze entzogen, z.B. durch Absinken auf den Boden einer Magmenkammer mit wenig Interkumulusschmelze oder durch Aufstieg des residualen Magmas, dann spricht man von *fraktionierter Kristallisation*. Es ist aber zu betonen, daß beide Modelle von Gleichgewichtsbedingungen ausgehen, im letzteren Fall allerdings nur von momentanem Gleichgewicht bei der Bildung des Kristalls. Um diesen Unterschied deutlich herauszustellen, spricht man im ersten Fall auch von *vollständigem Gleichgewicht* („total equilibrium“).

#### 4.1.1 Gleichgewichtskristallisation

Bei der Kristallisation unter Bedingungen des vollständigen Gleichgewichts errechnen sich die Konzentrationen eines betrachteten Elements  $c_l$  aus einer einfachen *Massenbilanzgleichung*, d.h. die Konzentration des betrachteten Elements  $l$  in der initialen Schmelze  $c_{l,0}$  ergibt sich als Summe des Anteils in der Restschmelze  $F \times c_l$  plus des Anteils in den Kristallen  $(1 - F) \times c_s$ , wobei  $F$  der Anteil der jeweils noch verbleibenden Restschmelze ist ( $0 \leq F \leq 1$ ):

$$c_{l,0} = F \times c_l + (1 - F) \times c_s \quad \text{[GL 34]}$$

Eliminiert man in dieser Gleichung  $c_s$  durch

$$\bar{D} = c_s/c_l \quad \text{[GL 35]}$$

wobei  $\bar{D}$  für den Gesamtverteilungskoeffizienten aller sich aus dem Magma ausscheidenden Kristallarten  $i = 1, 2, 3, \dots$  in den Mengenverhältnissen  $\alpha$  ( $\sum \alpha_i = 1$ ) mit den individuellen Verteilungskoeffizienten  $D_i$  steht:

$$\bar{D} = \sum \alpha_i D_i = \alpha_1 D_1 + \alpha_2 D_2 + \alpha_3 D_3 + \dots \quad \text{[GL 36]}$$

dann erhält man:

$$\begin{aligned} c_{l,0} &= F \times c_l + (1 - F) \times \bar{D} \times c_l \\ c_{l,0} &= c_l \times [F + (1 - F) \times \bar{D}] \end{aligned}$$

oder, nach  $c_l/c_{l,0}$  aufgelöst:

$$\frac{c_l}{c_{l,0}} = \frac{1}{F + (1-F)\bar{D}} = \frac{1}{F + \bar{D} - F\bar{D}} = \frac{1}{F(1-\bar{D}) + \bar{D}} \quad [\text{GL 37}]$$

Die Auflösung erfolgte nach  $c_l/c_{l,0}$ , weil so die relative Änderung der Konzentration bei der Kristallisation direkt ersichtlich wird.

Eine analoge Gleichung läßt sich für das Verhältnis  $c_s/c_{l,0}$  ableiten, indem man GL 35 nach  $c_l$  auflöst und in GL 37 einsetzt:

$$\frac{c_s/\bar{D}}{c_{l,0}} = \frac{1}{F(1-\bar{D}) + \bar{D}}$$

$$\frac{c_s}{c_{l,0}} = \frac{\bar{D}}{F(1-\bar{D}) + \bar{D}} \quad [\text{GL 38}]$$

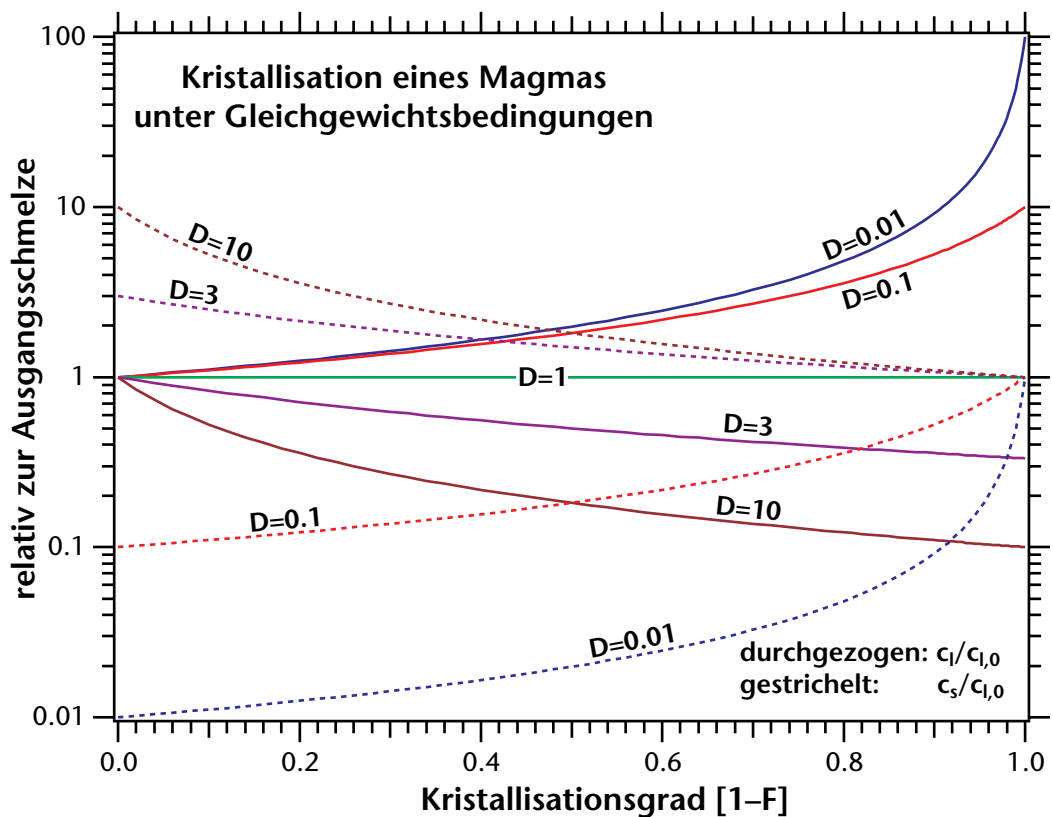


ABBILDUNG 69

Anreicherungsfaktoren in den Restschmelzen bzw. Kumulaten bei der Gleichgewichtskristallisation eines Magmas für verschiedene Werte der Verteilungskoeffizienten als Funktion des Kristallisationsgrads

Abbildung 69 illustriert die relative Änderung der Konzentration eines betrachteten Elementes in der Schmelze und in einer kristallisierenden Phase als Funktion des Kristallisationsgrades für verschiedene Verteilungskoeffizienten, die über den Verlauf der Kristallisation als konstant angenommen wurden. Bei D-Werten  $<1$  steigt natürlich die Konzentration des Elementes im Verlauf der Kristallisation sowohl in der Restschmelze als auch in den Kristallen an, und die Konzentration dieses Elementes in der Schmelze ist höher als die in den Kristallen. Der umgekehrte Trend ist charakteristisch für D-Werte  $>1$ , d.h. die Elementkonzentrationen in den Kristallen sind höher als in der Schmelze, und die Elementkonzentrationen in beiden Phasen sinken im Verlauf der Kristallisation. Bei einem D-

Wert von 1 tritt natürlich keine Änderung mit der Kristallisation auf. Die maximal erreichbaren Elementanreicherungsfaktoren in der Schmelze errechnen sich nach  $1/D$  (oder  $\bar{D}$ ), wenn der Kristallisationsgrad gegen 1 geht; sie liegen also bei 100 für  $D=0.01$  oder bei 0.1 für  $D=10$ . Für die REE sind bei basischen Magmen  $\bar{D}$ -Werte  $<1$  typisch – also Anreicherung im Verlauf der Kristallisation in der Schmelze – während die  $\bar{D}$ -Werte in sauren Schmelzen durchaus höher als 1 werden können, so daß bei weiterer Differenzierung die REE-Gehalte der residualen Schmelzen sinken.

#### 4.1.2 Fraktionierte Kristallisation

Fraktionierte Kristallisation führt bei hohen Kristallisationsgraden zu extremen Elementanreicherungen oder -verarmungen in der Restschmelze, je nachdem ob  $D < 1$  oder  $D > 1$  ist. Für die fraktionierte Kristallisation gilt eine analoge Formel wie für die Destillation von Flüssigkeiten (*Rayleigh-Fraktionierung*):

$$\frac{c_l}{c_{l,0}} = F^{(\bar{D}-1)} \quad \text{[GL 39]}$$

$$\text{und } \frac{c_s}{c_{l,0}} = \bar{D} F^{(\bar{D}-1)} \quad \text{[GL 40]}$$

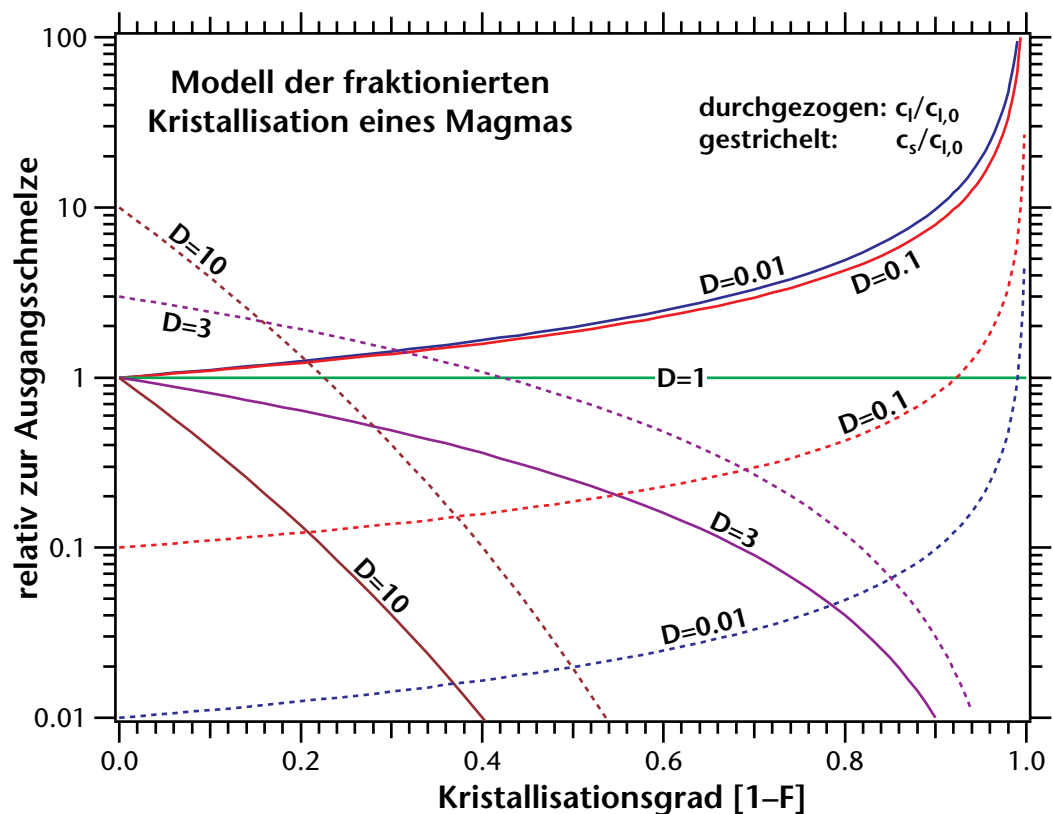


ABBILDUNG 70

Anreicherungsfaktoren in den Restschmelzen bzw. Kumulaten bei fraktionierter Kristallisation eines Magmas für verschiedene Werte der Verteilungskoeffizienten als Funktion des Kristallisationsgrads

Darin steht  $c_l$  für die Konzentration in der momentanen Schmelze und  $c_s$  für die Konzentration in den Kumulaten, die sich aus dieser momentanen Schmelze ausscheiden. Das diesem Gesetz entsprechende Fraktionierungsverhalten ist in Abbildung 70 aufgetragen, wiederum für verschiedene  $D$ -Werte als Funktion des Kristallisationsgrades. Bei niedrigem Kristallisationsgrad und  $D$ -Werten  $<1$  ist die Fraktionierung vergleichbar derjenigen, die

nach dem Gleichgewichtsmodell erzielt wird. Erst bei hohen Kristallisationsgraden (>80%) führt eine Rayleigh-Fraktionierung zu deutlich höheren Anreicherungen in Restschmelze und Kumulaten. Für D-Werte >1 resultiert eine Fraktionierung nach dem Rayleighsches Gesetz dagegen bereits bei geringen Kristallisationsgraden in einer extremen Verarmung des betrachteten Elementes sowohl in der Schmelze als auch in den Kumulaten.

Die unter natürlichen Bedingungen infolge von Kristallisation zu beobachtenden Fraktionierungen dürften zwischen diesen beiden extremen Modellen liegen, da weder totales Gleichgewicht über die gesamte Kristallisation noch sofortiger vollständiger Entzug der Kumulate von der Schmelze vernünftige Annahmen sind. Darüber hinaus gehen beide Modelle von der unrealistischen Annahme der Konstanz der Verteilungskoeffizienten aus; tatsächlich ist dies aber nur für relativ kleine Kristallisationsintervalle anzunehmen. Für Elemente mit niedrigen Verteilungskoeffizienten können darüber hinaus Interkumulatenschmelzen in den Kumulaten erheblich höhere Elementkonzentrationen einstellen als nach beiden Modellen zu erwarten.

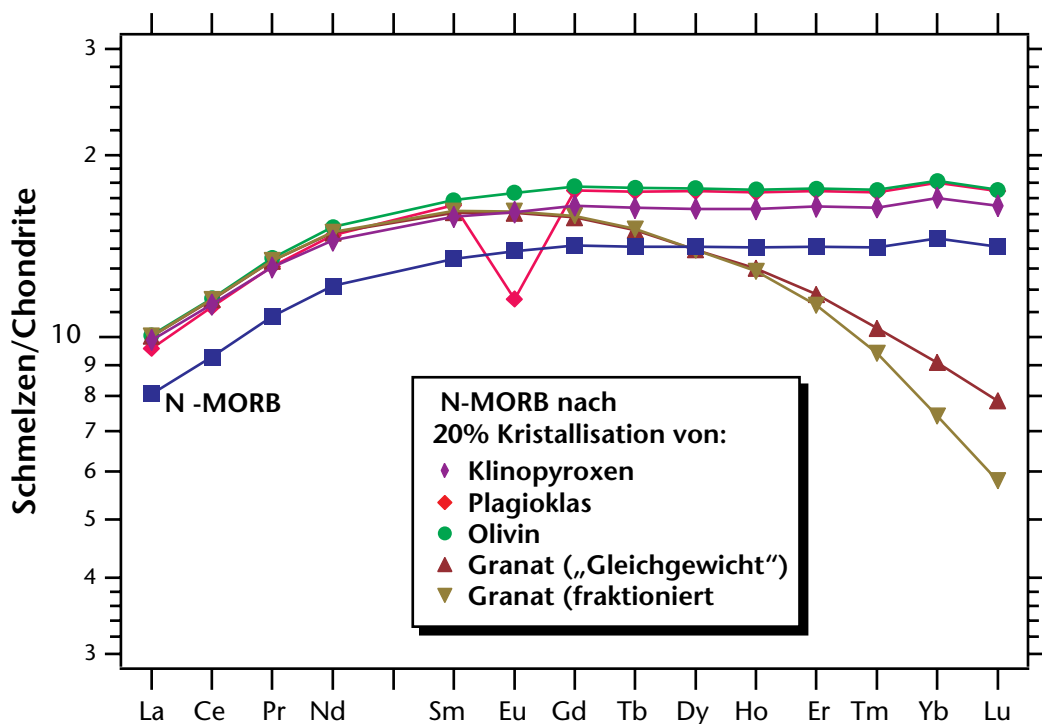


ABBILDUNG 71

Änderung der REE-Muster und -gehalte durch Kristallisation verschiedener Minerale aus einem N-MORB-Magma. Für die Konzentrationen im N-MORB wurden die Werte aus Tabelle 24 auf Seite 134 gewählt. Die Verteilungskoeffizienten stammen aus Kapitel 3.4; fehlende Werte wurden interpoliert.

Im Prinzip sollten beide Modelle halbwegs geeignet sein, um die Fraktionierung von Magmen für geringe Kristallisationsgrade ( $\leq 30 - 40\%$ ) halbquantitativ zu beschreiben. Für die REE sollte das schon deshalb möglich sein, weil es hier mehr auf die relative Änderung des Fraktionierungsmusters ankommt und nicht so sehr auf die absolute Änderung der Konzentrationen. In Abbildung 71 ist, ausgehend von einem tholeiitischen Magma, die REE-Fraktionierung der Restschmelze für die Kristallisation von jeweils 20% Klinopyroxen, Olivin, Plagioklas oder Granat aufgetragen. Bei solch geringen Kristallisationsgraden besteht praktisch kein Unterschied zwischen den Modellen der Gleichgewichts- und der fraktionierten Kristallisation mit Ausnahme des Granats. Da Klinopyroxen, Olivin und Plagioklas D-Werte  $< 1$  haben (mit Ausnahme von  $D_{Eu}$  des Feldspats), reichern sich die REE in der Restschmelze an, aber das Fraktionierungsmuster ändert sich nicht. Nur im Fall der Plagio-



klasfraktionierung wird eine deutliche negative Eu-Anomalie erzeugt. Eine kombinierte Kristallisation dieser drei Minerale wird ein ähnliches REE-Muster produzieren wie die Kristallisation von Klinopyroxen oder Olivin allein, lediglich mit einer negativen Eu-Anomalie. Als wichtige Konsequenz der Modellrechnungen ist festzustellen, daß fraktionierte Kristallisation von Hauptmineralen einer basischen Schmelze (Olivin, Pyroxene, Feldspäte, Chromit, Amphibol, Glimmer) deren REE-Fraktionierungsmuster nicht wesentlich zu ändern vermag, da diese Minerale D-Werte  $<1$  für die REE haben und diese Elementgruppe untereinander nicht extrem fraktionieren – mit der Ausnahme von Eu in den Feldspäten. Kristallisation von Granat kann dagegen eine Verarmung der schweren REE gegenüber dem Ausgangsmagma um ein Mehrfaches hervorrufen und damit eine erhebliche Änderung von La/Lu. In der Natur werden derartige Fraktionierungen allerdings – zumindest bei tholeiitischen Magmen – nicht beobachtet, so daß Granatfraktionierung bei hohen Drücken in diesen Fällen wohl keine bedeutende Rolle spielen kann.

## 4.2 Schmelzmodelle

Magmen bilden sich in der Regel durch *partielle* Aufschmelzung von Mantel- oder krustalen Gesteinen. Auch hierbei lassen sich zwei Modelle als Endglieder definieren, das „Gleichgewichtsaufschmelzen“ und das fraktionierte Aufschmelzen, wobei die Prozesse in der Natur wohl am ehesten zwischen beiden Endgliedern liegen. Keines dieser Modelle berücksichtigt allerdings die Möglichkeit, daß die Teilschmelze aus dem Residuum nicht vollständig entfernt wird („trapped liquid“).

### 4.2.1 Gleichgewichtsaufschmelzung

Gleichgewichtsaufschmelzung („*batch melting*“, „*total equilibrium partial melting*“) liegt vor, wenn die Teilschmelze während des gesamten Prozesses im Gleichgewicht mit dem festen Gestein bleibt und sich mit diesem ins chemische Gleichgewicht setzt. Mathematisch lassen sich die bei diesem Vorgang einstellenden Elementgehalte in Teilschmelze und Residuum wieder durch eine Massenbilanzgleichung beschreiben.

Der einfachste Fall der partiellen Aufschmelzung ist die *modale Aufschmelzung*, bei der die Minerale in den Proportionen in die Schmelze eintreten, in denen sie auch im Gestein vorliegen. Dies ist jedoch ein ziemlich unwahrscheinlicher Vorgang, der höchstens eintritt, wenn ein Gestein eine Minimumzusammensetzung hat, z.B. ein Granit, oder praktisch monomineralische Zusammensetzung aufweist, z.B. ein nicht metamorpher Ton-schiefer. Für modale Aufschmelzung läßt sich eine der Gleichgewichtskristallisation analoge Massenbilanzgleichung aufstellen:

$$c_{s,0} = F \times c_l + (1 - F) \times c_s \quad \text{[GL 41]}$$

mit  $c_{s,0}$  = Konzentration des betrachteten Elementes im Ausgangsgestein vor Schmelzbeginn,  $c_l$  = Konzentration des Elementes in der Schmelze,  $c_s$  = Konzentration des Elementes im residualen Gestein und  $F$  = Schmelzanteil ( $0 \leq F \leq 1$ ). Ersetzt man in dieser Gleichung wiederum  $c_s$  durch  $\bar{D} \times c_l$ , wobei analog GL 36:

$$\bar{D} = \sum(x_i \times D_i) \quad \text{[GL 42]}$$

mit  $x_i$  = modaler Anteil des Minerals  $i$  in Gestein und Schmelze,  $D_i = c_s/c_l$ ,  $\sum x_i = 1$ , dann erhält man

$$c_{s,0} = F \times c_l + (1 - F) \times \bar{D} \times c_l$$

$$c_{s,0} = c_l \times [F + (1 - F) \times \bar{D}]$$

$$c_{s,0} = c_l \times [F + \bar{D} - F\bar{D}]$$

$$c_{s,0} = c_l \times [\bar{D} + F \times (1 - \bar{D})]$$

$$\frac{c_l}{c_{s,0}} = \frac{1}{\bar{D} + F(1 - \bar{D})} \quad \text{[GL 43]}$$

Durch Eliminieren von  $c_i$  in dieser Gleichung erhält man entsprechend für die Konzentration des betrachteten Elementes im residualen Gestein:

$$\frac{c_s/\bar{D}}{c_{s,0}} = \frac{1}{\bar{D} + F(1 - \bar{D})}$$

bzw. für das Elementverhältnis zwischen residualem und Ausgangsgestein:

$$\frac{c_s}{c_{s,0}} = \frac{\bar{D}}{\bar{D} + F(1 - \bar{D})} \quad \text{[GL 44]}$$

Normalerweise werden jedoch die Minerale nicht in denselben Proportionen in die Schmelze eintreten, in denen sie im Gestein vorliegen. So werden z.B. aus einem Granat-peridotit (Lherzolith) bevorzugt Klinopyroxen und Granat ausgeschmolzen, die den weitest größten Teil der REE enthalten, während sich die REE-armen Minerale Olivin und Orthopyroxen im residualen Peridotit (Harzburgit) anreichern [Parallel damit ändert sich auch der Mineralchemismus dadurch, daß einige Elemente bevorzugt vor anderen in die Schmelze eintreten, z.B. Al vor Cr, Fe vor Mg, die leichten vor den schweren REE.]. Bei diesem Vorgang des *nicht modalen Aufschmelzens*<sup>106</sup> werden daher die Verteilungskoeffizienten  $\bar{D}$  nicht konstant bleiben, sondern die sich ändernde Mineralogie des residualen Gesteins reflektieren; sie sind also eine Funktion des Aufschmelzgrades. Man muß dann unterscheiden zwischen den Anteilen  $x_i$ , mit denen die Minerale im Gestein vorliegen, und den Anteilen  $p_i$ , in denen sie in die Schmelze eintreten ( $\sum p_i = 1$ ). Zur Berechnung von  $\bar{D}$  erhält man dann den folgenden Ansatz:

$$\bar{D} = \sum_i \frac{x_i - F \times p_i}{1 - F} \times D_i \quad \text{[GL 45]}$$

wobei  $D_i = c_s/c_l$  die individuellen Mineral/Schmelze-Verteilungskoeffizienten sind. In dieser Gleichung gibt  $(x_i - F \times p_i)$  den sich ändernden Mineralbestand bei zunehmender partieller Aufschmelzung wieder, die Division durch  $(1 - F)$  normiert diesen neuen Mineralbestand auf 1 (oder 100%).

Die Richtigkeit dieser Gleichung kann man sich z.B. durch das folgende Beispiel verdeutlichen: Gegeben sei ein Peridotit mit  $x_i = 55\%$  Olivin, 25% Orthopyroxen, 12% Klinopyroxen und 8% Granat. Die Anteile, in denen diese Minerale in die Schmelze eintreten, werden über das gesamte Aufschmelzintervall hindurch als konstant angenommen zu  $p_i = 15\%$  Olivin, 25% Orthopyroxen, 30% Klinopyroxen und 30% Granat. Der Verteilungskoeffizient

$$\bar{P} = \sum_i (p_i \times D_i) \quad \text{[GL 46]}$$

bleibt dann ebenfalls konstant. Zu Beginn der Aufschmelzung ergibt sich für dieses Beispiel ein Verteilungskoeffizient

$$\bar{D} = 0.55 \times D_{Oll} + 0.25 \times D_{Opx/l} + 0.12 \times D_{Cpx/l} + 0.08 \times D_{Grt/l}$$

Nach 20% partieller Aufschmelzung hat sich die Mineralzusammensetzung des residualen Peridotits geändert auf  $(x_i - F \times p_i)$ :

$$\text{Olivin: } 55 - 0.20 \times 15 = 52\%$$

$$\text{Orthopyroxen: } 25 - 0.20 \times 25 = 20\%$$

$$\text{Klinopyroxen: } 12 - 0.20 \times 30 = 6\%$$

$$\text{Granat: } 8 - 0.20 \times 30 = 2\%$$

$$\Sigma: 80\%$$

Umnormiert auf 100% [Division durch  $(1 - F) = 0.80$ ] erhält man daraus:  $\frac{x_i - F \times p_i}{1 - F}$

Olivin 65%, Orthopyroxen 25%, Klinopyroxen 7.5%, Granat 2.5%.

Damit ergibt sich der Verteilungskoeffizient  $\bar{D}$ , wenn 20% des Peridotits aufgeschmolzen sind, analog GL 45 zu

$$\bar{D} = 0.65 \times D_{ol/l} + 0.25 \times D_{opx/l} + 0.075 \times D_{cpx/l} + 0.025 \times D_{gnt/l}$$

GL 45 kann noch vereinfacht werden:

$$\begin{aligned}\bar{D} &= \frac{1}{1-F} \times \sum_i (x_i D_i - F p_i D_i) \\ \bar{D} &= \frac{1}{1-F} \times \left[ \sum_i (x_i D_i) - F \sum_i (p_i D_i) \right] \\ \bar{D} &= \frac{\bar{D}_{s,0} - F\bar{P}}{1-F}\end{aligned}\quad \text{[GL 47]}$$

In dieser Gleichung steht  $\bar{D}_{s,0}$  für den Gesamtverteilungskoeffizienten des Ausgangsperidotits vor Beginn der Aufschmelzung und  $\bar{P}$  wurde nach GL 46 definiert.

Durch Einsetzen in GL 43 läßt sich nun die Gleichung zur Berechnung des Elementgehaltes in der Teilschmelze bei nicht modalem Schmelzen ableiten bzw. das Verhältnis dieses Elementgehaltes zum Gehalt im Ausgangsgestein:

$$\begin{aligned}\frac{c_l}{c_{s,0}} &= \frac{1}{\frac{\bar{D}_{s,0} - F\bar{P}}{1-F} + F \left( 1 - \frac{\bar{D}_{s,0} - F\bar{P}}{1-F} \right)} \\ \frac{c_l}{c_{s,0}} &= \frac{1}{\frac{\bar{D}_{s,0} - F\bar{P}}{1-F} + F - \frac{F\bar{D}_{s,0} - F^2\bar{P}}{1-F}} \\ \frac{c_l}{c_{s,0}} &= \frac{1}{\frac{\bar{D}_{s,0} - F\bar{P}}{1-F} + \frac{F(1-F)}{1-F} - \frac{F\bar{D}_{s,0} - F^2\bar{P}}{1-F}} \\ \frac{c_l}{c_{s,0}} &= \frac{1-F}{\bar{D}_{s,0} - F\bar{P} + F(1-F) - F\bar{D}_{s,0} + F^2\bar{P}} \\ \frac{c_l}{c_{s,0}} &= \frac{1-F}{\bar{D}_{s,0}(1-F) - F\bar{P}(1-F) + F(1-F)} \\ \frac{c_l}{c_{s,0}} &= \frac{1}{\bar{D}_{s,0} + F(1-\bar{P})}\end{aligned}\quad \text{[GL 48]}$$

Durch Einsetzen von GL 48 in die Massenbilanzgleichung GL 41 erhält man die entsprechende Formel zur Berechnung der Elementkonzentration im residualen Gestein relativ zur Konzentration im Ausgangsgestein:

$$c_{s,0} = F \times c_l + (1-F)c_s \Rightarrow 1 = F \frac{c_l}{c_{s,0}} + (1-F) \frac{c_s}{c_{s,0}}$$

$$\frac{c_s}{c_{s,0}} = \frac{1 - F \frac{c_l}{c_{s,0}}}{1 - F}$$

[GL 49]

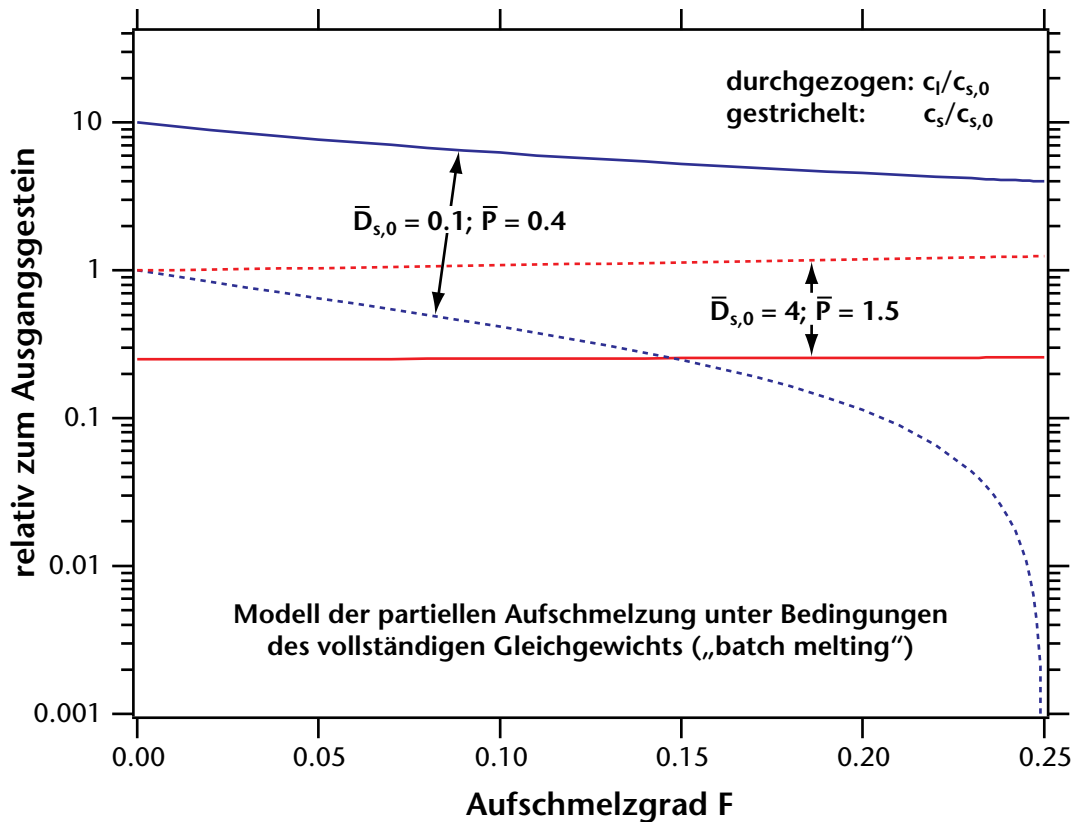


ABBILDUNG 72

Anreicherungsfaktoren für die Schmelze bzw. das residuale Gestein für den Fall der Aufschmelzung unter vollständigen Gleichgewichtsbedingungen

Bei der Anwendung dieser Gleichungen ist zu beachten, daß sie nicht berücksichtigen, wann eine Phase vollständig aufgeschmolzen ist; sie lassen sich daher nur über relativ kleine Schmelzintervalle sinnvoll anwenden. Abbildung 72 illustriert die Gleichungen GL 48 und GL 49 für den Fall inkompatibler Elemente ( $\bar{D}_{s,0} \leq \bar{P} < 1$ ) und den Fall kompatibler Elemente ( $\bar{D}_{s,0} \geq \bar{P} > 1$ ) bei nicht modalem Aufschmelzen. Die Fraktionierung des betrachteten Elementes in der Schmelze bzw. dem residualen Gestein hängt vom Unterschied zwischen  $\bar{D}_{s,0}$  und  $\bar{P}$  ab. Die inkompatiblen Elemente reichern sich in der Schmelze an mit dem höchsten Grad der relativen Anreicherung zu Beginn des Aufschmelzprozesses. Mit zunehmender Aufschmelzung sinkt der Elementgehalt im residualen Gestein und damit auch in der koexistierenden Schmelze, bis sich irgendwann die gesamte Masse des inkompatiblen Elementes in der Teilschmelze befindet\*. In der Abbildung sind die Verteilungskoeffizienten so gewählt, daß dies bei 25% Aufschmelzgrad der Fall ist. Im Gegensatz dazu reichern sich die kompatiblen Elemente mit zunehmender Aufschmelzung im Residuum an; die koexistierende Schmelze hat immer niedrigere Gehalte, die sich ebenfalls mit dem Aufschmelzgrad erhöhen. Das Beispiel der inkompatiblen Elemente könnte z.B. das Verhalten der REE, das der kompatiblen Elemente das Verhalten von Ni bei der Aufschmelzung eines Mantelperidotits widerspiegeln.

\* Man beachte, daß bei höheren Aufschmelzgraden GL 48 und GL 49 unsinnige Ergebnisse liefern, GL 49 wird negativ!

#### 4.2.2 Fraktionierte Aufschmelzung

Bei der fraktionierten Aufschmelzung wird der Extremfall angenommen, daß jeder infinitesimal kleine Schmelzanteil dem residualen Gestein sofort entzogen wird. Auch hier lassen sich modales und nicht modales Aufschmelzen unterscheiden. Für den Fall des *modalen fraktionierten Aufschmelzens* gilt zu jedem Zeitpunkt (für einen infinitesimalen Schmelzanteil)

$$c_l = \frac{c_s}{D} = \frac{c_s}{\sum_i (x_i D_i)} \quad (\bar{D} = \bar{D}_{s,0} \text{ bei modalem Schmelzen}) \quad [\text{GL 50}]$$

Darüber hinaus läßt sich  $c_l$  auch ausdrücken als die (infinitesimal kleine) Änderung der Masse des betrachteten Spurenelementes in der Schmelze  $m_l$  mit der (infinitesimal kleinen) Änderung der Masse der Schmelze  $M_L$ :

$$c_l = dm_l/dM_L \quad [\text{GL 51}]$$

Desgleichen läßt sich  $c_s$  ausdrücken als Masse des Spurenelementes im residualen Gestein (= Differenz der Masse des Spurenelementes im Ausgangsgestein  $m_{s,0}$  minus  $m_l$ ), dividiert durch die Masse des residualen Gesteins:

$$c_s = \frac{m_{s,0} - m_l}{M_{s,0} - M_L} \quad [\text{GL 52}]$$

wobei  $m_{s,0}$  = Masse des Elementes im Ausgangsgestein

und  $M_{s,0}$  = Masse des Ausgangsgesteins.

Die beiden letzten Gleichungen in GL 50 eingesetzt, ergibt:

$$\frac{dm_l}{dM_L} = \frac{1}{D} \times \frac{m_{s,0} - m_l}{M_{s,0} - M_L} \quad [\text{GL 53}]$$

$$\text{und daraus: } \int \frac{dm_l}{m_{s,0} - m_l} = \frac{1}{D} \times \int \frac{dM_L}{M_{s,0} - M_L} \quad [\text{GL 54}]$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$\ln(m_{s,0} - m_l) = \frac{1}{D} \times \ln(M_{s,0} - M_L) + C \quad [\text{GL 55}]$$

mit der Integrationskonstanten  $C$ .  $C$  läßt sich aus den Anfangsbedingungen  $M_L = 0$  und  $m_l = 0$  ermitteln:

$$\ln(m_{s,0}) = \frac{1}{D} \times \ln(M_{s,0}) + C \Rightarrow C = \ln(m_{s,0}) - \frac{1}{D} \times \ln(M_{s,0}) \quad [\text{GL 56}]$$

GL 56] in GL 55 eingesetzt, ergibt:

$$\ln(m_{s,0} - m_l) = \frac{1}{D} \times \ln(M_{s,0} - M_L) + \ln(m_{s,0}) - \frac{1}{D} \times \ln(M_{s,0}) \quad [\text{GL 57}]$$

und daraus durch Vereinfachung:

$$\ln(m_{s,0} - m_l) - \ln(m_{s,0}) = \frac{1}{D} \times [\ln(M_{s,0} - M_L) - \ln(M_{s,0})]$$

$$\ln\left(\frac{m_{s,0} - m_l}{m_{s,0}}\right) = \frac{1}{D} \times \left[\ln\left(\frac{M_{s,0} - M_L}{M_{s,0}}\right)\right]$$

$$\ln\left(1 - \frac{m_l}{m_{s,0}}\right) = \frac{1}{D} \times \left[ \ln\left(1 - \frac{M_L}{M_{s,0}}\right) \right]$$

$$1 - \frac{m_l}{m_{s,0}} = \left(1 - \frac{M_L}{M_{s,0}}\right)^{1/D}$$

$$m_l = m_{s,0} - m_{s,0} \left(1 - \frac{M_L}{M_{s,0}}\right)^{1/D} \quad \text{[GL 58]}$$

Diese Gleichung wird differenziert. Setze zu diesem Zweck

$$z = 1 - \frac{M_L}{M_{s,0}} \Rightarrow m_l = m_{s,0} - m_{s,0}(z)^{1/D}$$

$$\frac{dm_l}{dz} = -\frac{m_{s,0}}{D} \times z^{(1/D-1)} \quad \text{und} \quad \frac{dz}{dM_L} = -\frac{1}{M_{s,0}}$$

$$\Rightarrow \frac{dm_l}{dM_L} = \left[ -\frac{m_{s,0}}{D} \times \left(1 - \frac{M_L}{M_{s,0}}\right)^{(1/D-1)} \right] \times \left( -\frac{1}{M_{s,0}} \right) \quad \text{[GL 59]}$$

$$\Rightarrow \frac{dm_l}{dM_L} = \frac{m_{s,0}}{M_{s,0}} \times \frac{1}{D} \times \left(1 - \frac{M_L}{M_{s,0}}\right)^{(1/D-1)}$$

Nach der Definition von GL 51 ist  $c_l = dm_l/dM_L$ . Außerdem ist (die Masse des Elementes von Interesse im Ausgangsgestein) dividiert durch (die Masse des Ausgangsgesteins) nichts anderes als die Konzentration dieses Elementes im Ausgangsgestein, also  $c_{s,0} = m_{s,0}/M_{s,0}$  und der Aufschmelzgrad  $F$  die Masse der Schmelze  $M_L$  dividiert durch die Masse des Ausgangsgesteins  $M_{s,0}$ . Damit vereinfacht sich obige Gleichung und man erhält für die Konzentration des Spurenelementes im *zuletzt gebildeten Schmelzinkrement*  $c_l$  relativ zur Konzentration dieses Elementes im Ausgangsgestein:

$$\frac{c_l}{c_{s,0}} = \frac{1}{D} \times (1-F)^{(1/D-1)} \quad \text{[GL 60]}$$

Die *mittlere Konzentration* dieses Elementes in der *Schmelze*  $\bar{c}_l$  ergibt sich aus der Integration dieser Gleichung über das gesamte Schmelzintervall

$$\frac{\bar{c}_l}{c_{s,0}} = \frac{\frac{1}{D} \times \int_0^F (1-F)^{(1/D-1)} dF}{F} \quad \text{[GL 61]}$$

Die Form dieses Integrales entspricht der von GL 59; GL 58 liefert also die Form der Lösung:

$$\frac{\bar{c}_l}{c_{s,0}} = \frac{\frac{1}{D} \times \left[ -\frac{1}{1/D} (1-F)^{1/D} \right]_0^F}{F} \quad \text{[GL 62]}$$

$$\frac{\bar{c}_l}{c_{s,0}} = \frac{\frac{1}{\bar{D}} \times \left\{ \left[ -\frac{1}{1/\bar{D}} (1-F)^{1/\bar{D}} \right] + \frac{1}{1/\bar{D}} \right\}}{F}$$

$$\text{mittlere Konzentration: } \frac{\bar{c}_l}{c_{s,0}} = \frac{\left[ 1 - (1-F)^{1/\bar{D}} \right]}{F} \quad [\text{GL 63}]$$

Schließlich erhält man noch für die *Konzentration* des betrachteten Spurenelementes *im residualen Gestein* relativ zum Ausgangsgestein durch Einsetzen von  $c_l = c_s/\bar{D}$  in GL 60:

$$\frac{c_s/\bar{D}}{c_{s,0}} = \frac{1}{\bar{D}} \times (1-F)^{(1/\bar{D}-1)}$$

$$\frac{c_s}{c_{s,0}} = (1-F)^{(1/\bar{D}-1)} \quad [\text{GL 64}]$$

Auf ähnliche Weise lassen sich die Gleichungen für *nicht modales Schmelzen* herleiten, das in der Natur sicherlich der Regelfall sein wird. Dazu wird zunächst GL 47 umgeschrieben:

$$\bar{D} = \frac{\bar{D}_{s,0} - F\bar{P}}{1-F} = \frac{M_{s,0}}{M_{s,0}} \times \frac{\bar{D}_{s,0} - F\bar{P}}{1-F} \quad [\text{GL 65}]$$

$$\bar{D} = \frac{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0} - M_{s,0} \times F \times \bar{P}}{M_{s,0} - M_{s,0} \times F},$$

wobei  $M_{s,0}$  wieder für die Masse des Ausgangsgesteins steht.  $M_{s,0} \times F$  ist nichts anderes als die Masse der Schmelze  $M_L$ :

$$\bar{D} = \frac{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0} - M_L \times \bar{P}}{M_{s,0} - M_L}, \quad [\text{GL 66}]$$

Dies, eingesetzt in GL 50, ergibt:

$$c_l = \frac{c_s}{\bar{D}} = c_s \times \frac{M_{s,0} - M_L}{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0} - M_L \times \bar{P}}.$$

Außerdem werden  $c_s$  und  $c_l$  durch die Definitionen GL 52 und GL 51 ersetzt:

$$\frac{dm_l}{dM_L} = \frac{m_{s,0} - m_l}{M_{s,0} - M_L} \times \frac{M_{s,0} - M_L}{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0} - M_L \times \bar{P}}$$

$$\frac{dm_l}{dM_L} = \frac{m_{s,0} - m_l}{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0} - M_L \times \bar{P}} \quad [\text{GL 67}]$$

$$\int \frac{dm_l}{m_{s,0} - m_l} = \int \frac{dM_L}{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0} - M_L \times \bar{P}} \quad [\text{GL 68}]$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist ähnlich der Lösung von GL 54:

$$\ln(m_{s,0} - m_l) = \frac{1}{\bar{P}} \times \ln(M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0} - M_L \times \bar{P}) + C \quad [\text{GL 69}]$$

Es gelten dieselben Anfangsbedingungen ( $M_L, m_l = 0$ ) zur Berechnung von  $C$ :

$$\ln(m_{s,0}) = \frac{1}{P} \times \ln(M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0}) + C \Rightarrow C = \ln(m_{s,0}) - \frac{1}{P} \times \ln(M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0}).$$

Eingesetzt in GL 69 wird daraus:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{m_{s,0} - m_l}{m_{s,0}}\right) &= \frac{1}{P} \times \ln\left(\frac{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0} - M_L \times \bar{P}}{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0}}\right) \\ \frac{m_{s,0} - m_l}{m_{s,0}} &= \left(\frac{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0} - M_L \times \bar{P}}{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0}}\right)^{1/P} \\ 1 - \frac{m_l}{m_{s,0}} &= \left(1 - \frac{M_L \times \bar{P}}{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0}}\right)^{1/P} \\ m_l &= m_{s,0} - m_{s,0} \left(1 - \frac{M_L \times \bar{P}}{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0}}\right)^{1/P} \end{aligned} \quad \text{[GL 70]}$$

Durch Differentiation wird daraus (analog GL 58, GL 58):

$$\begin{aligned} \text{Setze } z &= 1 - \frac{M_L \times \bar{P}}{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0}} \Rightarrow \frac{dz}{dM_L} = -\frac{\bar{P}}{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0}} \\ m_l &= m_{s,0} - m_{s,0}(z)^{1/P} \Rightarrow \frac{dm_l}{dz} = -\frac{m_{s,0}}{P} \times z^{1/P-1} \\ \frac{dm_l}{dM_L} &= \left[-\frac{m_{s,0}}{P} \times \left(1 - \frac{M_L \times \bar{P}}{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0}}\right)^{1/P-1}\right] \times \left(-\frac{\bar{P}}{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0}}\right) \\ \frac{dm_l}{dM_L} &= \frac{m_{s,0}}{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0}} \times \left(1 - \frac{M_L \times \bar{P}}{M_{s,0} \times \bar{D}_{s,0}}\right)^{1/P-1}. \end{aligned} \quad \text{[GL 71]}$$

Wie zuvor, gilt auch hier

$$c_l = \frac{dm_l}{dM_L}, \quad c_{s,0} = \frac{m_{s,0}}{M_{s,0}} \quad \text{und } F = M_L/M_{s,0}$$

und man erhält für die *Konzentration des zuletzt gebildeten Schmelzinkrements* relativ zur Konzentration im Ausgangsgestein bei *nicht modalem Schmelzen*:

$$\frac{c_l}{c_{s,0}} = \frac{1}{D_{s,0}} \times \left(1 - \frac{F \times \bar{P}}{D_{s,0}}\right)^{1/P-1} \quad \text{[GL 72]}$$

Die *mittlere Elementkonzentration in der Schmelze* ergibt sich natürlich wieder aus der Integration der letzten Gleichung über das gesamte Schmelzintervall:

$$\frac{\bar{c}_l}{c_{s,0}} = \frac{1}{F} \times \int_0^F \frac{c_l}{c_{s,0}} dF \quad \text{[GL 73]}$$


---



$$\frac{\bar{c}_l}{c_{s,0}} = \frac{1}{F \times \bar{D}_{s,0}} \times \int_0^F \left(1 - \frac{F \times \bar{P}}{\bar{D}_{s,0}}\right)^{1/\bar{P}-1} dF$$

$$\frac{\bar{c}_l}{c_{s,0}} = \frac{1}{F \times \bar{D}_{s,0}} \times \left[ -\frac{1}{1/\bar{D}_{s,0}} \times \left(1 - \frac{F \times \bar{P}}{\bar{D}_{s,0}}\right)^{1/\bar{P}} \right]_0^F \quad \text{[GL 74]}$$

$$\frac{\bar{c}_l}{c_{s,0}} = \frac{1}{F \times \bar{D}_{s,0}} \times \left[ -\bar{D}_{s,0} \times \left(1 - \frac{F \times \bar{P}}{\bar{D}_{s,0}}\right)^{1/\bar{P}} - (-\bar{D}_{s,0}) \right]$$

$$\frac{\bar{c}_l}{c_{s,0}} = \frac{1}{F} \times \left\{ 1 - \left(1 - \frac{F \times \bar{P}}{\bar{D}_{s,0}}\right)^{1/\bar{P}} \right\} \quad \text{[GL 75]}$$

Und schließlich ergibt sich noch für die *Konzentration* des Spurenelementes *im residualen Gestein* relativ zu der im Ausgangsgestein für nicht modales fraktioniertes Schmelzen durch Ersetzen von  $c_l$  durch  $c_s/\bar{D}$  in GL 72, wobei für  $\bar{D}$  die Definition GL 47 eingesetzt wird:

$$\frac{c_l}{c_{s,0}} = \frac{c_s/\bar{D}}{c_{s,0}} = \frac{c_s}{c_{s,0}} \times \frac{1-F}{\bar{D}_{s,0} - F\bar{P}} = \frac{1}{\bar{D}_{s,0}} \times \left(1 - \frac{F \times \bar{P}}{\bar{D}_{s,0}}\right)^{1/\bar{P}-1} \quad \text{[GL 76]}$$

$$\frac{c_s}{c_{s,0}} = \frac{\bar{D}_{s,0} - F\bar{P}}{\bar{D}_{s,0} \times (1-F)} \times \left(1 - \frac{F \times \bar{P}}{\bar{D}_{s,0}}\right)^{1/\bar{P}-1}$$

$$\frac{c_s}{c_{s,0}} = \frac{1}{1-F} \times \left(1 - \frac{F \times \bar{P}}{\bar{D}_{s,0}}\right) \times \left(1 - \frac{F \times \bar{P}}{\bar{D}_{s,0}}\right)^{1/\bar{P}-1}$$

$$\frac{c_s}{c_{s,0}} = \frac{1}{1-F} \times \left(1 - \frac{F \times \bar{P}}{\bar{D}_{s,0}}\right)^{1/\bar{P}} \quad \text{[GL 77]}$$

Abbildung 73 illustriert die Variation von GL 72, GL 75 und GL 77 für dieselben Parameter, wie sie für „batch melting“ bereits in Abbildung 72, Seite 80 aufgetragen wurden. Der wesentliche Unterschied zwischen *batch melting* und fraktionierter Aufschmelzung liegt darin, daß im letzteren Fall für inkompatible Elemente ( $\bar{D}_{s,0}\bar{P} < 1$ ) die Konzentrationen im residualen Gestein sehr viel rascher gegen 0 gehen. Kein erkennbarer Unterschied besteht bei kompatiblen Spurenelementen. Es sei nochmals betont, daß keines dieser Modelle die Möglichkeit berücksichtigt, daß die Schmelze nicht quantitativ aus dem Residuum entfernt wird. Insbesondere bei höheren Aufschmelzgraden ist daher damit zu rechnen, daß die Gehalte inkompatibler Spurenelemente im Residuum höher sind als nach diesen Modellen zu erwarten ist. Dennoch sollten diese Modelle, die letztlich alle auf die Überlegungen von Gast<sup>107</sup> zurückgehen, grobe Abschätzungen des Fraktionierungsverhaltens der REE bei partieller Aufschmelzung erlauben.

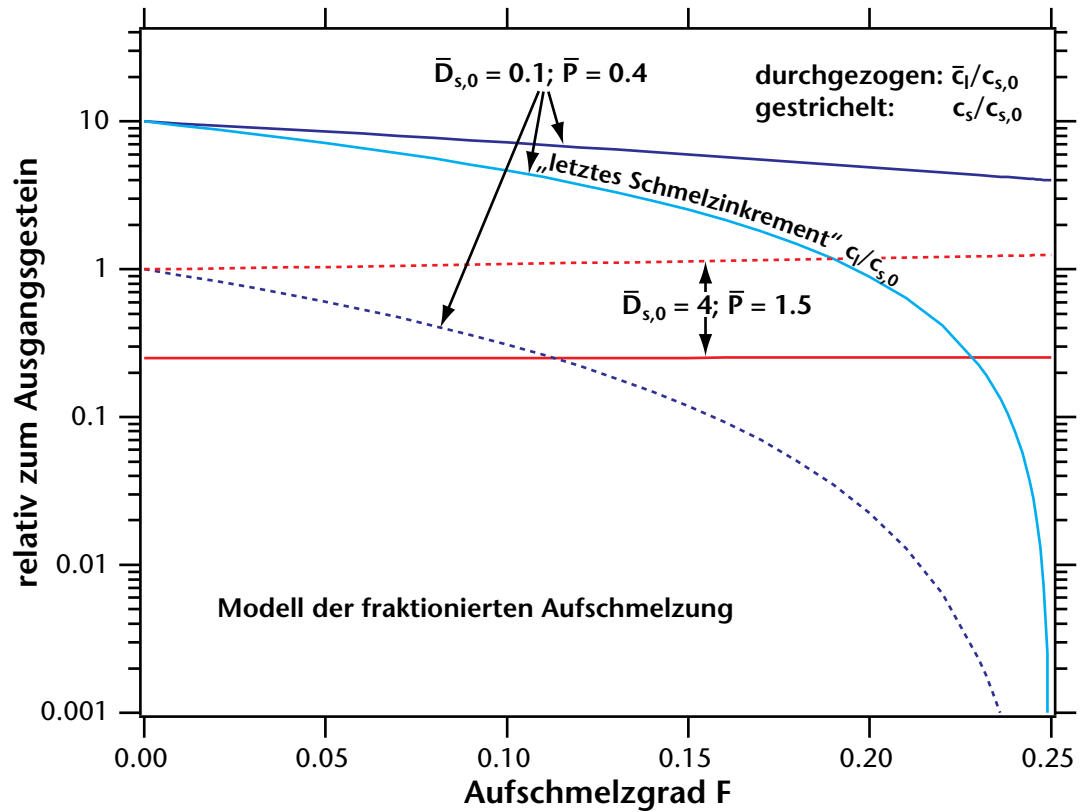


ABBILDUNG 73

Anreicherungsfaktoren in der Partialschmelze, dem letzten Schmelzinkrement und im residualen Gestein nach dem Modell der fraktionierten Aufschmelzung für verschiedene Verteilungskoeffizienten und für nicht modales Schmelzen.

Die höchsten relativen Anreicherungen inkompatibler Spurenelemente sind bei den niedrigsten Aufschmelzgraden zu erwarten. Wie hoch der Aufschmelzgrad sein muß, damit das Magma vom Residuum segregieren kann, ist weithin unbekannt, wird aber sicherlich stark von der Viskosität des Magmas (damit dem Benetzungsverhalten der Mineralkörner) und den möglichen Mechanismen der Abtrennung abhängen. Bei der Entstehung basaltischer Magmen im Erdmantel geht man in der Regel davon aus, daß wenige Prozent Magma (bei Karbonatschmelzen vielleicht auch bereits ‰-Mengen) sich vom residualen Peridotit abtrennen können durch einen Kompaktionsmechanismus, d.h. unter dem Gewicht der auflagernden Gesteinssäule wird das Magma ausgepreßt<sup>108</sup>. Höhere Aufschmelzgrade sind sicherlich in der Erdkruste erforderlich, vor allem bei den hoch viskosen sauren Magmen, so daß man hier sicherlich mit Aufschmelzgraden >10% zu rechnen hat.

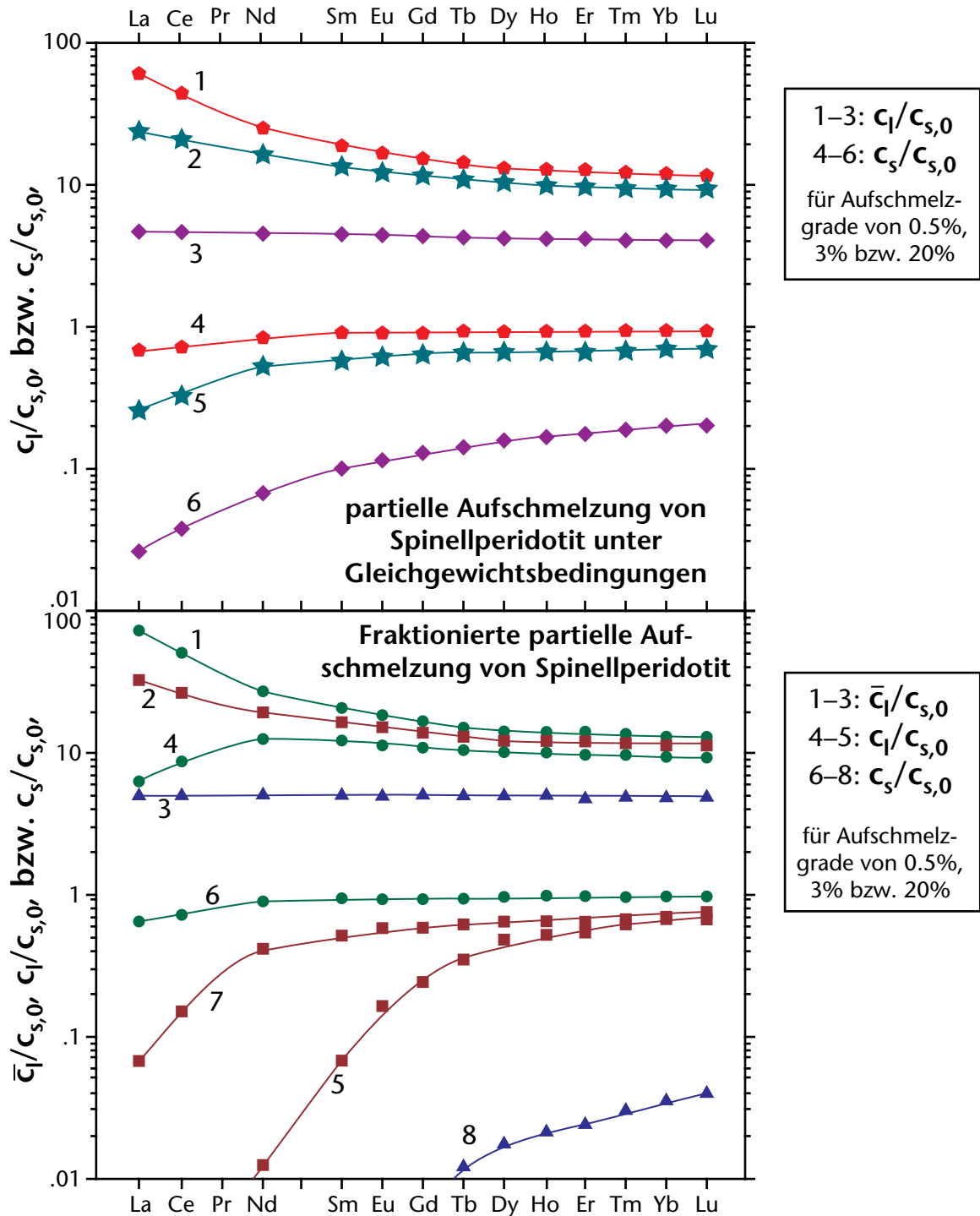


ABBILDUNG 74

Modellrechnungen für die partielle Aufschmelzung von Spinellperidotit

Abbildung 74 illustriert die Fraktionierung, die nach den Modellen des „Batch Melting“ (Gleichungen GL 48 und GL 49 und der fraktionierten Aufschmelzung (GL 75, GL 72 und GL 77)) von Erdmantelperidotit für Partialschmelze und Residuum berechnet werden bei Aufschmelzgraden von 0.5, 3 und 20%. Als Ausgangszusammensetzung wurde 55% Olivin, 25% Orthopyroxen, 16% Klinopyroxen und 4% Spinell angenommen; die Verhältnisse, mit denen diese Minerale in die Schmelze eintreten, seien 15% Ol, 27% Opx, 50% Cpx und 8% Spinell. Verteilungskoeffizienten wurden sowohl aus experimentellen Unter-

suchungen als auch aus Messungen natürlicher Paragenesen ausgewählt (bei unvollständigen Mustern wurden fehlende Werte interpoliert.). Wenn der Peridotit ein unfraktioniertes REE-Muster aufweist, geben die Graphen direkt das Muster der Teilschmelzen an.

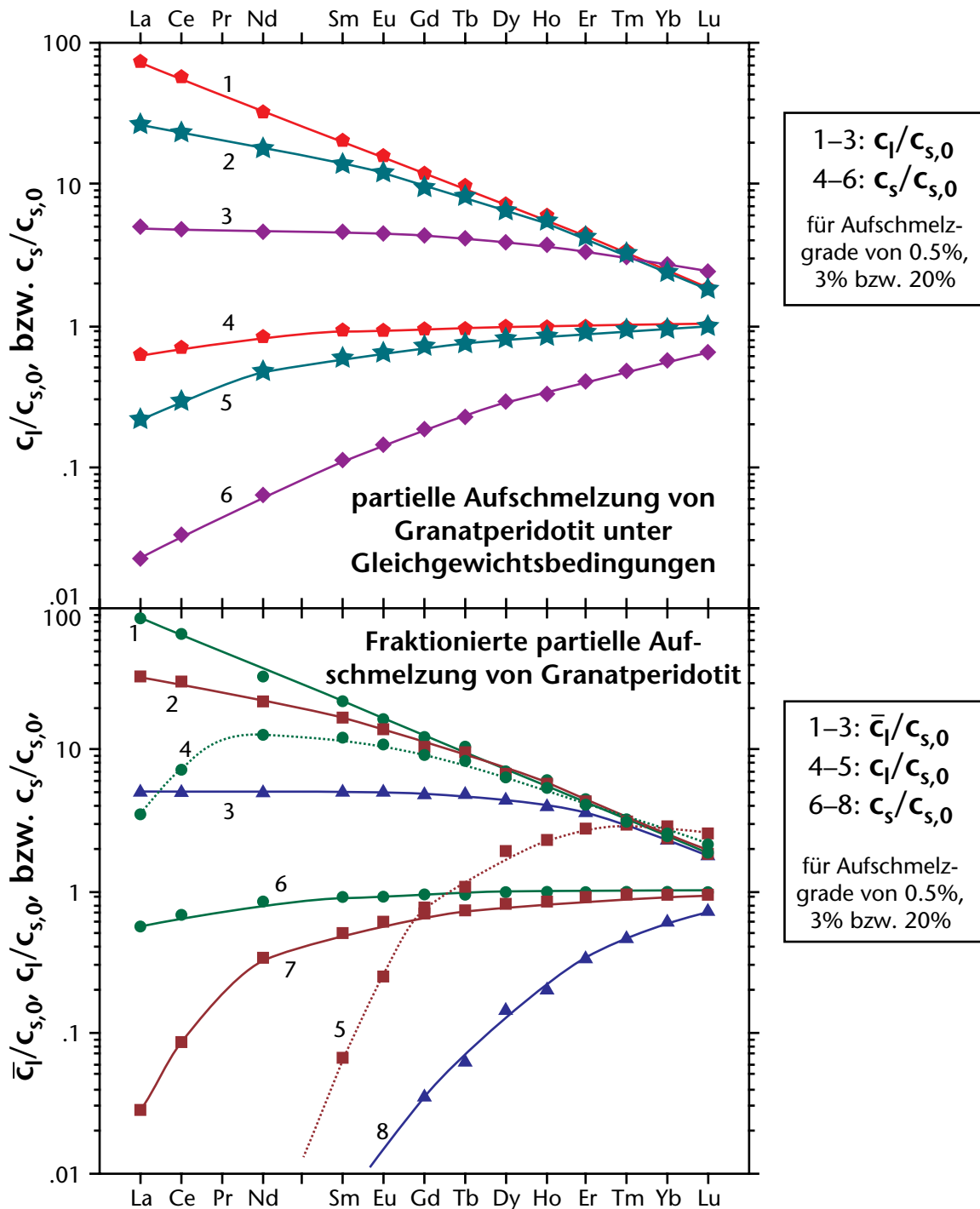


ABBILDUNG 75

Modellrechnungen für die partielle Aufschmelzung von Granatperidotit

Es ist klar, daß die höchsten relativen Anreicherungen der REE für den Fall der fraktionierten Aufschmelzung und bei den niedrigsten Aufschmelzgraden erreicht werden. Andererseits ist die relative Anreicherung der leichten über die schweren REE selbst bei niedrigen Aufschmelzgraden geringer als in Alkalibasalten und ähnlichen Partialschmelzen des Erd-

mantels beobachtet wird. Für die Residuen der Aufschmelzung berechnet man bei hohen Schmelzgraden hohe relative Verarmungen der leichten über die schweren REE sowie niedrige Gehalte aller REE, so wie das in manchen Hochtemperaturperidotitkörpern und Harzburgiten aus Ophiolithkomplexen zu finden ist.

Abbildung 75 schließlich zeigt für dieselben Aufschmelzgrade Schmelzmodelle für Granatperidotit. Dabei wurde für den Ausgangsperidotit eine Zusammensetzung von 55% Ol, 25% Opx, 12% Cpx und 8% Gnt angenommen; die Verhältnisse, in denen diese Minerale in die Schmelze eintreten, wurden zu 15% Ol, 25% Opx, 35% Cpx und 25% Gnt gewählt. Dabei werden wesentlich höhere Fraktionierungen zwischen leichten und schweren REE erreicht als für Spinellperidotit, da Granat die schweren REE extrem über die leichten REE bevorzugt. Das Resultat sind ähnliche relative Anreicherungen der leichten REE in beiden Modellen, aber wesentlich niedrigere Gehalte an schweren REE in den Schmelzen, die sich aus Granatperidotit ableiten. Infolgedessen bleiben die Konzentrationen der schweren REE im Residuum relativ hoch, solange Granat eine residuale Phase ist. Im gewählten Beispiel wäre der Granat nach  $8/0.25 = 32\%$  Aufschmelzung vollständig aufgeschmolzen. REE-Fraktionierungen, wie sie für das jeweils letzte Inkrement der partiellen Aufschmelzung (GL 72) berechnet werden, werden natürlich nicht in der Natur beobachtet, weil solch winzigste Mengen nicht segregieren können.

Darüber hinaus gibt es natürlich noch andere Modelle, partielle Aufschmelzprozesse zu erklären und zu berechnen. Eines, das zwischen dem des Gleichgewichtsaufschmelzen und dem der fraktionierten Aufschmelzung liegt, ist das der schrittweisen Aufschmelzung („*incremental partial melting*“), bei der jeweils endlich kleine Schmelzmengen extrahiert werden<sup>109</sup>. Beim Modell des *Zonenschmelzens* wird angenommen, daß eine Schmelzzone ein Gestein durchwandert, und jeweils vollständig mit den Mineralen reäquilibriert<sup>109</sup>. Das Modell des *Ungleichgewichtsschmelzens* schließlich geht davon aus, daß Minerale und Schmelze überhaupt nicht reäquilibrieren, sondern daß die Minerale einfach aufgeschmolzen werden, so daß die REE-Gehalte eines residualen Minerals zum Schluß des Aufschmelzvorgangs identisch sind mit denen zu Beginn<sup>110</sup>. Das Strömen von fluiden Phasen durch Gesteinspakete, vor allen Dingen den oberen Erdmantel, wird gerne durch chromatographische Modelle beschrieben; die Minerale eines Gesteinspakets haben dabei im Endeffekt die Wirkung einer Ionenaustauschersäule<sup>111</sup>.

### 4.3 Die inverse Methode des Modellierens

Nach den bisher beschriebenen Methoden stellt man zunächst eine Hypothese auf – z.B. daß eine bestimmte Suite von Gesteinen durch partielle Aufschmelzung nach dem Gleichgewichtsmodell aus dem Erdmantel erschmolzen wurde und dann eine magmatische fraktionierte Kristallisation erlebt. Dann werden die entsprechenden Gleichungen benutzt, um für ausgewählte Elemente deren Fraktionierungen zu berechnen; die Daten werden dann mit den analytischen Daten verglichen, um die Hypothese zu testen. Diese Methode kann sehr zeitraubend sein, zumal man sich aus der Literatur fast beliebig viele Daten für Verteilungskoeffizienten herausuchen kann – solange, bis die Berechnungen mit den Beobachtungen übereinstimmen.

Man kann das Problem aber auch von der anderen Seite her angehen<sup>112,114</sup>, d.h. aus den Daten selbst kann man auf den Prozeß zurückschließen, der die geochemischen Daten so, wie sie aussehen, erzeugt hat. Beschrieben werden soll hier kurz das Verfahren, wie es von *Hanson* vorgeschlagen worden ist<sup>114</sup> und das extensiven Gebrauch von x-y-Variationsdiagrammen macht, wobei x und y für die Konzentrationen zweier Spurenelemente in der Gesteinsuite stehen. Man beschränkt sich zunächst auf die einfachsten Modelle – Gleichgewichtsaufschmelzen und fraktionierte Kristallisation.

**4.3.1 Gleichgewichtsaufschmelzen**

Man betrachtet Gleichung GL 43 für zwei verschiedene Elemente  $i$  und  $j$ :

$$\frac{c_l}{c_{s,0}} = \frac{1}{\bar{D} + F(1 - \bar{D})} \quad [\text{GL 43}]$$

Für hoch inkompatible Elemente und bei nicht allzugerungen Aufschmelzgraden  $F$  ist  $\bar{D} \ll F$ , und die Gleichung geht gegen

$$\frac{c_l}{c_{s,0}} \approx \frac{1}{\bar{D} + F} \approx \frac{1}{F} \quad [\text{GL 78}]$$

Eine höhere relative Elementanreicherung ist nach dem Modell des Gleichgewichtsaufschmelzens gar nicht möglich. Die höchste Anreicherung resultiert für  $F \rightarrow 0$  aus der GL 43 Gleichung zu  $c_l/c_{s,0} \approx 1/\bar{D}$ .

Division der Gleichungen für  $i$  und  $j$  führt zu

$$\frac{c_l^i}{c_l^j} \times \frac{c_{s,0}^j}{c_{s,0}^i} = \frac{\bar{D}^j + F(1 - \bar{D}^j)}{\bar{D}^i + F(1 - \bar{D}^i)} \quad [\text{GL 79}]$$

Für  $\bar{D}^i = \bar{D}^j$  ergibt sich daraus

$$\frac{c_l^i}{c_l^j} \times \frac{c_{s,0}^j}{c_{s,0}^i} = \frac{\bar{D} + F(1 - \bar{D})}{\bar{D} + F(1 - \bar{D})} = 1 \Rightarrow c_l^i = c_l^j \times \frac{c_{s,0}^i}{c_{s,0}^j} \quad [\text{GL 80}]$$

Dasselbe Resultat erhält man für  $\bar{D}^i, \bar{D}^j \ll F$ :

$$\frac{c_l^i}{c_l^j} \times \frac{c_{s,0}^j}{c_{s,0}^i} = \frac{\bar{D}^j + F(1 - \bar{D}^j)}{\bar{D}^i + F(1 - \bar{D}^i)} \approx \frac{\bar{D}^j + F}{\bar{D}^i + F} \approx 1 \Rightarrow c_l^i = c_l^j \times \frac{c_{s,0}^i}{c_{s,0}^j} \quad [\text{GL 81}]$$

In einer Auftragung der Konzentrationen beider Elemente  $i$  und  $j$  gegeneinander entspricht das der Gleichung einer Geraden durch den Ursprung und mit positiver Steigung, die dem Verhältnis der beiden Elemente in der Magmenquelle entspricht.

**4.3.2 Fraktionierte Kristallisation**

Für die fraktionierte Kristallisation gilt Gleichung GL 39:

$$c_l/c_{l,0} = F^{(\bar{D}-1)}$$

Für hoch inkompatible Elemente ( $\bar{D} \rightarrow 0$ ) geht

$$c_l/c_{l,0} \rightarrow 1/F \quad [\text{GL 82}]$$

genau wie beim Gleichgewichtsaufschmelzen nach GL 78. Betrachtet man auch hier wieder zwei Elemente  $i$  und  $j$ , dann erhält man durch Division

$$\frac{c_l^i/c_{l,0}^i}{c_l^j/c_{l,0}^j} = \frac{F^{\bar{D}^i-1}}{F^{\bar{D}^j-1}} = F^{\bar{D}^i-\bar{D}^j} \Rightarrow c_l^i = \frac{c_{l,0}^i \times c_l^j}{c_{l,0}^j} \times F^{\bar{D}^i-\bar{D}^j} \quad [\text{GL 83}]$$

Für  $\bar{D}^i = \bar{D}^j = 0$  ergibt sich daraus



77) und dritten Fall (Abbildung 78) wurden für  $i$  und  $j$  ebenfalls niedrige  $\bar{D}$ -Werte angenommen. Für die fraktionierte Kristallisation ergeben sich praktisch immer noch Geraden, für die Gleichgewichtsaufschmelzung aber schon merklich gekrümmte Kurven. Die Geraden schneiden die Achse des kompatibleren der beiden Elemente (größerer  $\bar{D}$ -Wert), in Abbildung 77 also die y-Achse, in Abbildung 78 die x-Achse.

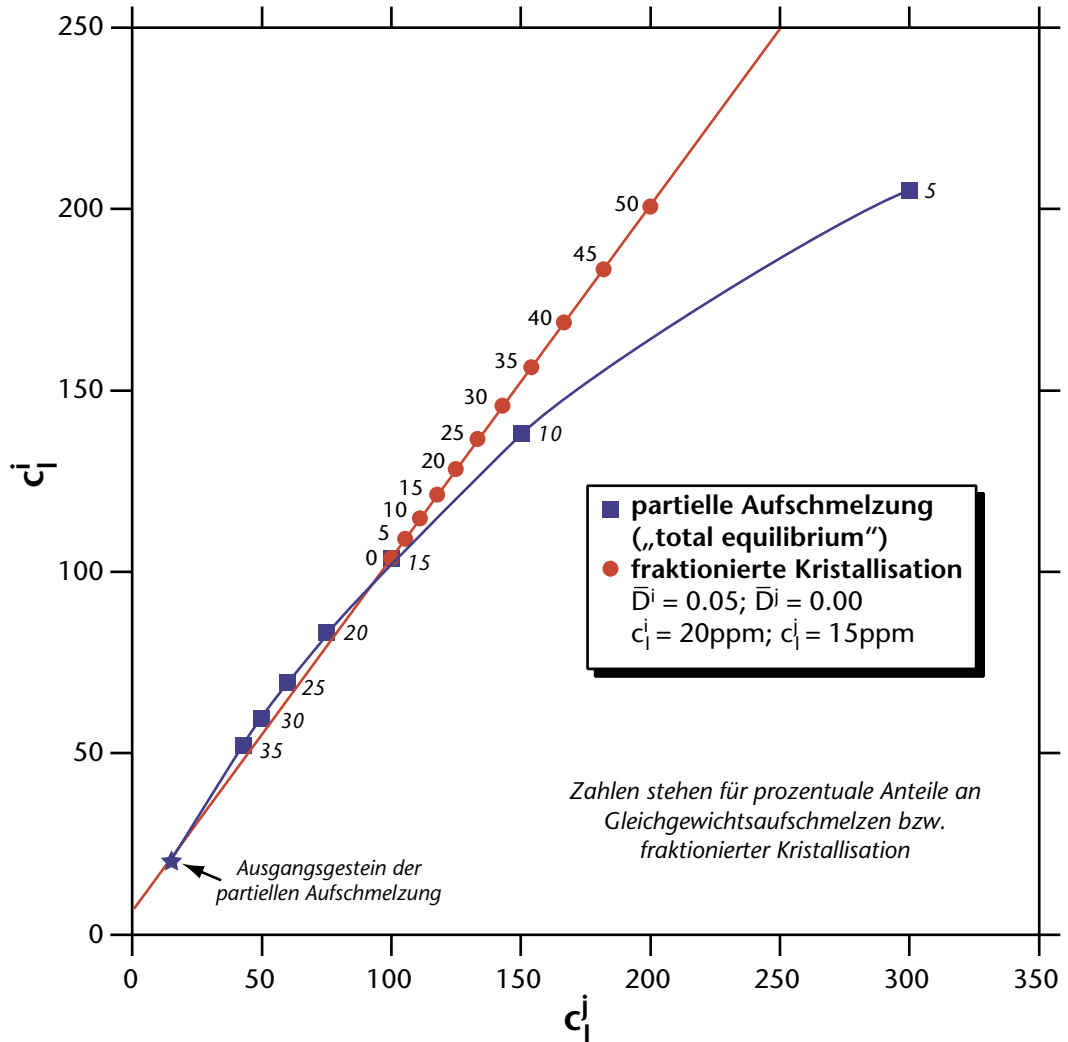


ABBILDUNG 77

Bei Betrachtung eines perfekt inkompatiblen und eines hoch inkompatiblen Elementes ergibt sich eine Kurve für partielle Aufschmelzung, aber immer noch näherungsweise eine Gerade für fraktionierte Kristallisation; diese Gerade schneidet die Achse des weniger inkompatiblen Elementes bei einer positiven Elementkonzentration.

Aus diesen drei Diagrammen wird klar, daß für Elemente mit niedrigen  $\bar{D}$ -Werten eine Unterscheidung zwischen den Prozessen der partiellen Aufschmelzung und der fraktionierten Kristallisation für eine Serie kogenetischer Gesteine kaum möglich sein wird. Die Entscheidung läßt sich aber eher treffen, wenn man die Konzentrationen eines hoch inkompatiblen Elementes gegen die eines hoch kompatiblen Elementes aufträgt, wie das in Abbildung 79, Seite 94 gezeigt ist. Im Fall des partiellen Aufschmelzens wird nur eine relativ geringe Variation der Gehalte des kompatiblen Elementes erwartet, aber eine hohe Variation der Gehalte des inkompatiblen Elementes (Man beachte die unterschiedlichen Skalen der x- und y-Achse.). Für die fraktionierte Kristallisation wird dagegen mit einer großen Variation für das kompatible Element, aber nur einer geringen Variation für das



inkompatible Element zu rechnen sein. Bei gesteinsbildenden Prozessen wird es sicherlich selten vorkommen, daß  $\bar{D} > 1$  für die Seltenen Erden wird (Denkbar wäre z.B. die magmatische Kristallisation von Granat unter hohen Drücken oder die Bildung von REE-Mineralen in hydrothermalen Lösungen; im letzten Fall könnten die REE allerdings nicht mehr als Spurenelemente behandelt werden, und der bisher beschriebene mathematische Formalismus ließe sich nicht mehr anwenden.). Ni oder Cr stellen zumindest für Gesteine des Erdmantels oder basaltische Schmelzen und daraus kristallisierende Minerale geeignete Beispiele für kompatible Elemente dar.

In dem folgenden fiktiven Beispiel (Daten in Tabelle 21) von Basalten und Andesiten einer Ozeaninsel (das scheidet die Möglichkeit der Krustenassimilation aus) soll untersucht werden, wie man vorgehen könnte, um partielles Aufschmelzen von fraktionierter Kristallisation zu unterscheiden<sup>114</sup>. Gegeben seien sechs Gesamtgesteine mit den in der Tabelle aufgelisteten Elementgehalten. In den Gesteinen A bis D finden sich Olivineinsprenglinge (mit 2700 ppm Ni bei A bis C, aber nur 1230ppm Ni bei D), in den Gesteinen C bis F Cpx-Einsprenglinge (mit 180ppm Ni in D) und in E und F Plagioklaseinsprenglinge, im Fall E mit 2850ppm Sr.

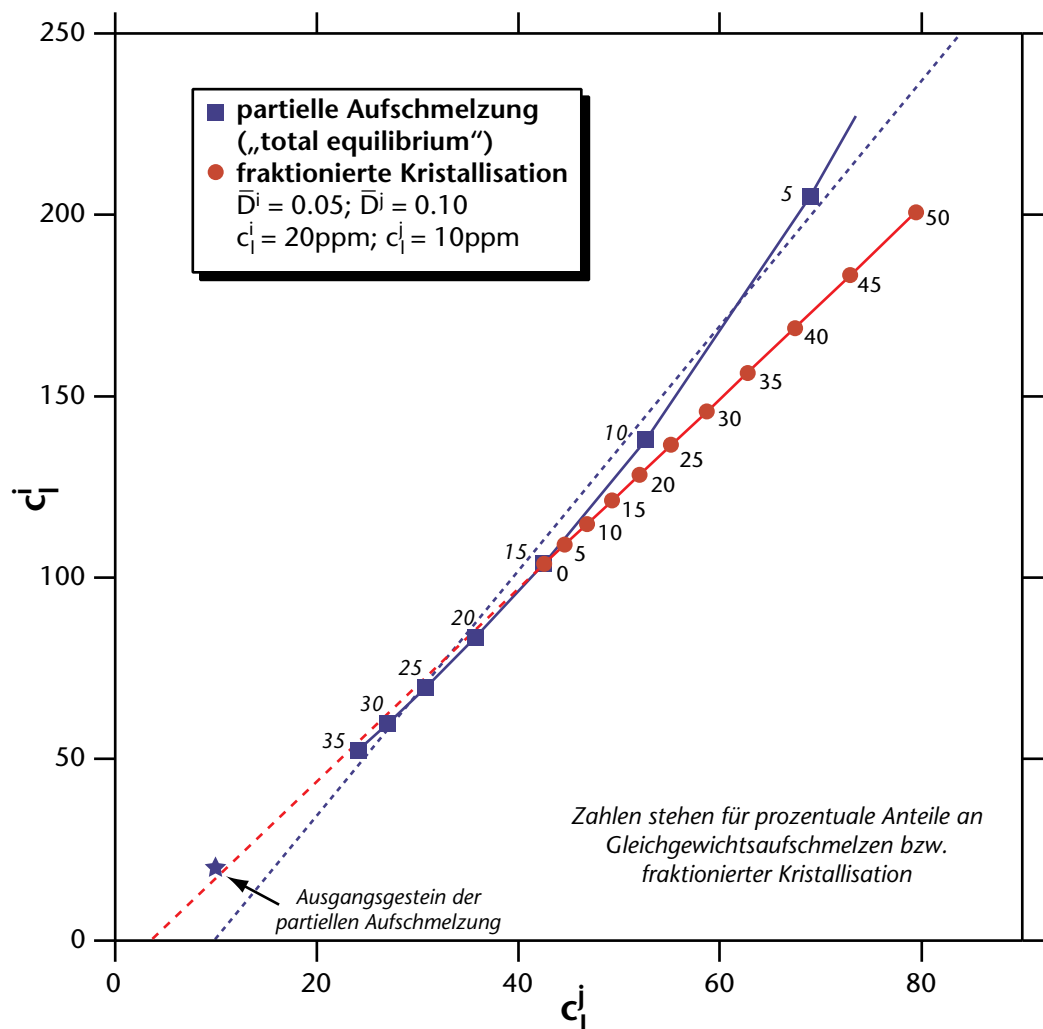


ABBILDUNG 78

Eine analoge Darstellung zu der in Abbildung 77 ergibt sich, wenn man die Gehalte zweier inkompatibler Elemente mit Verteilungskoeffizienten  $\neq 0$  gegeneinander aufträgt. Regressionsgeraden schneiden wiederum die Achse des weniger inkompatiblen Spurenelementes bei positiven Werten.

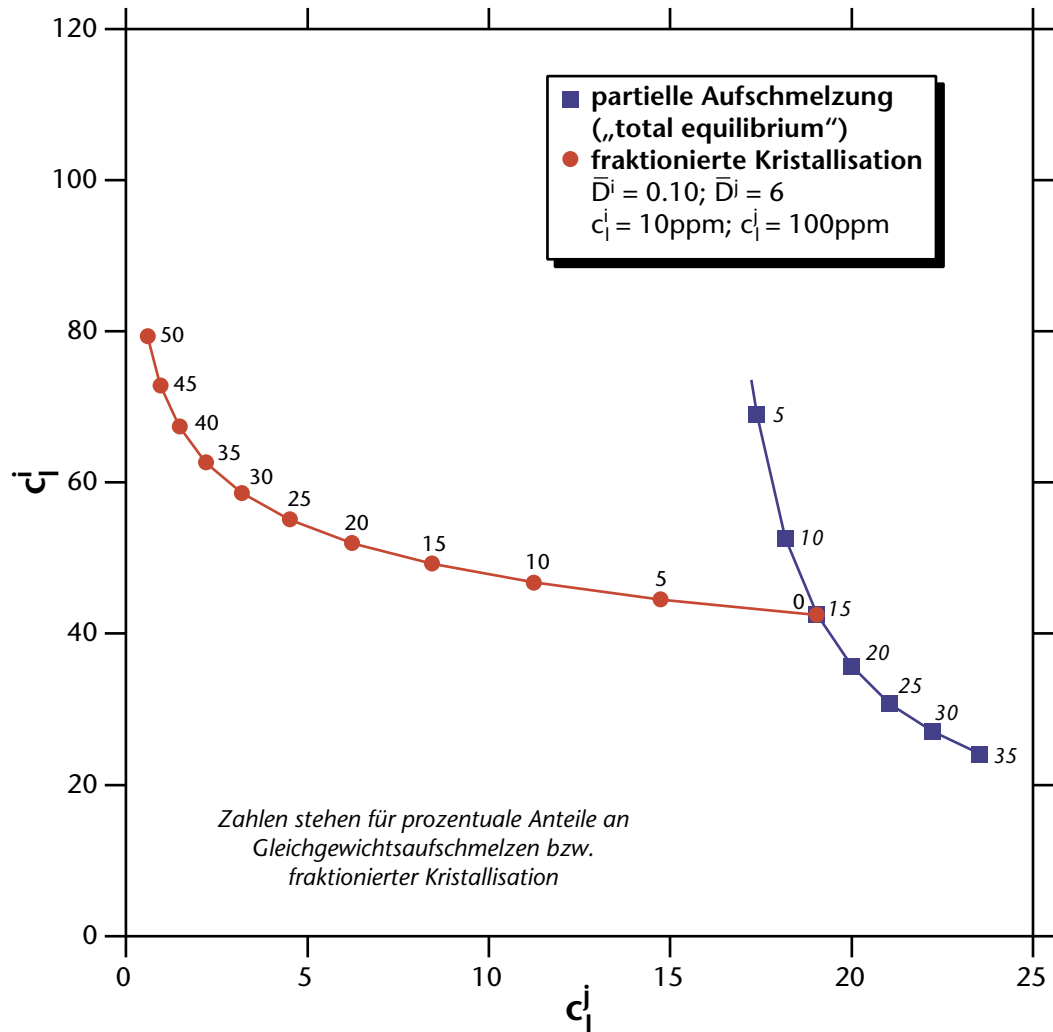


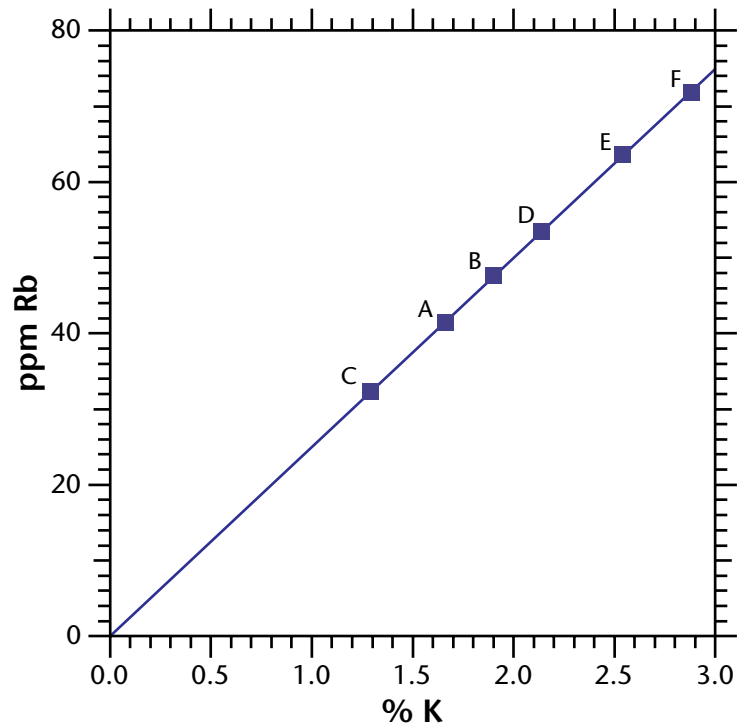
ABBILDUNG 79

Trägt man die Konzentrationen eines inkompatiblen und eines kompatiblen Elementes gegeneinander auf, beobachtet man für partielle Aufschmelzung eine nur geringe Variation der Gehalte des kompatiblen Elementes bei einer beträchtlichen Variation der Gehalte des inkompatiblen Elementes. Beim Prozeß der fraktionierten Kristallisation verlaufen die Variationen entgegengesetzt.

Eine Auftragung der K- gegen die Rb-Gehalte zeigt zunächst eine perfekte Korrelation (Abbildung 81, Seite 96). Die beste Gerade verläuft durch den Koordinatenursprung, was anzeigt, daß beide Elemente gleich (in)kompatibel sind und daß das Rb/K-Verhältnis der Serie wohl identisch mit dem der Quelle der Gesteine ist. Die hohe Variation der Elementgehalte läßt vermuten, daß die Verteilungskoeffizienten für beide Elemente niedrig sind. Das ist für die Minerale in Gesteinen des Erdmantels zu erwarten und auch für die meisten aus Basalten und Andesiten kristallisierenden Minerale mit der Ausnahme von Biotit. Es läßt sich aus diesem Diagramm nicht unterscheiden, ob partielle Aufschmelzung oder fraktionierte Kristallisation für die Variation von Rb und K verantwortlich ist. Rb gegen Ce ergibt immer noch eine fast ideale Gerade (Abbildung 80, Seite 95). Sie schneidet allerdings die Ce-Achse, was darauf hinweist, daß dieses Element etwas weniger inkompatibel ist als Rb (Die graue Linie gibt die durch den Koordinatenursprung an). Ein für Olivin hoch kompatibles Element ist Ni. Olivin ist sowohl residuales Mineral im Erdmantel nach der Extraktion von Basalten als auch ein aus Basaltschmelzen kristallisierendes Mineral.

Die Auftragung von Ni als hoch kompatibles gegen Rb als hoch inkompatibles Element sollte daher Hinweise auf den Entstehungsmechanismus der Gesteine liefern können. In der Tat zeigt sich hier eine Auftrennung zwischen Basalten und Andesiten (Abbildung 82, Seite 96). Für die Basalte sind die Ni-Gehalte hoch und variieren kaum; für die drei übrigen Gesteine sind sie niedrig und variieren erheblich. Die Gesteine A bis C folgen daher wohl einem Aufschmelztrend; es handelt sich daher vermutlich um wenig fraktionierte Schmelzen des Erdmantels. D, E und F stellen wahrscheinlich einen Differenzierungstrend dar; und es wäre die Hypothese zu prüfen, ob sie durch Fraktionierung aus A bis C hervorgegangen sind. Hypothetische Fraktionierungstrends sind in der Abbildung eingetragen.

**ABBILDUNG 80** Für eine kogenetische Suite von Vulkaniten liegen die Konzentrationen von zwei hoch inkompatiblen Elementen in der Auftragung gegeneinander auf einer perfekten Gerade durch den Koordinatenursprung.



**TABELLE 21:** Fiktives Beispiel einer Serie von Basalten bis Andesiten einer Ozeaninsel

	A	B	C	D	E	F
	Basalt	Basalt	Basalt	bas.Andes.	Andesit	Andesit
ppm Ni	270	265	275	93	25.2	23.9
ppm Zr	195	224	152	252	294	328
ppm Ce	88.9	102.6	69.3	115.5	135	150
ppm Nd	44.5	51.4	34.7	57.9	66.2	72.6
ppm Sm	9.77	11.29	7.62	12.71	14.33	15.64
ppm Eu	3.15	3.63	2.45	4.09	4.64	4.80
ppm Gd	8.86	10.23	6.92	11.53	12.92	14.04
ppm Dy	7.63	8.82	5.96	9.92	11.11	12.11
ppm Er	3.66	4.22	2.86	4.77	5.40	5.90
ppm Yb	3.00	3.47	2.34	3.90	4.45	4.91
ppm Rb	41.4	47.6	32.3	53.5	63.6	71.9
ppm Sr	652	750	509	843	997	940
%K	1.66	1.90	1.29	2.14	2.54	2.88

Die übliche chondritnormierte Auftragung der REE weist alle Gesteine als stark fraktioniert mit hohem La/Yb aus, wobei die Muster ungefähr parallel zueinander verlaufen (Abbildung 83, Seite 97). Informativer ist in diesem Fall eine Normierung auf einen der drei Basalte, z.B. denjenigen mit den niedrigsten REE-Gehalten. Damit kann man die Fraktionierung der Gesteine relativ zueinander besser erkennen (Abbildung 84, Seite 98). Hier zeigt sich nun für Gestein E möglicherweise eine kleine positive Eu-Anomalie, die auf kumulativen Plagioklas zurückgeführt werden könnte, der als Einsprengling in diesem Andesit vorhanden ist.

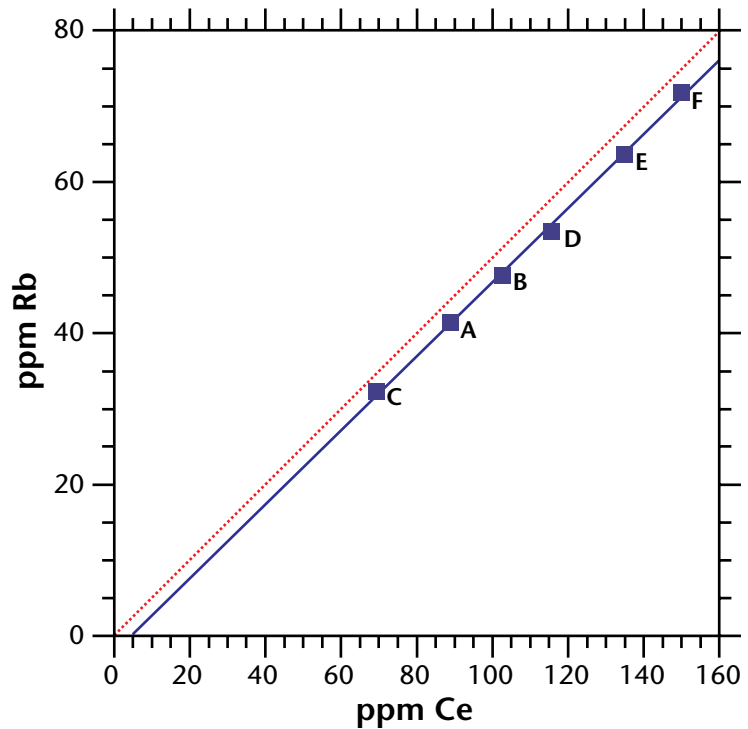


ABBILDUNG 81 Ein perfekt inkompatibles Element (Rb), aufgetragen gegen ein hoch inkompatibles, ergibt für eine kogenetische Suite von Schmelzen immer noch eine Gerade, die aber nicht mehr durch den Ursprung verläuft.

Gestein F hat eine deutlich negative Eu-Anomalie; sie muß darauf zurückgeführt werden, daß F sich aus einer Schmelze ableitet, aus der schon Plagioklas ausgeschieden worden ist (z.B. Gestein E). Außerdem scheinen die Fraktionierungsmuster von E und F etwas nach unten durchgebogen zu sein. Das könnte darauf zurückgeführt werden, daß sie aus Schmelzen entstanden, die bereits Klinopyroxen ausgeschieden haben (z.B. D).

Der Effekt einer Plagioklasfraktionierung zeigt sich auch in der Auftragung von Rb gegen Sr (Abbildung 85, Seite 99). Gestein F hat einen zu geringen Sr-Gehalt, das ebenfalls in den fraktionierten Plagioklas eingebaut worden sein könnte. Ein zu hoher Rb-Gehalt wäre nur

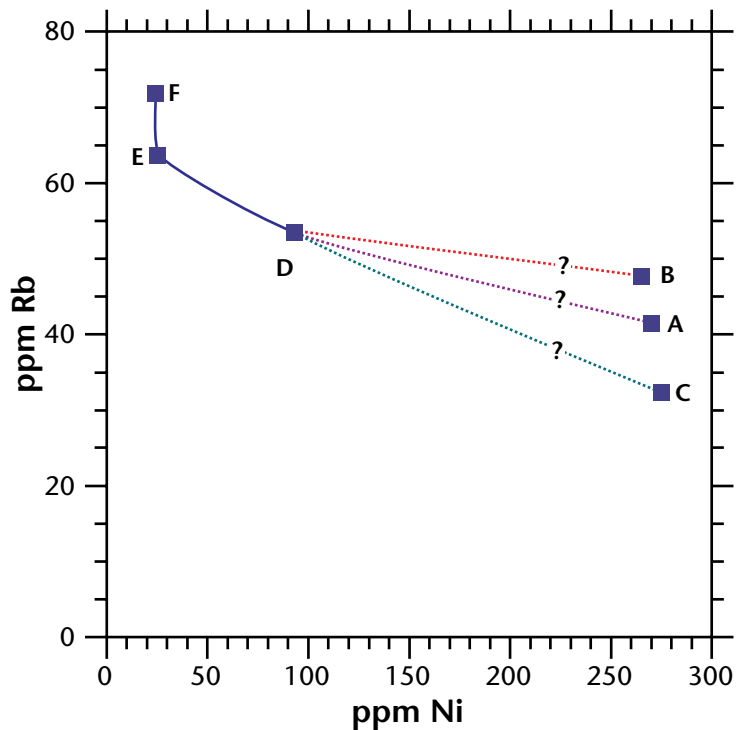


ABBILDUNG 82 Ein hoch kompatibles Element wie Ni wird bei der Differenzierung rasch aus den Restschmelzen entfernt.

dann eine mögliche Erklärung, wenn es in der Sequenz einen Hinweis auf Biotitanreicherung gäbe.

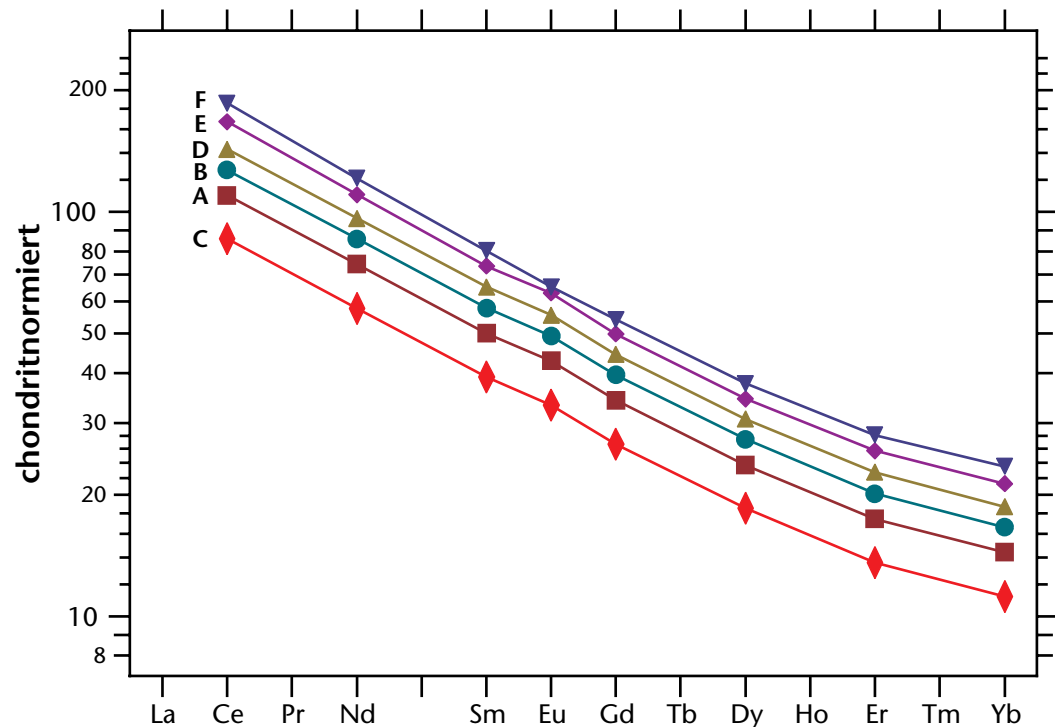


ABBILDUNG 83

Die parallelen REE-Muster stimmen mit der Annahme einer kogenetischen Suite von Vulkaniten überein

Wegen der starken Fraktionierung der REE stellt sich unter Umständen die Frage, ob Granat am partiellen Aufschmelzprozeß im Erdmantel beteiligt war. Die Auftragung von Ce gegen Yb (Abbildung 86, Seite 100) zeigt jedoch, daß auch das Yb inkompatibel war – etwas weniger allerdings als Ce. Die Variation des Yb-Gehaltes innerhalb der Basalte ist relativ hoch, was gegen residualen Granat bei der Aufschmelzung im Erdmantel spricht. Erst wenn der Granat weitgehend ausgeschmolzen ist, kann ja der Gehalt an schweren REE in der Schmelze drastisch ansteigen. In dem Fall würde man innerhalb der Sequenz (zwischen vielleicht 5 und 20% Aufschmelzgrad) aber sich kreuzende REE-Muster im Bereich der schweren REE erwarten, wie bei den Schmelzmodellen bereits gezeigt. Die Parallelität der REE-Muster läßt sich daher als Indiz gegen die Beteiligung von Granat als Mineral mit hohen Verteilungskoeffizienten für die schweren REE werten.

Als Fazit kann man feststellen, daß alle aufgetragenen Elemente, mit Ausnahme von Ni, ähnliche Verteilungskoeffizienten bei der Bildung der Basalte A, B und C hatten, oder zumindest, daß die Verteilungskoeffizienten erheblich niedriger als der Aufschmelzgrad  $F$  waren.

Im folgenden soll noch getestet werden, ob D, E und F Differentiate der Basalte sein können. Aus den Gehalten eines perfekt inkompatiblen Minerals wie Rb läßt sich nach GL 82 der Grad der fraktionierten Kristallisation  $(1 - F)$  errechnen. Wenn der basaltische Andesit D aus Basalt A entstanden wäre, ergäbe sich

$$F \approx c_{i,0}/c_i = 41.4/53.5 = 0.774 \text{ (Kristallisationsgrad 22.6\%)}$$

Wäre Gestein D aus B abgeleitet, ergäbe sich  $F \approx 47.6/53.5 = 0.890$  oder 11% fraktionierte Kristallisation, und bei Ableitung aus C wäre  $F \approx 32.3/53.5 = 0.604$  oder 39.6% Kristallisation. Für das tatsächliche „Mutter-Tochter-Paar“ muß sich Übereinstimmung auch mit

den Daten für andere Elemente ergeben, insbesondere auch für das hoch kompatible Ni. Mit den obigen  $(1 - F)$ -Werten lassen sich die  $\bar{D}$ -Werte für Ni nach GL 39 berechnen:

$$\frac{c_l}{c_{l,0}} = F^{\bar{D}-1} \Rightarrow \log\left(\frac{c_l}{c_{l,0}}\right) = (\bar{D} - 1) \log F$$

$$\bar{D} = \frac{\log(c_l/c_{l,0})}{\log F} + 1 \quad \text{[GL 85]}$$

Bei Ableitung von D aus A:  $\bar{D} = \frac{\log(93/270)}{\log 0,774} + 1 = 5.2$

bei Ableitung von D aus B:  $\bar{D} = \frac{\log(93/265)}{\log 0,890} + 1 = 10.0$

und bei Ableitung aus C:  $\bar{D} = \frac{\log(93/275)}{\log 0,604} + 1 = 3.15$ .

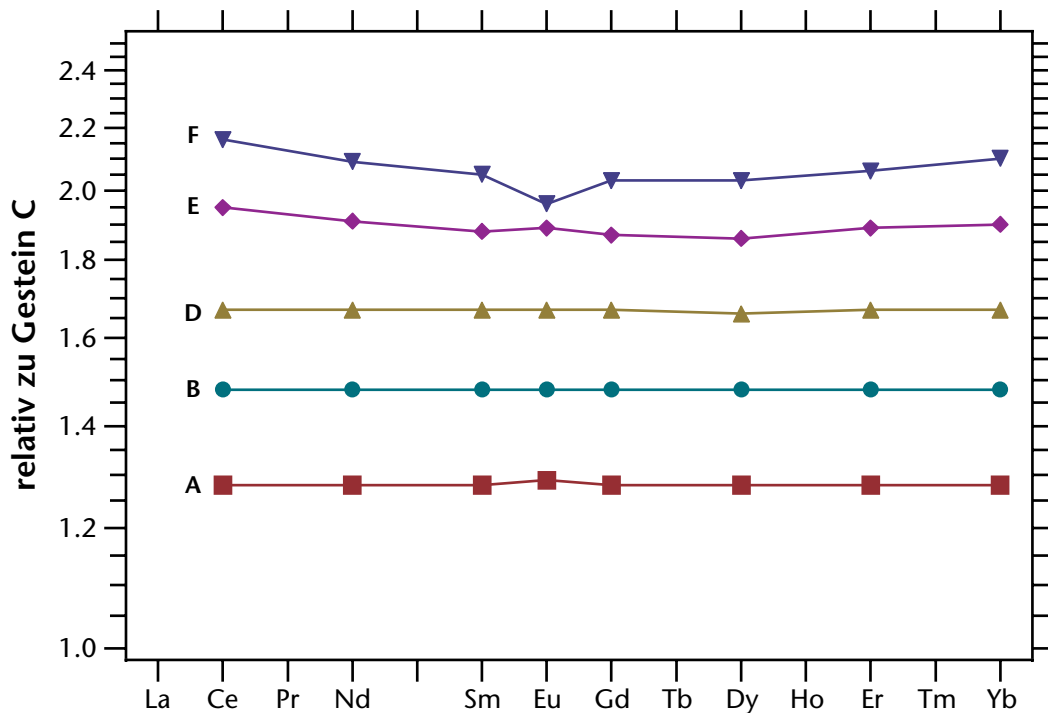


ABBILDUNG 84

Dieselben Daten wie in Abbildung 83, diesmal aber normiert auf das Gestein mit den geringsten REE-Gehalten (und damit vermutlich den am wenigsten differenzierten Vulkanit) zeigen die Fraktionierung der Suite untereinander besser als die Chondritnormierung.

Eine vernünftig erscheinende Annahme ist, daß sich der basaltische Andesit durch Fraktionierung von Olivin und Klinopyroxen aus einem der Basalte ableitet. Aus den Ni-Gehalten von Gesamtgesteinen und Einsprenglingen ergeben sich  $D_{Ol/l}^{Ni}$ -Werte zwischen rund 10 (A, C) und 13 (D) und  $D_{Cpx/l}^{Ni}$ -Werte um 2 (Gestein D). Mit Hilfe einer Massenbilanzgleichung läßt sich dann das Verhältnis von fraktioniertem Olivin zu Klinopyroxen für die drei möglichen Ausgangsschmelzen abschätzen:

$$\bar{D} = X_{Cpx} \times D_{Cpx/l}^{Ni} + X_{Ol} \times D_{Ol/l}^{Ni} \quad \text{[GL 86]}$$

$$\text{und: } X_{Ol} + X_{Cpx} = 1 \quad \text{[GL 87]}$$

wobei  $X_i$  die ausgeschiedenen Anteile von Olivin bzw. Klinopyroxen sind. Bei Ableitung von Gestein D aus Basalt A erhält man

$$\bar{D} = X_{Cpx} \times D_{Cpx/l}^{Ni} + (1 - X_{Cpx}) \times D_{Ol/l}^{Ni}$$

$$\bar{D} = X_{Cpx} \times [D_{Cpx/l}^{Ni} - D_{Ol/l}^{Ni}] + D_{Ol/l}^{Ni}$$

$$X_{Cpx} = \frac{\bar{D} - D_{Ol/l}^{Ni}}{D_{Cpx/l}^{Ni} - D_{Ol/l}^{Ni}} \quad \text{[GL 88]}$$

Mit dem zuvor berechneten  $\bar{D}$ -Wert ergibt sich

$$X_{Cpx} = \frac{5.2 - 10}{2 - 10} = 0.6$$

oder

$$X_{Cpx} = \frac{5.2 - 13}{2 - 13} = 0.71.$$

Über den Rb-Gehalt wurde zuvor ein Kristallisationsgrad von 22.6% berechnet. 60% bzw. 71% davon wären Klinopyroxen, der Rest Olivin. In diesem Fall wäre für Gestein D ein REE-Muster zu erwarten, daß infolge der Klinopyroxenfractionierung in der Mitte ähnlich nach unten gebogen wie die Andesite E oder F. Es ist deshalb eher unwahrscheinlich, daß A das Ausgangsgestein der fraktionierten Kristallisation ist.

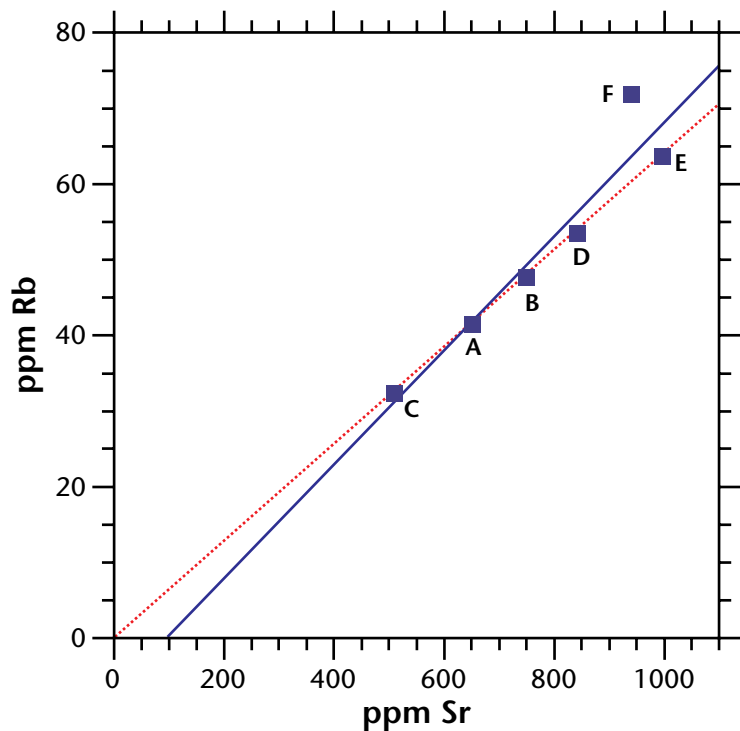
Nach demselben Schema ergibt sich für den Fall, daß B das Ausgangsgestein ist

$$X_{Cpx} = \frac{10 - 10}{2 - 10} = 0$$

$$\text{bzw. } X_{Cpx} = \frac{10 - 13}{2 - 13} = 0.27,$$

also zwischen 0% und 27% Klinopyroxen unter den ausgeschiedenen Mineralen. Bei 11% fraktionierter Kristallisation, die mit Hilfe des Rb-Gehaltes errechnet wurden, hätte dieser geringe Anteil an Klinopyroxen keine Auswirkungen auf das REE-Muster des Gesteins. Basalt B könnte daher gut das Ausgangsgestein der fraktionierten Kristallisation sein, die zu Gestein D führte.

Für Basalt C als hypothetisches Ausgangsgestein errechnet man



**ABBILDUNG 85** Plagioklasfraktionierung gibt sich in den Restschmelzen neben der negativen Eu-Anomalie (Abbildung 84) auch durch eine Erniedrigung des Sr-Gehalts in den Restschmelzen zu erkennen.

$$X_{Cpx} = \frac{3.15 - 10}{2 - 10} = 0.86$$

bzw.  $X_{Cpx} = \frac{3.15 - 13}{2 - 13} = 0.90$

Dann müßte man jedoch erst recht eine Depression im Bereich der mittleren REE beim Gesamtgestein sehen, so daß Basalt C kein geeignetes Ausgangsgestein der Fraktionierung darstellt.

Wenn sich Andesit E durch Fraktionierung (von Klinopyroxen und Plagioklas) aus Gestein D ableitet, kann man den Fraktionierungsgrad wieder mit Hilfe des hoch inkompatiblen Rb ableiten zu

$$F \approx c_{l,o}/c_l = 53.5/63.6 = 0.84,$$

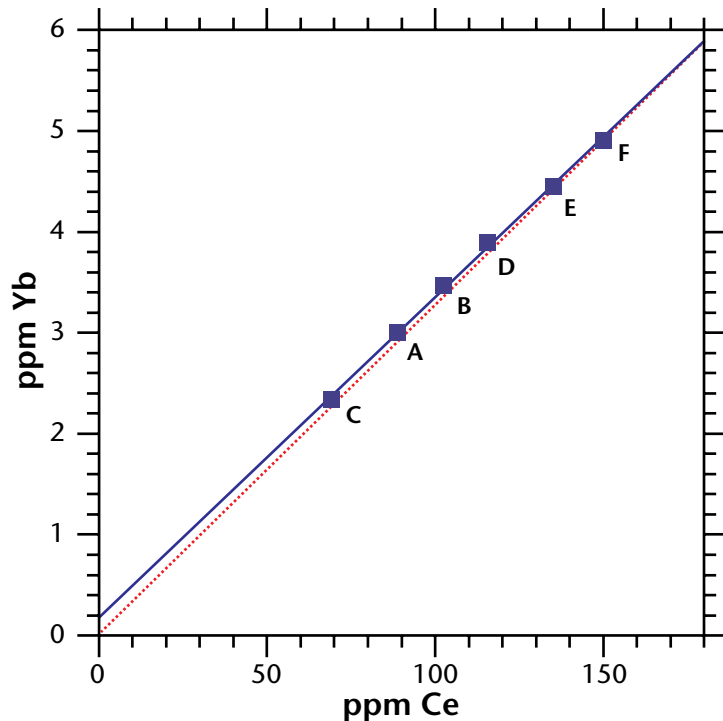
also 16% Fraktionierung. Schließlich könnte man noch vermuten, daß sich Andesit F durch Fraktionierung von Plagioklas (und Klinopyroxen) aus Andesit E ableitet und erhält

$$F \approx c_{l,o}/c_l = 63.6/71.9 = 0.88$$

oder 12% Fraktionierung.

Natürliche Gesteine sind leider meist komplexe Systeme. Vulkanite, die durch kontinentale Kruste eruptieren, assimilierten dabei oft Nebengestein. Außerdem ist es in solchen Fällen nicht einfach, Gesteine zu finden, die den Anfangsverdacht einer kogenetischen Serie rechtfertigen. Am Ozeanboden ausgeflossene Basalte erfahren Reaktionen mit Meerwasser. So bleiben vor allem Gesteine von Ozeaninseln, um solche Modelle zu testen. Die Qualität von analytischen Daten ist zudem häufig nicht derart, daß man geringe Fraktionierungen erkennen könnte. Das hier skizzierte Verfahren der Fraktionierungsrechnung ist daher sicherlich idealisiert.

In sauren Magmatiten, vornehmlich Granitoiden, aber auch deren metamorpher Edukte, sind die REE in Akzessorien konzentriert (siehe z.B. die systematische Untersuchung von Bea, nach der 70% bis 95% der REE, von Y, Th und U in Akzessorien vorliegen<sup>73</sup>). Sie sind daher für petrogenetisches Modellieren der Entwicklung solcher Schmelzen ungeeignet. Die Kristallisation oder das Aufschmelzen REE-reicher Akzessorien wie Monazit, Xenotim, Allanit, Apatit oder Zirkon verursacht naturgemäß eine drastische Änderung der REE-Gehalte der Schmelze. Kristallisations- und Schmelzbedingungen der Akzessorien, ihre chemische Variation sowie ihre Mengen und Mengenverhältnisse werden kaum gut genug bekannt sein, um für Modellrechnungen nützlich zu sein zu können.



ABILDUNG 86 Relativ hohe Variationen der Gehalte der schweren REE sprechen gegen ihre Pufferung durch residuellen Granat beim Aufschmelzprozeß.



## 5.0 Kosmochemie der Seltenen Erden

### 5.1 Nukleosynthese und Meteorite

Wie schon im Einführungskapitel dargelegt, benutzt man die REE-Gehalte von chondritischen Meteoriten, um die REE-Daten von beliebigen Proben zu normieren und aufzutragen. Aus diesem Grund soll hier ein Exkurs in das Gebiet der Meteoritik erfolgen.

Das REE-Studium der Meteorite begann zu Beginn der sechziger Jahre in den USA mit neutronenaktivierungsanalytischen Studien einer Reihe von Meteoritentypen<sup>3,115</sup>. In dieser frühen Phase ging es vor allem darum, die solaren und kosmischen Häufigkeiten der REE zu ermitteln, während später vor allem Besonderheiten der REE-Verteilung in Einschlüssen aus Meteoriten ins Blickfeld des Interesses rückten. Die Verfügbarkeit von Mondproben ab Ende der sechziger Jahre führte zu deren außerordentlich intensivem Studium. Mond- und Meteoritenproben stellen heute sicherlich das chemisch best untersuchte Material dar, das uns zur Verfügung steht.

Rund 90% aller Steinmeteorite sind Chondrite. Diese stellen undifferenzierte Materie des frühen Sonnensystems dar, weil sie nach ihrer Bildung nie wieder aufgeschmolzen wurden (wohl aber variabel erhitzt); eine sekundäre Fraktionierung der REE hat daher nicht stattgefunden. Durch die Untersuchung solcher Meteorite läßt sich eine Vielzahl von Informationen über frühe Prozesse in der Entwicklung des Sonnensystems gewinnen.

Seit I. Kant stellt man sich vor, daß das Sonnensystem aus einer Gas- und Staubwolke entstanden ist – der präsolaren Wolke. Die Entstehung von Sternen kann heute in Dunkelwolken (Staub- und Molekülwolken) in unserer Galaxis beobachtet werden. Irgendwann kollabierte die präsolare Wolke unter der eigenen Gravitation, vielleicht unter dem Einfluß von Schockwellen einer nahen Supernova. Als Folge von Rotation flachte die Wolke zu einer Scheibe ab, dem *solaren Nebel* (*solar nebula*) und erhitze sich durch Freisetzen von Gravitationsenergie. Vielleicht während der *T Tauri-Phase\** der Sonne, d.h. noch vor Einsetzen der Kernfusion in ihrem Innern, wurde der Staub in der Umgebung verdampft und zusammen mit den Gasen in größere Entfernung vom Zentralgestirn fortgeblasen, wo sie kondensieren konnten. Die Entstehung der Chondren, das sind rundliche Einschlüsse in den chondritischen Meteoriten, und vielleicht die der noch etwas älteren *Ca–Al-reichen Einschlüsse (CAI)* in Chondriten fällt in diese Phase. Da Silikate und Metallphasen bei höheren Temperaturen kondensieren als Gase aus Wasserstoff, Helium, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, konzentrierten sich erstere in geringerer Entfernung um das Zentralgestirn. Größere Körper bildeten sich durch Kollision mit kleineren, und es entstanden letztlich Asteroide und Planeten. Etliche dieser Körper, z.B. die Erde, der Erdmond oder die Mutterkörper von Achondriten und Eisenmeteoriten, erhitzen sich soweit, daß die Silikate aufschmolzen, wodurch die differenzierten Körper des inneren Sonnensystems entstanden. Das Alter des Sonnensystems kann mit knapp 4.6 Ga angesetzt werden, errechnet aus dem Alter vieler Meteorite. Unsere Galaxis (mehr als 10 Ga) und das Universum (um 15 Ga<sup>117,118</sup>) sind dagegen um einiges älter.

Interstellare Materie und damit auch die Dunkelwolken – der Rohstoff der Sterne – besteht zu ca.  $\frac{3}{4}$  aus Wasserstoff und  $\frac{1}{4}$  aus Helium mit weniger als 1 – 2% Anteil an schwereren Elementen; die daraus entstehenden Sterne bringen diese Elemente daher als Inventar mit (siehe Abbildung 87<sup>116</sup> für unser Sonnensystem). Wasserstoff, ein Teil des Heliums und <sup>7</sup>Li stammen aus den ersten drei Minuten nach dem *Big Bang*, dem kosmologischen Beginn des Universums. Alle übrigen Elemente (mit Ausnahme noch von Be und B) sind in Sternen synthetisiert und bei Sternexplosionen in den interstellaren Raum geschleudert worden. Je

\* Während der wenige Ma dauernden T Tauri-Phase strahlt der Stern sehr hell und daher auch sehr stark im UV-Bereich des Spektrums. Dies verursacht einen intensiven Sonnenwind.



zu Überriesen aufblähen. Siliziumbrennen führt schließlich zur Bildung der Elemente der Eisengruppe. Weiter kann die Fusion nicht gehen; die Elemente der Eisengruppe haben die höchste Kernbindungsenergie je Nukleon, so daß bei einem weiteren Elementaufbau Energie verbraucht und nicht gewonnen wird. Es kommt in Roten Überriesen und Riesen jedoch bereits in der Phase des C- und O-Brennens zu einer weiteren Elementsynthese über den sogenannten *s(low)-Prozeß*. Dabei lagern sich Neutronen, die bei einigen ( $\alpha,n$ )-Reaktionen frei werden, an vorhandene Kerne schwererer Elemente an und bilden instabile und stabile Reaktionsprodukte. Die instabilen Nuklide zerfallen in einen stabilen Kern, bevor dieser – innerhalb von vielleicht 1 bis 10a – von einem weiteren Neutron getroffen wird. Auf diese Weise werden die meisten neutronenärmeren Isotope der schweren Elemente bis hin zum Wismut gebildet (schwarz dargestellte Hauptreihe in Abbildung 88<sup>119</sup>).

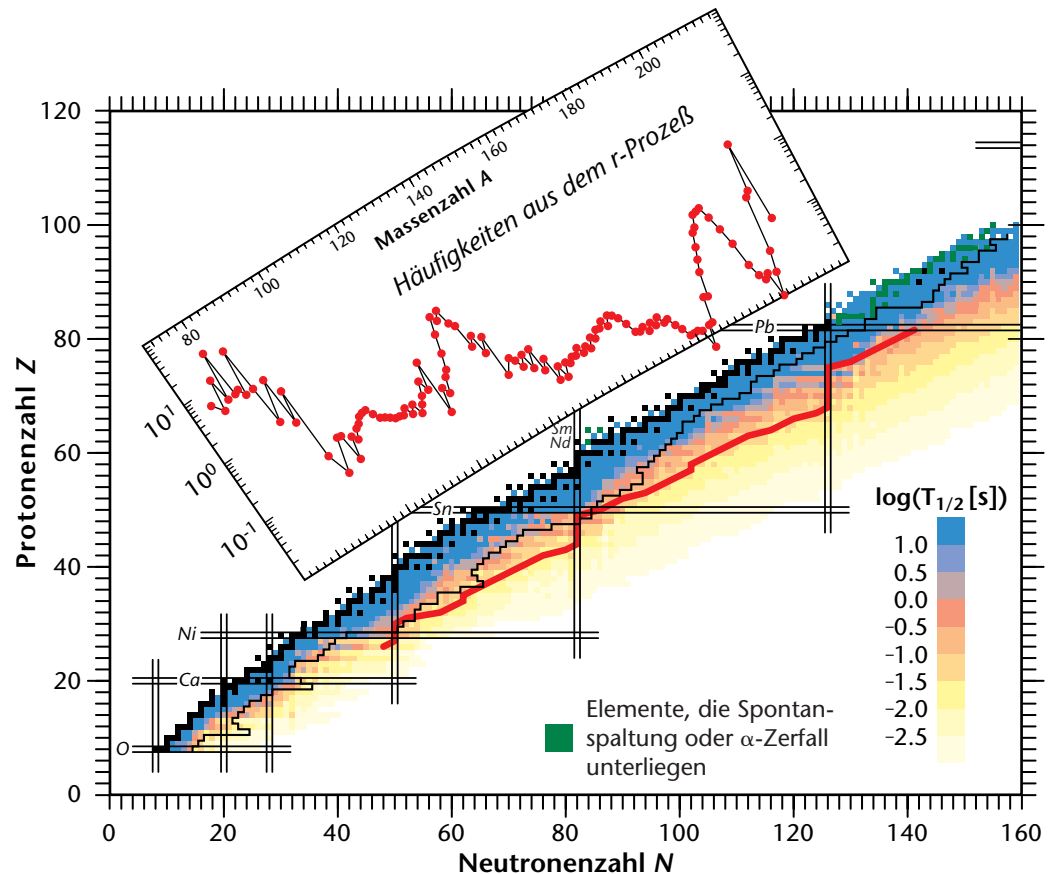


ABBILDUNG 88

Elementsynthese in Sternen. Beim s-Prozeß vollzieht sich die Nukleosynthese entlang der Reihe der stabilen Nuklide (schwarz). Beim r-Prozeß hat ein radioaktiver Kern erst dann Zeit zu zerfallen, bevor er von einem weiteren Neutron getroffen wird, wenn die Halbwertszeiten sehr kurz werden (in gelb ausgewiesene Nuklide). Die dicke rote Linie markiert die Nuklide, die am wahrscheinlichsten beim r-Prozeß entstehen, bevor sie  $\beta^-$ -Zerfälle erleiden. Bei den „magischen“ Neutronenzahlen (50, 82, 126) entsteht ein Rückstau, weil Nuklide mit dieser Anzahl an Neutronen besonders kleine Wirkungsquerschnitte für den Neutroneneinfang aufweisen. Sie werden  $\beta^-$ -Zerfälle erleiden, bevor die Tochternuklide weitere Neutronen einfangen. Auf diese Weise entstehen die Maxima der Ausbeute bei Massenzahlen von knapp 130 und gut 190 (eingesetztes Diagramm; dieses gibt nur die relative Ausbeute für den r-Prozeß an; bei den genannten Maxima stammen vielleicht >75% der Nuklide insgesamt daraus). Nach [122].

Unmittelbar im Anschluß an das Siliziumbrennen kommt es im Kern der Roten Überriesen zur katastrophalen Implosion, bei welcher bei Temperaturen oberhalb von  $5 \times 10^9 \text{K}$  schlagartig (Sekunden) das  $^{56}\text{Fe}$  über  $^4\text{He}$  in Protonen zerfällt, die mit Elektronen zu Neutronen kombinieren und eine Flut an Neutrinos freisetzen. Dieser Kern ist extrem dicht (wie Atomkerne!) und nicht weiter komprimierbar. Durch elastische Reflexion des von außen nachfallenden Materials (ebenfalls Fe) wird eine gigantische Druckwelle ausgelöst, die den Stern entzwei reißt – eine *Supernova* vom Typ II entsteht. Die gewaltigen Neutronenflußdichten lösen eine Serie weiterer Elementsynthesen durch den *r(apid)-Prozeß* mit  $^{56}\text{Fe}$  als Saatkernen aus. Hier hat ein entstehender radioaktiver Atomkern keine Zeit zu zerfallen, bevor er erneut – innerhalb von Millisekunden – von einem Neutron getroffen wird. Erst mit dem Abklingen des Neutronenstroms zerfallen die neutronenreichen Kerne in stabile Kerne. Dadurch entstehen die neutronenreichen Nuklide und die schwersten Elemente (Th, U und schwerere Elemente, die längst zerfallen sind). In der Hülle der Supernova wird die Hauptmasse der Nuklide mit mittleren Neutronenzahlen durch den s-Prozeß gebildet. Besonders neutronenarme Nuklide, die weder durch den r- noch den s-Prozeß aufgebaut werden können, entstehen wohl vor allem durch Protoneneinfang ( $p,\gamma$ ) und/oder durch Photodisintegration ( $\gamma,n$ ) (*p-Prozeß*). Da die Protonenflüsse im Innern der massereichen alten Sterne niedrig und solche Reaktionen zudem endotherm sind, ist die Häufigkeit der durch den p-Prozeß entstandenen Nuklide niedrig.

Man wird annehmen dürfen, daß das Material der Molekülwolke, aus der sich das Sonnensystem bildete, Material von mehr als einer Supernova enthielt, da es solche Sternexplosionen schon seit  $<1 \text{ Ga}$  nach dem *Big Bang* gegeben haben wird<sup>121</sup>. Andererseits belegen anomale Isotopenzusammensetzungen, z.B. bei W, in Meteoriten die Existenz von Nukliden mit kurzen Halbwertszeiten im frühen Sonnensystem, z.B. die von  $^{182}\text{Hf}$ , das mit einer Halbwertszeit von 9 Ma in  $^{182}\text{W}$  zerfällt. Zumindest dieser Anteil muß – in geologischem Maßstab kurz – vor der Entstehung der Meteorite in das Rohmaterial des Sonnensystems, die Molekülwolke, gelangt sein. Die Annahme, Schockwellen dieser Supernova hätten die Molekülwolke zum Kollaps angeregt, ergibt sich daraus zwanglos.

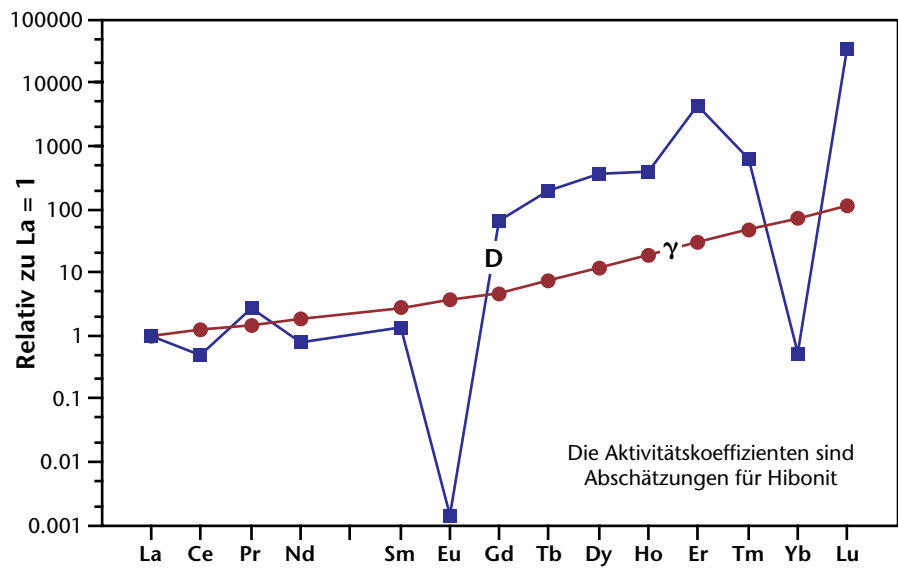
TABELLE 22: Klassifizierung der Chondrite

Name	Gruppe	petrologischer Typ	Kennzeichen
kohlige Chondrite	CI	CI1	keine Chondren, hoher C-Gehalt; nahezu solare Zusammensetzung
	CM	CM2	mit Chondren, hoher C-Gehalt
	CO	CO3, CO4	kleine Chondren, $\text{Al/Si} < 0.11$
	CV	CV2, CV3	große Chondren, $\text{Al/Si} > 0.11$
gewöhnliche Chondrite	LL	LL3-LL6	niedriges Gesamt-Fe, niedriger Metallgehalt (L steht für „low“; LL bedeutet <i>very low</i> )
	L	L3-L6	niedriges Gesamt-Fe
	H	H3-H6	hohes Gesamt-Fe (H für „high“)
Enstatitchondrite	E	E4-E6	hochreduzierte Silikate, Fe fast ausschließlich metallisch

Die meisten der undifferenzierten Meteorite werden als *Chondrite* bezeichnet. Sie sind zusammengesetzt aus Metallphasen, Silikaten und Sulfiden. Wichtig ist, daß sie die nicht flüchtigen Elemente nahezu in solaren Verhältnissen enthalten. Eine Klassifizierung der chondritischen Meteorite findet sich in Tabelle 22<sup>120</sup>. Da von den CI- und CM-Chondriten nur ein einziger petrologischer Typ bekannt ist, kann man die Indizes 1 und 2 hier auch fortlassen. Die CI-Chondrite kommen der solaren Zusammensetzung sehr nahe. Ihre REE-Gehalte bilden daher die Basis für die Normierungen in den Fällen, in denen es auf einen Vergleich mit solaren Häufigkeiten ankommt. In der Geochemie ist das jedoch meist nicht sonderlich wichtig, so daß meist andere Mittelwerte für Chondrite benutzt werden. Ent-

scheidend ist lediglich, daß die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen REE bei den verschiedenen benutzten Mittelwerten untereinander gleich sind.

Bei der Kondensation des solaren Nebels in die primitiven Körper des Sonnensystems findet ein Übergang von einer Gasphase geringerer Dichte (vielleicht  $10^{-3}$ atm) in die feste Phase statt, der nicht mit den uns bekannten flüssig-fest-Gleichgewichten zu vergleichen ist. Alle



Kondensationsmodelle gehen davon aus, daß der Nebel ursprünglich so sprüchlich war, daß alle Komponenten

**ABBILDUNG 89** Verteilungskoeffizienten fest/gasförmig (mit D bezeichnetes Muster) und Aktivitätskoeffizienten ( $\gamma$ ), relativ zu La = 1 aufgetragen. Die relativen Fest/Gas-Verteilungskoeffizienten sind abhängig von der Flüchtigkeit der REE. Die Aktivitätskoeffizienten sind mögliche Werte für Hibonit, eine Phase, in welche die REE bei der Kondensation aus dem Solarnebel bevorzugt eingebaute worden sein sollten.

in der Gasphase vorlagen, daß der Nebel eine solare Zusammensetzung hatte und daß sich die kondensierenden Körner im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Nebel bildeten<sup>123,124</sup>. Unter diesen Voraussetzungen sollte zunächst bei einer Temperatur von 1758 K Korund kondensieren, gefolgt von Perowskit [CaTiO<sub>3</sub>] bei 1647 K, Melilith [Ca<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>MgSi(SiO<sub>7</sub>)] bei 1625 K und Spinell [MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] bei 1513 K. Die häufigsten Phasen, metallisches Fe und Forsterit, kondensieren erst bei 1473 bzw. 1444 K. Nach thermodynamischen Berechnungen sollten die REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oxide in einem weiten Temperaturintervall zwischen ≈1590 K (Er) und 1140 K (Eu) kondensieren. Für Kondensation in reine Oxide sind die Konzentrationen jedoch viel zu niedrig gewesen, und so findet man die REE im Chondriten Allende in Hochtemperaturkondensaten, den Ca,Al-reichen Einschlüssen, angereichert. Thermodynamische Berechnungen der Verteilungskoeffizienten der REE zwischen Gasphase und Kondensaten bei einer Temperatur von 1500K haben gezeigt, daß diese Werte extrem unterschiedlich sind und rund sieben Zehnerpotenzen umfassen zwischen dem Minimalwert von 0.014 für Eu und 32000 für Lu. Diese D-Werte, definiert als

$$D_{s/g}^{REE} = (REE / La)_{solid} / (REE / La)_{gas} \quad [GL 89]$$

sind in Abbildung 89 aufgetragen<sup>125</sup>. Man sieht, daß sich dabei keine glatten Muster ergeben, und so wundert es nicht, daß solche Kondensationsvorgänge völlig andere REE-Verteilungsmuster in den Kondensaten erzeugen können als Gleichgewichtseinstellungen zwischen flüssigen und festen Phasen. Diese Berechnungen gehen davon aus, daß die REE in der Gasphase in Form ihrer Monoxide vorliegen (LaO, etc.). Es ist daher einsichtig, daß zusätzliche Komplikationen dann auftreten, wenn man berücksichtigen will, daß beträchtliche Anteile einiger Seltener Erden bei  $10^{-3}$ atm monoatomar vorliegen sollten; dies gilt für Sm, Eu, Tm und insbes. Yb. Die Verteilungskoeffizienten dieser Elemente werden daher empfindlich auf Änderungen der Sauerstoffugazität reagieren. Und Umgebungen mit unterschiedlicher Sauerstoffugazität scheinen astrophysikalisch plausibel. So ist z.B. vorge-

schlagen worden, daß sich Körner auch in den „Auswürfen“ von Supernovae bilden können, einer stark oxidierenden Umgebung, mit wenig Wasserstoff, aber viel C und O<sup>126</sup>. Auch ohne eine nahe Supernova ist die Annahme unterschiedlicher Sauerstoffguzitäten im solaren Nebel plausibel. Gebiete mit hohem C/O-Verhältnis sind vorgeschlagen worden, um die Genese der hoch reduzierten Enstatichondrite zu erklären<sup>127</sup>. Oxidierende Bedingungen sind für die Entstehung der Chondren angeführt worden.

## 5.2 Gesamtgesteinsanalysen von Chondriten

Die kosmochemischen Arbeiten in der frühen Zeit der REE-Analytik (erste Hälfte der sechziger Jahre) waren ausschließlich Gesamtgesteinsanalysen gewidmet, meist von Chondriten. Man wußte zu jener Zeit, daß die Chondrite weitgehend unfraktioniertes Solarmaterial darstellen. Um Modelle der Nukleosynthese zu testen, muß man die solaren Häufigkeiten möglichst vieler Elemente kennen, zumindest deren Häufigkeitsverhältnisse untereinander. Die REE als kohärente Gruppe von Elementen sollten dazu gut geeignet sein. Tatsächlich sind die REE-Häufigkeitsverhältnisse verschiedener Chondrite einander sehr ähnlich, zumindest im Rahmen der mittels NAA erzielbaren Genauigkeiten. Mit Hilfe der verbesserten Technik der Isotopenverdünnung, wurden dann jedoch auch Feinstrukturen sichtbar. So fanden Evensen et al. (1978)<sup>128</sup> heraus, daß unter 77 Analysen von 50 verschiedenen Chondriten 55 Analysen eine oder mehrere REE-Anomalien aufwiesen (>3% Unterschied zu den benachbarten REE für ID-Analysen, >20% für NAA-Analysen). Die REE-Daten der von Evensen et al. selbst mittels ID analysierten Chondrite sind in Abbildung 90 aufgetragen. Man erkennt nicht nur, daß die Chondrite nicht alle chondritische Häufigkeitsverhältnisse der REE aufweisen, sondern zudem, daß die Meteorite in sich nicht homogen zusammengesetzt sind (Beispiel: Orgueil). Eine zur Homogenisierung ausreichende Menge Material ist von vielen der kostbaren Chondrite jedoch kaum erhältlich, so daß derartige Probleme nur durch eine Anzahl von Einzelanalysen verschiedener Teile des Meteoriten zu lösen sind. Aus den Daten für die Chondrite mit glatten (= unfraktionierten) REE-Mustern leiteten Evensen et al. chondritische REE-Mittelwerte ab, aus denen wiederum die Mittelwerte für verschiedene Gruppen von Chondriten erhalten wurden. Die Werte für die kosmochemisch wichtigen CI-Chondrite wurden z.B. durch Multiplikation der auf La normierten chondritischen Mittelwerte mit dem Faktor 0.2446 erhalten.

Enstatichondrite haben ungefähr dieselben REE-Gehalte wie CI-Chondrite, während die REE in CV-Chondriten ≈2.3fach höher liegen. Diese Konzentrationsunterschiede haben zwei Ursachen, zum einen ein Verdünnungseffekt durch unterschiedliche Gehalte an volatilen Komponenten, zum anderen eine solarnebelweite Fraktionierung der refraktären Elemente. Der übliche Weg, um Verdünnungseffekte zu eliminieren, liegt in der Normierung auf Si. Nakamura<sup>129</sup> normierte seine Daten für verschiedene Klassen von Chondriten auf diese Weise und fand, daß die Gehalte der REE in der Reihenfolge

CV>CM=C1>L=H>E

abnehmen. Dieselbe Sequenz findet man auch für andere refraktäre Elemente und schreibt sie der genannten solarnebelweiten Fraktionierung zu.

Die Tatsache, daß die einzelnen Klassen von Chondriten dennoch im Schnitt (nahezu)

TABELLE 23: REE-Gehalte in Chondriten [ppm]

Element	CI-Chondrite	„Recommended“ Chondrite
La	0.2446	0.310
Ce	0.6379	0.808
Pr	0.09637	0.122
Nd	0.4738	0.600
Sm	0.1540	0.195
Eu	0.05802	0.0735
Gd	0.2043	0.259
Tb	0.03745	0.0474
Dy	0.2541	0.322
Ho	0.05670	0.0718
Er	0.1660	0.210
Tm	0.02561	0.0324
Yb	0.1651	0.209
Lu	0.02539	0.0322

unfraktionierte REE-Muster haben, wird als Hinweis darauf gewertet, daß die solarnebelweite Fraktionierung der refraktären Elemente erst stattfand, nachdem die REE völlig kondensiert waren. Ausnahmen gibt es nur in der Klasse der CV-Chondrite (Allende, Mokoia) und möglicherweise bei den CO-Chondriten. Ungewöhnliche REE-Verteilungen weisen z.T. die Chondren und insbesondere die Ca–Al-reichen Einschlüsse auf. Einige Meteorite zeigen auch REE-Anomalien, die nicht mit bevorzugtem Beprobung von Chondren und Einschlüssen erklärbar sind, z.B. positive Ce- und Gd-Anomalien in Kohar, für die keine befriedigenden Erklärungen vorliegen.

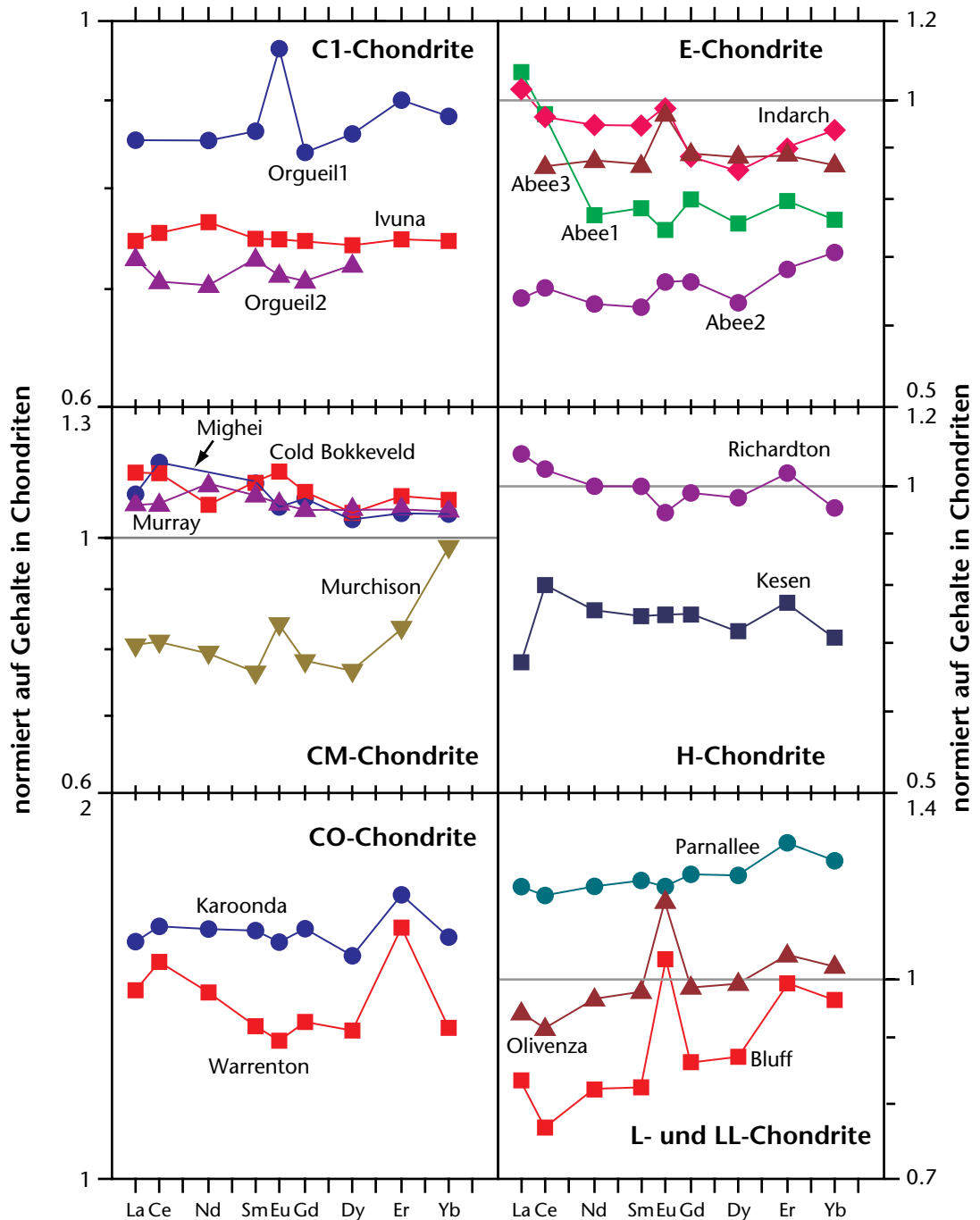


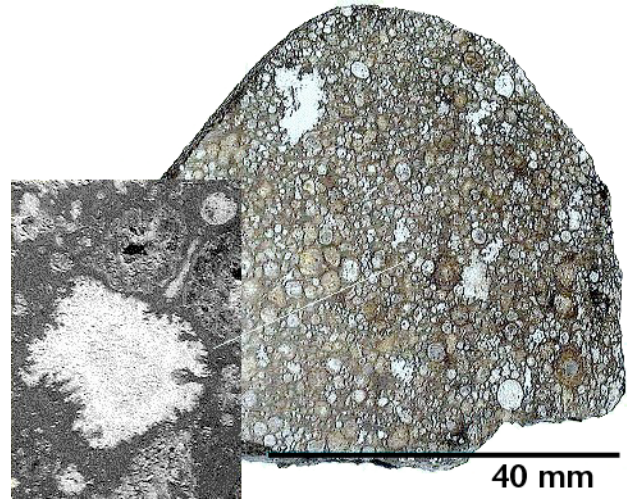
ABBILDUNG 90

Seltene Erden in verschiedenen Gruppen von Chondriten

Für die Zwecke der REE-Normierung haben sich die Chondritgehalte aber sehr gut bewährt. In Tabelle 23 sind zwei Datensätze angegeben, der für die CI-Chondrite<sup>128</sup> und ein mittlerer Wert für die verschiedenen Gruppen von Chondriten<sup>120</sup>. Da sich beide Datensätze nur durch einen konstanten Faktor für alle Elemente unterscheiden („Recommended Chondrite“ = 1.267×CI), ist es völlig gleichgültig, welche Werte man in der Geochemie zur Normierung benutzt.

### 5.3 REE-Verteilungen in Einschlüssen

Unter den Einschlüssen in Chondriten unterscheidet man zwischen den mm- bis erbsengroßen Kugeln (*Chondren*), die vielleicht kondensierte Schmelztröpfchen darstellen und vor allem aus Olivin und Ca-armem Pyroxen bestehen, und den *Ca-Al-reichen Einschlüssen (CAI)*, die zu den ältesten Objekten des Sonnensystems zählen (1– 2 Ma älter als die Chondren) und eine sehr niedrige O-Isotopie haben (um -50‰ im Gegensatz zu den Chondren mit zwischen -5 und -10‰ sowohl für  $\delta^{17}\text{O}$  als auch  $\delta^{18}\text{O}$ )<sup>130</sup>. Eine Vielzahl von REE-Verteilungsmustern kann zum Teil durch sehr unterschiedliche Verteilungskoeffizienten zwischen Gasphase und fester Phase bei der Kondensation des solaren Nebels erklärt werden; in Kombination mit Isotopendaten erhält man zudem Aufschlüsse über nukleosynthetische Prozesse.



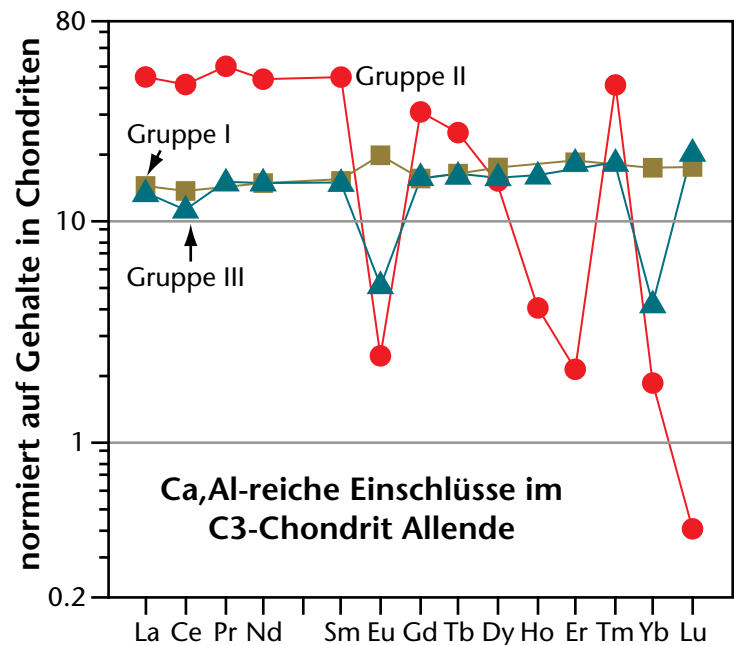
**ABBILDUNG 91** Scheibe des kohligten Chondrits (CV3) Allende mit rundlichen Chondren und einem unregelmäßigen Ca–Al-reichen Einschlus (links vergrößert) von <http://www.meteorlab.com/METEORLAB2001dev/Open1.htm>

Große Aufmerksamkeit ist in den vergangenen Jahrzehnten den CAIs gewidmet worden, die als das Resultat von Verdampfungs- und Kondensationsprozessen des Solarnebels nahe der frühen Sonne interpretiert werden (näher als der Ort der Entstehung der Chondren)<sup>130</sup>. In diesen Einschlüssen findet man eine ganze Reihe refraktärer Elemente stark angereichert bis etwa 17fach CI-chondritisch, woraus man abgeleitet hat, es handle sich dabei um die ersten ≈6% (=100/17) der Elemente, die aus dem Solarnebel kondensierten. Die fast uniforme Anreicherung dieser Elemente legt zudem den Schluß nahe, daß diese Elemente dabei vollständig kondensiert sind. Viele der CAIs stammen aus dem CV/C3-Meteorit Allende (V steht für den Meteorit Vigarano).

Die REE-Verteilungsmuster von Ca,Al-reichen Einschlüssen können i.a. in drei Gruppen I–III eingeteilt werden<sup>132</sup>, für die je ein Beispiel in Abbildung 92 gezeigt ist. Die grobkörnigen CAIs weisen Verteilungsmuster des Typs I auf mit nahezu unfraktionierten Häufigkeitsverhältnissen und ≈12 – 15fach chondritischen REE-Gehalten. Man erklärt diese Muster damit, daß (fast) die gesamten lokal vorhandenen REE bei der Kondensation der CAIs in diese Einschlüsse eingebaut wurden. Für die oft beobachteten kleinen positiven Eu-Anomalien gibt es keine allseits überzeugende Erklärung, weil von der Flüchtigkeit her analoge Yb-Anomalien beobachtet werden müßten, was nicht der Fall ist.



Die REE-Muster der Gruppen II und III sind i.w. auf feinkörnige Aggregate beschränkt. Die Muster der Gruppe II zeichnen sich durch große Anomalien von Eu (negativ), Tm (positiv) und Yb (positiv, relativ zu Er und Lu) aus, die der Gruppe III durch negative Anomalien von Eu und Yb. Die Verteilungsmuster der Gruppe III lassen sich vielleicht erklären durch die Annahme der überwiegend vollständigen REE-Kondensation (hohe REE-Gehalte); nur Eu und Yb sind infolge ihrer hohen Flüchtigkeit nicht völlig kondensiert. Bei genauerem Hinschauen erweist sich diese Erklärungsmöglichkeit als stark vereinfachend, weil Yb praktisch dieselbe Flüchtigkeit aufweisen sollte wie die leichten REE, während Eu wesentlich flüchtiger ist. Tatsächlich beobachtet man aber nahezu chondritische Eu/Yb-Verhältnisse in diesen Einschlüssen (und auch in denen der Gruppe II) und La/Yb-Verhältnisse bis  $\approx 50$ . Die Annahme von stark reduzierenden Bedingungen bei der Kondensation bietet auch keine überzeugende Lösung, weil man dann auch die Anwesenheit von  $\text{Sm}^{2+}$  neben  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Yb}^{2+}$  erwarten sollte und damit auch ein anomales Verhalten des Sm. Der Wahrheit näher kommen könnten Mehrstufenmodelle der frühen Kondensation, bei denen die REE außer Eu und Yb vollständig kondensierten und später flüchtige Komponenten mit Eu und Yb zugemischt wurden<sup>133</sup>.

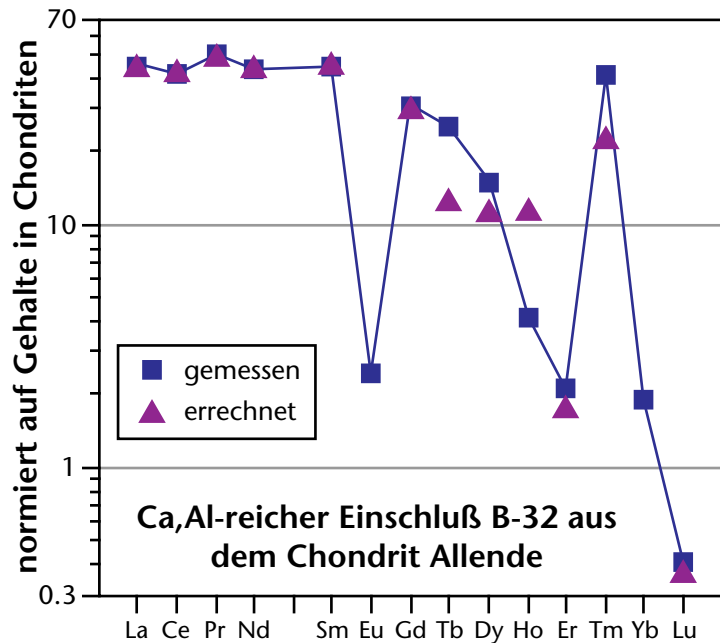


**ABBILDUNG 92** Typische REE-Muster Ca,Al-reicher Einschlüsse des Allende-Meteoriten. Muster der Gruppe I sind typisch für grobkörnige Einschlüsse; sie repräsentieren nahezu Gesamtkondensation der REE. Ihre hohen REE-Gehalte von ca.  $15\times$ fach chondritisch sind auf Abwesenheit von Si, Mg und Fe zurückzuführen, die bei niedrigeren Temperaturen kondensieren. Muster der Gruppen II und III sind typisch für feinkörnige Einschlüsse. Gruppe-III-Einschlüsse haben niedrige Gehalte der beiden flüchtigsten REE (Eu, Yb), weil sie vom Gas isoliert wurden, bevor Eu und Yb vollständig kondensiert waren. Einschlüsse der Gruppe II haben niedrige Gehalte sowohl der refraktärsten als auch der flüchtigsten REE. Sie mögen sich nach der Kondensation einer ultrarefraktären Phase gebildet haben.

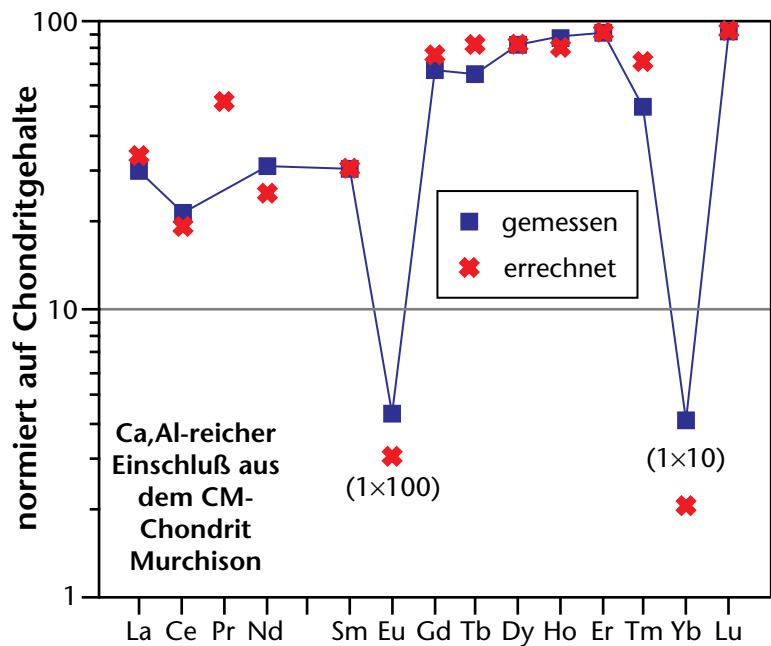
Noch komplexer muß die Geschichte der feinkörnigen Einschlüsse des Typs II sein. Mit Ausnahme von Eu und Yb sind in dieser Gruppe die refraktärsten der REE in den niedrigsten Konzentrationen (Lu, Er) und die flüchtigsten (La-Sm) in den höchsten Konzentrationen vorhanden. Das legt die Annahme nahe, diese Einschlüsse seien aus einem residualen Gas kondensiert, aus dem zuvor die refraktärsten Elemente ausgeschieden waren. In Abbildung 93 ist das REE-Muster eines Einschlusses der Gruppe II dargestellt zusammen mit berechneten Konzentrationen für die Ausscheidung der REE aus einem residualen Gas, aus dem zuvor Hochtemperaturkondensate ausgeschieden und abgetrennt worden waren. Berechnete und gemessene Gehalte zeigen maximale Abweichungen um rund das Dreifache voneinander, und die berechneten Werte geben auch die ominöse Tm-Anomalie wider. Da das Lu typischerweise um ca. das 100fache gegenüber La verarmt ist, müssen also 99% des Lu zuvor aus dem Solarnebel während einer ersten Kondensationsphase entfernt worden sein. Um die negativen Eu und Yb-Anomalien zu erklären, muß man jedoch, genau wie für Gruppe III, annehmen, daß diese Elemente nicht mit den übrigen REE kondensier-

ten. Nach noch komplexeren Vorstellungen wird die Gegenwart einer beträchtlichen chondritischen Komponente gefordert, die berechnet wird unter der Annahme, sie trage das gesamte Lu des Einschlusses bei<sup>134</sup>.

**ABBILDUNG 93** REE-Muster vom Typ II. Die berechneten Werte basieren auf der Flüchtigkeit der REE und können das Fraktionierungsmuster gut erklären. Die Tm-Anomalie ist bei Gas/Fest-Kondensationen zu erwarten, nicht aber bei magmatischen Fraktionierungen; ihre Existenz ist daher ein starkes Indiz für die Kondensation aus dem Solarnebel.



Diese Vorstellungen von der Genese der Einschlüsse der Gruppe II erfordern die vorherige Bildung einer komplementären Komponente als Erstkondensate des solaren Nebels mit hoher Lu-Anreicherung. Unter 96 Analysen von Ca,Al-reichen Einschlüssen des Meteoriten Allende ist jedoch kein derartiger CAI gefunden worden<sup>120</sup>. Dagegen ist ein solcher *ultrarefraktärer* Einschluß aus dem kohligen Chondrit Murchison bekannt (siehe Abbildung 94). Die aus Feststoff/Gas-Verteilungskoeffizienten berechneten Gehalte stimmen mit den gemessenen recht vernünftig überein bis auf Eu und Yb, deren zu hohe gemessene Gehalte vielleicht für die Gegenwart einer zweiten Komponente sprechen. Die 100fach chondritische Anreicherung von Dy, Ho und Lu läßt darauf schließen, hier handle es sich um das erste eine Prozent der Kondensationsreihe. Mineralogisch bestehen die Ca,Al-reichen Einschlüsse aus Spinell, Hibonit



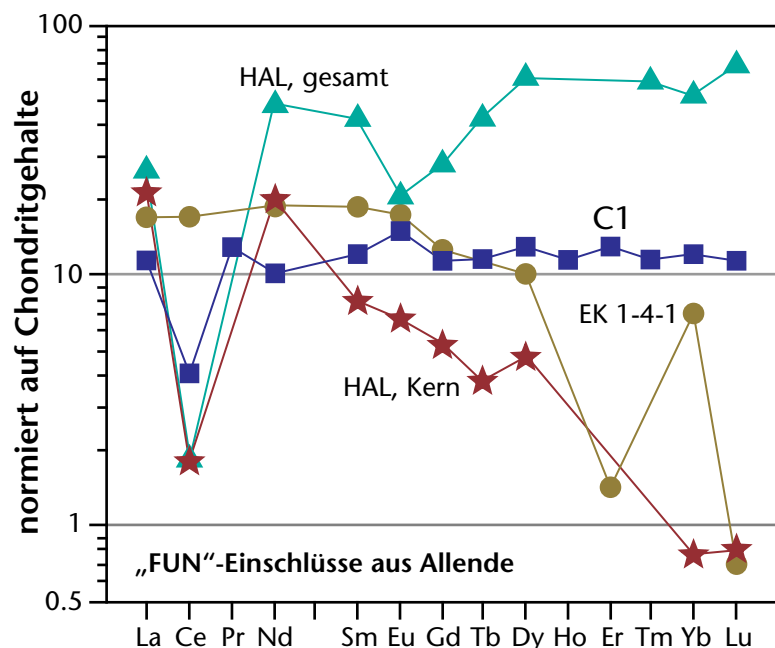
**ABBILDUNG 94** Ultrarefraktärer Einschluß aus dem Murchison-Meteorit. Die REE-Verteilung entspricht ungefähr der, die das erste Prozent Kondensat des Solarnebels darstellt und die erforderlich ist, um die Zusammensetzung des Gases zu erklären, aus dem die CAI's der Gruppe II des Meteoriten Allende kondensiert sind.

Mineralogisch bestehen die Ca,Al-reichen Einschlüsse aus Spinell, Hibonit

$[(Ca,REE)(Al,Fe^{3+},Fe^{2+},Ti,Si,Mg)_{12}O_{19}]$  und etwas Perowskit, refraktärer Mineralen als die CAIs des Meteoriten Allende. Daß solche Einschlüsse so selten gefunden werden, ist sicherlich z.T. ihrer Winzigkeit und den damit verbundenen analytischen Schwierigkeiten zuzuschreiben.

Eine kleine besondere Gruppe von Einschlüssen im Allende Meteorit sind die sogenannten „FUN-inclusions“ (fractionated – unknown nuclear)<sup>135</sup>, Einschlüsse mit Isotopenanomalien bei einer Vielzahl von Elementen. Zumindest zwei von ihnen (C1, HAL) scheinen sich unter stark oxidierenden Bedingungen gebildet zu haben, ausgewiesen durch stark negative Ce-Anomalien ohne Gegenwart anderer Anomalien (siehe Abbildung 95). Die verschiedenen Isotopenanomalien erfordern die Anwesenheit von Komponenten (<0.1%) mit obskurer Entstehung (r-, p-, s-Prozesse für schnellen Neutroneneinfang, Entstehung protonreicher Nuklide bzw. langsamen Neutroneneinfang), die einer Supernova zugeschrieben werden<sup>136</sup> oder der unvollständigen Mischung von Komponenten verschiedenen Ursprungs<sup>137</sup>.

**ABBILDUNG 95** Fun-Einschlüsse aus dem Allende-Meteorit. Die großen negativen Ce-Anomalien von HAL und C1 weisen auf Bildung unter stark oxidierenden Bedingungen hin. Daß dies in eine Supernova war, ist eine nicht allgemein akzeptierte Erklärung.



Insgesamt sind die REE-Gehalte aller Typen von Einschlüssen für die Massenbilanz der Chondrite nicht erheblich. Andernfalls müßte man anomale Muster auch in den Gesamtproben erwarten, was im großen und ganzen nicht der Fall ist. Die Vielzahl fundamentaler verschiedener REE-Muster der Einschlüsse deutet darauf hin, daß der solare Nebel ein ziemlich chaotisches Chaos war, in dem neben- und/oder nacheinander Aufheizungs-, Abkühlungs- und Gas/Fest-Separationen stattfanden.

## 5.4 REE in Achondriten

Achondrite sind Meteorite, die eine Phase einer magmatischen Differentiation erlebt haben. Zu ihnen gehören *Eukrite*, *Howardite*, *Diogenite*, *Ureilite* und die *SNC-Meteorite* (*Chassignite*, *Nakhlite*, *Shergottite*). In den beiden ersten dominieren Pyroxen (Pigeonit in den Eukriten, Hypersthen in den Howarditen) und Plagioklas den Mineralbestand; die Diogenite bestehen fast ausschließlich aus Hypersthen. In den

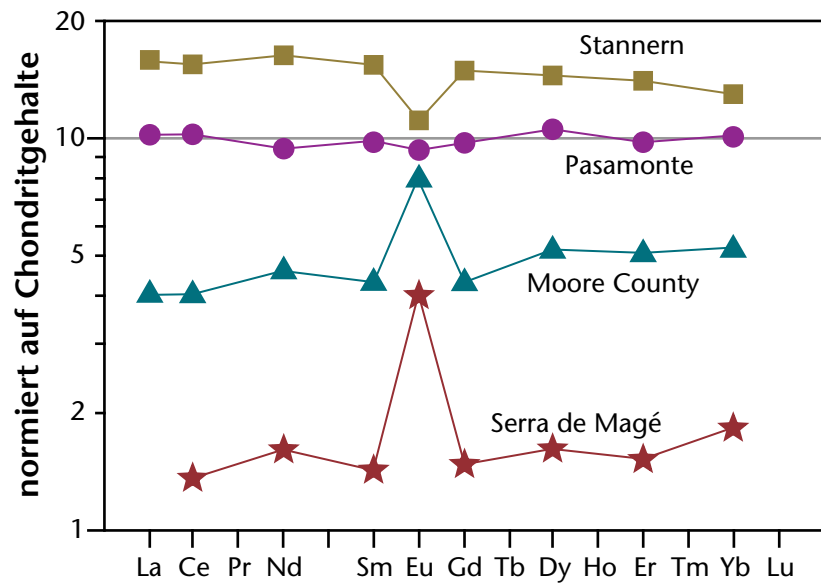


ABBILDUNG 96 Seltene Erden in verschiedenen Achondriten

Olivin und Pigeonit; daher sind ihre REE-Gehalte sehr niedrig. Für die SNC-Meteorite ist eine Herkunft vom Mars wahrscheinlich.

Die REE-Muster der Eukrite sind meist flach mit 6- bis 10fach chondritischer Häufigkeit. Einige Eukrite haben höhere REE-Gehalte und negative Eu-Anomalien, andere niedrigere Gehalte mit positiven Eu-Anomalien (siehe Abbildung 96<sup>120</sup>). Die meisten Eukrite lassen sich als partielle Aufschmelzprodukte ( $\leq 10\%$ ) eines Ausgangsmaterials mit chondritischer REE-Verteilung deuten; negative Eu-Anomalien weisen auf bereits ausgeschiedenen Plagioklas hin. Die Eukrite mit positiven Eu-Anomalien werden demgegenüber als Pyroxen-Plagioklas-Kumulate der Eukrite mit Schmelzencharakter gedeutet (Serra de Magé nach vielleicht 50% fraktionierter Kristallisation, Moore County nach ca. 85% fraktionierter Kristallisation; diese Zahlen sind jedoch unsicher, da der REE-Gehalt der Ausgangsschmelze nicht bekannt ist.). Das Alter der Eukrite ist identisch mit dem Alter des Sonnensystems. Der Mutterkörper der Eukrite muß also bereits vor 4.55 – 4.60 Ga eine Aufschmelzung erlebt haben.

## 5.5 Das Chondritmodell für die Erde

Der Erde wird ein den Meteoriten analoger Ursprung zugeschrieben – als Akkretionsprodukt des solaren Nebels. Um es sich dabei um homogen<sup>139</sup> oder heterogene Akkretion<sup>140</sup> handelte, ist nicht klar. Homogene Akkretion hätte vorgeherrscht, wenn die Akkretionsgeschwindigkeit niedrig war im Vergleich zur Abkühlungsgeschwindigkeit des Nebels, so daß sich zwischen Kondensaten und Gasen jeweils chemisches Gleichgewicht einstellen konnte. Heterogene Akkretion hätte vorgeherrscht, wenn die Akkretionsgeschwindigkeit so hoch gewesen wäre, daß sich kein chemisches Gleichgewicht hätte einstellen können.

Wie lange die Akkretionsphase dauerte, ist unbekannt. Für die Erde nimmt man dasselbe Alter an wie für die undifferenzierten Meteorite,  $\approx 4.55 - 4.60$  Ga. Zu jener Zeit sollte die Hauptphase der Akkretion also im wesentlichen abgeschlossen gewesen sein. Die ältesten bekannten Gesteine auf der Erde datieren knapp 4 Ga zurück, und die ältesten umgelagerten Zirkone, die man in Sedimenten findet,  $\approx 4.3 - 4.4$  Ga<sup>138</sup>. Was davor geschah, darüber ist man nur auf Mutmaßungen angewiesen und auf Analogieschlüsse zu den Meteoriten und dem Erdmond, der bereits ein geologisch toter Körper war zu der Zeit, aus der die ältesten erhaltenen irdischen Gesteine stammen.

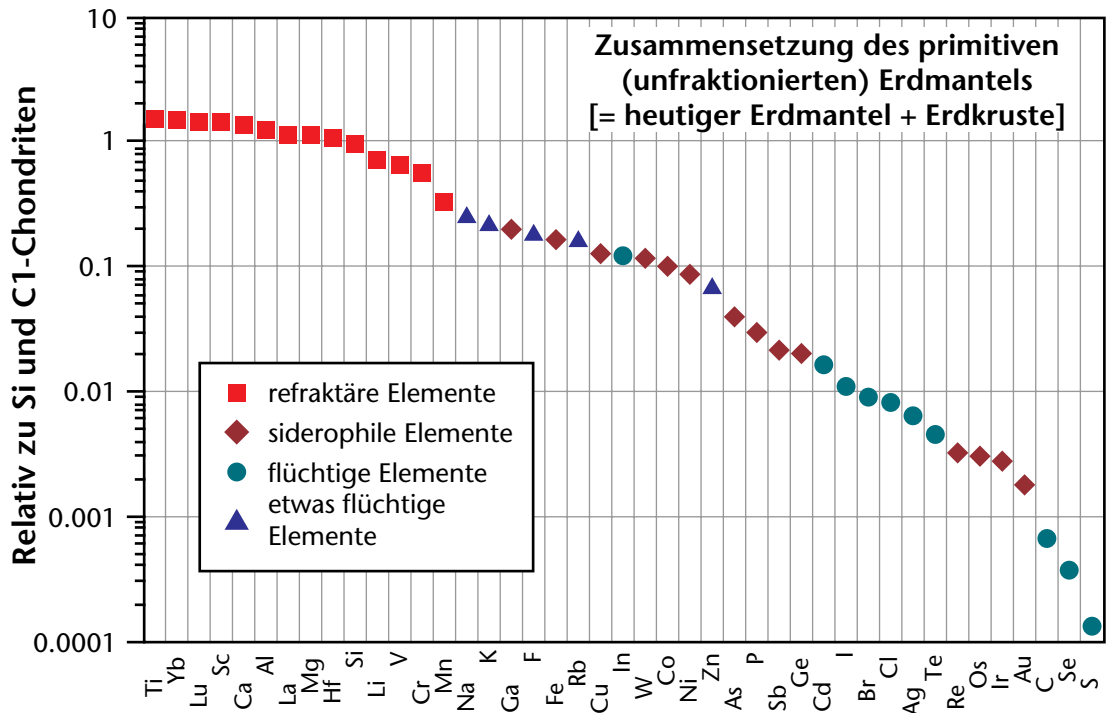


ABBILDUNG 97

Normierte Elementhäufigkeiten im Silikatanteil der Erde

Der fundamentalste irdische Differentiationsprozeß – die Bildung des metallischen Erdkerns – fand wohl kurz nach Ende der Hauptphase der Akkretion statt<sup>140</sup>, bedingt durch die frei werdende Akkretionsenergie und den Zerfall kurzlebiger Radionuklide wie <sup>26</sup>Al und <sup>53</sup>Mn. In Analogie zur Chronologie des Mondes ist aber auch klar, daß die Erde in den ersten ~500 Ma einem intensiven Meteoritenbombardement ausgesetzt war<sup>141</sup>. Nur so sind die vergleichsweise hohen Gehalte an Platinoiden im Erdmantel zu erklären. Die ursprünglich vorhandenen Platinoiden werden als extrem siderophile Elemente bei der Mantel-Kern-Bildung praktisch quantitativ in den Kern gewandert sein. Nach der Segregation des Erdkerns und vor den Differentiationsprozessen, die zur Bildung der Erdkruste führten, dürften unter den lithophilen Elementen diejenigen, die bei den höchsten Temperaturen aus dem solaren Nebel kondensierten, in Konzentrationen von etwas höher als in C1-Chondriten vorgelegen haben. Das ist darauf zurückzuführen, daß diese Elemente nicht in den Erdkern gegangen sein sollten. Viele dieser Elemente werden im primitiven Erdmantel in chondritischen Häufigkeitsverhältnissen vorgelegen haben, darunter die REE. Das läßt sich z.B. für Sm und Nd oder Lu und Hf durch die Isotopengeochemie belegen. Die siderophilen Elemente sind mehr oder weniger stark im Erdkern konzentriert und die flüchtigen Elemente nach der Akkretion wieder teilweise von der Erde in den interplanetaren Raum entwichen. Durch die Prozesse, durch welche die Erdkruste im Verlauf von mehr als 4Ga aus dem primitiven Mantel differenzierte, hat sich die ursprünglich chondritische Verteilung vieler lithophiler Elemente im Erdmantel geändert. Für die Minerale des Erdmantels hoch inkompatible Elemente haben sich in der kontinentalen Erdkruste angereichert, während kompatible Elemente im Mantel konzentriert wurden.

## 5.6 Der Mond

Die Proben, die von den Apollo-Missionen zur Erde gebracht wurden, sind, zusammen mit einigen Meteoriten, sicherlich die best untersuchten Gesteine überhaupt. Da die Proben jedoch meist klein bis sehr klein sind und nur an den wenigen Landeplätzen der Mondfähren aufgesammelt wurden, stellt sich die Frage, inwieweit sie repräsentativ für die Kruste des Erdtrabanten sind, und es kann nicht verwundern, daß längst nicht alle Fragen der Entstehung und Entwicklung des Mondes befriedigend beantwortet werden konnten.

Auf der Oberfläche des Mondes lassen sich die hellen Hochländer von den dunklen Maria unterscheiden<sup>142</sup>. Die Hochländer bestehen aus Anorthositen mit untergeordneten Troktoolithen, Noriten und Gabbros, die Tiefländer aus Basalten. Der mittlere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Hochländer liegt um 26%, was einem Anteil von 70% Anorthit entspricht. Die Plagioklase der Mondgesteine sind überwiegend extrem An-reich (>90). Die Na-Gehalte und die aller noch flüchtigeren Elemente sind auf dem Mond wesentlich geringer als auf der Erde. So sind die Gesteine praktisch  $\text{H}_2\text{O}$ -frei, was sich in hoch reduzierenden Bedingungen äußert (Das gesamte Fe liegt als  $\text{Fe}^{2+}$  vor, und ein beträchtlicher Teil des Eu als  $\text{Eu}^{2+}$ ). Im krassen Gegensatz zu den Al-reichen Gesteinen der Hochländer, ist die Mehrheit der Maria-Basalte so Al-arm, daß Plagioklas keine Liquidusphase bei ihrer Kristallisation war. Die Mächtigkeit der Anorthositkruste liegt auf der Rückseite des Mondes bei bis >60km und ist auf der der Erde zugewandten Seite deutlich geringer. Bis in mindestens 900km Tiefe ist der Mond fest; darunter mag es noch geringe Anteile an Schmelzen geben.

Nach isotopengeochemischen Untersuchungen weisen die Gesteine der Hochländer Alter bis >4.4 Ga auf. Zu der Zeit, als sich die älteste (erhalten) Kruste auf der Erde bildete (knapp 4 Ga), war die Bildung der Kruste auf dem Mond schon abgeschlossen. Diese frühe Kruste wurde zunächst intensiv von großen (Planetoide) und kleinen Meteoriten bombardiert. Der Einschlag der letzten *großen* Körper erfolgte vor 4 – 3.9 Ga. Diese Körper durchbrachen die anorthositische Kruste, und anschließend flossen basaltische Magmen aus der Tiefe in die Krater ein. Die ältesten datierten Mare-Basalte wurden um 4 Ga gebildet, und die jüngsten Alter der Mare-Basalte liegen um 3 Ga. Geringe vulkanische Aktivität hat es wohl noch bis vor  $\approx 2$  Ga gegeben.

Die Entstehung der Hoch- und Tiefländer des Mondes wird durch eine recht elegant klingende Theorie beschrieben<sup>143</sup>. Danach waren die äußeren Bereiche des Mondes kurze Zeit nach der Akkretion bis in 300 – 400km Tiefe aufgeschmolzen, entsprechend etwa der Hälfte seines Volumens – ein umspannender *Magmenozean*. Beim langsamen Abkühlen kristallisierten zunächst Olivin und Orthopyroxen aus und sanken im Magma ab. Nachdem schon mehr als die Hälfte dieses Ozeans kristallisiert war, begann die Kristallisation von Klinopyroxen, Ilmenit und Plagioklas; der letztere stieg an die Oberfläche des Magmas auf und bildete die Kruste der Hochländer. Infolge des intensiven Bombardements ist es nicht leicht, die Zusam-

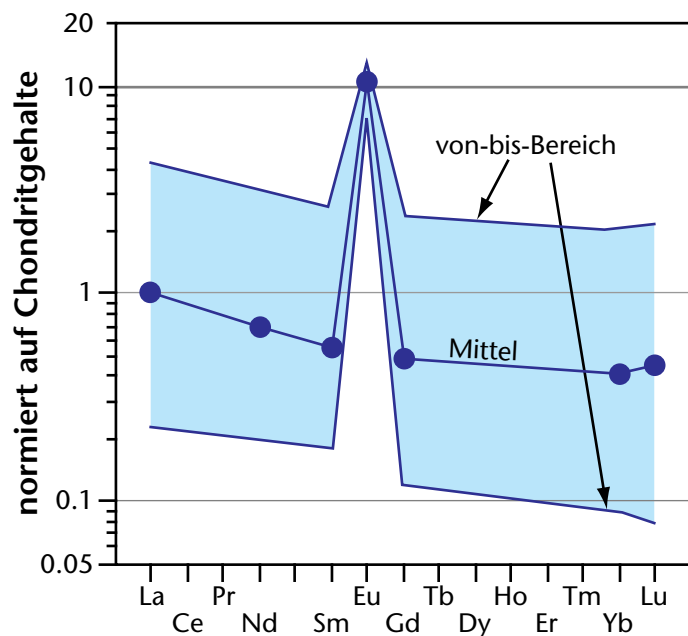


ABBILDUNG 98 Seltene Erden in Anorthositen der Hochländer des Mondes (Proben von Apollo-15)

mensetzung der Kruste sicher zu rekonstruieren, und Anorthosite sind von den Mondmissionen nur selten in Größen von mehr als 1cm zurückgebracht worden. REE-Muster von Fe-reichen Anorthositen\*, die typisch für die Hochländer zu sein scheinen, sind in Abbildung 98<sup>144</sup> angegeben. Die positive Eu-Anomalie ist größer als in Anorthositen auf der Erde als Ausdruck der reduzierenderen Bedingungen auf dem Mond.

In den residualen Schmelzen reicherten sich die für die zuvor kristallisierten Minerale inkompatiblen Elemente stark an (U, K, REE, P), und Teile der Schmelzen infiltrierten die Anorthosite. Diese Schmelzen wurden mit dem Akronym *KREEP* oder *urKREEP* belegt. Diese Phase wurde z.B. in dem einzigen bekannten extrusiven Hochlandbasalt von Apollo 15 identifiziert (Abbildung 99). Gesteine mit granitischer Zusammensetzung sind selten; inwieweit sie als hoch differenzierte Produkte des Magmenozeans modelliert werden können, ist nicht klar. Die negativen Eu-Anomalien weisen jedoch – zusammen mit dem Hauptelementchemismus – auf extreme Differentiation hin.

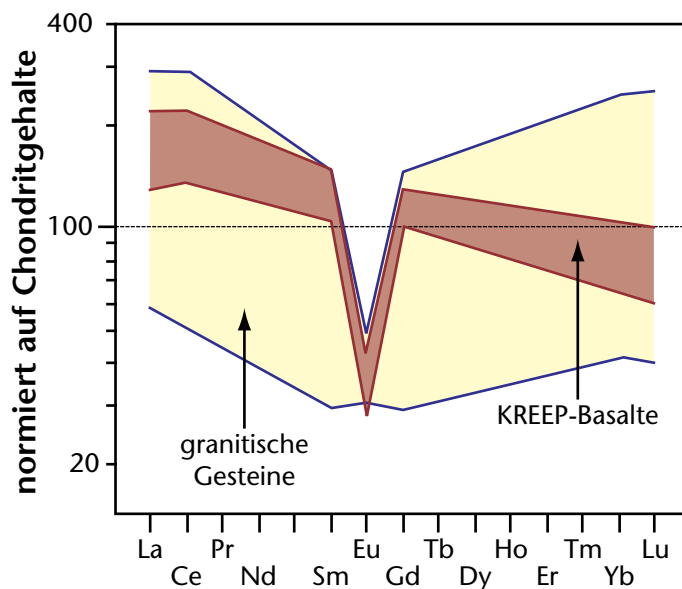


ABBILDUNG 99 Seltene Erden in KREEP-Basalten und in granitischen Gesteinen des Mondes

Störend im Bild des Magmenozeans ist die Existenz von Troktolithen (Plag + Ol), Noriten (Plag + Opx) und Gabbros (Plag + Cpx) (Abbildung 100). Ihre Existenz kann nicht auf ineffiziente Separation von Plagioklas und mafischen Mineralen zurückgeführt werden, da die  $Mg/(Mg + \sum Fe)$ -Verhältnisse dieser Gesteine zu hoch sind, um als kogenetisch mit den Anorthositen angesehen werden zu können. Eine Vorstellung ist, daß sie spätere Intrusionen in die Hochlandkruste darstellen.

Die Basalte der Mare (Abbildung 101) können in erster Näherung als lunare Äquivalente der MORB-Magmen der Erde aufgefaßt werden. Ihre REE-Gehalte variieren aber wesentlich stärker. Ti-reiche Basalte (bis >10%  $TiO_2$ ) haben die

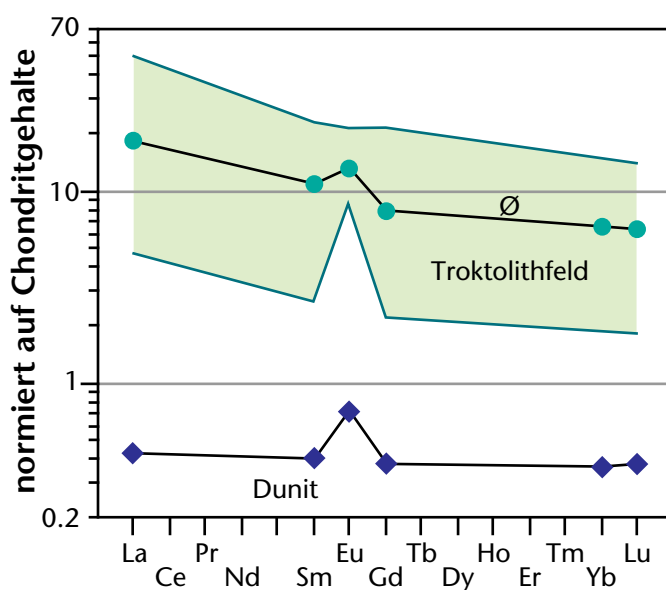


ABBILDUNG 100 Seltene Erden in Troktolithen und in einem Dunit der Hochländer des Mondes (Apollo-17)

weitaus höchsten Gehalte mit bis zu mehr als 100fach

\* Die untergeordnet auftretenden mafischen Minerale haben  $Mg/(Mg + \sum Fe)$ -Verhältnisse, die niedrig sind im Vergleich zum An-Gehalt der Plagioklase.

chondritischen Gehalten aller REE außer Eu, Cr-reiche grüne Gläser haben die niedrigsten<sup>145</sup>. Allen gemeinsam sind negative Eu-Anomalien, die auf eine komplementäre Zusammensetzung zu den Hochländern hinweisen. Die relative Verarmung an leichten REE weist auf eine entsprechende Verarmung in der Quelle im lunaren Mantel hin. Es kann sich also nicht um die KREEP-Phase handeln. Man stellt sich daher vor, daß die aus dem Magmenozean ausgeschiedenen cpx-reichen Kumulate später zum Teil wieder aufschmolzen. Die Petrogenese einiger Basalte scheint mit der Assimilation von KREEP oder Material der lunaren Hochländer (granitische Gesteine) konsistent zu sein.

Die Interpretation des lunaren Magmenozeans ist weit verbreitet, wird aber nicht von allen Fachleuten geteilt. Wenn der Magmenozean existiert hat, muß man sich fragen, ob die Erde als viel größerer Körper nach ihrer Akkretion nicht erst recht einen Magmenozean hätte haben müssen. Für eine sehr frühe (>4.3 Ga) Differenzierung (und damit Fraktionierung von Sm und Nd, Rb und Sr oder U und Pb) auf der Erde gibt es von Seiten der Isotopengeochemie aber keine schlüssigen Hinweise. Die Sm-Nd-Daten zeigen vielmehr, daß die Gesteine des frühen Archaikums mit wenigen Ausnahmen aus einem Mantel mit zeitintegriert annähernd chondritischem Sm/Nd extrahiert wurden. Anderer-

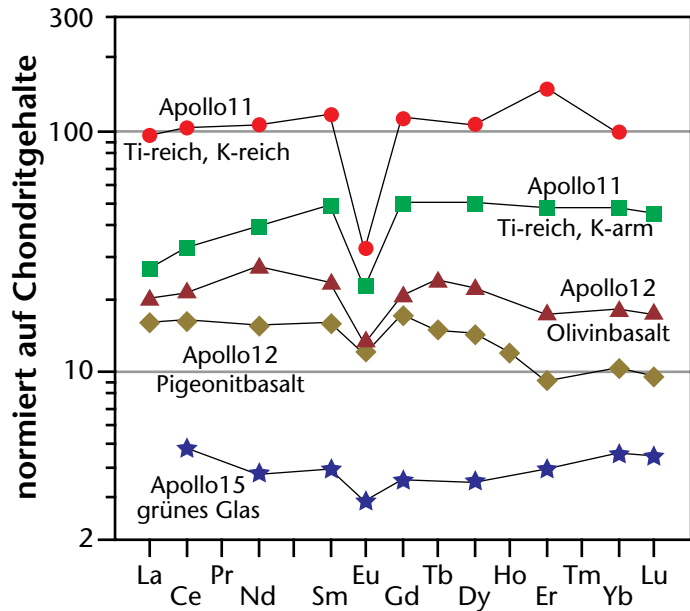


ABBILDUNG 101 Seltene Erden in Basalten der Maria

seits mag die Existenz von fast 4.4 Ga alten Zirkonen in Metasedimenten Westaustraliens<sup>138</sup> darauf hinweisen, daß es bereits zu jener Zeit auf der Erde höher differenzierte Magmen als Basalte und damit vielleicht eine erste Kruste gegeben hat. Dagegen erfreut sich die Idee des terrestrischen Magmenozeans einer gewissen Beliebtheit bei den experimentellen Petrologen, die Phasenbeziehungen unter hohen Drücken studieren<sup>147</sup>. Eine Auflösung des Widerspruchs bieten vielleicht die neueren Hypothesen, wonach der Mond durch Kollision der jungen Erde mit einem Körper von der Größe des Mars entstanden ist<sup>148</sup>. Diese Kollision hätte auf das System Erde – Impaktor möglicherweise soviel Energie übertragen, daß der Mond bei seiner Entstehung weitgehend aufgeschmolzen worden wäre.



## 6.0 Seltene Erden in Materialien der Erde

### 6.1 REE in Gesteinen des Erdmantels

Die Masse des Erdmantels macht ungefähr  $\frac{2}{3}$  der Masse der Erde aus. Um die geochemische Entwicklung der Erde zu verstehen, ist es daher wichtig, nicht nur die Zusammensetzung der Erdkruste zu kennen, sondern auch die des Mantels. Die uns zur Untersuchung zur Verfügung stehenden Gesteine des Erdmantels sind nicht zahlreich und stammen aus Tiefen von ursprünglich maximal  $\approx 250$  km. Dabei handelt es sich um (a) alpinotype Peridotite (inklusive „Hochtemperaturperidotite“), (b) Peridotite, welche die Basis von Ophiolithkomplexen darstellen, (c) Peridotite, die man auf dem Ozeanboden findet und (d) Xenolithe in basaltischen Gesteinen und Kimberliten<sup>149</sup>. Diese Peridotite bestehen i.w. aus Olivin, Ortho- und Klinopyroxen sowie Al,Cr-Spinell oder Granat., daneben evtl. noch aus OH-haltigen Mineralen (Amphibol, Phlogopit, Apatit). Erstarrte basaltische Schmelzen und Kumulate, bestehend vor allem aus Granat und Klinopyroxen, sowie subduzierte Ozeankruste machen als Eklogite wohl nur geringe Volumina des Erdmantels aus, können jedoch Xenolithpopulationen mancher Vorkommen dominieren.

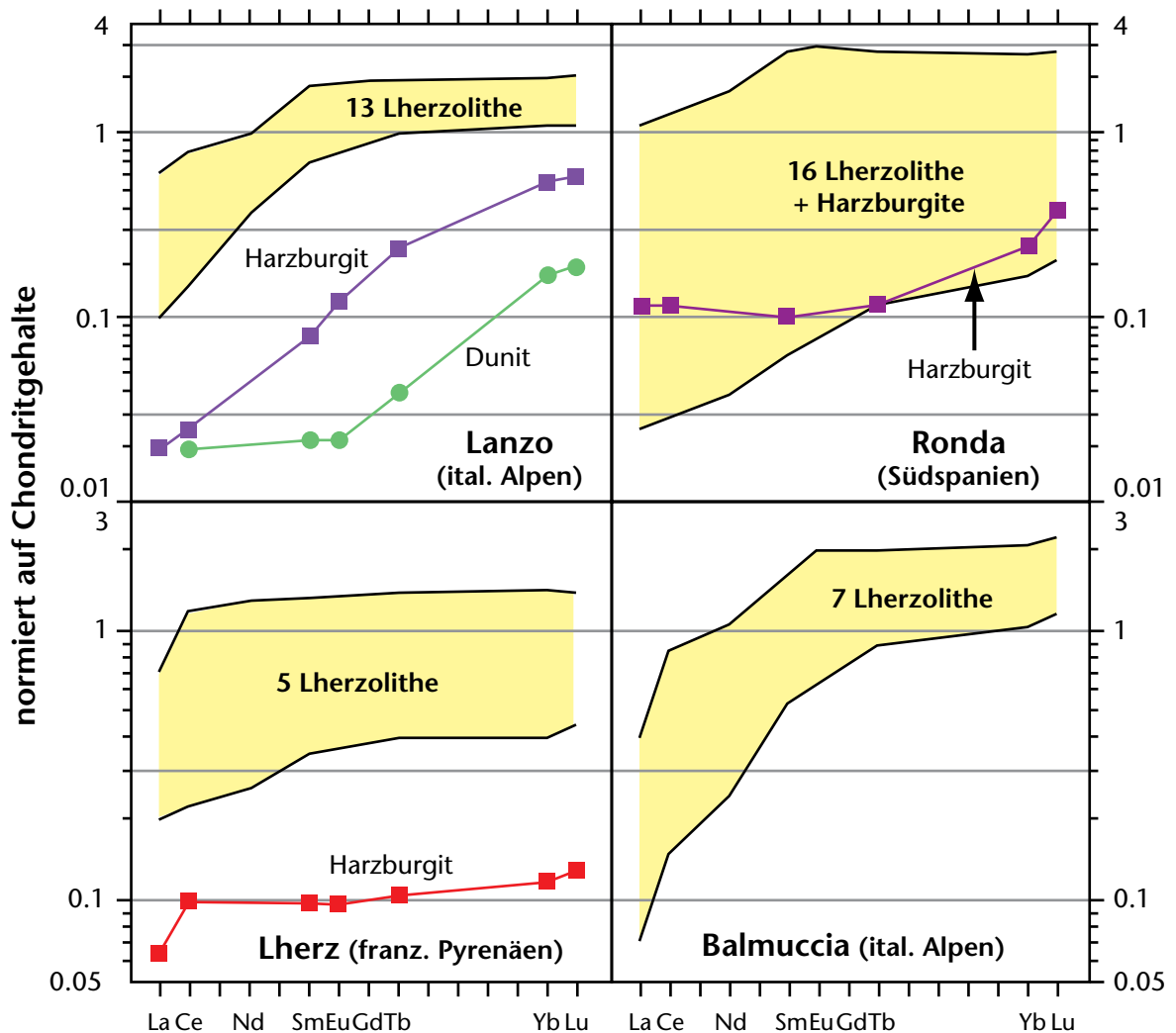


ABBILDUNG 102

Seltene Erden in alpinotypen Peridotiten

Das Chondritmodell der Erde legt nahe, daß die Erde viele Elemente in chondritischen *Verhältnissen* enthält (vergleiche Kapitel 5.5, Seite 112). Da die REE als lithophile Elemente nicht in nennenswerten Mengen in den Erdkern eingetreten sein sollten, wird der primitive Erdmantel diese Gruppe von Elementen ebenfalls noch in chondritischen Elementverhältnissen enthalten haben. Unterstützt wird diese Vermutung durch Sm-Nd-Isotopenanalysen, die anzeigen, daß sich die ältesten Gesteine aus einem Erdmantel mit chondritischem Sm/Nd ableiten. Da man davon ausgeht, daß die Erde als Ganzes die REE in denselben Konzentrationen enthält, in denen man sie in kohligen Chondriten (nach Abrechnung der flüchtigen Komponenten) findet, dürfte der primitive Erdmantel die REE in einer Häufigkeit von  $1.9 - 2.6 \times$  der Konzentrationen in *gewöhnlichen Chondriten*\* enthalten haben. Durch die Differentiationsprozesse, die im Verlauf der Erdgeschichte die kontinentale Kruste entstehen ließen und durch die heute basaltische Magmen entstehen, ist der residuale Erdmantel heute an inkompatiblen Elementen verarmt. Da die leichten REE für die Minerale, die den obersten Erdmantel aufbauen, erheblich inkompatibler sind als die schweren, betrifft diese relative Verarmung die leichten REE weitaus mehr. Ob der gesamte Erdmantel an inkompatiblen Elementen verarmt ist oder nur der Teil oberhalb der seismischen Diskontinuität bei  $\approx 670\text{km}$  (Umwandlung von Silikaten mit Spinellstruktur in solche mit der dichteren Perowskitstruktur), ist ungewiß. Eine Beantwortung dieser Frage hängt davon ab, ob oberer und tiefer Erdmantel separat konvektieren oder gemeinsame Konvektionszellen bilden. Ferner ist unbekannt, ob und ggf. wo es noch Teile undifferenzierten Erdmantels gibt.

6.1.1 Alpinotype Peridotite und Hochtemperaturperidotite

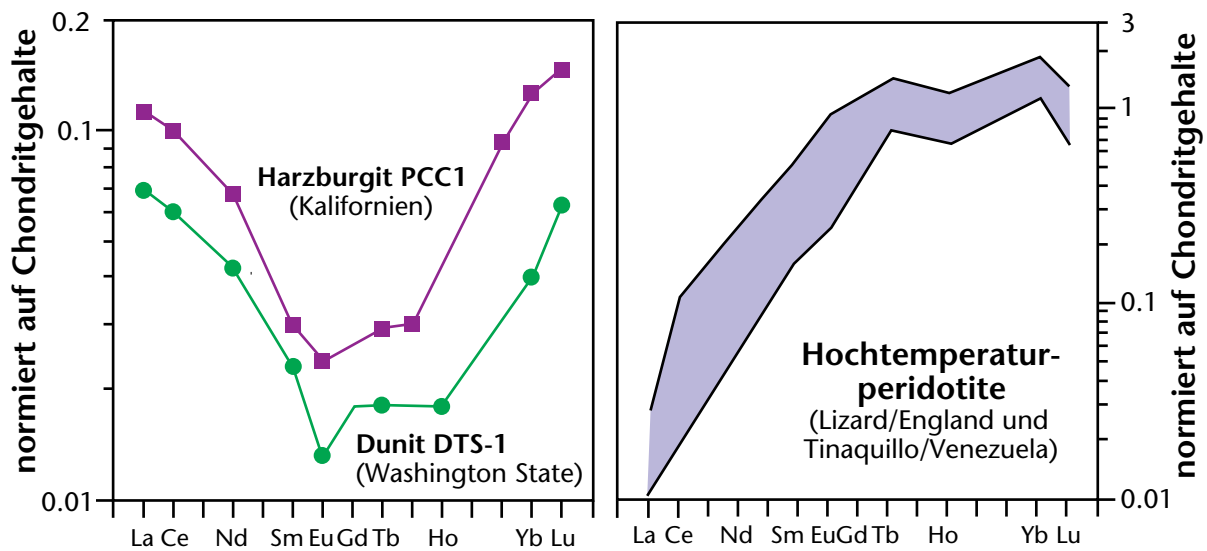


ABBILDUNG 103

**Links:** Seltene Erden in zwei Standardgesteinsproben des US Geol. Survey: PCC1 aus dem alpinotypen Cazadero-Peridotit in Nordkalifornien und DTS1 aus dem alpinotypen Twin Sisters-Peridotit in Washington; **rechts:** Variation der Seltenen Erden in zwei Hochtemperaturperidotiten.

*Alpinotype Peridotite* bestehen vorwiegend aus Lherzolith (Cpx>5%, Opx>5%, Ol 40 – 90%) und Harzburgit (Cpx<5%, Opx>5%, Ol 40 – 90%) mit untergeordneten Mengen an Dunit (Ol>90%) und Pyroxeniten (Ol<40%). Sie kommen in der Regel als tektonisch an die Erdoberfläche gedrungene Körper vor. Einige zeigen ausgeprägte Kontaktaureolen zum Nebengestein, weswegen man solche Körper früher als Hochtemperaturperidotite bezeichnet hat und meinte, sie seien als heiße (>1000 °C) plastische Massen aufgedrungen. Bekannte

\* Das ist identisch mit den Werten für „Recommended Chondrite“ im Kapitel 5.2, Seite 106.

„Hochtemperaturperidotite“ sind der Lizard-Komplex in Cornwall (England), Mount Albert in Quebec (Kanada), und Tinaquillo in Venezuela. Bekannte alpinotype Peridotite im engeren Sinn natürlich die Komplexe in den italienischen Alpen wie Finero, Balmuccia, Baldissero und Lanzo, weitere bekannte Peridotitkomplexe die von Ronda in Spanien und Lherz in den französischen Pyrenäen. In solchen Komplexen findet man typischerweise eine relative Verarmung der leichten über die schweren REE, wie man sie für Residuen erwartet, die eine Teilschmelze von <10% verloren haben, die man sich als alkalibasaltisches Magma, vielleicht auch als fluide Phase vorstellen darf. Damit stellen diese Peridotite sicherlich keine Residuen partieller Aufschmelzung und Extraktion von tholeiitischen Basalten dar. Abbildung 102, Seite 117<sup>149</sup> zeigt REE-Verteilungsmuster alpinotyper Lherzolithe, Harzburgite und Dunite. Die Gehalte an leichten REE sind wesentlich stärker variabel als die der schweren, sicherlich weil geringe Unterschiede im Aufschmelzgrad und Aufschmelzmechanismus sich auf die hoch inkompatiblen leichten REE stärker auswirken als auf die mäßig inkompatiblen schweren REE. Für die schweren REE beobachtet man in all diesen *Lherzolithen* Gehalte zwischen  $\approx 0.5$  und 3fach chondritisch, was als Indiz für eine ursprünglich (vor der Teilaufschmelzung) homogene Zusammensetzung weiter Bereiche des oberen Erdmantels gewertet wurde. Gehalte von  $3\times$  chondritisch scheinen für unfraktionierten Erdmantel zu hoch; sie sind am ehesten auf lokale Anreicherungen der REE-Träger (Klinopyroxen, Granat) zurückzuführen.

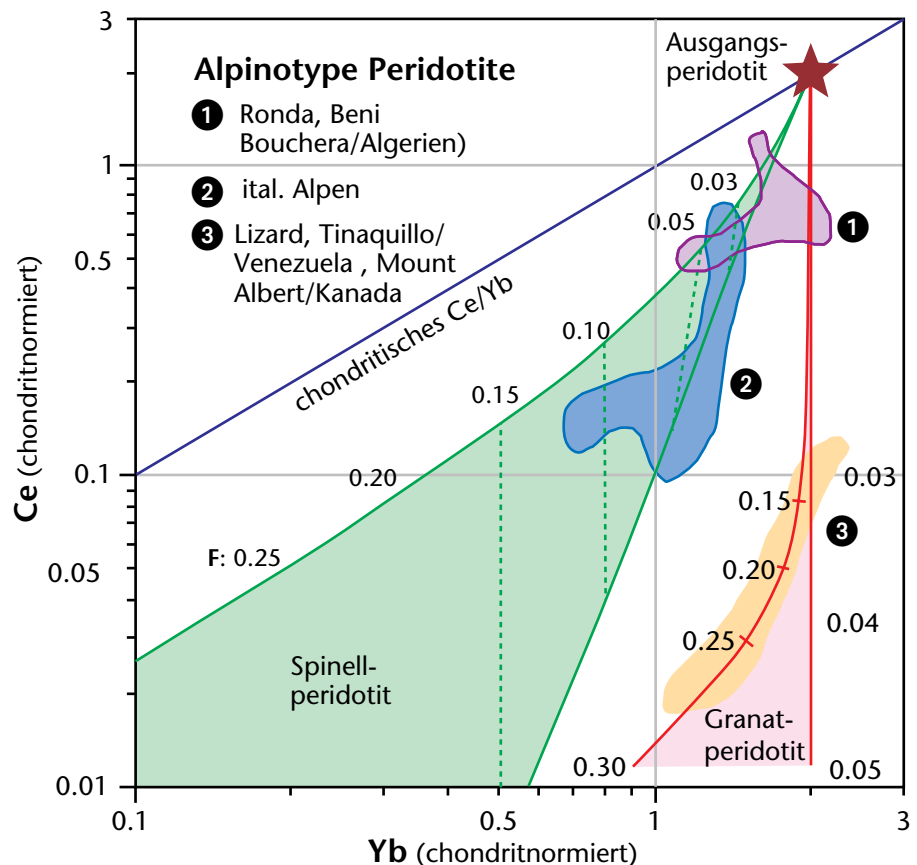


ABBILDUNG 104

**Ce-Yb-Variationsdiagramm:** Für einen hypothetischen Spinell- und einen Granatperidotit mit zweifach chondritischer Häufigkeit der REE wurden die Fraktionierungstrends für Aufschmelzen nach dem Modell des vollständigen Gleichgewichts (jeweils die linken Begrenzungslinien der beiden Peridotitfelder) und dem der fraktionierten Aufschmelzung (rechte Begrenzungslinien) für die folgenden **D**-Werte berechnet:  $cpx/l = 0.098$  (La),  $0.29$  (Yb);  $opx/cpx = 0.012$  (La),  $0.23$  (Yb);  $ol/cpx = 0.0001$  (La),  $0.02$  (Yb);  $gnt/cpx =$

0.03 (Ce), 29 (Yb). Für das Ausgangsgestein wurden folgende Zusammensetzungen angenommen: ol + sp 55%, opx 25%, cpx 20% (Spinellperidotit); ol 55%, opx 25%, cpx 10%, grt 10% (Granatperidotit). Und für die Anteile, mit denen die Minerale in die Schmelze eintreten, wurden gewählt: ol 20%, opx 20%, cpx 60% (Spinellperidotit), ol 20%, opx 20%, cpx 30%, grt 30% (Granatperidotit). Die Zahlenwerte entlang der Kurven geben den Aufschmelzgrad an. Für das Spinellperidotitfeld sind die Verbindungsgeraden Linien gleichen Aufschmelzgrades nach den Modellen der totalen Gleichgewichts- und fraktionierten Aufschmelzung.

**Alpinotype Harzburgite** und **Dunite**, die fast nur aus Olivin mit untergeordnetem Orthopyroxen bestehen, aber oft serpentinisiert sind, zeigen starke relative Verarmungen der mittleren über die schweren REE mit Gehalten mehrere Zehnerpotenzen niedriger als für unfraktionierten Erdmantel zu erwarten (siehe Abbildungen 102 und 103–links<sup>149</sup>). Vom Mineralbestand lassen sich solche Gesteine als Residuen hoher Aufschmelzgrade von Lherzolith interpretieren. Schwierigkeiten bereitet jedoch das Verständnis der U-förmigen Verteilungsmuster, d.h. der relativen Anreicherung der leichten REE, die man auch bei fast allen übrigen Harzburgiten und Duniten findet. Derartige Muster werden meistens auch in Olivinen beobachtet und können dort „Verunreinigungen“ (Fluideinschlüsse, Schmelzeinschlüsse, Fremdminerale), vielleicht auch der Besetzung von Gitterdefekten zugeschrieben werden. Will man bei den Harzburgiten und Duniten Schmelzeinschlüsse für die relative Anreicherung der leichten REE verantwortlich machen, kann es sich nicht um zurückgebliebene Teilschmelze („trapped liquid“) handeln, da diese keine starke relative Anreicherung der leichten über die mittelschweren REE aufweisen sollte. Die Ursache der U-förmigen Verteilungsmuster ist daher nicht bekannt, und es wurden auch keine systematischen Untersuchungen gemacht, die REE exakt zu lokalisieren.

Extreme relative Verarmungen der leichten über die schweren REE beobachtet man bei den **Hochtemperaturperidotiten** mit La/Yb-Verhältnissen von bis zu 100 (Abbildung 103–rechts<sup>149</sup>), wie man sie rechnerisch durch fraktionierte Aufschmelzung – vor allem von Granatperidotit – mit effektiver Abtrennung der Schmelze, auf keinen Fall aber durch Gleichgewichtsaufschmelzung von Spinellperidotit modellieren kann.

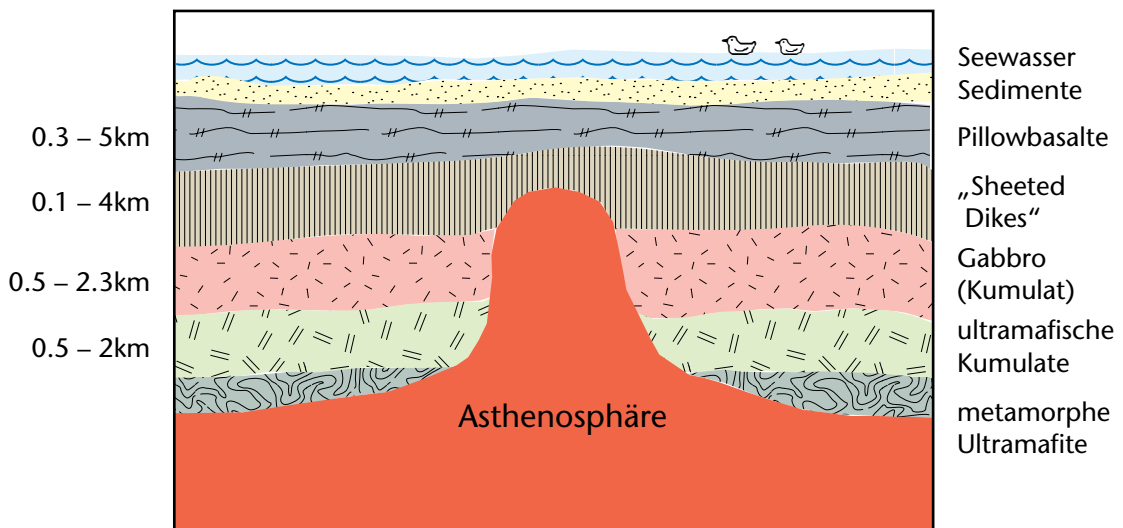


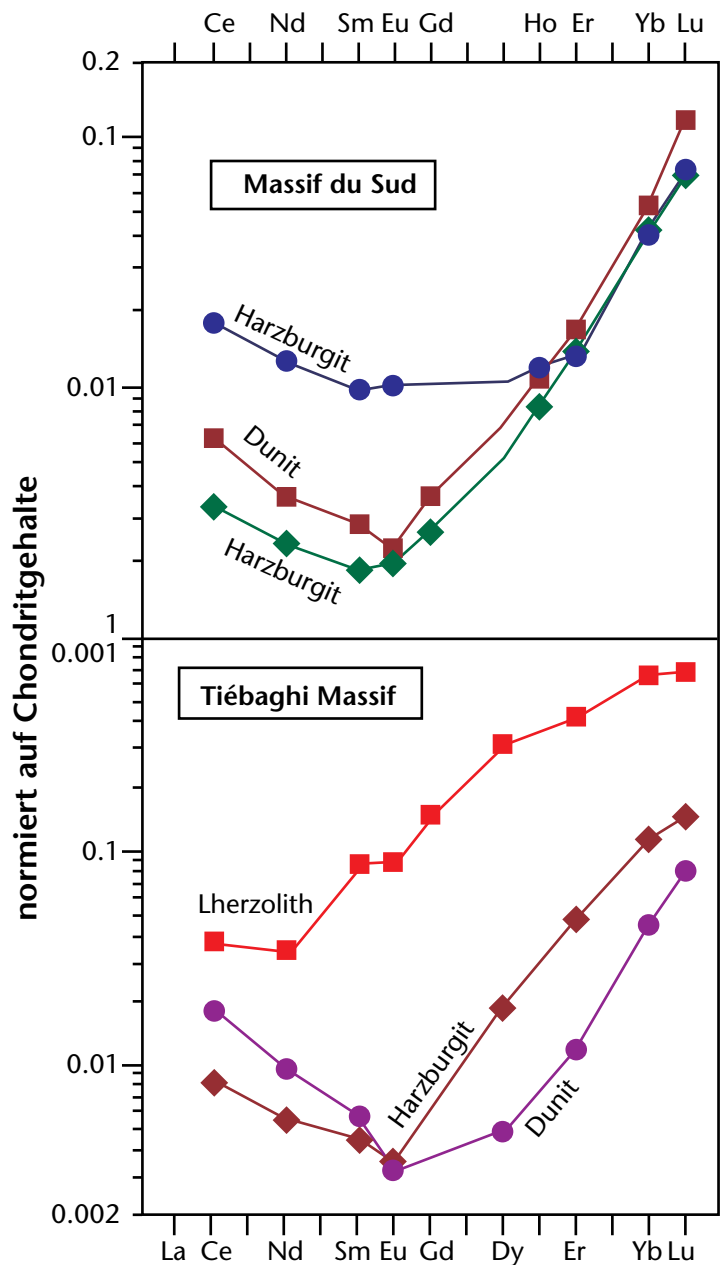
ABBILDUNG 105

Stark idealisierter Querschnitt durch eine typische Ophiolithsequenz (an einem mittelozeanischen Rücken oder einem Randbecken mit Krustenausdünnung. Die seismische Moho liegt ungefähr an der Obergrenze der ultramafischen Kumulate.

Rechnerische Versuche zu entscheiden, ob der Verlust der Teilschmelzen der alpinotypen Peridotite im Granat- oder Spinellstabilitätsfeld erfolgte, sind nur teilweise von Erfolg gekrönt, wie Abbildung 104 Ce-Yb-Diagramm<sup>149</sup> zeigt, weil die Auswahl von Verteilungskoeffizienten kritisch in die Rechnungen eingeht. Aus diesem Variationsdiagramm läßt sich lediglich wahrscheinlich machen, daß die meisten der untersuchten alpinotypen Peridotite wohl ihre Teilschmelzen im Spinellstabilitätsfeld verloren haben. Für die Hochtemperaturperidotite ergibt sich dagegen eine Teilaufschmelzung eher im Granatperidotitfeld.

### 6.1.2 Ultramafite als Teile von Ophiolithen

Ophiolithe werden als Teile der ozeanischen Lithosphäre interpretiert, die bei der Subduktion der ozeanischen Platte an die kontinentale Kruste oder Inseln der Inselbögen angeschweißt wurden<sup>151</sup>. Generelles Einverständnis darüber, wo Ophiolithe gebildet werden, besteht nicht. Die in den 70er Jahren weit verbreitete Meinung, sie entstünden an ozeanischen Rücken, ist zumindest nicht immer haltbar. So haben z.B. die basaltischen Gesteine des Troodos-Ophioliths auf Zypern einen Inselbogencharakter<sup>152</sup>. Eine vollständige Ophiolithsequenz besteht aus metamorphen Ultramafiten als Basis, gefolgt von ultramafischen Kumulaten, Gabbros, basaltischen Gängen („sheeted dikes“) und Pillowlaven (Abbildung 105). Die basalen Ultramafite sind sicherlich Residuen partieller Aufschmelzung. Ihre Zusammensetzung ist meist harzburgitisch. Bekannte Ophiolithe sind der Bay of Islands-Komplex auf Neufundland (Kanada), Smail im Oman, die Ophiolithe von Papua (Neu Guinea) oder die griechischen Ophiolithe von Pindos, Vourinos und Othris. Ihre REE-Verteilungen ähneln denen der alpinotypen Harzburgite, die seltenen Lherzolithe denen der alpinotypen Lherzolithe (Abbildung 106). Dementsprechend läßt sich die Genese dieser Gesteine auf dieselbe Weise als Residuen partieller Aufschmelzung nach geringen (Lherzolithe) bis mittleren (Harzburgite) Aufschmelzgraden erklären.



ABILDUNG 106 Peridotite aus Ophiolithen Neukaledoniens

Dementsprechend läßt sich die Genese dieser Gesteine auf dieselbe Weise als Residuen partieller Aufschmelzung nach geringen (Lherzolithe) bis mittleren (Harzburgite) Aufschmelzgraden erklären.

Die U-förmigen Verteilungsmuster der Harzburgite des Ophiolithkomplexes auf Neukaledonien wurden als Konsequenz eines Ungleichgewichtsaufschmelzprozesses gedeutet (d.h. die leicht schmelzbaren Minerale schmelzen aus, ohne mit dem residualen Gestein zu äquilibrieren), bei dem ein aufsteigender Mantelperidotit nacheinander im Stabilitätsfeld von Granat, Spinell und Plagioklas partiell schmilzt<sup>153</sup>. Negative Eu-Anomalien der Harzburgite werden durch Ausschmelzen von Plagioklas erklärt. Dieses Modell setzt allerdings voraus, daß Olivin die niedrigsten Verteilungskoeffizienten für die mittelschweren REE hat, d.h. die U-förmigen Muster spiegeln den REE-Einbau in Olivin wider, denn nur so können die U-förmigen Muster erklärt werden.

### 6.1.3 Ozeanbodenperidotite

In den Ozeanen kommen Peridotite gelegentlich als geringmächtige Körper vor, die im festen Zustand in die ozeanische Kruste gedungen sind. Am bekanntesten sind die Peridotite, welche die St. Paul's Rocks aufbauen, eine Gruppe winziger Inseln im äquatorialen Pazifik weit vor der brasilianischen Küste (Abbildung 107), sowie auf der Insel Zabargad im Roten Meer vor der Küste Ägyptens. Charakteristisch ist dabei, daß diese Peridotite zusammen mit alkalibasaltischen Gesteinen auftreten. Die Peridotite sind extrem heterogen zusammengesetzt, wobei „trockene“ neben amphibolführenden Paragenesen vorkommen. Die letzteren zeichnen sich durch hohe Gehalte an leichten REE aus, ähnlich wie man dies auch in vielen Peridotitxenolithen beobachtet. Die relative Anreicherung der leichten REE wird metasomatischen Anreicherungen durch fluide Phasen zugeschrieben<sup>154</sup>. Andere Ozeanbodenperidotite ohne assoziierte Alkalibasalte zeigen dagegen REE-Muster, die nicht von denen der alpinotypen Peridotite zu unterscheiden sind, z.B. die der Islas Orcadas im Südatlantik<sup>149</sup>.

### 6.1.4 Xenolithe in Basalten und Kimberliten

Neben den alpinotypen Peridotiten sind die Xenolithe in alkalibasaltischen und kimberlitischen Gesteinen sicherlich die best untersuchten.

Obwohl es sich bei ihnen nur um winzige Bruchstücke des oberen Erdmantels handelt, deren ursprüngliche Lokation im Erdmantel und mögliche Zuordnung zueinander man nicht kennt, sind sie für geochemische und petrologische Untersuchungen wertvoll, weil sie in der Regel frisch an die Erdoberfläche gelangen – zumindest wenn der Vulkanismus jung ist – und in ihnen die Hochtemperaturphasengleichgewichte erhalten sind. Ein großer Nachteil ist jedoch, daß die inkompatiblen Elemente – darunter auch die leichten REE – in den Wirtsgesteinen um Größenordnungen höher angereichert vorkommen, so daß man sich stets der Möglichkeit der Kontamination der Peridotite bewußt sein sollte. Xeno-

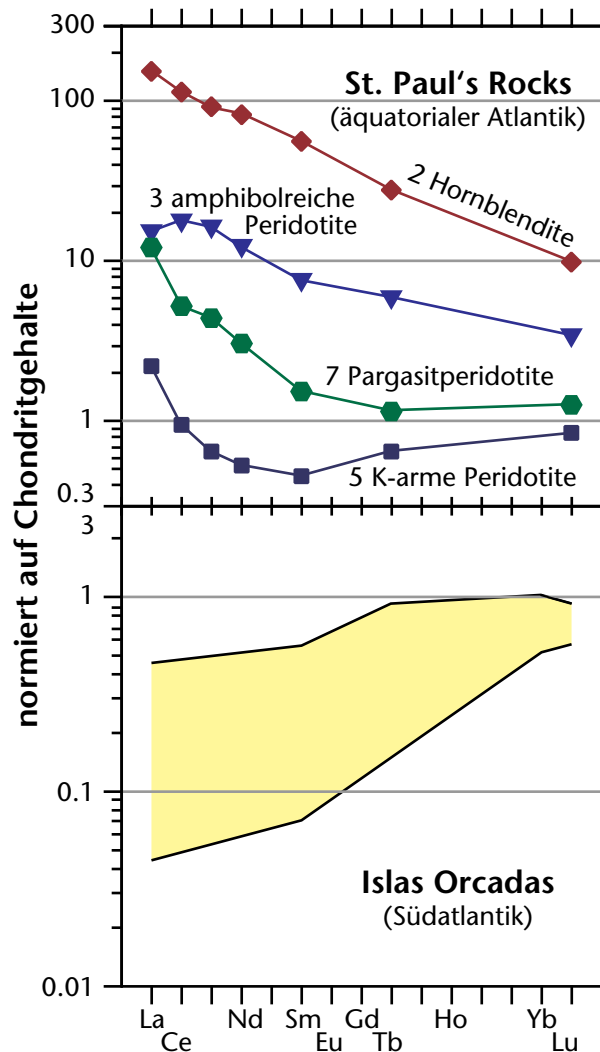


ABBILDUNG 107 Seltene Erden in Ozeanbodenperidotiten aus dem Südatlantik

lithe sind zufällige „Mitbringsel“ des Wirtsgesteins; sie stammen also aus Regionen oberhalb der Quellregionen der Magmen. In den Quellregionen selbst wird der Sammlungsmechanismus der Schmelze und damit ihre Aufstiegs geschwindigkeit wohl nicht ausreichen, Gesteinsbruchstücke nach oben zu transportieren.

Die REE-Verteilungsmuster der Peridotitxenolithe sind vielfältig. Es lassen sich jedoch, zumindest für Spinellperidotite, folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen, wenn Kontaminationen durch die Wirtsgesteine ausgeschlossen werden:

- Peridotite mit OH-haltigen Mineralen zeigen meistens eine relative Anreicherung der leichten über die schweren REE, unabhängig von ihrer sonstigen Zusammensetzung;
- „trockene“ Cpx-arme ( $\leq 5\%$ ) Peridotite weisen Minima im Bereich der mittelschweren REE auf, die den Mustern ihrer Olivine parallel sind;
- „trockene“ Cpx-reiche ( $\geq 10\%$ ) Peridotite zeigen eine relative Verarmung der leichten REE mit Gehalten an schweren REE  $\approx 1.5 - 3$  fach denen in gewöhnlichen Chondriten.

Beispiele für diese drei Typen sind in Abbildung 108 gezeigt. In solchen Spinellperidotiten ist die Konzentration der schweren REE ein direktes Maß für den Gehalt an Klinopyroxenen (+ Amphibol, falls vorhanden). Die leichten REE befinden sich z.T. als leicht lösliche Überzüge auf den Mineraloberflächen, sind jedoch überwiegend ebenfalls in Klinopyroxenen  $\pm$  Amphibol  $\pm$  Apatit lokalisiert, daneben wohl auch in Silikatglas, das mit Fluideinschlüssen vorkommt.

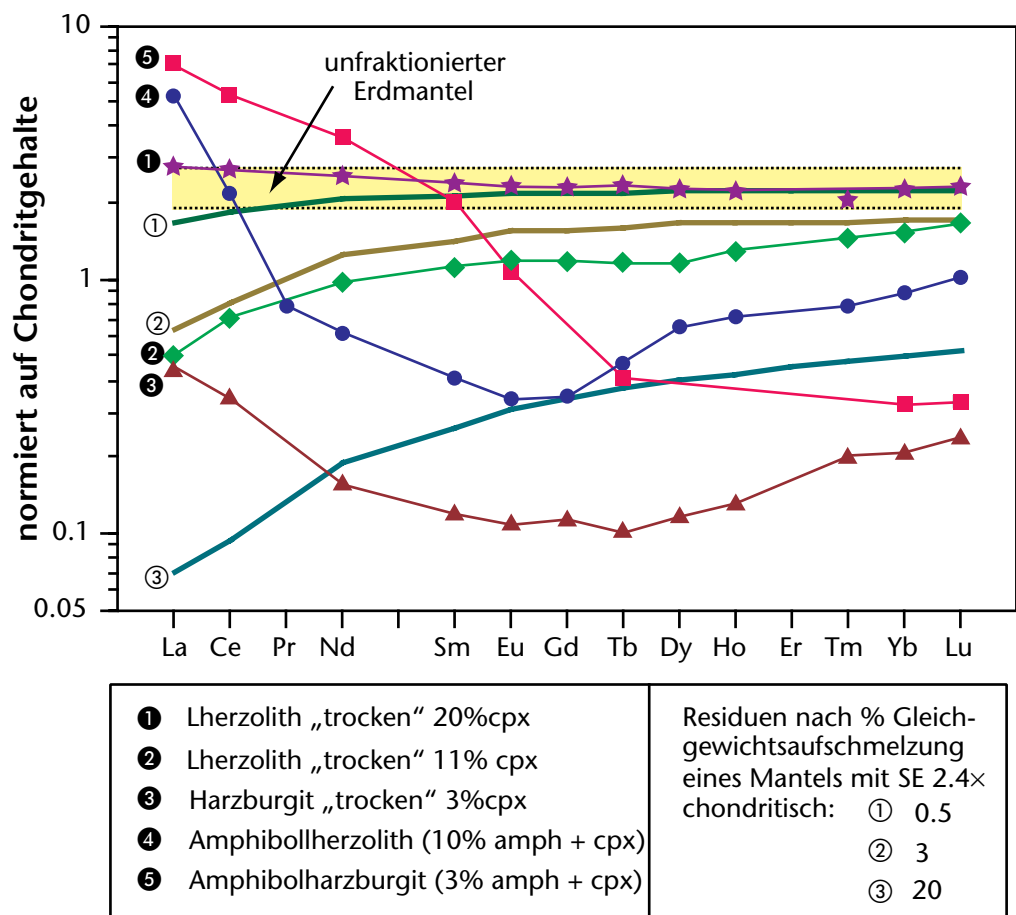


ABBILDUNG 108

Seltene Erden in Spinellperidotitxenolithen vom Dreiser Weiher in der Eifel; nicht alle Fraktionierungsmuster lassen sich durch ein Einstufenmodell der partiellen Aufschmelzung und Schmelzextraktion beschreiben.

Lediglich die REE-Verteilung der „trockenen“ Cpx-reichen Peridotite läßt sich halbwegs zwanglos durch das Chondritmodell der Erde erklären, wenn man annimmt, bei diesen Gesteinen handle es sich um Residuen nach der Extraktion von Schmelzen geringer Aufschmelzgrade (<10%). Aber schon dies läßt sich in obigem Beispiel nicht mehr verifizieren: Das REE-Muster von Gestein ① könnte durch ≈5% partielle Aufschmelzung aus dem von Peridotit ② abgeleitet werden, während die Mineralogie einen Aufschmelzgrad von ≥10% erfordert. Die Klinopyroxene beider Gesteine haben identische Yb-Gehalte, was sich ebenfalls nicht durch ein einfaches Aufschmelzmodell erklären läßt. Möglicherweise beruht der mineralogische Unterschied z.T. auf Inhomogenitäten, die sich wegen der Kleinheit der Xenolithe nicht erkennen lassen. Weltweit zeigen Cpx-reiche Spinellperidotitxenolithe (CaO>2%) relative Verarmungen der leichten REE (siehe Abbildung 109), aber mit Gehalten an schweren REE, die nur wenig niedriger sind, als für primitiven Erdmantel erwartet, z.T. sogar auch noch etwas darüber liegen. Überzeugende Hinweise für die Existenz von Peridotiten mit unfraktionierten REE-Mustern und Gehalten ≈2 – 2.5fach chondritisch fehlen sowohl unter den Xenolithen als auch unter alpinotypen und Ozeanbodenperidotiten. Auch aus der Untersuchung von Tholeiiten (siehe Kapitel 6.2.1, Seite 126) ist man zu dem Schluß gelangt, daß primitiver Erdmantel entweder nicht mehr im oberen Erdmantel vorhanden ist bzw. nur vernachlässigbar geringe Lithologien des oberen Mantels aufbaut oder daß solcher unfraktionierter Mantel nur noch in größeren Tiefen vorkommt und nicht an den partiellen Aufschmelzprozessen teilnimmt, durch die tholeiitische Basalte gebildet werden.

REE-Verteilungsmuster wie sie auf der vorigen Seite für Amphibollherzolith gezeigt wurden, lassen sich nur durch Zweistufenprozesse erklären<sup>155</sup>. Danach hat ursprünglich primitiver Erdmantel eine partielle Aufschmelzung erfahren, welche die Zusammensetzung von Hauptelementen und kompatiblen sowie mäßig inkompatiblen Spurenelementen bestimmt. Ein derartiger residualer Peridotit wurde irgendwann später von einer fluiden Phase oder einer Schmelze infiltriert, die das Produkt geringer Aufschmelzgrade von Granatperidotit und daher an den leichten REE und anderen inkompatiblen Elementen hoch angereichert ist. Diese Komponente bestimmt daher die heutige Zusammensetzung an inkompatiblen Spurenelementen des Peridotits und führte zur Bildung von OH-haltigen Mineralen. Aus Sm-Nd-Isotopenuntersuchungen hat sich ergeben, daß diese Anreicherung in Xenolithen aus jungen Vulkangebieten geologisch jung ist und allenfalls vor einigen 100 Ma stattgefunden hat. Dieses Zweistufenmodell stellt eine sinnvolle Arbeitshypothese dar, mehr nicht. Dadurch kann nicht die scheinbar paradoxe Beobachtung erklärt werden, daß die stark an „basaltischen Komponenten“ (K, Na, Ca, Al, inkompatible Spurenelemente) verarmten Harzburgite in der Regel relative Anreicherungen der leichten REE zeigen. Über das Ausmaß *metasomatischer Prozesse* im oberen Erdmantel, durch die Peridotite mit OH-haltigen Mineralen und hohen Gehalten inkompatibler Elemente gebildet werden, läßt sich nur spekulieren. Alle diese Xenolithe stammen natürlich aus Gegenden mit aktivem oder früherem Vulkanismus, mithin aus anomalem Erdmantel. Eine großräumige metasomatische Veränderung des oberen Erdmantels ist schon deshalb außerordentlich unwahrscheinlich, weil sie zu enormen Elementfraktionierungen führen müßte, die in den Teilschmelzen der Peridotite – basaltischen Gesteinen – nicht beobachtet wer-

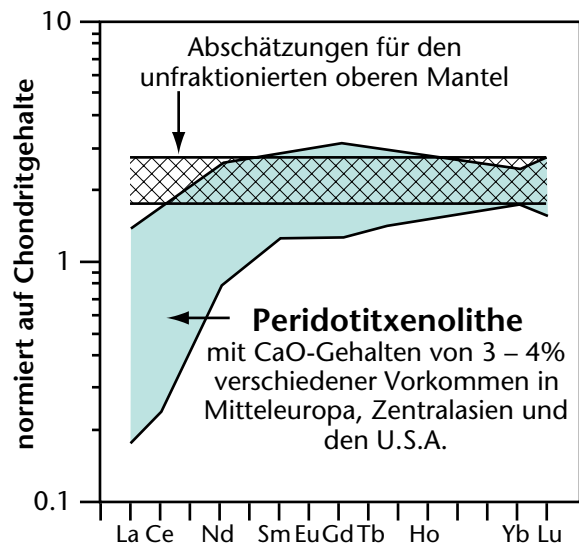


ABBILDUNG 109 Cpx-reiche trockene Spinellperidotitxenolithe sind weltweit verarmt an leichten Seltene Erden.



den. Immerhin werden die Ozeanböden aus Tholeiiten aufgebaut, die weltweit systematische relative Verarmungen an inkompatiblen Elementen zeigen. Und auch die alpinotypen Peridotite zeigen REE-Muster, wie man sie für residuale Gesteine des Erdmantels erwartet. Andererseits ist auch klar, daß die Subduktion von Ozeankruste und Mobilisierung von Fluiden durch ihre Dehydratation im Mantel zumindest lokal (im Mantelkeil darüber) zu Anreicherungsprozessen führen muß.

Als Fazit bleibt festzuhalten, daß die Gehalte an schweren REE cpx-reicher Peridotite der unterschiedlichsten Vorkommen zwischen 2 – 3× chondritisch liegen und damit gegen die Konzentrationen des hypothetischen unfraktionierten Erdmantels konvergieren. Cpx-reiche Peridotite (>10%) jeder Herkunft lassen sich als residuale Gesteine nach geringen Aufschmelzgraden modellieren; die Genese von Harzburgiten und Duniten ist dagegen wenig verstanden und erfordert Mehrstufenmodelle als Erklärung oder Modelle des Ungleichgewichtsschmelzens.

## 6.2 REE in partiellen Schmelzen des Erdmantels

Nach der in den Geowissenschaften dominierenden Vorstellung ist die kontinentale Erdkruste im Lauf der Erdgeschichte durch Differentiationsprozesse aus dem ursprünglich primitiven homogenen Erdmantel durch Extraktion von Teilschmelzen gebildet worden. Dabei reicherten sich natürlich die für Erdmantelminerale inkompatiblen Elemente in den Teilschmelzen an, und der residuale Erdmantel erfuhr eine komplementäre Verarmung. Es muß betont werden, daß die spezifischen Bildungsprozesse der kontinentalen Kruste in der Frühzeit der Erde nicht bekannt sind. Das gilt auch für die Frage, ob es im Archaikum Subduktionsprozesse und gegebenenfalls welcher Art gab. Andesitische Gesteine, die heute in den Subduktionszonen dominieren, sind jedenfalls im Archaikum ausgesprochen selten<sup>156</sup>.

Die Teilschmelzen, die in der Gegenwart im Erdmantel gebildet werden, haben in ihrer großen Mehrheit basaltischen (Aufschmelzung von Peridotit) bis andesitischen Charakter (Aufschmelzung der abtauchenden ozeanischen Kruste und des darüber liegenden Mantelkeils). Sie repräsentieren niedrige bis mittlere Aufschmelzgrade ihrer Quellregion. Im Archaikum spielten darüber hinaus auch ultrabasische Schmelzen eine Rolle, die peridotitischen Komatiite mit >20% MgO, die sehr hohe Aufschmelzgrade des Erdmantels von mehr als 30% repräsentieren müssen. Die dafür erforderlichen extremen Temperaturen (>1600 °C) konnten nur im gegenüber heute heißeren Erdmantel der Erdfrühzeit erzeugt werden.

Ein p,T-Diagramm für den oberen Erdmantel (Abbildung 110), daß unter der Annahme einer „normalen“ Temperaturverteilung in der Erde (konduktive Geotherme) der Solidus eines trockenen Peridotits nicht überschritten werden sollte<sup>157</sup>. Fluide Komponenten wie CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O erniedrigen jedoch den Schmelzpunkt, im Fall von H<sub>2</sub>O im Granatstabilitätsfeld soweit, daß der Solidus überschritten wird. Das heißt aber noch nicht, daß auf diese Weise die hohen Aufschmelzgrade erreicht werden, die zur Bildung tholeiitischer Magmen erforderlich sind, die zudem meist ziemlich trocken sind. Um – außer durch Addition von Fluiden – ein gegebenes Volumen eines Peridotits zur partiellen Aufschmelzung zu bringen, sind zwei Möglichkeiten vorstellbar, einmal eine thermische Störung der Geothermen, zum anderen adiabatische Druckentlastung. Dieser letzt genannte Punkt ist wohl der wichtigste Mechanismus, durch den große Volumina an Magmen im Erdmantel erzeugt werden.

Basische Magmen werden (heute) geotektonisch in verschiedener Umgebung gebildet (siehe Abbildung 111<sup>158</sup>), wobei sich diese einzelnen Magmentypen auch geochemisch unterscheiden: Unter den Ozeanen werden Basaltmagmen sowohl an konstruktiven Plattengrenzen (mittelozeanischen Rücken, *back-arc*-Becken) und destruktiven Plattengrenzen (Inselbögen, Kontinent-Ozean-Subduktionszonen sowie ebenfalls *back-arc*-Becken), als auch innerhalb von Platten (Ozeaninseln) erzeugt. Unter den Kontinenten eruptieren basische Mantelschmelzen in Riftzonen beim Aufbrechen von Kontinenten und innerhalb

von Platten durch große Spaltensysteme als kontinentale Flutbasalte sowie in isolierten kleinen vulkanischen Zentren als K-betonte basische Magmen.

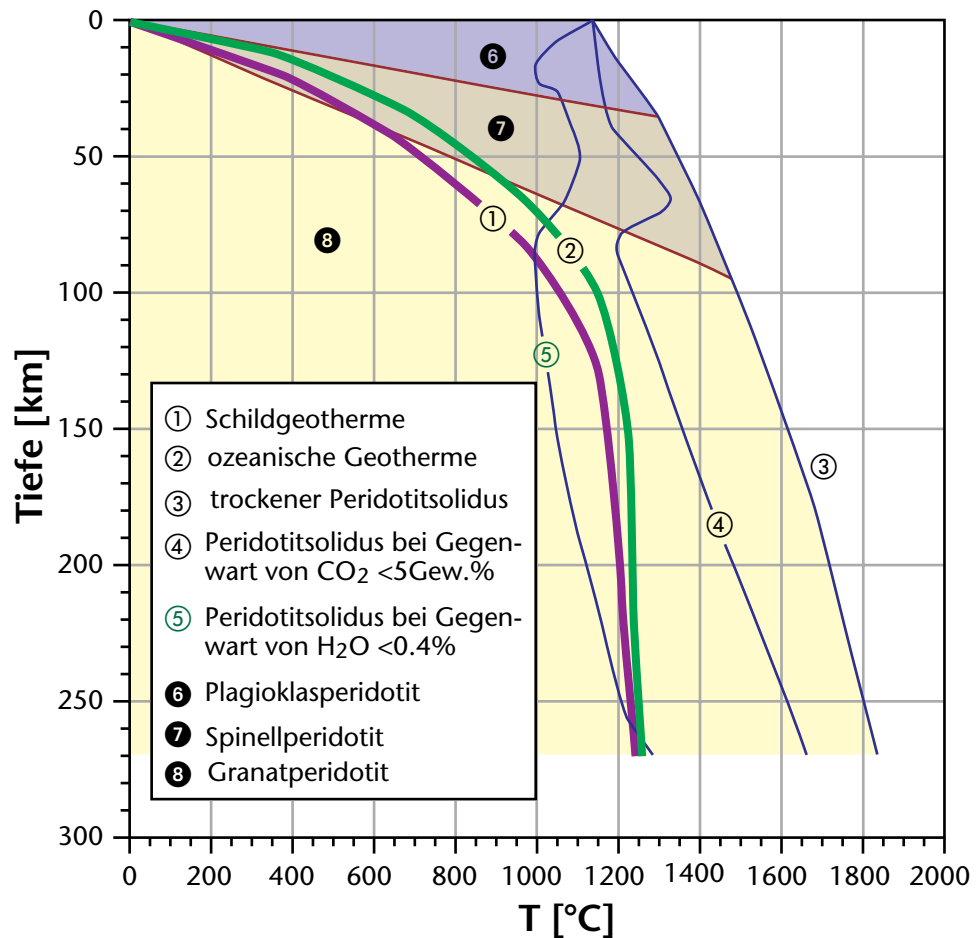


ABBILDUNG 110

Peridotitsolidi unter trockenen, unter H<sub>2</sub>O- und CO<sub>2</sub>-haltigen Bedingungen

### 6.2.1 Ozeanrückenbasalte

Als Ozeanrückenbasalte werden hier nur die verstanden, die an den mittelozeanischen Rücken extrudieren (*MORB* = mid ocean ridge basalt). Die Basalte, welche die zahlreichen „seamounts“ aufbauen oder die ozeanischen Plateaus, werden dagegen den Intraplattenbasalten zugerechnet. Sowohl die Ozeanbodenbasalte als auch die Basalte der Seamounts und Plateaus sind in den vergangenen Jahren seit 1968 intensiv im Rahmen der Tiefseebohrprogramme bearbeitet worden. Dabei wurden bzw. werden mit Hilfe von zwei Forschungsschiffen - früher der *Glomar Challenger*, jetzt der *Joides Resolution* - Bohrungen in die ozeanische Kruste niedergebracht, um Kerne von Sedimenten und Magmatiten zu gewinnen.

Schätzungen der gegenwärtigen Produktionsraten basaltischer Magmen an allen mittelozeanischen Rücken zusammen liegen zwischen  $\approx 5$  und  $20 \text{ km}^3$  pro Jahr<sup>145</sup>, während entsprechende Schätzungen für „hot spot“-Vulkanismus und Inselbogenvulkanismus sich nur auf  $\approx 1.5$  bzw.  $1.7 \text{ km}^3$  pro Jahr belaufen. Die extrudierenden Basaltmagmen haben ganz überwiegend tholeiitische und Zusammensetzungen, die sich durch fraktionierte Kristallisation aus Tholeiiten ableiten lassen. Der Streit, ob Tholeiite durch Differentiation aus primitiven Pikritmagmen entstehen<sup>159</sup> oder selbst die primären Schmelzen des ozeanischen Erdmantels bei Drücken von 9 – 11 kbar darstellen<sup>160</sup>, ist bislang nicht entschieden. Pikrite werden jedoch in der ozeanischen Kruste so gut wie nicht beobachtet. Außerdem

konvergieren die Zusammensetzungen von MORB-Gläsern gegen 10% MgO [ $Mg/(Mg+\Sigma Fe) \approx 70$ ] und 300ppm Ni, was für primitive Magmen durchaus vernünftig ist<sup>145</sup>. Die Mächtigkeiten an basaltischer Kruste, die an ozeanischen Rücken entstehen, betragen in der Regel nur 5 – 8km.

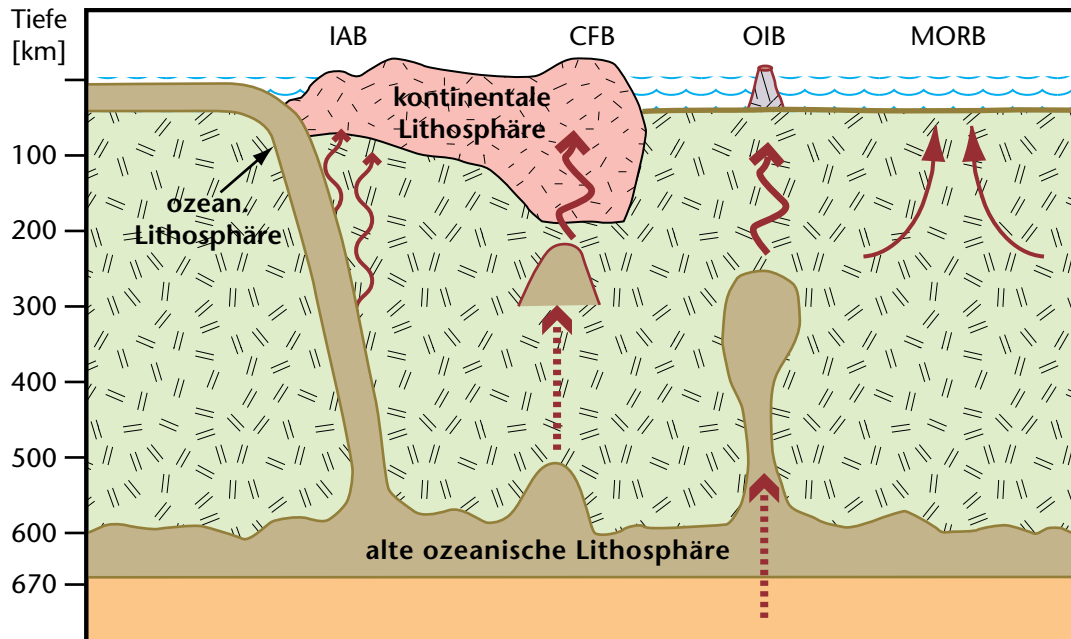


ABBILDUNG 111

Cartoon zur Illustrierung der Herkunft von basaltischen Schmelzen (IAB = Island Arc Basalts, CFB = Continental Flood Basalts, OIB = Ocean Island Basalts)

Die REE-Verteilungsmuster ozeanischer Tholeiite bilden die Grundlage ihrer weiteren Unterteilung: Die volumetrisch große Mehrheit gehört dem Typ der *N-type MORB* an. Sie zeigen charakteristischerweise eine relative Verarmung der leichten über die schweren REE. Das geht aus Abbildung 112<sup>145,161</sup> hervor, die den Bereich der REE-Verteilungsmuster von  $\approx 90\%$  aller MORB zeigt. Etwa 40% aller MORB haben Muster innerhalb des inneren Bereiches mit Gehalten an leichten REE zwischen  $\approx 7$  und 15fach chondritisch und Gehalten an nicht fraktionierten schweren REE zwischen  $\approx 11$  und 16fach chondritisch. Die vom Hauptelementchemismus als primitiv klassifizierten MORB haben REE-Gehalte um 10 – 15fach

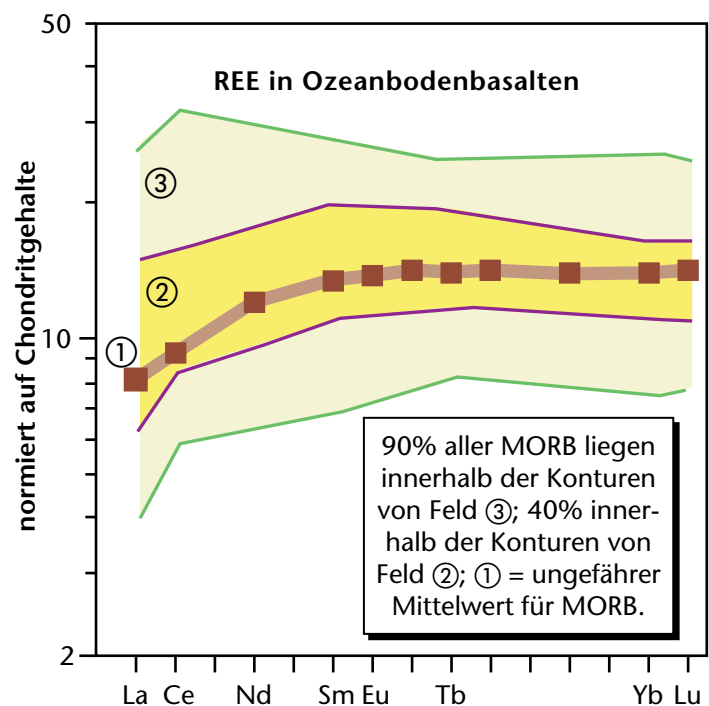


ABBILDUNG 112 Seltene Erden in MOR-Basalten

chondritisch (dicke schwarze Linie in der Abbildung). Stark fraktionierter N-type MORB kann dagegen REE-Gehalte bis  $\approx 50$ fach chondritisch aufweisen; dabei bilden sich als Folge von Plagioklasfraktionierung meist negative Eu-Anomalien aus.

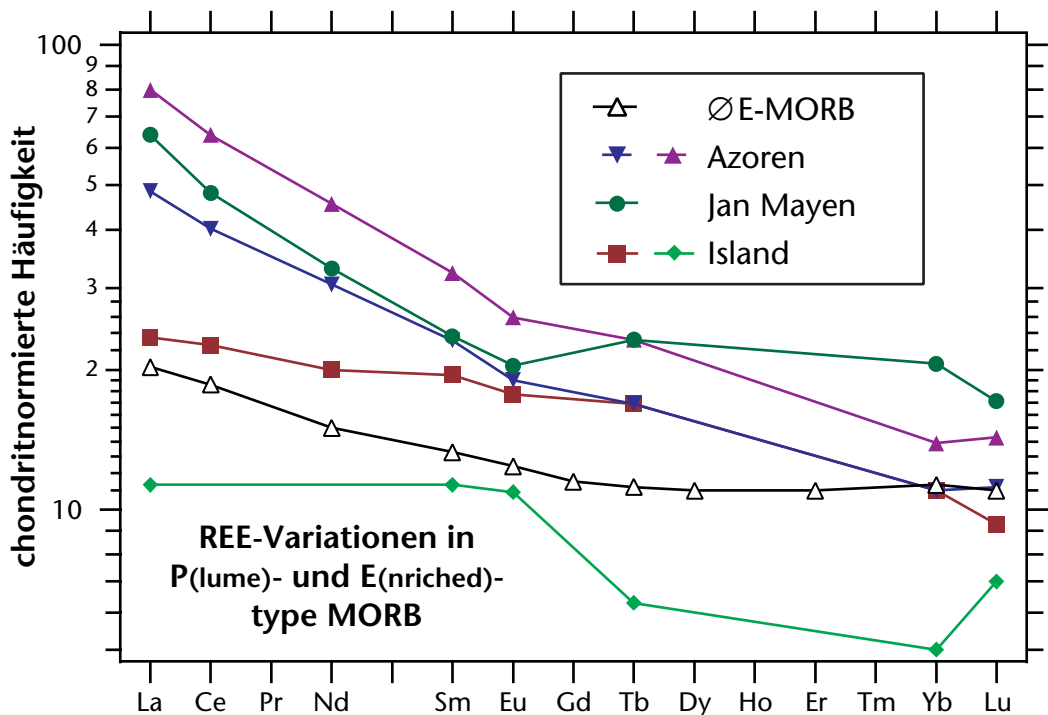


ABBILDUNG 113

MORB anomaler Rückensegmente sind gegenüber n-MORB an inkompatiblen Elementen angereichert.

Ein zweiter nur untergeordnet vertretener Typ wird als *P[lume]-type MORB* oder *E[nriched]-type MORB* bezeichnet, wobei sich das „enriched“ auf die Gehalte an inkompatiblen Elementen bezieht, insbesondere die leichten REE; das „P“ soll ausdrücken, daß die Quellregion solcher Basalte wesentlich tiefer liegt als die der N-type MORB. Ein Übergangstyp zwischen P- und N-type MORB wird zuweilen noch als *T[ransitional]-type MORB* bezeichnet<sup>162</sup>. REE-Verteilungsmuster für diese Typen sind in Abbildung 113 am Beispiel des Mittelatlantischen Rückens dargestellt<sup>163</sup>. Zu den E-type- und P-type-MORB mit hoher relativer Anreicherung der leichten REE zählen auch Alkalibasalte, die nicht unterscheidbar von Alkalibasalten in anderer geotektonischer Umgebung sind. Rückensegmente, in denen P-Typ Basalte vorkommen, sind meist durch eine herausgehobene Topographie gekennzeichnet und liegen oft über mächtigen Plateaus – einer stark verdickten ozeanischen Kruste. Solche anomalen Rückensegmente liegen entlang des Mittelatlantischen Rückens z.B. auf den Azoren, Island oder Jan Mayen (siehe Abbildung 114<sup>163</sup>). Die Anreicherung der inkompatiblen Elemente kann nicht durch Fraktionierungsprozesse allein, z.B. die Kristallisation von Pyroxenen, erklärt werden. So besteht entlang des Mittelatlantischen Rückens keine Korrelation zwischen der relativen Anreicherung der leichten REE und der Mg# [Mg/(Mg+ $\Sigma$ Fe), Abbildung 115<sup>163</sup>]. Die Anreicherung der leichten REE muß daher ihre Ursache im Aufschmelzprozeß und/oder der Zusammensetzung der Quellregion haben.

E-type MORB ist interessanterweise nicht am EPR (East Pacific Rise) gefunden worden, dem größten „Spreading-Zentrum“ im Pazifik und eines mit der höchsten Spreizungsrate überhaupt (bis  $\approx 17$ cm pro Jahr für die Geschwindigkeit beider Platten relativ zueinander). Die Basalte hier haben z.T. über eine Länge von  $>1000$ km eine sehr homogene Sr- und Nd-Isotopenzusammensetzung. Offensichtlich finden bei den das Spreading verursachenden hohen Magmenproduktionsraten rasche und gründliche Durchmischungen der einzelnen Magmenschübe statt, so daß MORB sehr homogener Zusammensetzung extrudiert<sup>164</sup>.

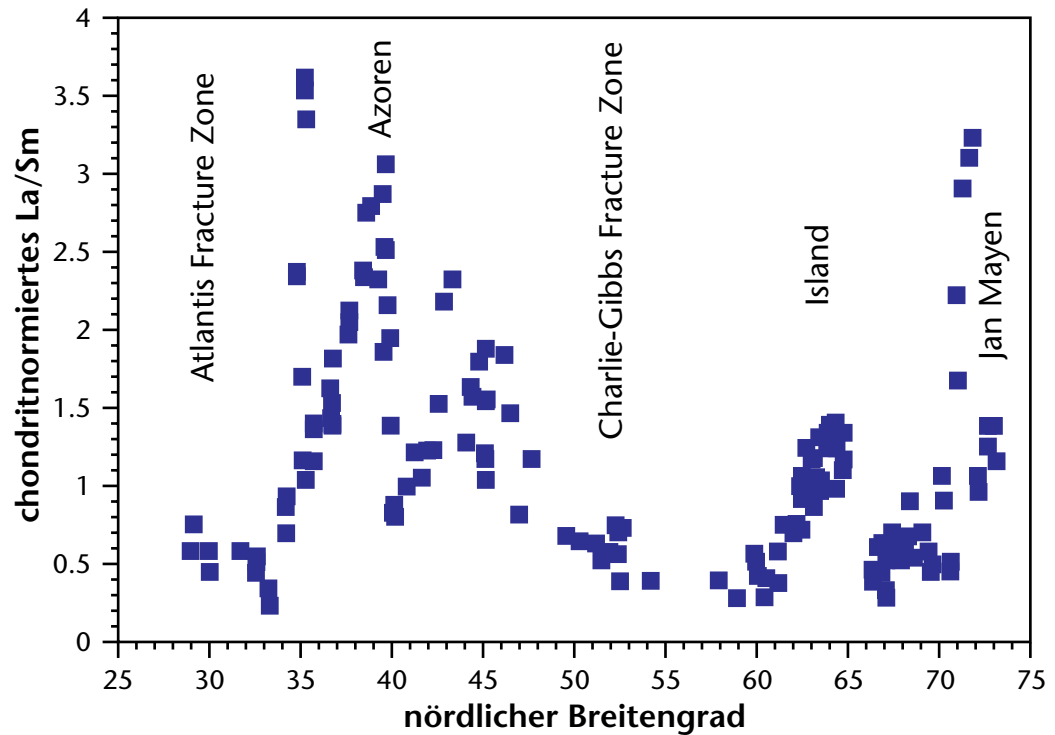


ABBILDUNG 114

Variation der Anreicherung der leichten über die mittelschweren Seltenen Erden entlang des nördlichen Mittelatlantischen Rückens

Die REE-Verteilungsmuster der Tholeiite vom normalen Typ an den mittelozeanischen Rücken lassen wichtige Schlüsse auf ihre Quellregionen zu. Da N-type MORB mit primitiver Zusammensetzung – gleich ob es sich dabei um wirklich primitive Magmen handelt oder ob sie durch Olivinfraktionierung aus Pikriten entstehen – durch mittlere Aufschmelzgrade (>10%) aus Erdmantelperidotit hervorgegangen sein muß, wird sein REE-Muster das der Ausgangsperidotite widerspiegeln und nur zu höheren Gehalten verschoben sein, falls Spinellperidotit Ausgangsgestein war. Ein Abfallen der Kurven bei den schweren REE (also deutliche Fraktionierung innerhalb der schweren REE) würde auf Granatperidotit mit residualem Granat als Quelle schließen lassen. Das wird jedoch nicht beobachtet; also wird N-type MORB aus Spinellperidotit entstehen, der Aufschmelzprozeß und die Segregation der Schmelze mithin nicht in großen Tiefen stattfinden.

Die relative Verarmung der leichten REE ist darüber hinaus Indiz dafür, daß der Ausgangsperidotit bereits verarmt an inkompatiblen Elementen und nicht primitiver Erdmantel

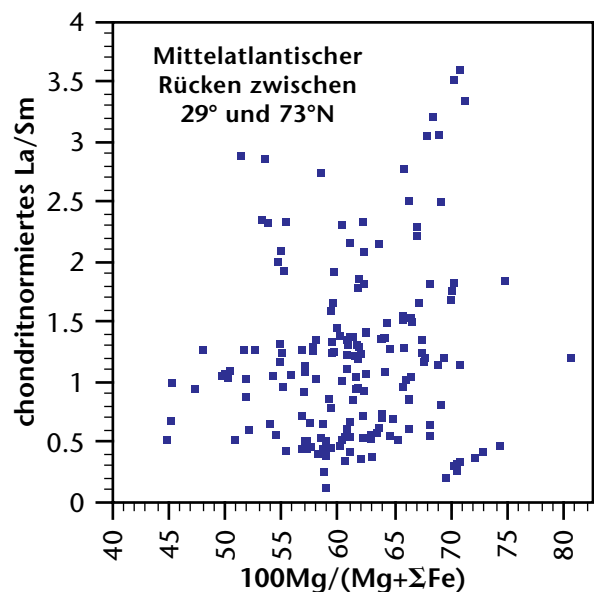
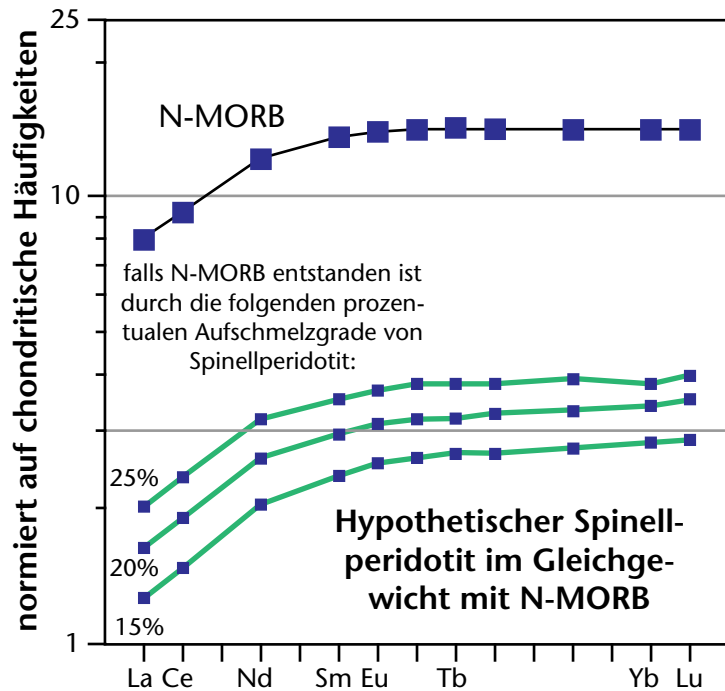


ABBILDUNG 115 Eine Variation der relativen Anreicherung der leichten Seltenen Erden mit dem Mg-Wert ist entlang des MAR nicht ersichtlich.

war, d.h. gegenüber primitivem Mantel bereits eine Teilschmelze geringen Aufschmelzgrades verloren hatte. Modellrückrechnungen von N-MORB auf die Quelle sind in Abbildung 116 dargestellt. Dieser Befund wird durch Nd-Isotopenanalysen ergänzt, die anzeigen, daß diese Verarmung geologisch alt sein muß ( $\geq 2$  Ga). Damit zeigen sowohl Erdmantelperidotite als auch ozeanische Tholeiite, daß zumindest große Teile des oberen Mantels an den inkompatibelsten der REE relativ verarmt sind. Eindeutige Hinweise auf die Existenz von noch primitivem Erdmantel, der an Magmenbildungsprozessen teilnimmt, sind bisher nicht erbracht worden.

Wie die Bezeichnung P-type MORB vermuten läßt, nehmen viele Petrologen und Geochemiker an, daß es sich bei der Quellregion um aus größerer Tiefe aufsteigendes Material handelt und daß auch der Aufschmelzprozeß in größerer Tiefe begann, im Bereich der Stabilität von Granatperidotit. Ob die Segregation dieser Teilschmelzen bereits dort einsetzte, ist dagegen schwer zu entscheiden. Ergebnisse seismischer Tomographie legen für Island nahe, daß unter der Insel weniger dichtes und daher wohl heißeres Material aus mindestens 400 km aufsteigt<sup>165</sup>. Eine Modellrechnung ist in Abbildung 117 wiedergegeben. Dabei ist angenommen worden, daß der P-MORB das Produkt von 25% fraktionierter Kristallisation (ol + cpx) eines primitiven Magmas ist. Sowohl für Spinell- als auch für Granatperidotit als Quelle im Erdmantel ist nach dem Modell eine starke relative Anreicherung der leichten über die mittelschweren REE zu fordern. Für Granatperidotit ergibt sich zusätzlich eine relative Anreicherung der schweren über die mittelschweren REE, also ein U-förmiges Muster mit Gehalten an schweren REE, die höher sind als die des primitiven Erdmantels. Diese Gehalte an schweren REE wären noch höher, wenn der gewählte P-MORB eine primitive Mantelschmelze repräsentierte. Solche Muster sind nur für Cpx-arme Peridotite bekannt, d.h. bei niedrigen Gehalten an schweren REE ( $< 1 \times$  chondritisch). Es erscheint deshalb wahrscheinlicher, daß zumindest die Segregation der Partial-



**ABBILDUNG 116** Rechnungen zur Modellierung der Entstehung von N-MORB. Die Berechnung erfolgte nach dem Modell der totalen Gleichgewichtsaufschmelzung, so daß gilt:  $c_{s,0} = c_l \times [\bar{D}_{s,0} + F(1 - \bar{P})]$ . Für  $\bar{D}_{s,0}$  und  $\bar{P}$  wurden folgende Werte gewählt: La 0.0114 / 0.0349, Ce 0.0164 / 0.0497, Nd 0.0354 / 0.1069, Sm 0.0452 / 0.1338, Eu 0.0555 / 0.1612, Gd 0.0569 / 0.1595, Tb 0.0630 / 0.1725, Dy 0.0683 / 0.1813, Er 0.0698 / 0.1725, Yb 0.0759 / 0.1747, Lu 0.0767 / 0.1711. Das entspricht einem Beispiel, das im Kapitel 4.2, Seite 77 durchgerechnet wurde und in dem für den Peridotit eine Mineralzusammensetzung von Ol 55%, Opx 25%, Cpx 16%, Sp 4% angenommen wurde und für die Proportionen, mit denen die Minerale in die Schmelze eingehen Ol 15%, Opx 27%, Cpx 50%, Sp 8%. Werte von 10 – 20% partieller Aufschmelzung sind für die Entstehung der MOR-Basalte wohl am ehesten realistisch. Dafür konvergieren die Gehalte an schweren REE nach dem Modell gegen 2.5 – 3× chondritisch.

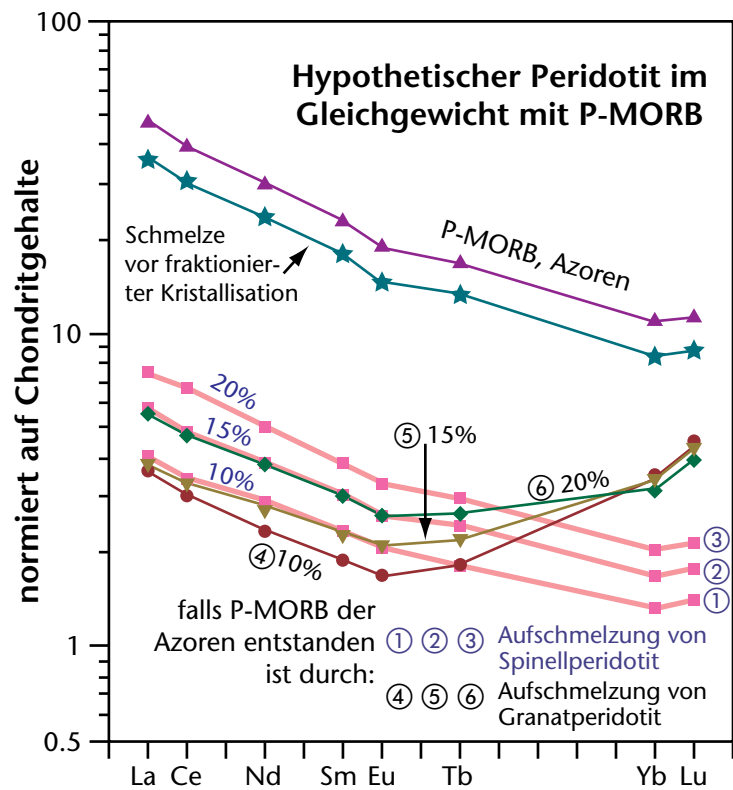
schmelze repräsentierte. Solche Muster sind nur für Cpx-arme Peridotite bekannt, d.h. bei niedrigen Gehalten an schweren REE ( $< 1 \times$  chondritisch). Es erscheint deshalb wahrscheinlicher, daß zumindest die Segregation der Partial-

schmelze erst im Stabilitätsfeld von Spinellperidotit stattgefunden hat – falls Peridotit das Ausgangsgestein war.

Nd- und Sr-Isotopenanalysen zeigen, daß die meisten der P- und E-MORB-Basalte aus einem zeitintegriert an inkompatiblen Elementen etwas verarmten Mantel stammen ( $Sm/Nd > \text{chondritisch}$ ,  $Rb/Sr < \text{chondritisch}$ ). Die aus dem REE-Muster zu fordernde relative Anreicherung der leichten REE im Ausgangsgestein muß dann aus einem geologisch jungen Anreicherungsereignis herühren, also einer Zufuhr der inkompatiblen Elemente in Form einer Teilschmelze oder fluiden Phase, die selbst Produkt niedriger Aufschmelzgrade sind. Darüber hinaus eröffnet das Plume-Modell auch die Möglichkeit, daß mehrere Komponenten an der Bildung von E- und P-MORB beteiligt sind, eine aus dem tiefen Erdmantel und eine, die beim Aufstieg des Plumes im oberen Mantel in das Plume-Material gemischt wurde.

### 6.2.2 Ozeaninselbasalte

Innerhalb der ozeanischen Platten und weit weg von den Rücken gibt es zahlreiche „Seamounts“, kleine submarine Berge – allein im Pazifik einige 10000 – und Ozeaninseln als Ausdruck vulkanischer Aktivität. Viele der Seamounts ordnen sich entlang von Bruchzonen an<sup>166</sup>. Darüber hinaus gibt es die ozeanischen Plateaus, von denen man annimmt, daß sie zum Teil einen Intraplattenursprung haben, vor allem weil die magnetische Lineation fehlt, die man in den Basalten beidseits der Ozeanrücken findet, aber auch, weil Seismizität fehlt. Solche Plateaus machen  $\approx 10\%$  der Ozeanböden aus und sind vor allem im Südwestpazifik konzentriert (Ontong-Java, Manihiki, Nauru), wo sie Krustenmächtigkeiten von mehr als 30km



**ABBILDUNG 117** Rechnungen zur Modellierung der Entstehung von P-MORB. Die Berechnung erfolgte nach dem Modellen der totalen Gleichgewichtsaufschmelzung (1 – 3, 5, 6) bzw. fraktionierten Aufschmelzung (4) mit den folgenden Werten für  $\bar{D}_{s,0}$  und  $P$ : La 0.0087 / 0.0246, Ce 0.0126 / 0.0353, Nd 0.0282 / 0.0790, Sm 0.0440 / 0.1233, Eu 0.0580 / 0.161, Tb 0.0926 / 0.256, Yb 0.416 / 1.229, Lu 0.554 / 1.652 (Granatperidotit). Auch diese Werte entsprechen einem früheren Beispiel und nehmen eine Mineralogie des Granatperidotits von Ol 55%, Opx 25%, Cpx 12%, Gar 8% an und für die Proportionen, mit denen diese Minerale aufschmelzen Ol 15%, Opx 25%, Cpx 35%, Gar 25%. Für Spinellperidotit wurden dieselben Werte gewählt wie im Modell der Entstehung von N-MORB. Das dargestellte P-MORB-Muster stellt ungefähr die maximale relative Anreicherung der leichten REE in Tholeiiten dar. Für die Rückrechnung des P-MORB auf ein hypothetisches Ausgangsmagma durch 25% fraktionierte Kristallisation wurde angenommen, daß die Fraktionierung durch Ausscheidung von Olivin und Klinopyroxen (je 12.5%) erfolgte mit den Verteilungskoeffizienten  $cpx/l$ : La 0.069, Ce 0.098, Nd 0.21, Sm 0.26, Eu 0.31, Tb 0.32, Yb 0.29 und Lu 0.28.

Innerhalb der ozeanischen Platten und weit weg von den Rücken gibt es zahlreiche „Seamounts“, kleine submarine Berge – allein im Pazifik einige 10000 – und Ozeaninseln als Ausdruck vulkanischer Aktivität. Viele der Seamounts ordnen sich entlang von Bruchzonen an<sup>166</sup>. Darüber hinaus gibt es die ozeanischen Plateaus, von denen man annimmt, daß sie zum Teil einen Intraplattenursprung haben, vor allem weil die magnetische Lineation fehlt, die man in den Basalten beidseits der Ozeanrücken findet, aber auch, weil Seismizität fehlt. Solche Plateaus machen  $\approx 10\%$  der Ozeanböden aus und sind vor allem im Südwestpazifik konzentriert (Ontong-Java, Manihiki, Nauru), wo sie Krustenmächtigkeiten von mehr als 30km

erreichen<sup>167</sup>. Inseln, die mittelozeanischen Rücken aufsitzen, z.B. Island, werden je nach Betrachtungsweise zu den Ozeaninseln gerechnet oder nicht gerechnet.

Die bekanntesten und mineralogisch-geochemisch best untersuchten Ozeaninseln sind sicherlich die Hawaii-Inseln. Ein favorisiertes Modell für die Entstehung solcher linearer Strukturen ist das *Hot Spot-Modell*, wonach die ozeanische Platte über einen stationären Hot Spot in der Asthenosphäre driftet, den man sich als „Plume“ oder Diapir vorstellen kann. Das mag durch Abbildung 118 veranschaulicht werden<sup>158</sup>.

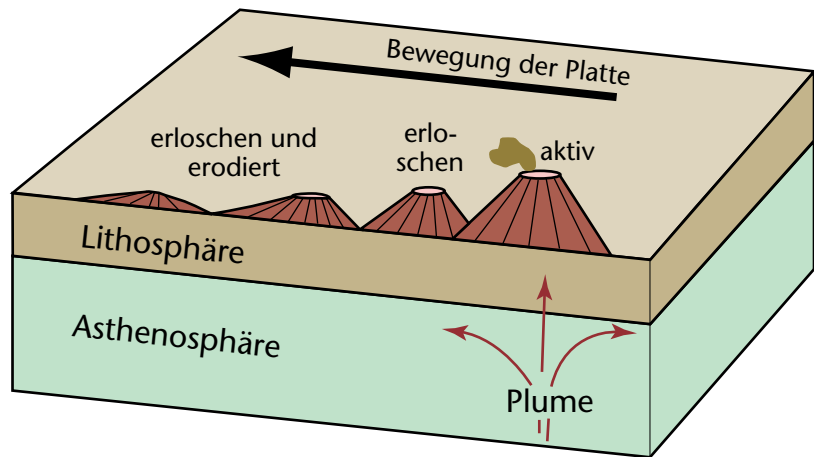


ABBILDUNG 118 Illustration der Plattenbewegung über einen stationären Hot Spot, welche die Bildung von linearen Vulkanketten verursachen kann

Die Basalte der Ozeaninseln (abgekürzt *OIB* genannt) und Seamounts sind sowohl tholeiitischer als auch alkalibasaltischer Natur. Darüber hinaus können gelegentlich  $\text{SiO}_2$ -übersättigte Schmelzen auftreten – Alkalirhyolithe. Die Tholeiite unterscheiden sich chemisch deutlich von denen der Ozeanrücken. Das betrifft vor allem die hoch inkompatiblen Spurenelemente, die relativ zu denen in MORB angereichert sind. Die REE-Muster der Ozeaninseltholeiite ähneln denen von E- oder P-type MORB, während die Alkalibasalte der Ozeaninseln stärker an leichten REE angereichert sind und schon kontinentalen Alkalibasalten ähneln, was Abbildung 119<sup>145</sup> zu entnehmen ist.

Die Geochemie der REE ist allein nicht in der Lage, die Petrogenese der Ozeaninselbasalte entscheidend zu erhellen. Sie würde es erlauben, diese Vulkanite aus denselben Quellregionen abzuleiten, aus denen auch die MORB stammen, nur durch niedrigere Aufschmelzgrade unterschieden. Die Nd-, Sr- und Pb-Isotopengeochemie zeigt sehr große Variationen bei diesen Basalten, die von einer Überlappung mit Werten für MORB (also zeitintegriertes  $\text{Sm}/\text{Nd} > \text{bis} \gg \text{chondritisch}$ , z.B. Hawaii, Island) bis zu sehr radiogen für mindestens eines der Isotopensysteme reichen (also zeitintegriertes  $\text{Sm}/\text{Nd} < \text{chondritisch}$ , zeitintegriertes  $\text{Rb}/\text{Sr} > \text{„bulk-}$

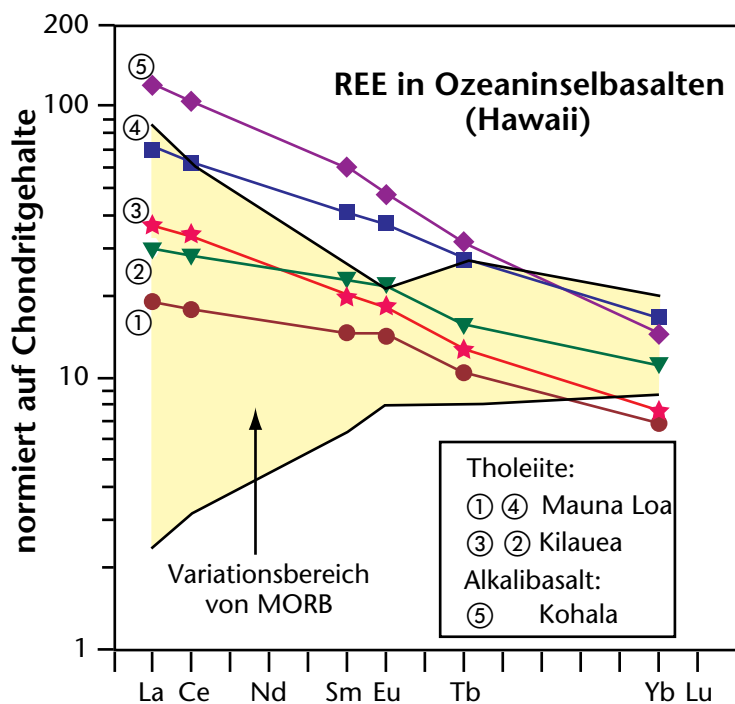


ABBILDUNG 119 Seltene Erden in Basalten von Hawaii



earth“, z.B. Kerguelen, Samoa, Tahiti). Das würde im Fall der Tholeiite mit zeitintegriertem Sm/Nd < chondritisch Aufschmelzgrade von <<10% des Peridotits erfordern und widerspricht phasenpetrologischen Beschränkungen<sup>168</sup>, wonach der Aufschmelzgrad >10% sein sollte.

Daher sind zur Genese von Ozeaninselbasalten auch komplexe Modelle der Entstehung entwickelt worden, die eine Mischung von alter subduzierter ozeanischer Kruste und Peridotit vorziehen<sup>169,170,171</sup>. Danach sammelt sich subduzierte ozeanische Kruste an der seismischen Diskontinuität in 670 km oder gar an der Mantel-Erdkern-Grenze an, heizt sich im Laufe von  $>10^8$  a infolge der gegenüber der Umgebung höheren Gehalte an radioaktiven Elementen auf, wird dadurch gravitativ instabil und beginnt als Plume (oder Diapir) aufzusteigen, so wie das auch in Abbildung 111, Seite 127 skizziert ist. Partielle Aufschmelzung und Mischung mit Mantelperidotit mag in Tiefen >100 km stattfinden, solche Magmen damit aus größeren Tiefen stammen als MORB-Schmelzen. Andererseits lassen sich hohe  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse von Ozeaninselbasalten durch Anteile von Komponenten primitiven Erdmantels deuten. In jedem Fall scheint ein tiefer Ursprung der Ozeaninselbasalte wahrscheinlich.

*Seamounts* können zum geringen Teil als Fortsetzung der linearen Ketten von Ozeaninseln angesehen werden (z.B. die der Hawaii-Emperor-Kette) und haben in dem Fall denselben tiefen Ursprung. Für die isolierten Seamounts trifft das sicherlich nicht zu. Der Chemismus der Basalte der Seamounts reicht von tholeiitisch bis alkalibasaltisch, und dementsprechend variabel sind auch die REE-Muster. Die tholeiitischen Basalte der *ozeanischen Plateaus* zeigen in ihren REE-Mustern und in ihrer Nd-Isotopie Charakteristika, die sie näher an die N-type und T-type MORB-Magmen rücken lässt als an Ozeaninselbasalte (siehe Abbildung 120<sup>162</sup>). Seit Ende der achtziger Jahre wird für

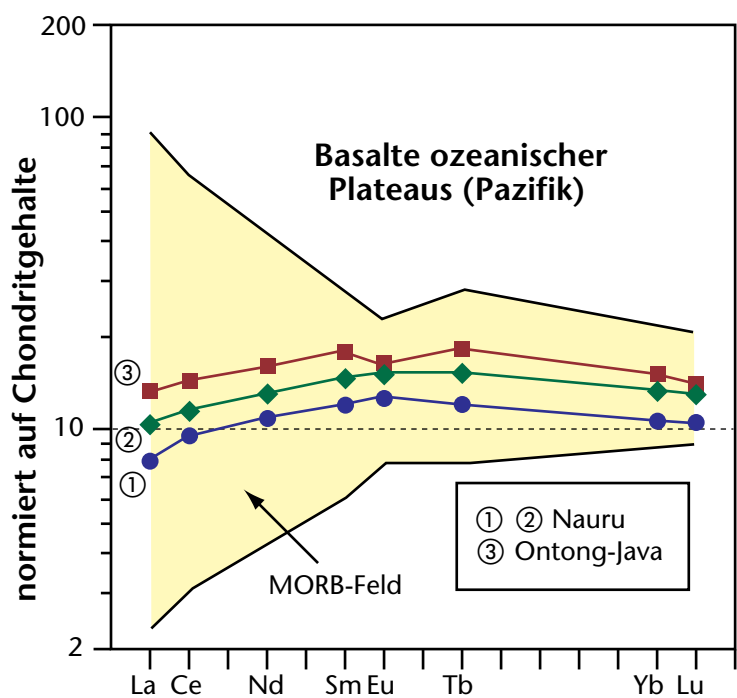


ABBILDUNG 120 Seltene Erden in ozeanischen Plateaubasalten aus dem Südwestpazifik

die Entstehung der mächtigen ozeanischen Plateaus (Manihiki und Ontong-Java) und vor allem der kontinentalen Flutbasalte Aufschmelzen im Dach von ausgedehnten, aus dem unteren Erdmantel aufsteigenden Plumes verantwortlich gemacht<sup>172</sup>, wobei sich das Plume-Material stark mit normalem Mantel der Umgebung mischt. Darauf wird bei der Besprechung der Flutbasalte noch einzugehen sein, deren Entstehung man heute genauso sieht.

### 6.2.3 Erweiterte REE-Diagramme

Die REE-Daten vieler Magmen sind allein nicht zur Klassifikation und Erhellung der Petrogenese dieser Gesteine geeignet. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, weitere Spurenelemente, die bei gängigen Analyseverfahren (Röntgenfluoreszenz, Neutronenaktivierungsanalyse, ICP) anfallen, zusätzlich für diese Zwecke zu benutzen. Ein Ergebnis dieser

Bemühungen sind die erweiterten REE-Diagramme, in denen die Daten für zusätzliche

**TABELLE 24:** Elementgehalte in C1-Chondriten, primitivem Erdmantel und Magmatiten der Ozeane und Ozeanränder [alle Werte in ppm<sup>a</sup>

Element	C1-Chondrite	primitiver Erdmantel	N-MORB	E-MORB	OIB	JB-2	JA-1
Cs	0.188	0.032	0.0070	0.063	0.387		
Rb	2.32	0.635	0.56	5.04	31	6.2	11.8
Ba	2.41	6.99	6.30	57	350	208	307
W	0.095	0.020	0.010	0.092	0.560	0.26	0.27
Th	0.029	0.085	0.120	0.60	4.00	0.34	1
U	0.008	0.021	0.047	0.18	1.02	0.17	0.35
Nb	0.246	0.713	2.33	8.30	48.0	4	3
Ta	0.014	0.041	0.132	0.47	2.70		
K	545	250	600	2100	12000	3570	6810
La	0.237	0.687	2.50	6.30	37.0	2.3	5.85
Ce	0.612	1.775	7.50	15.0	80.0	6.6	22.4
Pb	2.47	0.185	0.30	0.60	3.20	5.5	5.8
Pr	0.095	0.276	1.32	2.05	9.70	8.7	
Mo	0.92	0.063	0.31	0.47	2.40	0.54	0.85
Sr	7.26	21.1	90	155	600	173	266
P	1220	95	510	620	2700	435	700
Nd	0.467	1.354	7.30	9.00	38.5	6.4	8.2
F	60.7	26	210	250	1150	120	170
Hf	0.1066	0.309	2.05	2.03	7.80	1.1	
Zr	3.87	11.2	74	73	280	50	90
Sm	0.153	0.444	2.63	2.60	10.0	2.27	4.8
Eu	0.058	0.168	1.02	0.91	3.00	0.83	1.38
Sn	1.72	0.170	1.1	0.8	2.7	0.5	0.8
Sb	0.16	0.005	0.01	0.01	0.03		
Ti	445	1300	7600	6000	17200	7130	5220
Gd	0.2055	0.596	3.68	2.97	7.62	3.8	4.8
Tb	0.0374	0.108	0.670	0.530	1.050	0.73	
Dy	0.2540	0.737	4.55	3.55	5.60	3.98	5.45
Li	1.57	1.60	4.3	3.5	5.6	8	11
Y	1.57	4.55	28	22	29	25	31
Ho	0.0566	0.164	1.01	0.790	1.06		
Er	0.1655	0.48	2.97	2.31	2.62	2.55	3.5
Tm	0.0255	0.074	0.456	0.356	0.350		
Yb	0.170	0.493	3.05	2.37	2.16	2.54	3.26
Lu	0.0254	0.074	0.455	0.354	0.300		

- a. Daten für C1-Chondrite, primitiven Erdmantel, N-type MORB, E-type MORB und Ozeaninselbasalte (OIB) aus Sun & McDonough<sup>161</sup>; die Basaltdaten sind dabei Mittelwerte einer Auswertung von vielen Literaturdaten. Die Proben JB-2 und JA-1 sind Standardgesteine (Basalt bzw. Andesit) des Geol. Survey of Japan aus dem japanischen Inselbogen<sup>175</sup>

Elemente – auch Hauptelemente – dem Grad ihrer Inkompatibilität entsprechend, in die REE-Diagramme eingepaßt werden, die inkompatibelsten Elemente am weitesten links.

Diese Anordnung ist rein empirisch, hat also keine theoretische (kristallchemische) Grundlage, und je nachdem, welchen Zweck man mit diesen Diagrammen verfolgt und welche Minerale bei der Bildung der Schmelzen eine Rolle spielen, kann man unterschiedliche Kompatibilitätsskalen der Elemente erhalten.

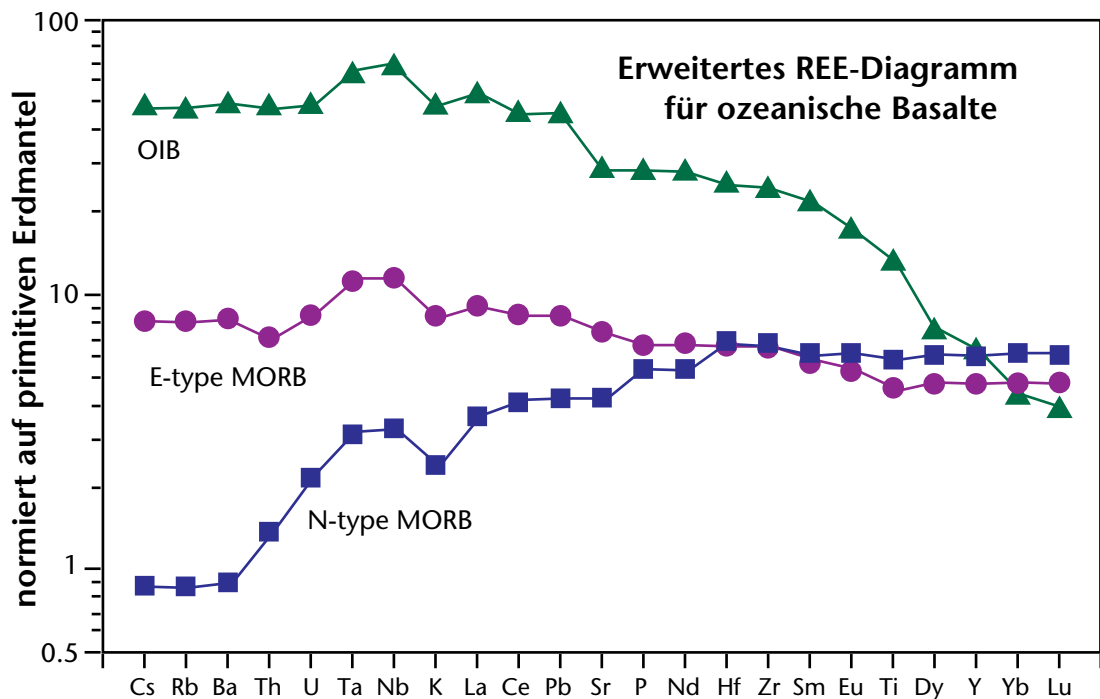


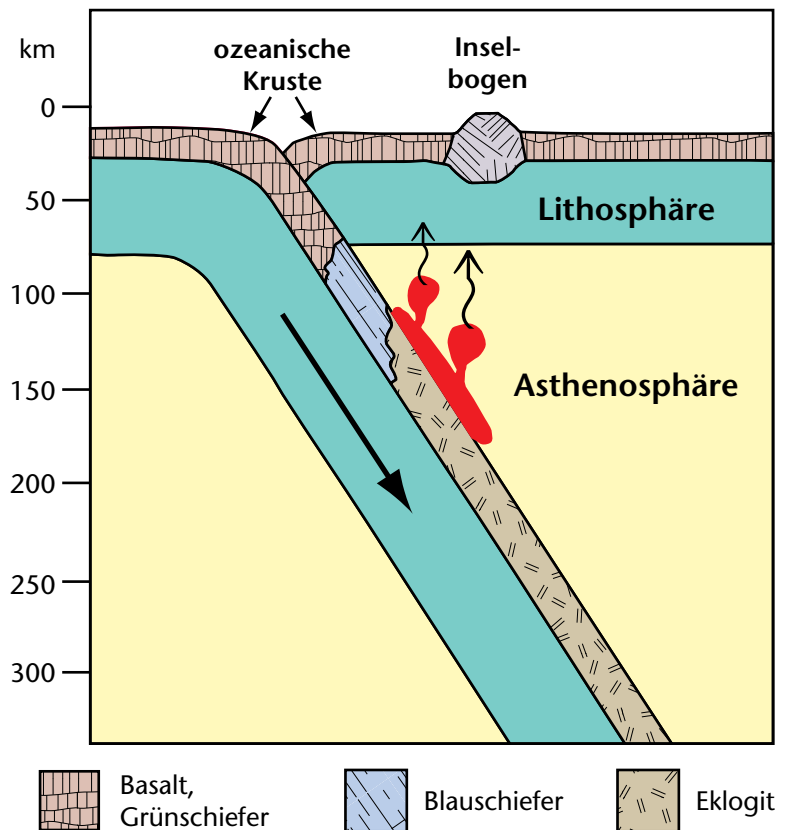
ABBILDUNG 121

Aufgetragen nach den Durchschnittswerten für unfraktionierten Erdmantel von Sun & McDonough (1989)<sup>161</sup> mit Ausnahme von Cs und Pb. Deren Gehalte wurden durch Rückrechnung auf den Erdmantel über die konstanten Verhältnisse von  $Rb/Cs = 80$  und  $Ce/Pb = 25$  berechnet, die in ozeanischen Basalten (MORB, OIB) gemessen wurden, also  $Cs_{\text{Mantel}} = 0.635/80 = 0.0079$  und  $Pb_{\text{Mantel}} = 1.775/25 = 0.071$ . Diese konstanten Verhältnisse bedingen denselben Grad an Inkompatibilität für Ce und Pb bei den Prozessen (partielle Aufschmelzung und evtl. fraktionierte Kristallisation), die zur Bildung ozeanischer Basalte führen. Ohne die Umrechnung müßte dem Pb eine erheblich größere Inkompatibilität zugeschrieben werden, und es müßte zwischen Th und U aufgetragen werden.

In den meisten erweiterten REE-Diagrammen werden als Maß der Inkompatibilität die auf die Gehalte in primitivem Erdmantel normierten Elementhäufigkeiten in MOR-Basalten benutzt<sup>173</sup>. Eine andere Möglichkeit, die sich für die Untersuchung von Krustenbildungsprozessen anbietet, ist die Normierung auf Gehalte in der kontinentalen Erdkruste<sup>174</sup>. Im erstgenannten Fall ergibt sich für MORB natürlich ein glattes Muster, im zweiten Fall für die Durchschnittszusammensetzung der kontinentalen Kruste. Andere basische Magmatite dagegen fallen durch „Anomalien“ bei einigen Elementen auf, die evtl. Rückschlüsse auf ihre Petrogenese erlauben oder zumindest charakteristisch für eine bestimmte geotektonische Umgebung sind. Diese „Anomalien“ verleihen den Diagrammen ein unregelmäßiges Zickzackmuster, weshalb sich im Angelsächsischen der Name *Spidergrams* für die erweiterten REE-Diagramme durchgesetzt hat. Das Zickzackmuster hat seine Ursache darin, daß Elemente nebeneinander angeordnet werden, die sich in Abhängigkeit von der Mineralzusammensetzung des Ausgangsgesteins oder der Kristallite geochemisch völlig verschieden verhalten können. So sind z.B. Ta, Nb oder Th für die meisten den oberen Erdmantel aufbauenden Minerale extrem inkompatibel; dasselbe gilt für aus basischen bis

ultrabasischen Schmelzen auskristallisierende Minerale. Die Gegenwart von residualem Phlogopit, Amphibol (Ta, Nb) oder Apatit (Th) oder deren Ausscheidung bzw. die von Fe-Ti-Oxiden (z.B. Rutil unter Subduktionszonenbedingungen) aus (ultra)basischen Schmelzen kann aber dazu führen, daß die Inkompatibilität dieser Elemente stark abnimmt, so daß sich in den Partialschmelzen des Mantels oder den Restschmelzen einer fraktionierten Kristallisation eine Depression der normierten Gehalte von Ta, Nb und/oder Th ausbildet. Es kommt noch hinzu, daß nebeneinanderstehende Elemente z.T. mit anderen analytischen Methoden und mit unterschiedlicher Präzision gemessen werden, was allein schon ausreichend sein kann, um Anomalien vorzutäuschen. Das Zickzackmuster führt leider dazu, daß die erweiterten REE-Diagramme oft schwer lesbar sind und ihre Interpretation esoterisch anmutet.

In Tabelle 24 sind die zur Normierung erforderlichen Elementgehalte für CI-Chondrite, den primitiven oberen Erdmantel sowie für charakteristische Gehalte verschiedener ozeanischer basischer bis intermediärer Magmatite angegeben. In einem erweiterten REE-Diagramm sind in Abbildung 121 die mittleren Elementgehalte für N-type MORB, E-type MORB und Ozeaninselbasalt geplottet. Einige Elemente auf der linken Hälfte des Diagramms werden von verschiedenen Autoren etwas unterschiedlich angeordnet. Das liegt daran, daß für einige Elemente deren Gehalte in primitivem Erdmantel nicht genau bekannt sind, weil sie sich, z.B. auf Grund der Flüchtigkeit der Elemente, nicht aus dem Chondritmodell der Erde ableiten lassen. Ein anomales geochemisches Verhalten



**ABBILDUNG 122** Die ozeanische Kruste wird unter Inselbögen in Amphibolit und dann in Eklogit transformiert. Bei Abbau der Amphibole wird Wasser frei, das den darüberliegenden Mantel infiltrieren kann und seinen Solidus erheblich erniedrigt.

zeigt das Pb. Auf Grund seiner Kompatibilität bei der Entstehung von Basaltschmelzen unter den mittelozeanischen Rücken und Ozeaninseln wird es neben Ce plaziert. Da MOR Basalte aus einem zeitintegriert an inkompatiblen Elementen verarmten Erdmantel stammen, wäre zu erwarten, daß die Mantelquelle über ein U/Pb-Verhältnis verfügt, das erheblich unterhalb des Verhältnisses in primitivem Erdmantel liegt. In einem  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Isotopendiagramm sollte sich das in einer Lage der MORB links der Geochronen äußern. Tatsächlich liegen sie rechts oder zumindest nahe der Geochronen. Das kann damit erklärt werden, daß ein großer Teil des Pb durch hydrothermale Prozesse an Spreizungszentren aus dem Basalt in Sulfide und Sedimente übertritt und zudem in Subduktionszonen aus der abtauchenden Ozeankruste in die Fluide und damit die Inselbogenvulkanite übertritt. Per Saldo verhält sich das Pb dadurch fast genauso inkompatibel wie  $\text{U}^{176}$ .

Benachbarte Elemente in den erweiterten REE-Diagrammen haben ähnliche Verteilungskoeffizienten für Aufschmelzprozesse im Erdmantel, und benachbarte hoch inkompatible Elemente haben daher häufig ziemlich konstante Verhältnisse in MORB und OIB, aus denen man direkt auf die Verhältnisse in der Quellregion schließen kann. Das betrifft z.B. Verhältnisse wie Nb/U ( $\approx 47$ ), Ta/U ( $\approx 2.7$ ) oder Ce/Pb ( $\approx 25$ )<sup>176</sup>. Solche Elementverhältnisse erfüllen damit denselben Zweck wie die Isotopenverhältnisse von z.B.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  oder die der Pb-Isotope.

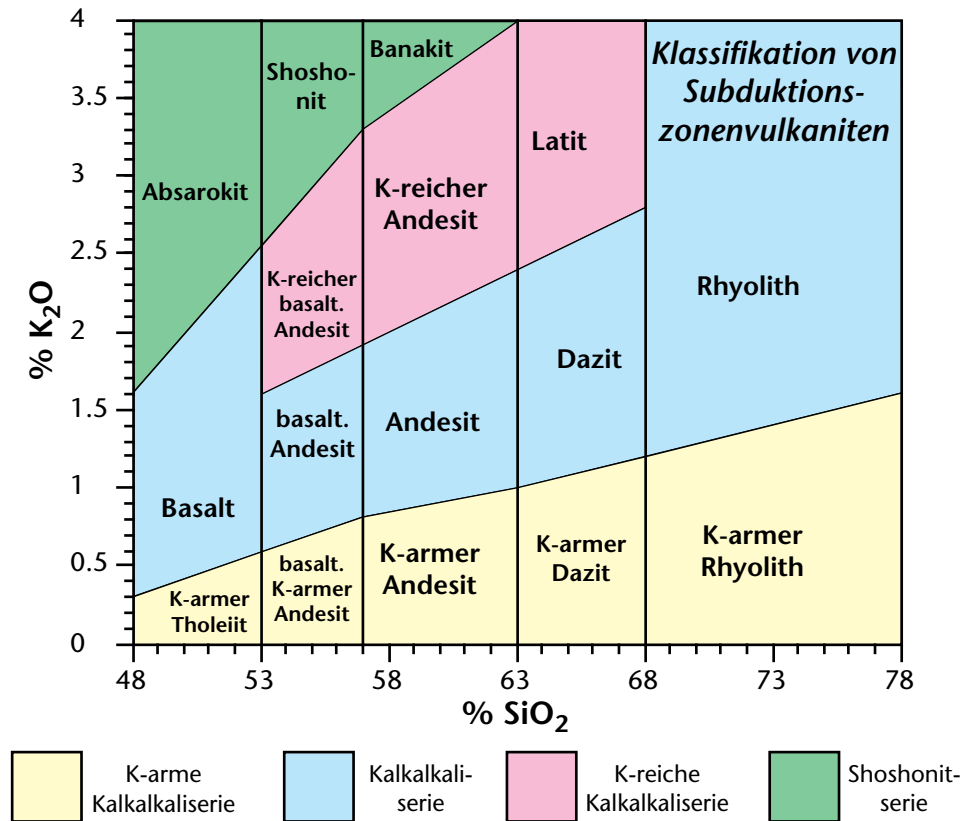


ABBILDUNG 123

In Subduktionszonen findet man verschiedene Fraktionierungsreihen, die sich in unterschiedlicher Anreicherung des K<sub>2</sub>O mit dem SiO<sub>2</sub> ausdrücken. Die Reihe mit hohen K<sub>2</sub>O-Gehalten ist auf das Reifestadium von Inselbögen beschränkt.

Neben der Erkennung von Besonderheiten in den Fraktionierungsmustern bieten die erweiterten REE-Diagramme noch eine weitere Anwendung: Nicht jedes geochemische Labor hat die Ausstattung, REE zu analysieren; die meisten Labors verfügen jedoch über eine Röntgenfluoreszenzanlage, die es gestattet, einige der in den Diagrammen auftauchenden Elemente rasch und kostengünstig zu analysieren. Mit Hilfe der Elemente Sr, P, Zr, Ti und Y läßt sich die REE-Verteilung mafischer Magmen oft in ausreichender Näherung abschätzen\*. Der P-Gehalt dient dann zur Berechnung der Nd-Konzentration, Zr zur Berechnung von Sm, Ti zur Berechnung von Eu und Y zur Berechnung der Gehalte an Dy, Ho oder Er. Es muß aber nochmals betont werden, daß dieser Analogieschluß zu völlig falschen Interpretationen führt, wenn Minerale eine wesentliche Rolle bei der Petrogenese der betrachteten Gesteine spielten, die genau diese Elemente stark von den REE fraktionieren, also z.B. Plagioklas [Sr], Zirkon [Zr], Titanomagnetit [Ti] oder Apatit [P].

\* „poor man's rare earths“

Da die Abfolge der Elemente in den erweiterten REE-Diagrammen rein empirisch ist, erlaubt ihre Stellung keine Rückschlüsse, in welchen Mineralen im Erdmantel sie beheimatet sind. So befinden sich die leichten REE in einem „trockenen“ Mantelperidotit fast quantitativ im Klinopyroxen. Das gilt zwar auch z.B. für Sr, aber schon beim P ist das eher unwahrscheinlich, da dieses Element eventuell Si in den Kristallstrukturen ersetzen kann, so daß sein Eintreten daher auch in die Strukturen anderer Mantelsilikate möglich erscheint. In einem Erdmantelperidotit mit OH-haltigen Mineralen wird Apatit sicherlich ein wichtiger oder der wichtigste P-Träger, während für die Massenbilanz der REE auch Amphibole und Klinopyroxene eine wichtige Rolle spielen.

#### 6.2.4 Magmatite der Inselbögen

Inselbögen sind bekanntlich Schauplatz der Subduktion einer von zwei kollidierenden ozeanischen Platten. Die wichtigsten Subduktionszonen befinden sich in der westlichen Umrandung des Pazifik. Bei der Entstehung der Magmen der Subduktionszonen müssen Beiträge von verschiedenen Reservoiren in Betracht gezogen werden, wie Abbildung 122, Seite 136 zeigt, nämlich die abtauchende ozeanische Kruste [metamorphosierter und teilweise hydratisierter Basalt und geringe Anteile von Sedimenten], und der Mantelkeil darüber [Asthenosphäre + (wahrscheinlich residuale) Lithosphäre]. Die ozeanische Kruste (Amphibolit, Eklogit) schmilzt und/oder dehydratisiert und metasomatiert den darüber liegenden Mantel und erniedrigt damit dessen Solidus, triggert so also dessen partielles Schmelzen. Die magmatischen Produkte in den Inselbögen werden durch tholeiitische Basalte (sowohl Tholeiite als auch Alkalibasalte) und intermediäre Gesteine andesitischer Zusammensetzung dominiert. Differenzierte saure Gesteine (Dazite, Rhyolithe) kommen nur stark untergeordnet vor. Eine Klassifikation der Subduktionszonenvulkanite zeigt Abbildung 123, Seite 137<sup>145</sup>.

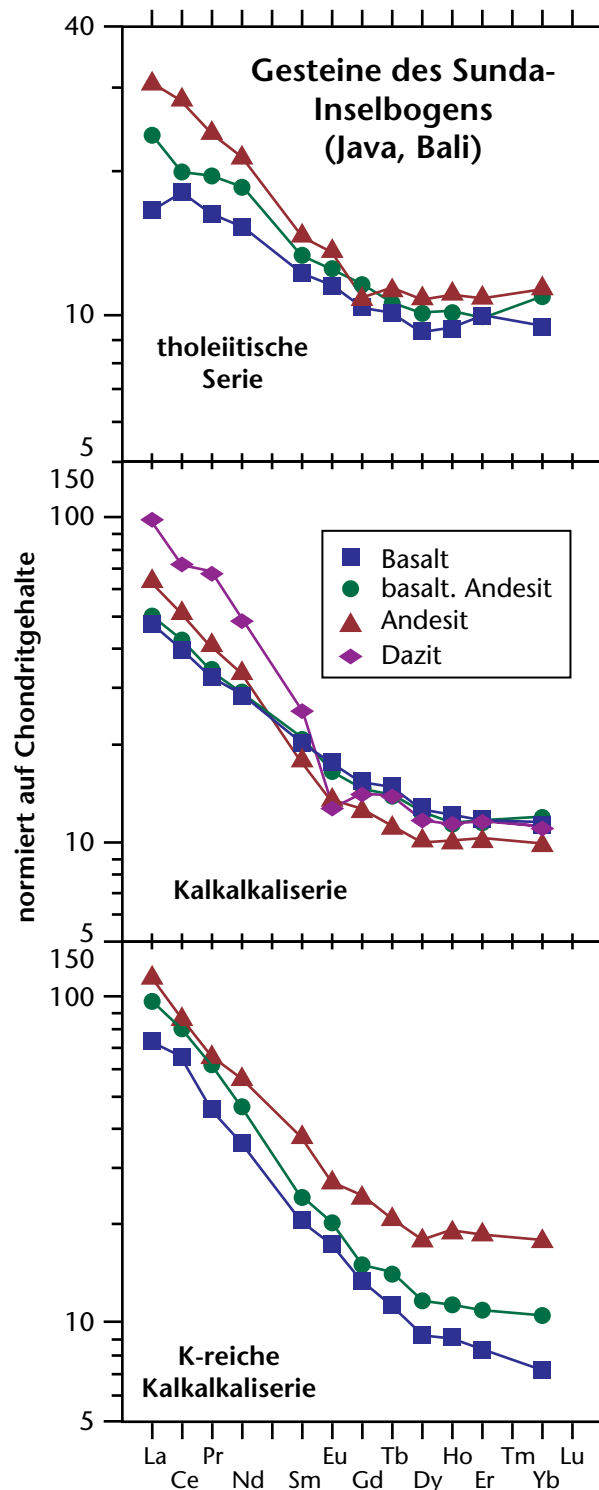


ABBILDUNG 124 Gesteinsserien mit unterschiedlichen K<sub>2</sub>O-Gehalten im Sunda-Bogen unterscheiden sich auch in ihrer REE-Anreicherung.

Die REE-Verteilung der *Inselbogentholeiite* ist meist flach bis an leichten REE angereichert (Abbildung 124 für Tholeiite aus der Subduktionszone der Sundainseln vor Java und Bali<sup>177</sup> und Abbildung 125 für den New Britain-Inselbogen östlich von Neuguinea<sup>145</sup>); Muster wie sie für N-type MORB beobachtet werden, finden sich fast nur in kontinentfernen Subduktionszonen. In der Sequenz Basalt – basaltischer Andesit – Andesit – Dazit steigen die Gehalte an REE an. Die Basaltschmelzen entstehen wohl vor allem durch partielle Aufschmelzung des asthenosphärischen Teils des Mantelkeils oberhalb der subduzierten Platte, der durch Dehydratation der subduzierten Ozeankruste an inkompatiblen Elementen angereichert wurde. Für die Entstehung der Andesitmagma wurde sowohl Fraktionierung von Basaltschmelzen als auch direkte Aufschmelzung des H<sub>2</sub>O-reichen Mantelkeils oder der subduzierten Platte vorgeschlagen (siehe Review in M. Wilson<sup>158</sup>). Da Andesite außerordentlich reich an Einsprenglingen sind, wird es sich sicherlich nicht um primäre Schmelzen handeln. Partielle Aufschmelzung der Platte erfordert residualen Granat, dessen Effekt in einer Depression der Gehalte an schweren REE sichtbar sein müsste. Am wahrscheinlichsten ist daher die Differentiation von Basalt unter niedrigen bis mittleren Drücken (Ausscheidung von Ol, Px und Plag). Dazite sind sicherlich Differentiationsprodukte der basischeren Magmen. Außerdem steigt bei gegebenem SiO<sub>2</sub>-Gehalt die Konzentration an REE in der Reihenfolge von Magmen mit niedrigem K-Gehalt zu Magmen mit hohem K-Gehalt, was durch unterschiedliche Aufschmelzgrade und/ oder unterschiedliches Ausmaß an metasomatischer Überprägung des Mantelkeils interpretiert werden kann.

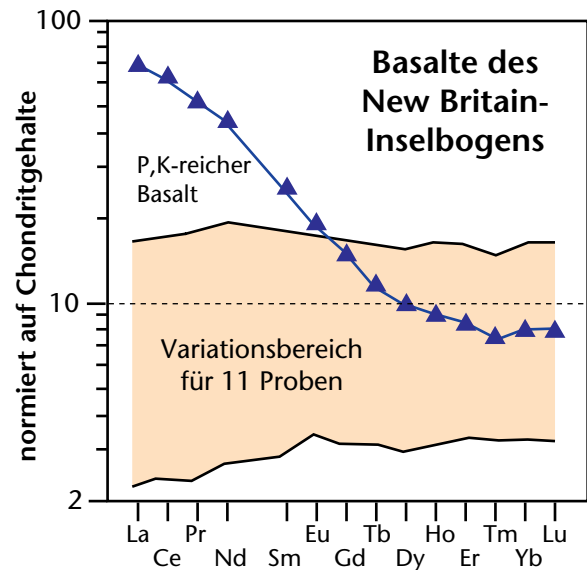
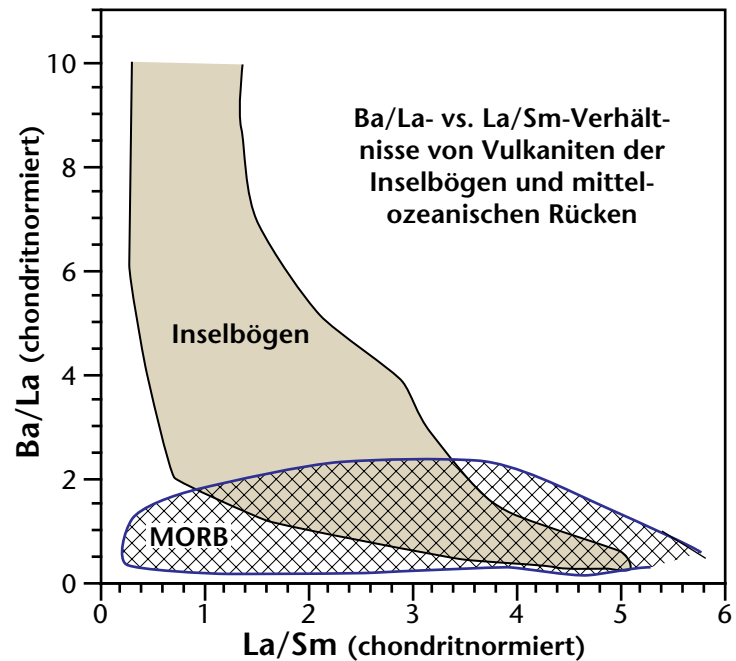


ABBILDUNG 125 Basalte von kontinentferneren Inselbögen sind von MORB z.T. mittels der Seltenen Erden kaum unterscheidbar.

Zur Unterscheidung der Inselbogentholeiite von verschiedenen Typen von an inkompatiblen Elementen angereicherten MOR-Basalten reichen die REE allein nicht aus. Wegen der Vielzahl der am Schmelzprozeß beteiligten Komponenten in Subduktionszonen und zusätzlicher fraktionierter Kristallisation, welche die Magmen erlitten haben mögen, erscheint zudem eine Modellierung der REE-Verteilungen nicht sehr sinnvoll, um deren Petrogenese entscheidend zu erhellen. Produkte hoher Aufschmelzgrade der subduzierten Ozeankruste oder geringer bis mittlerer Aufschmelzgrade von Granatperidotit und residualem Spinellperidotit sollten keine sonderlich hohen Anreicherungen der leichten REE im Vergleich zu denen in MORB zeigen und keine extrem niedrigen Gehalte an schweren REE. Dagegen sind die Ba-Gehalte solcher Tholeiite vergleichsweise hoch, was dem Beitrag von subduzierten Sedimenten – der Tonschieferkomponente – und evtl. Seewasser zugeschrieben wird<sup>178</sup>. Ausnahmen sind die Inselbögen, die weit entfernt von Kontinenten liegen (Tonga, Neue Hebriden) und nur gering mächtige Sedimentauflagen zeigen. Ein Diskriminationsdiagramm zwischen MORB und Inselbogentholeiiten beruht auf den Ba/La- und La/Sm-Fraktionierungen (siehe Abbildung 126<sup>145</sup>). Der Überlappungsbereich beider Gruppen wird i.w. von den Vulkaniten kontinentferner Subduktionszonen eingenommen, wo die Auflage an kontinentalem Sedimentmaterial (Windeintrag) gering ist.

Ein anderes und noch wichtigeres Charakteristikum, das MORB und OIB einerseits von Subduktionszonenvulkaniten unterscheidet, ist deutlich in Abbildung 127, Seite 141 in der Form von negativen *Ta*- und *Nb*-Anomalien, untergeordnet auch von Hf und Zr, zu erkennen, also von Elementen mit einem hohen Verhältnis von Ladung zu Ionenradius (*high field-strength elements HFSE*). Ähnliche negative Anomalien zeichnen zwar auch Gesteine der kontinentalen Erdkruste aus (die ja zumindest heute im wesentlichen in Subduktionszonen entsteht); Verdünnungseffekte durch Sedimentbeiträge bei



der Bildung der Subduktionszonemagmatite können die Anomalien jedoch in der Massenbilanz keinesfalls erklären. Die bevorzugte Vorstellung ist daher, daß bei der Bildung dieser Schmelzen ein residuales Mineral vorhanden ist, für das Nb und Ta kompatible Elemente darstellen, die leichten REE jedoch nicht. Dazu kämen unter den Silikaten Amphibol und insbesondere Phlogopit in Frage, unter den Oxiden Fe-Ti-Oxidminerale. Die letzteren sind allerdings nicht aus Peridotiten bekannt, sondern nur aus Eklogiten (Rutil); und die Gegenwart von Amphibol und Phlogopit in Peridotiten gilt eher als Hinweis auf metasomatische Überprägung als daß dies ein Charakteristikum residualer Mantelgesteine wäre. Gegen Amphibol spricht zudem, daß dieses Mineral auch die REE in relativ hohen Konzentrationen einbauen sollte; gegen Phlogopit sprechen die positiven K- und Ba-Spikes der Subduktionszonenvulkanite.

**ABBILDUNG 126** Vulkanite der Inselbögen unterscheiden sich z.T. von denen der ozeanischen Spreizungszentren durch höhere Ba/La-Verhältnisse bei gegebenem La/Sm. Dies kann auf subduzierte Sedimente in der Quelle des Inselbogenmagmatismus zurückgeführt werden.

### 6.2.5 Magmatite der aktiven Kontinentalränder

Zu den aktiven Kontinentalrändern gehören Kollisionen zwischen einer ozeanischen und einer kontinentalen Platte und Kollisionen zwischen zwei kontinentalen Platten. Die wichtigsten dieser Zonen befinden sich entlang der Westküste des amerikanischen Doppelkontinents sowie in einer Zone, die von den Alpen bis zum Himalaya reicht. Die charakteristischen Magmatitassoziationen solcher Zonen sind Kalkalkaligesteine, in Ozean-Kontinent-Kollisionszonen die Andesite und höher differenzierte Produkte, während in Kontinent-Kontinent-Kollisionszonen Granitoide sowie deren vulkanische Äquivalente dominieren. Gesteine tholeiitischer Zusammensetzung kommen nur noch untergeordnet vor, und zwar dann, wenn eine ozeanische Platte an der Kollision beteiligt ist. In Abbildung 128, Seite 142<sup>158</sup> werden die Häufigkeitsverhältnisse der Magmen verglichen, die bei der Kollision von zwei ozeanischen Platten bzw. einer ozeanischen mit einer kontinentalen Platte produziert werden. Die Magmatite, die bei Kontinent-Kontinent-Kollisionen entstehen, werden in diesem Kapitel nicht besprochen, weil die Gesteine dort im wesentlichen durch intrakrustales Aufschmelzen gebildet werden.



Chemisch unterscheiden sich die Magmatite von Ozean-Kontinent-Kollisionen von solchen in Kollisionen zwischen zwei ozeanischen Platten vor allem durch höhere Gehalte an K, Rb, Sr, Ba, Th und U und wesentlich variablere Zusammensetzungen der Sr-, Nd- und Pb-Isotope. Diese Charakteristika erklären sich aus der Beteiligung der kontinentalen Kruste an den Aufschmelzprozessen, was schematisch in Abbildung 130, Seite 143<sup>158</sup> illustriert ist. Danach infiltrieren fluide Phasen und basaltische Schmelzen, die durch Dehydratisierung der subduzierten Platte entstehen, den darüber liegenden lithosphärischen Erdmantel – vielleicht auch noch oberste Asthenosphäre – verändern den Mantel metasomatisch und triggern dort partielles Aufschmelzen. Die Schmelzen steigen auf; die Moho mag als Dichtefilter wirken; sie differenzieren in der tiefen Erdkruste bzw. an der Kruste-Mantel-Grenze und werden durch Assimilation von Krustenmaterial mehr oder weniger stark kontaminiert, so daß eine Magmenassoziation sehr komplexer Zusammensetzung entsteht, die nicht zuletzt vom Chemismus der jeweiligen Kruste abhängig ist. Es ist daher nicht überraschend, daß der Chemismus der Magmatite der aktiven Kontinentalränder sowohl durch den Erdmantel als auch durch die Kruste geprägt sein kann. Je mächtiger die kontinentale Erdkruste mit ihrer vergleichsweise geringen Dichte ist, desto geringer wird das Volumen extrudierter basaltischer Magmen sein.

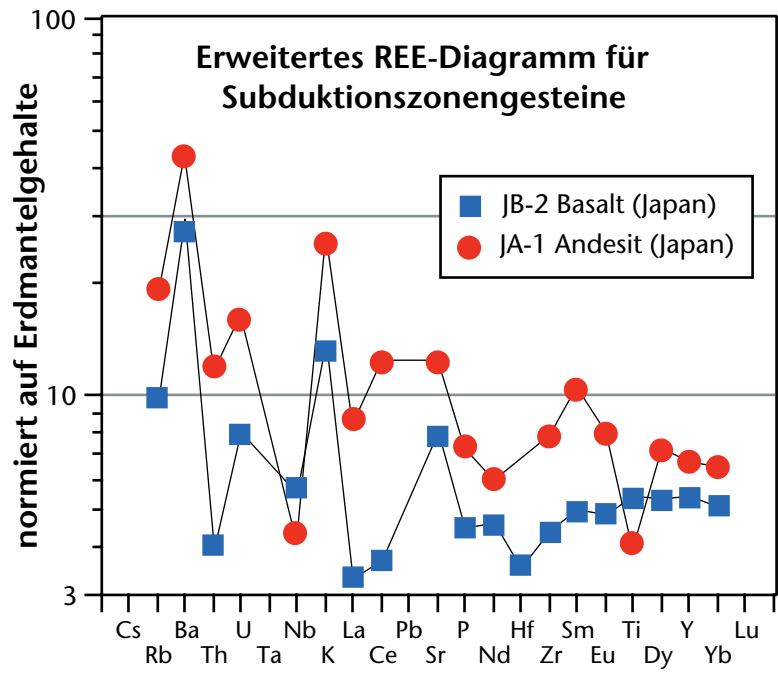


ABBILDUNG 127 Erweitertes REE-Diagramm für zwei Vulkanite aus einer Subduktionszonenumgebung

Die Magmatite der aktiven Kontinentalränder zeigen generell eine relative Anreicherung inkompatibler Spurenelemente, am stärksten ausgeprägt natürlich bei den hoch differenzierten Produkten (*Dazit*, Rhyolith und deren plutonische Äquivalente). Für je einen Andesit, Latit und Rhyolith (Standardgesteine des USGS) ist dies im erweiterten REE- und einem „gewöhnlichen“ REE-Diagramm in Abbildung 132, Seite 144 aufgetragen. Sehr charakteristisch sind auch hier die negativen Peaks bei Ta und Nb, die zumindest für den Andesit sicherlich eher den Aufschmelzprozeß im Erdmantel charakterisieren als eine Kontamination in der kontinentalen Kruste.

*Andesitische Gesteine* spielen eine große Rolle in Modellen der Entwicklung der kontinentalen Erdkruste. Die Erdkruste als Ganzes mag eine andesitische Zusammensetzung haben – eine granitische Oberkruste und eine basische Unterkruste<sup>156</sup>. Heute wird durch den kalkalkalischen Magmatismus an aktiven Kontinentalrändern und in Inselbögen  $\geq 0.5 \text{ km}^3$  Magma pro Jahr produziert<sup>156</sup>, das letztlich in die kontinentale Kruste eingebaut wird. Es ist jedoch eher unwahrscheinlich, daß derselbe Krustenwachstumsprozeß auch für das Archaikum bestimmend war, da Andesite in archaischen Krustensegmenten sehr selten sind; dort dominiert eine bimodale Suite aus basaltischen und intermediären oder sauren (Tonalite, Trondhjemite) Gesteinen.

6.2.6 Magmatite der „Back-Arc“-Becken

„Back-Arc“- oder Randbecken sind geologisch kurzlebig. Sie entstehen hinter den Vulkanketten von Inselbögen, wenn die Phase der Kompression vorübergehend einer Extension Platz macht<sup>179</sup>. Dann entwickelt sich dort ein Spreizungszentrum, das – bei geringeren Dimensionen und kürzerer Lebensdauer von maximal vielleicht 20 Ma – dem an mittelozeanischen Rücken vergleichbar ist. Beispiele sind das Lau-Becken hinter dem Tonga-Inselbogen im Pazifik oder die East Scotia Sea hinter dem

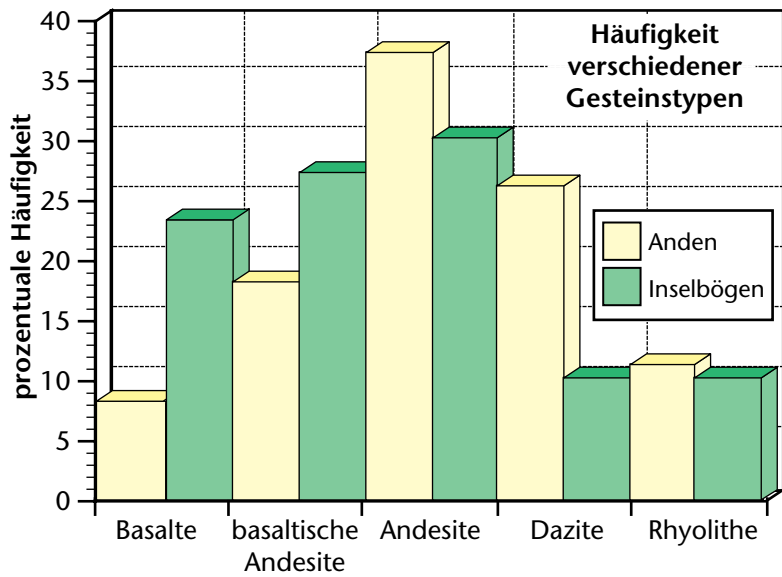


ABBILDUNG 128 Häufigkeitsverteilung von Vulkanittypen in Inselbögen und den Anden

South Sandwich-Inselbogen im südlichen Atlantik. Infolge ihrer Nähe zu Inselbögen zeigen die Basalte der Back-Arc-Becken Affinitäten, die von Inselbogen- bis MORB-Charakter reichen, wobei der MORB-Charakter mit der zeitlichen und damit verbunden auch räumlichen Entfernung vom Inselbogen zunimmt. Das spiegelt sich auch in den REE-Mustern wider, die daher nicht eigens dargestellt werden.

Die Bildung von Ophiolithen wird heute z.T. im Zusammenhang mit Back-Arc-Becken gesehen. Infolge ihrer meist größeren Nähe zu Kontinenten ist die Wahrscheinlichkeit größer, Ozeankruste eines Back-Arc-Beckens an einen Kontinent anzuschweißen als an einem mittelozeanischen Rücken gebildete Ozeankruste. Zudem haben Basalte von Ophiolithen z.T. die geochemischen Merkmale von Inselbogenvulkaniten<sup>180</sup>.

Eine Ausnahme stellen die *Boninite* (Mg-reiche Andesite) dar, die gelegentlich mit den „Fore-Arc“-Becken von Inselbögen assoziiert sind, die früher einmal eine Phase von Back-Arc-Spreading durchlaufen haben<sup>158</sup>. Ausgewählte REE-Muster sind in Abbildung 129 gezeigt<sup>181</sup>. Boninite haben mit wenigen Ausnahmen geringe REE-Konzentrationen und zeigen meist eine relative Anreicherung der leichten über die schweren REE und oft gar U-förmige Verteilungsmuster. Die hohen Mg-Gehalte deuten auf einen Ursprung aus einem residualen Erdmantel (Harzburgit) hin. Dieser mag durch fluide Phasen metasomatisch an den am leichtesten mobilisierbaren Spurenelementen angereichert sein, insbesondere den Alkalien und schweren Erdalkalien (siehe Abbildung 131).

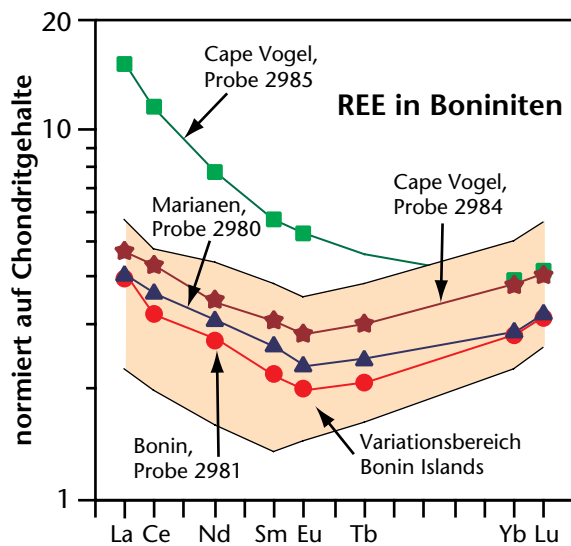


ABBILDUNG 129 Verteilung der Seltene Erden in Boniniten aus dem SW-Pazifik

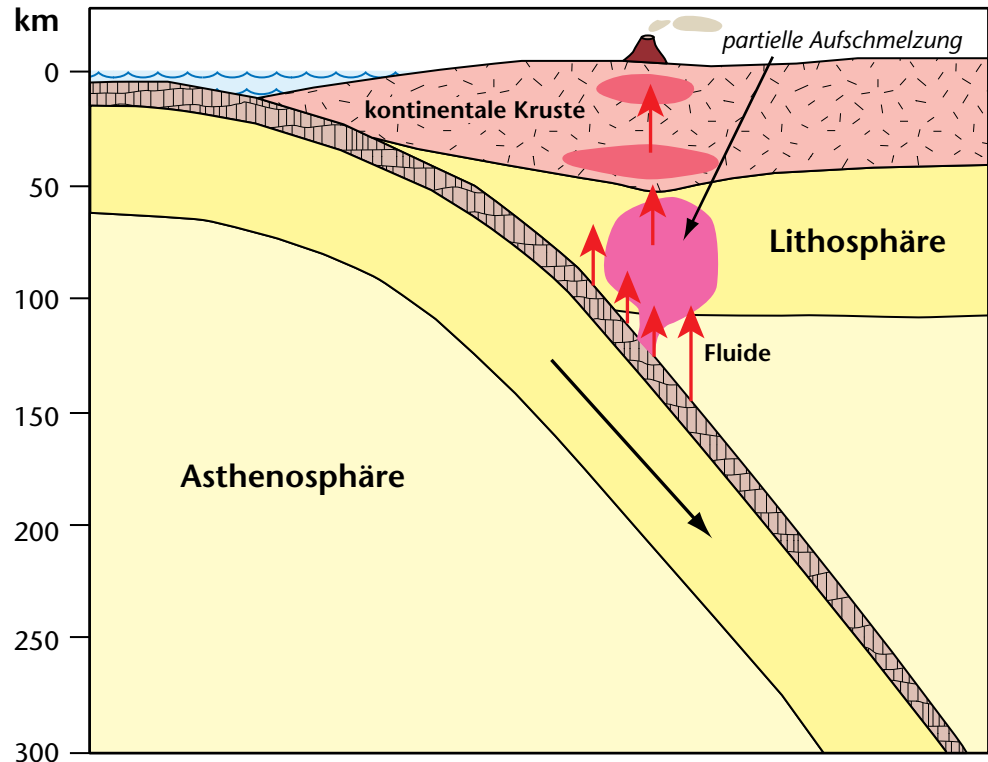


ABBILDUNG 130

Illustration der Kollision einer ozeanischen mit einer kontinentalen Platte

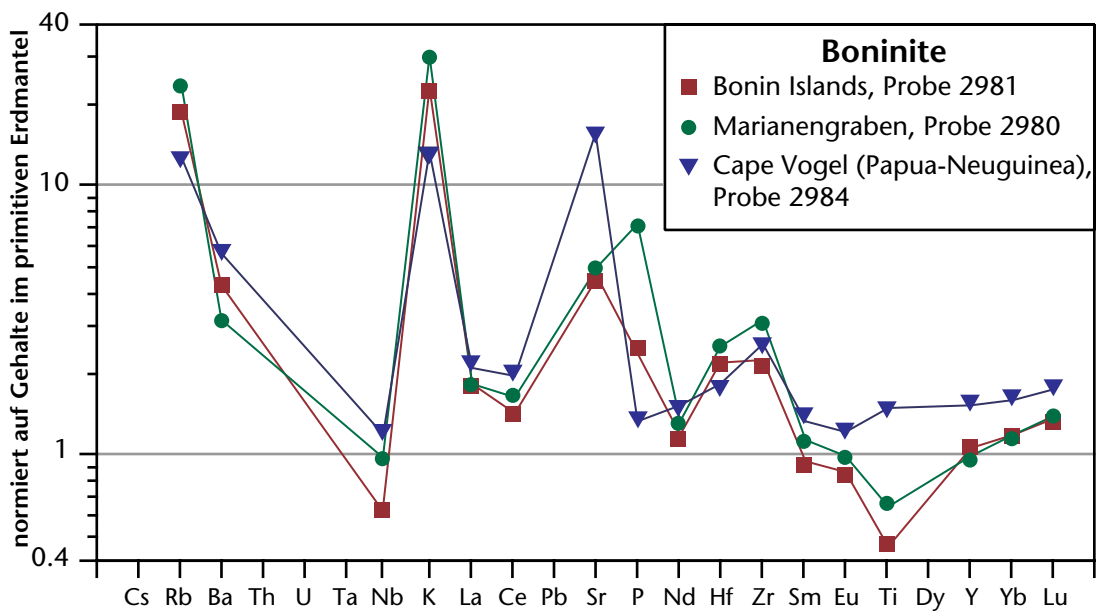


ABBILDUNG 131

erweitertes REE-Diagramm für Boninite aus dem SW-Pazifik

Die Anreicherung an leichten REE ist dagegen relativ zu den benachbarten Elementen nicht einmal sonderlich ausgeprägt. Niedrige Gehalte an Nb scheinen auch für Boninite typisch zu sein. Es sei noch daran erinnert, daß REE-Verteilungen, wie sie die Boninite zeigen, auch typisch für viele Peridotite mit residualer Hauptelementzusammensetzung sind, was zur Hypothese Anlaß gegeben hat, daß die Boninite die Produkte partieller Auf-

schmelzung von solchem Mantelmaterial sind<sup>181</sup>. Wie allerdings die zur Aufschmelzung notwendigen hohen Temperaturen in einem Fore-Arc erzeugt werden könne, ist unklar.

### 6.2.7 Kontinentale Flutbasalte

Nach den MORB machen ozeanische (Seite 133) und kontinentale Flutbasalte das größte Volumen an Vulkaniten auf der Erde aus. Es handelt sich dabei um Spalteneruptionen von überwiegend differenzierten tholeiitischen Basalten. Die Bildung der kontinentalen Flutbasalte steht, teilweise jedenfalls, in Zusammenhang mit der Ausdünnung kontinentaler Kruste. Alkalibasalte treten volumenmäßig stark in den Hintergrund. Bekannte Flutbasaltprovinzen sind das ≈1200 – 1100Ma alte Keweenawan (Lake Superior) in Minnesota, Wisconsin, Iowa und Ontario, das heute noch über eine Fläche von mehr als 10<sup>6</sup> km<sup>2</sup> nachzuweisen ist oder der Dekkan (Grenze Kreide-Tertiär) in Indien. Mit dem Auseinanderbrechen der Pangäa sind die Flutbasalte des Paraná in Südamerika und auf der anderen Seite Etendeka in Namibia, Karoo in Südafrika und eine Flutbasaltprovinz in der Antarktis assoziiert. Im Zusammenhang mit kontinentalen Flutbasalten treten des öfteren auch große Lagenintrusionen auf, z.B. der Duluth-Komplex zeitgleich mit dem Keweenawan oder Muscox mit den spätpräkambrischen Coppermine-Basalten in den kanadischen Northwest Territories<sup>158</sup>.

Die vielfach niedrigen Mg/(Mg+ΣFe)-Werte der kontinentalen Flutbasalte zeigen an, daß sie i.a. nicht als unmodifizierte Partialschmelzen von Mantelperidotit angesehen werden können. Ob der Chemismus dieser Tholeiite aber durch Differentiation von Pikriten (die man unter den frühen Eruptionen oft findet), verbunden mit Kontamination durch kontinentale Kruste geprägt wird, durch Aufschmelzung von Erdmantel ungewöhnlicher Zusammensetzung oder durch Mischung von Schmelzen aus einem tiefen Mantelplume und Komponenten aus dem umgebenden Erdmantel beim Aufstieg des Plumes, ist in den vergangenen Jahren Gegenstand kontroverser Diskussionen gewesen. Die Diskussion erschwerend, kam noch hinzu, daß die ersten Nd-Isotopendaten anzuzeigen schienen, daß die Flutbasalte aus einem primitiven Erdmantel stammen.

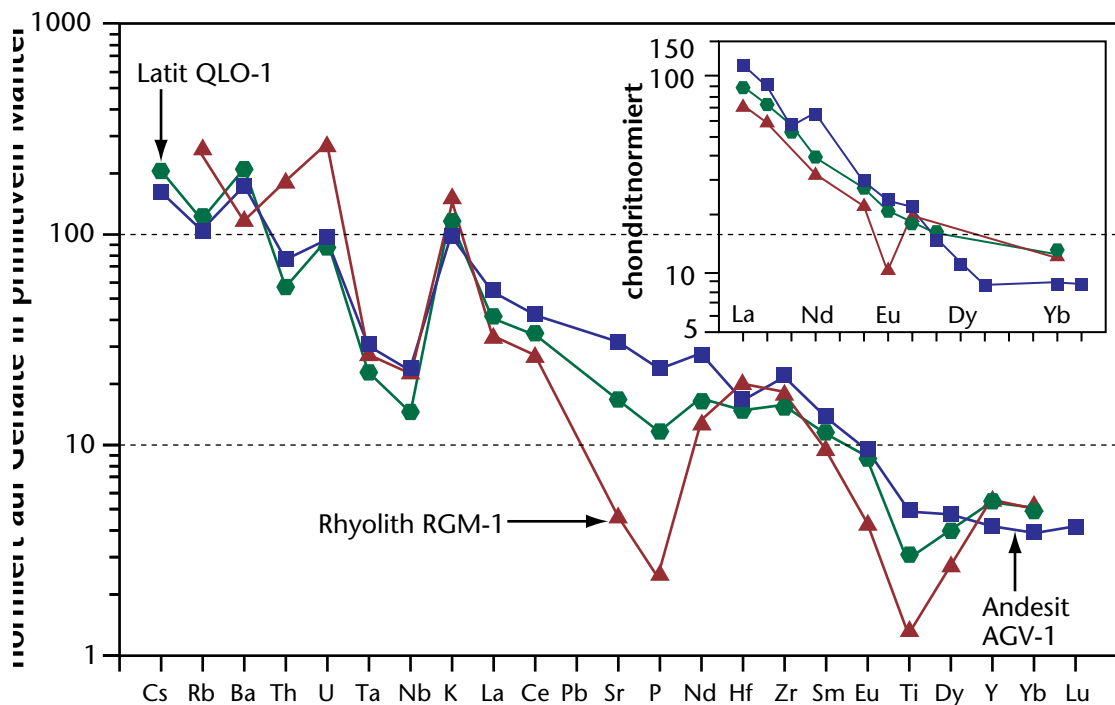


ABBILDUNG 132

Seltene Erden und andere inkompatible Elemente in Magmatiten aus einem aktiven Kontinentalrand (Oregon und Nordkalifornien)

Die REE-Muster sind zur Aufklärung ihrer Petrogenese leider wenig aussagekräftig. Flutbasalte sind generell durch Anreicherungen der leichten über die schweren REE gekennzeichnet (siehe Abbildung 133<sup>145,146</sup>). Die volumemäßig geringmächtigen Basalte mit Mg-Zahlen >50 sind vergleichbar mit E-type MORB und zeigen oft kleine positive Eu-Anomalien. Ihr Chemismus läßt sich durchaus durch Aufschmelzung von Erdmantel normaler Zusammensetzung erklären, der vielleicht metasomatisch leicht mit inkompatiblen Elementen angereichert war. Daraus könnten sich

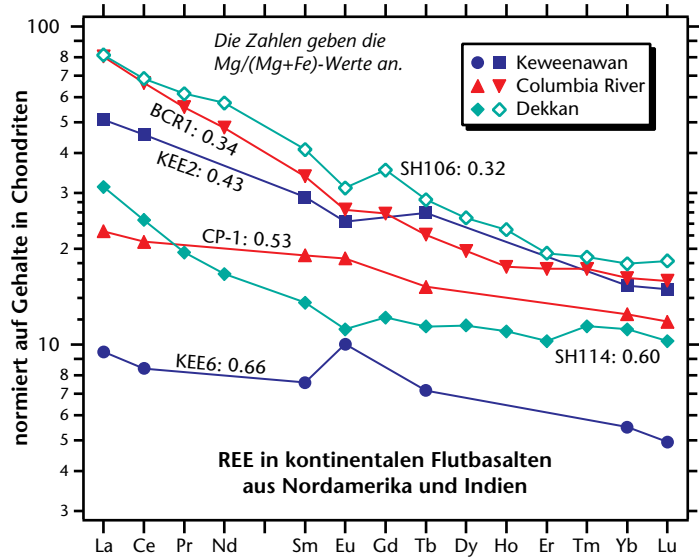


ABBILDUNG 133 Seltene Erden in kontinentalen Flutbasalten Nordamerikas

negative Eu-Anomalien entwickelt haben. Immerhin scheint mit sinkender Mg# die relative Anreicherung an leichten REE zuzunehmen. Die Isotopengeochemie zeigt, daß Flutbasalte sich durch große Variationen in den Verhältnissen von  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  und  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  auszeichnen. So wurde z.B. für die Flutbasalte der Columbia-River-Provinz im Nordwesten der USA eine Variation im  $\epsilon_{\text{Nd}}$  von mehr als 20 Einheiten gemessen. Das macht es sehr unwahrscheinlich, solche Variationen allein durch Aufschmelzung von Erdmantel ungewöhnlicher Zusammensetzung erklären zu können.

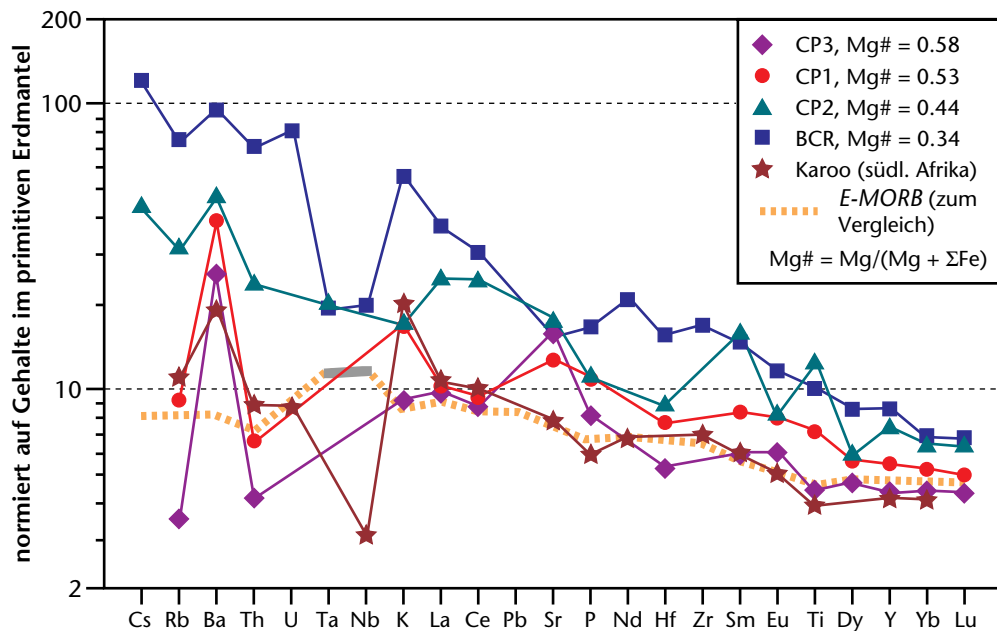


ABBILDUNG 134

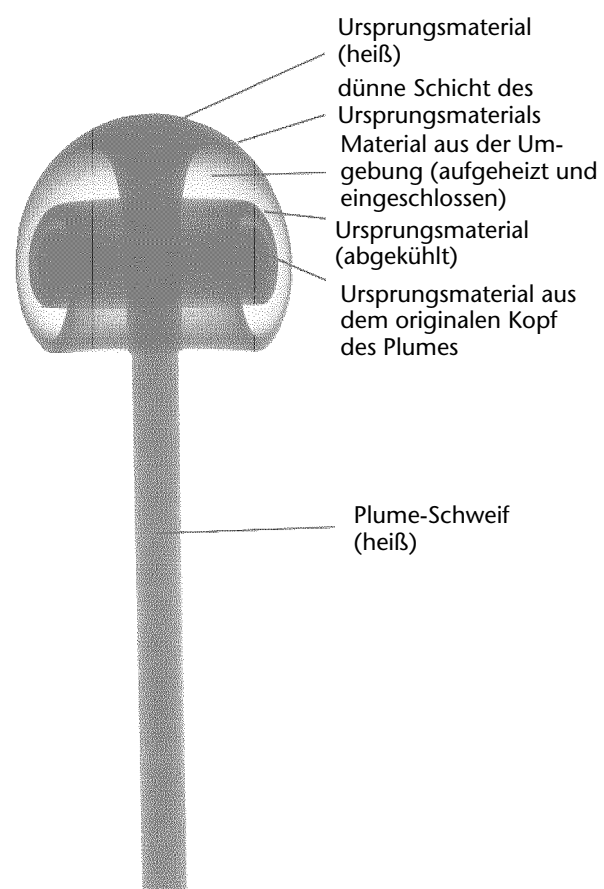
erweitertes REE-Diagramm für kontinentale Flutbasalte (Columbia River-Provinz / U.S.A. und südliches Afrika)

Sr- und Nd-Isotopenzusammensetzungen sind aber vereinbar mit der Kontamination basaltischer Magmen, abgeleitet aus einem normalen Erdmantel, durch Si-reiche kontinen-

tale Kruste<sup>182</sup>. Dafür sprechen in dem erweiterten REE-Diagramm (Abbildung 134) insbes. die Ba-Spikes der Columbia River-Basalte. Die Depressionen bei Nb und Ta der Proben BCR und dem Karoo-Basalt könnten ebenfalls ein Indiz für Krustenkontamination sein oder aber, in Anbetracht der stark fraktionierten Zusammensetzung des BCR [sehr niedriges  $Mg/(Mg+\Sigma Fe)$ ], Ausdruck der Kristallisation von Ti-Oxiden. Der Nachweis von Krustenkontamination fällt bei den Flutbasalten schwer, weil in diesen Komplexen kontinentale Kruste in der Regel nicht aufgeschlossen ist. Da zudem die Assimilation von Nebengestein mit fraktionierter Kristallisation einher geht, sind die Chancen einer überzeugenden Modellierung der chemischen Entwicklung von Flutbasalten gering.

In einem Sr-Nd-Isotopendiagramm scheinen die Daten für Flutbasalte parallel dem Manteltrend zu verlaufen und bei niedrigen  $\epsilon_{Nd}$ -Werten ( $\leq 0$ ) hyperbolisch zu hohen  $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Werten aufzufächern<sup>183</sup>. Das wird von den Autoren als Indiz gewertet, daß ein Plume aus dem tiefen Erdmantel in den oberen Erdmantel eindringt und partiell aufschmilzt. Die Schmelze wird mit Teilschmelzen des oberen Mantels gemischt und beim Eindringen in die kontinentale Erdkruste variabel durch Aufschmelzung von Nebengestein kontaminiert.

Die *Plume-Hypothese* hat in den vergangenen zwei Jahren erheblichen Auftrieb erhalten, zum Beispiel durch Laborexperimente mit viskosen Sirups<sup>184,185</sup> oder die Hinweise auf im Vergleich zur Umgebung kälteres Material im tiefen Erdmantel, das sich als subduzierte Platten interpretieren läßt<sup>186</sup>. Ein experimentell erzeugter Plume ist in Abbildung 135 dargestellt. Die Experimente zeigen, daß sich der Kopf des Plumes beim Aufstieg ausdehnt und Nebengesteinsmaterial umfließt und einschließt. Wenn der Plume an der Kern-Mantel-Grenze seinen Aufstieg beginnt und dort einen Durchmesser von  $\approx 1000\text{km}$  hat, wird der Kopf beim Eindringen in die Lithosphäre und der partiellen Aufschmelzung infolge adiabatischer Dekompression einen ungefähr doppelt so großen Durchmesser haben. Das erklärt, weshalb der kontinentale Flutbasaltvulkanismus, z.B. im Dekkan, über eine solche Distanz hinweg praktisch zeitgleich mit sehr hohen Magmenproduktionsraten einsetzt und nach wenigen  $10^6\text{a}$  abebbt; zu diesem Zeitpunkt soll der Vulkanismus nur noch aus dem „Schweif“ gespeist werden. Idealerweise sollte dann die Spur des Vulkanismus die Wanderung der Lithosphärenplatte über den stationären Hot Spot nachzeichnen. Die pikritischen Magmen, die oft das früheste Stadium des Flutbasaltvulkanismus markieren, stellen dabei hohe Aufschmelzgrade des nicht kontaminierten Ursprungsmaterials im Dach des Plumes dar; die tholeiitischen Magmen entstehen durch geringere Aufschmelzgrade des kühleren hybriden Materials (Mischung aus Quellmaterial und eingeschlossenem peridotitischem Erdmantel). Wenn



**ABBILDUNG 135** Modell eines Plumes; der Schweif bleibt im Kontakt mit der Quellregion und dient als Förderkanal, solange die Verbindung zur Quelle nicht abreißt.

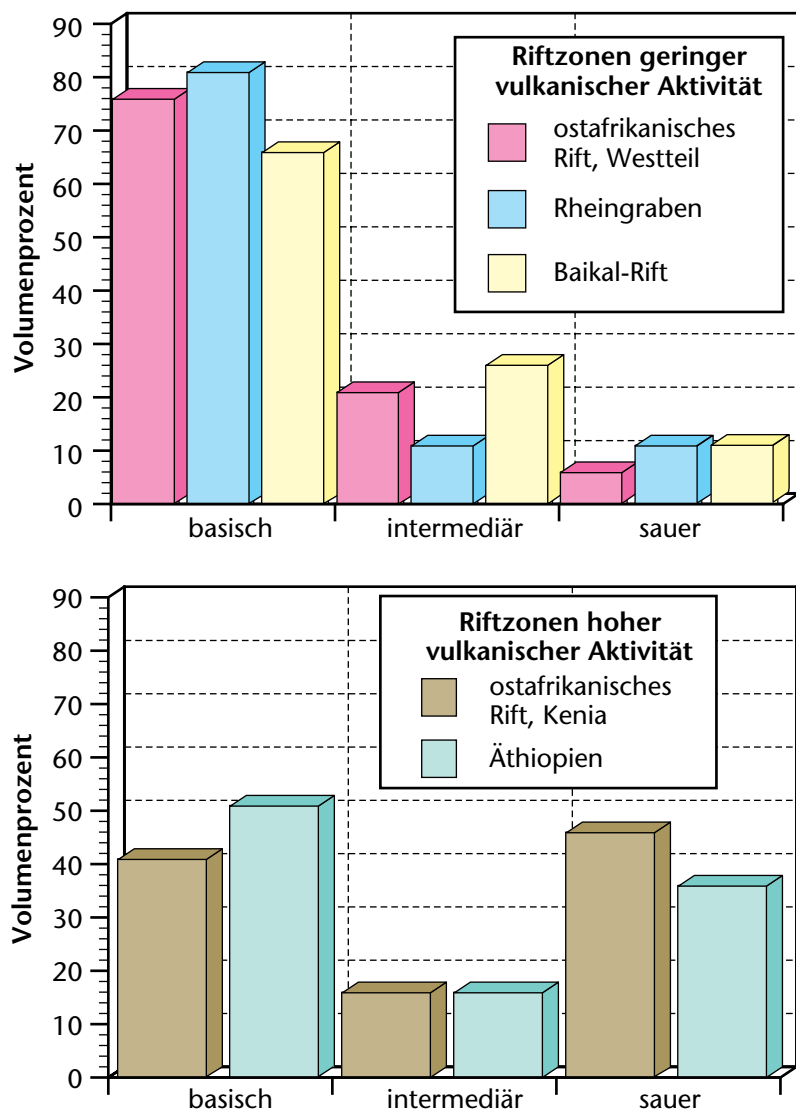
Wenn

die Quelle des Plumes identisch ist mit derjenigen der Ozeaninselbasalte, lässt sich erklären, weshalb gerade die pikritischen Magmen merklich an inkompatiblen Elementen angereichert sind, die tholeiitischen Laven dagegen nicht. Der Dekkan-Vulkanismus mag seine Spur in der Chagos-Lakkadiven-Kette im Indischen Ozean hinterlassen haben; heute säße der Hotspot (Schweif des Plumes) ungefähr unter der vulkanisch aktiven Insel Réunion. Auch die Bildung der gewaltigen ozeanischen Plateaus im Südwestpazifik (Ontong-Java, Manihiki) wird aufsteigenden tiefen Plumes zugeschrieben. Interessanterweise setzt der Vulkanismus im Ontong-Java Plateau vor ca. 120 Ma ein parallel mit dem Beginn der extrem langen geomagnetisch normal polarisierten Epoche („Superchron“), die von etwa 118 bis 83 Ma Jahre vor heute währt. Inwieweit allerdings eine ursächliche Verbindung zwischen dem äußeren Erdkern, in dem das Geomagnetfeld der Erde erzeugt wird, und dem Aufstieg gewaltiger Plumes von der Kern/Mantel-Grenze hergestellt werden kann, ist nicht unmittelbar klar. Der Diskussion der Plume-Hypothese sind inzwischen internationale Konferenzen gewidmet<sup>187</sup>.

6.2.8

**Vulkanismus kontinentaler Riftzonen und K-reiche kontinentale Vulkanite**

Im Zusammenhang mit Extensionstektonik (Ausdünnung der Kruste) tritt auf den Kontinenten generell basaltischer Vulkanismus auf. Das gilt sowohl für die aus Spalteneruptionen stammenden kontinentalen Flutbasalte, die in Kapitel 6.2.7, Seite 144 besprochen wurden, als auch für den mehr isolierten und geringmächtigen alkalibasaltischen Vulkanismus, den man in Rift- und Grabenstrukturen findet. Das bei weitem größte solche Gebiet ist das ostafrikanische Riftsystem, das allein in Kenia und Äthiopien  $\approx 500000\text{km}^3$  an Volumen ausmacht, verglichen mit nur  $12000\text{km}^3$  im Rio Grande-Rift (südliche USA) und  $\approx 5000\text{km}^3$  im Baikal-Rift (Ostsibirien)<sup>158</sup>. Zu den kontinentalen Riftzonen gehört auch der Oberrheingraben mit den benachbarten Gebieten des Westerwaldes und der Eifel, in denen der Vulkanismus mit einer Heraushebung des Gebietes verbunden ist. Manteldiapirismus und,



**ABBILDUNG 136** Häufigkeitsverteilung von Magmen in Riftzonen mit verschiedener Magmenproduktionsrate

der Vulkanismus mit einer Heraushebung des Gebietes verbunden ist. Manteldiapirismus und,

damit verbunden, Krustenausdünnung, sind die Ursachen der Riftentwicklung. Neben *Alkalibasalten*, *Basaniten* und *Nepheliniten*, die weitgehend primäre Mantelschmelzen darstellen mögen, kommen in kontinentalen Riftzonen differenzierte Produkte wie Phonolithe und Trachyte vor, die sich durch Differentiation aus den primären Magmen ableiten lassen. Dabei scheint in Rifts mit geringer vulkanischer Aktivität der Vulkanismus weitgehend basaltisch zu sein, während in Riftgebieten mit hoher Magmenproduktion auch große Mengen saurer Laven gefördert werden, wie aus Abbildung 136 hervorgeht<sup>158</sup>.

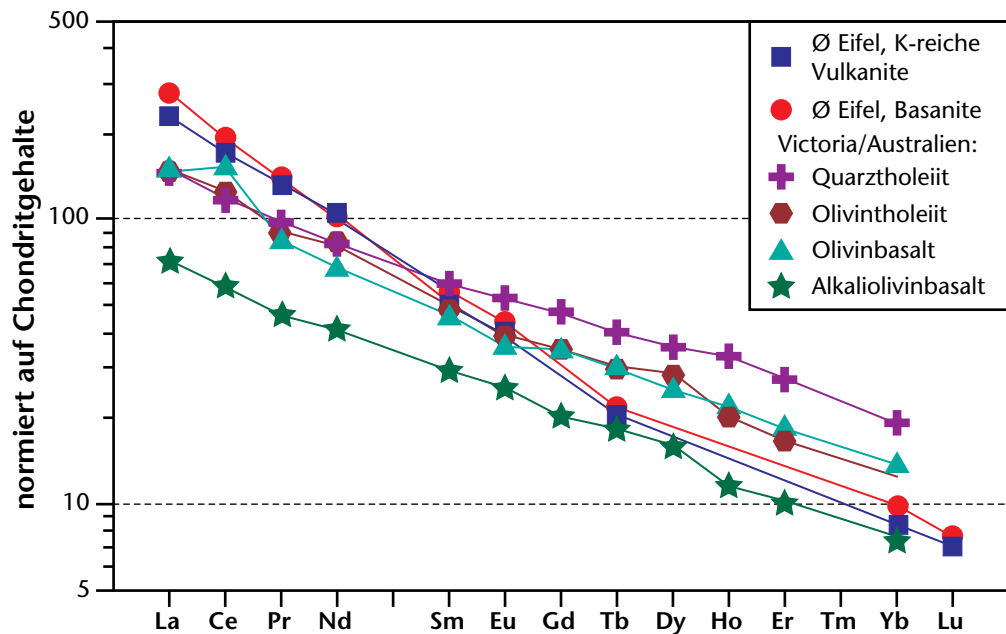


ABBILDUNG 137

Seltene Erden in basaltischen Gesteinen der Eifel und von Victoria/Australien

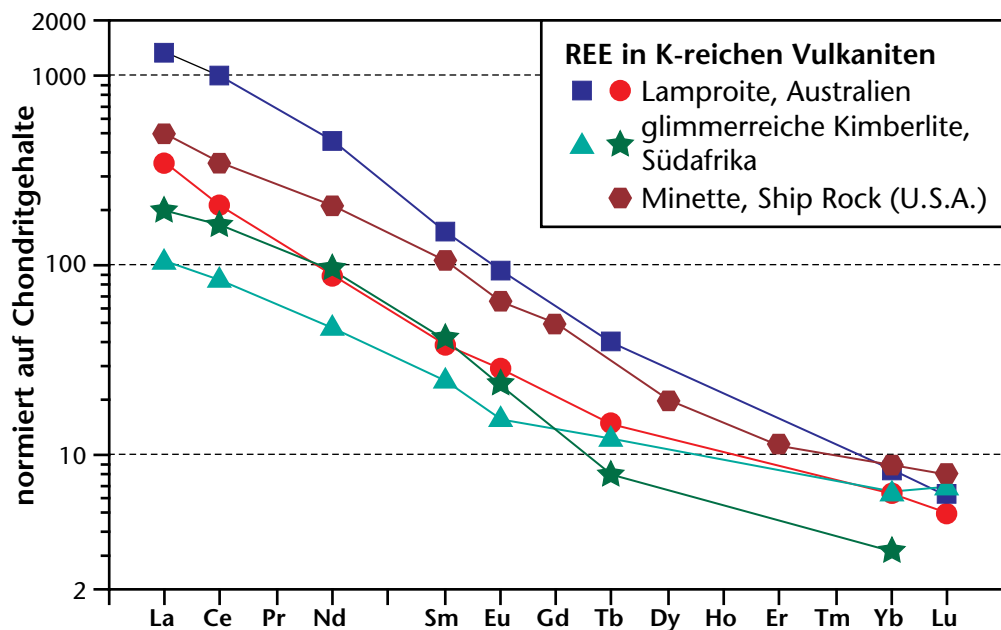


ABBILDUNG 138

Seltene Erden in K-reichen Vulkaniten



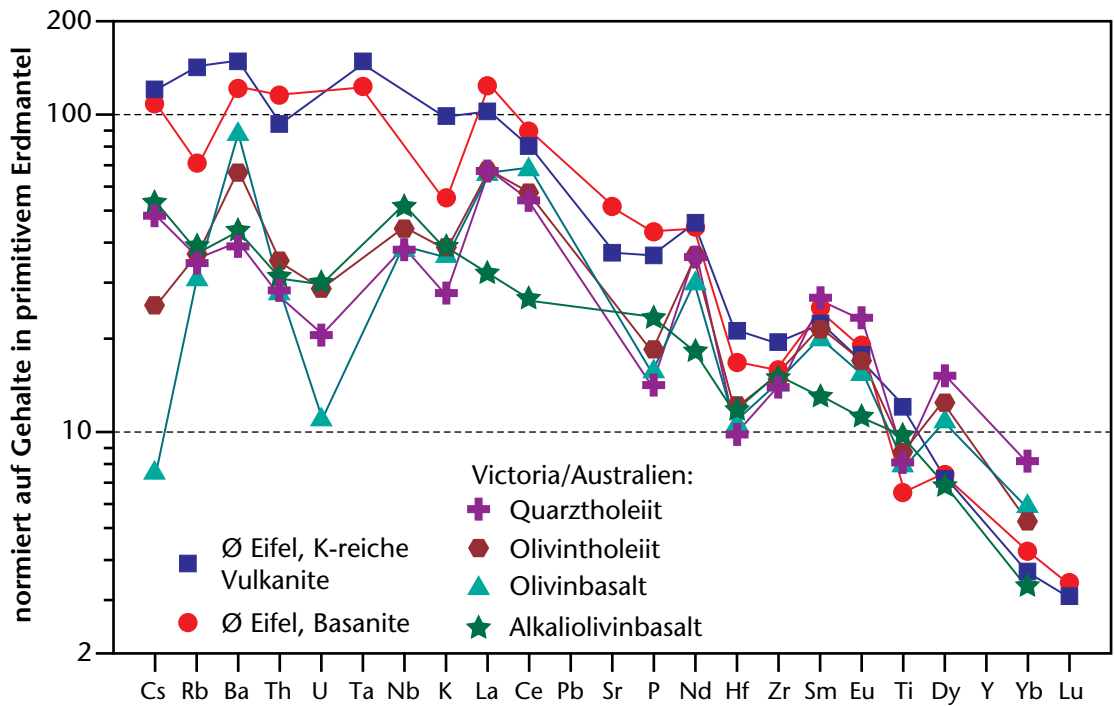


ABBILDUNG 139

erweitertes REE-Diagramm für kontinentale Vulkanite aus der Eifel und aus den Newer Volcanics von Victoria/Australien

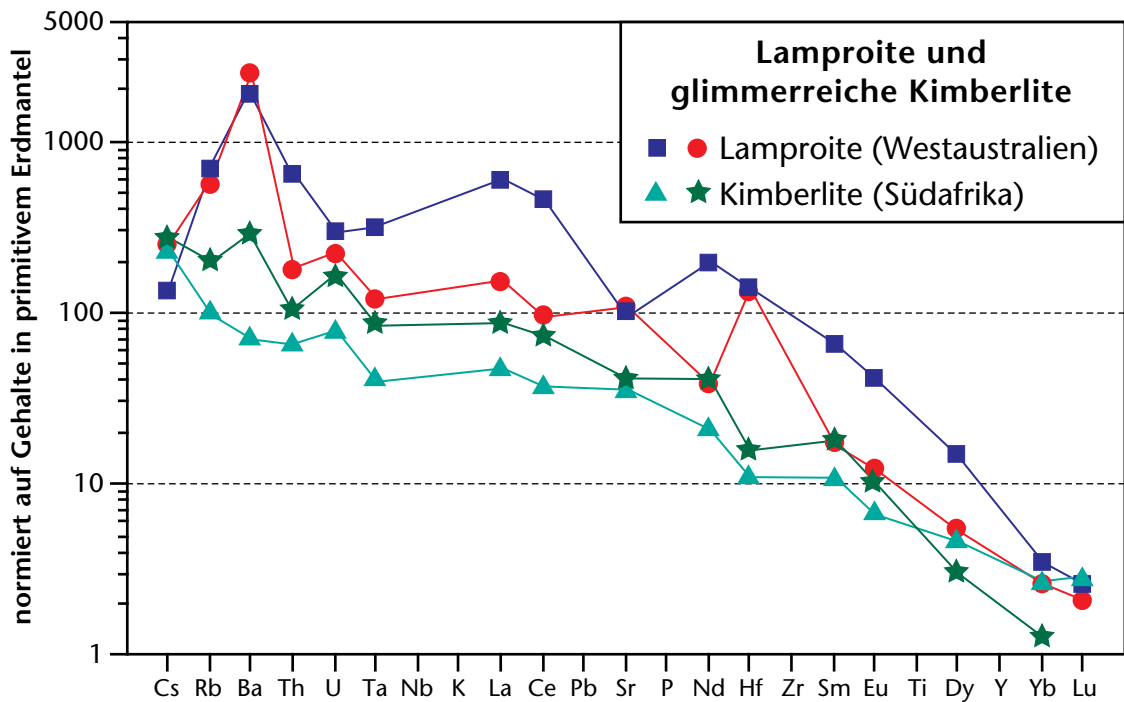


ABBILDUNG 140

erweitertes REE-Diagramm für K-reiche (ultra)mafische Vulkanite

Darüber hinaus gibt es isolierten Vulkanismus inmitten von kontinentalen Platten, der nicht an irgendeine Tektonik gebunden zu sein scheint. Die Förderprodukte sind extrem K-reich und z.T. auch reich an Fluiden. Am bekanntesten sind die *Kimberlite*, deren

Vorkommen sich auf die alten Kratongebiete der Erde beschränkt. Zwischen Basalten und Kimberliten stehen die fluidarmen *Lamproite* und *Minette*. Kimberlite und Lamproite sind als Träger von Diamanten von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Auf Grund ihrer Diamantführung müssen sie aus Tiefen von  $\geq 150\text{km}$  stammen.

Kontinentale Alkalibasalte und, mehr noch, Kimberlite und Lamproite, zeichnen sich durch hohe relative Anreicherungen der leichten über die schweren REE aus, wie aus den Abbildungen 137 und 138 zu entnehmen ist<sup>188</sup>. Dabei nimmt die relative Anreicherung unter den Alkalibasalten in der Reihenfolge von Alkalio-livinbasalten über Basanite und Nephelinite zu Melilithiten meistens zu.

Wie zu erwarten, wird auch für die übrigen inkompatiblen Elemente eine

hohe relative Anreicherung beobachtet (Abbildungen 139 und 140). Systematische negative oder positive Spikes werden dabei nicht beobachtet. Negative „Anomalien“ bei Ti oder P mögen auf Fraktionierung von Ti-Oxiden oder Apatit hindeuten.

In einer wichtigen Arbeit haben Kay & Gast<sup>189</sup> auf Grund von Schmelzmodellen berechnet, daß sich kontinentale Alkalibasalte und K-reiche Vulkanite durch sehr geringe Aufschmelzgrade aus Granatperidotit abgeleitet werden können. Diese Hypothese wird heute von den meisten Geochemikern und Petrologen geteilt. In Abbildung 141 ist die relative Anreicherung von La über Yb mit dem Aufschmelzgrad von Granat- und Spinellperidotit

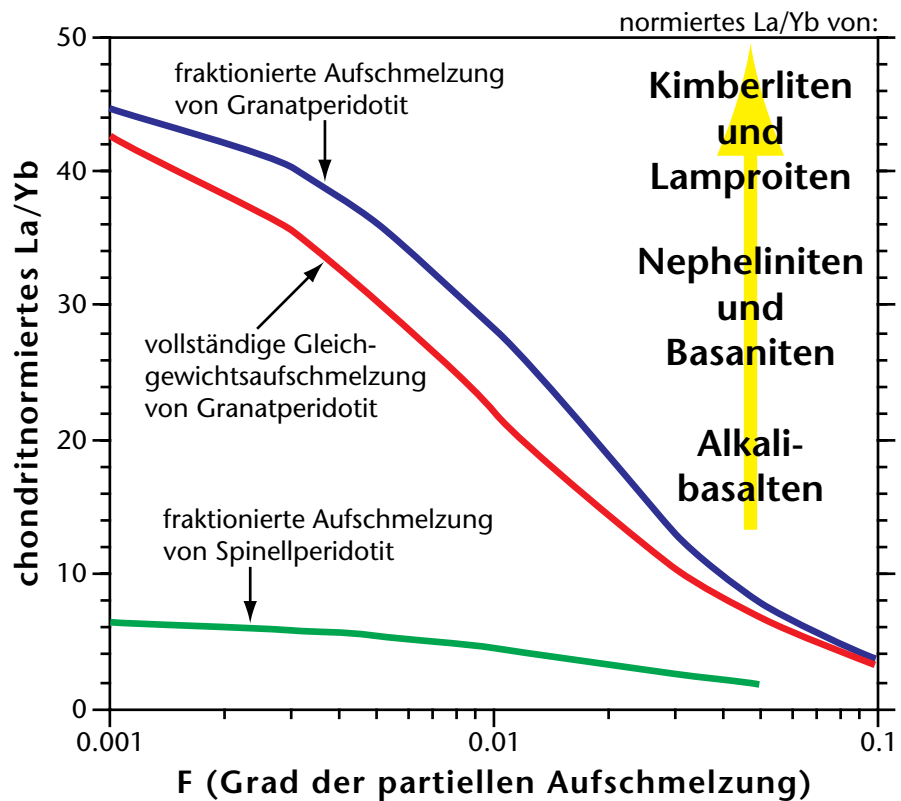


ABBILDUNG 141 Variation von La/Yb mit dem Aufschmelzgrad

Das Modell wurde berechnet für Werte von  $\bar{D}_{s,0}$  und  $\bar{P}$  von 0.0087 und 0.0246 (La) bzw. 0.416 und 1.229 (Yb) [Granatperidotit] sowie 0.0114 und 0.0349 (La) bzw. 0.0759 und 0.1747 (Yb) [Spinellperidotit]. Das entspricht Werten der Verteilungskoeffizienten von 0.069 bzw. 0.29 (La- und Yb-cpx/l), 0.00083 bzw. 0.0173 (La- und Yb-ol/cpx), 0.0015 bzw. 0.107 (La- bzw. Yb-opx/cpx) und 0.0004 bzw. 4.4 (La- und Yb-gar/cpx). Als Zusammensetzung des Ausgangsperidotits wurden angenommen 55% ol, 25% opx, 12% cpx und 8% gar [Granatperidotit] bzw. 55% ol, 25% opx, 16% cpx, 4% Spinell [Spinellperidotit] und für die Verhältnisse, in denen diese Minerale in die Schmelze eintreten, 15% ol, 25% opx, 35% cpx und 25% gar [Granatperidotit] bzw. 15% ol, 27% opx, 50% cpx und 8% Spinell [Spinellperidotit]. Für den Granatperidotit lassen sich die Anreicherungs-faktoren durch Variation der Verhältnisse von Klinopyroxen zu Granat noch beträchtlich verändern.

modelliert, wieder mit dem Satz der bereits früher verwendeten Kristall/Schmelze-Verteilungskoeffizienten. Daraus ergibt sich, daß man die REE-Muster der alkalibasaltischen Gesteine sowie der Lamproite und Kimberlite (normiertes La/Yb bis größer als 100, angedeutet durch den Pfeil in der Abbildung) durch Aufschmelzung von Spinellperidotit mit flacher REE-Verteilung (normiertes La/Yb = 1) bei weitem nicht erreichen kann, aus Granatperidotit jedoch sowohl durch fraktionierte als auch durch vollständige Gleichgewichtsaufschmelzung bei sehr geringen Aufschmelzgraden. Es ist allerdings anzumerken, daß die Nd-Isotopie von alkalibasaltischen Gesteinen in der Regel auf einen Mantel hinweist, der zeitintegriert  $\text{Sm/Nd} > \text{chondritisch}$  hat ( $\epsilon_{\text{Nd}} > 0$ ), also an leichten REE verarmt war. Das erfordert eine Modifikation des Modells von Kay & Gast dahingehend, daß der Aufschmelzgrad entweder noch geringer sein muß als von diesen Autoren angenommen – was sehr unwahrscheinlich wird – oder daß die Quellregion der Magmen eine metasomatische Voranreicherung an inkompatiblen Elementen geologisch kurze Zeit vor der Magmenbildung erfahren hat. Im letzteren Fall wäre dann aber sogar möglich, die REE-Verteilungsmuster durch geringe Aufschmelzgrade von Spinellperidotit zu modellieren.

### 6.2.9 Komatiite

Als *Komatiite* bezeichnet man eine Gruppe von ultrabasischen bis basischen Vulkaniten, die fast ausschließlich in archaischen Greenstone Belts vorkommen und die nach einer Lokalität in Südafrika benannt sind. Als *peridotitische Komatiite* werden Komatiite mit  $>20\%$  MgO und Quencht Texturen (Skelettkristalle von Olivin) bezeichnet<sup>145</sup>. Ihre Genese erfordert extreme Temperaturen (bis zu  $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und Aufschmelzgrade bis vielleicht  $50\%$ , die offensichtlich nur im archaischen und gegenüber heute heißeren Erdmantel verwirklicht waren. In Abbildung 142 sind REE-Verteilungsmuster von finnischen und kanadischen Komatiiten dargestellt. Infolge der hohen Aufschmelzgrade werden die peridotitischen Komatiite das REE-Muster der Quellregion im Mantel darstellen. Die relative Verarmung an leichten REE deutet dann darauf hin, daß bereits vor  $\geq 2.5\text{ Ga}$  Teile des Mantels an inkompatiblen Elementen verarmt waren. Dagegen zeigen insbesondere die südafrikanischen peridotitischen Komatiite eine relative Anreicherung der leichten REE, die aber zumindest zum Teil auf die Aufschmelzung des unterliegenden Gesteins durch das extrem heiße Magma zurückgeführt werden kann.

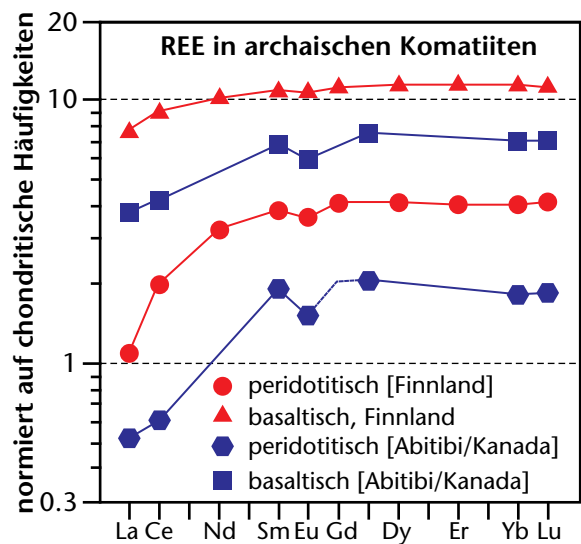
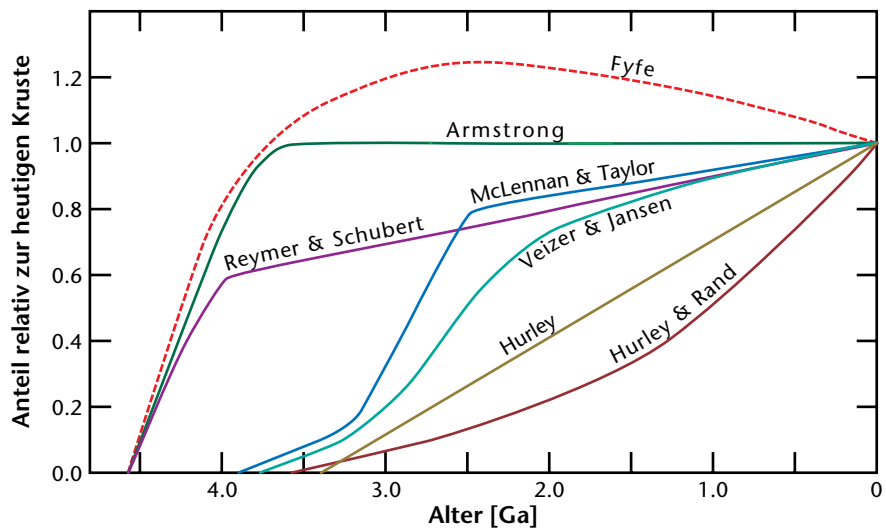


ABBILDUNG 142 Seltene Erden in Komatiiten

## 6.3 REE in Gesteinen der kontinentalen Erdkruste

### 6.3.1 Bildung der kontinentalen Kruste

Die kontinentale Erdkruste wächst heute durch den Magmatismus in den Subduktionszonen. Dabei werden vor allem intermediäre (Andesite) und basische (Tholeiite) Magmen gefördert, nur untergeordnet hoch differenzierte Magmen. Ein populäres Modell, das die Zusammensetzung



und Differentiation der Erdkruste nachdem, ob die Altersverteilung der Gesteine der Kontinente Grundlage der Kruste beschreibt, ist ist und/oder Annahmen über den Energiehaushalt der Erde als Funktion der Zeit und damit „Intensität“ tektonischer Prozesse.

*Andesitmodell*<sup>156</sup>.

Proterozoische und jüngere kontinentale Oberkruste ist dagegen neben Sedimenten vor allem aus Granitoiden aufgebaut, also hoch differenzierten Gesteinen. Wenn das Andesitmodell stimmt, muß demnach die Unterkruste eine komplementäre basische Zusammensetzung haben. Ob und gegebenenfalls in welcher Form es im Archaikum Subduktionsprozesse gab, ist nicht sicher bekannt. Echte Kalkalkaligesteine sind im Archaikum selten. Hier tritt eine bimodale Suite von Gesteinen in den Vordergrund – basische bis ultrabasische „Greenstones“ und saure, Na-betonte *Tonalite* bis *Trondhjemite*.

Die Geschwindigkeit des Krustenwachstums ist mit einer Reihe von Modellen beschrieben worden, die von den Extremen, wonach vor  $\approx 3.5$  Ga die Masse der Kruste (mindestens) so groß war wie heute<sup>190,191</sup> bis zu der Vorstellung einer ständigen Zunahme der Krustenbildungsrate vom Archaikum bis heute reichen<sup>192</sup> (siehe Abbildung 143). Dabei lassen sich gegenwärtig nur Modelle vom letzten Typ aus isotopengeochemischen Gründen unwahrscheinlich machen, denn das „mittlere Alter“ der Kontinente liegt schon um 2 Ga<sup>174</sup>. Nach dem ersten extremen Modell wäre der Teil des Erdmantels, der an den Differenzierungsprozessen beteiligt war, bereits früh an den für Olivin, Pyroxene, Spinell und Granat inkompatiblen Elementen verarmt. Dies ist der Erdmantel, aus dem heute an den mittelozeanischen Rücken basaltische Schmelzen gefördert werden. Es ist immerhin interessant zu erwähnen, daß viele cpx-reiche Lherzolithxenolithe „Modellalter“ aufweisen, die ebenfalls um 2 Ga liegen.

Abbildung 144 zeigt ein erweitertes REE-Diagramm für die durchschnittliche Kruste (zum einen nach dem Andesitmodell, zum anderen das von Taylor & McLennan bevorzugte Mittel) und durchschnittlichen N-type MORB<sup>174</sup>. Die relative Anordnung der Elemente ist in einigen Fällen anders als bei der Einführung der erweiterten REE-Diagramme vorgetragen; dort wurde die Inkompatibilitätsskala über die Elementgehalte in MORB erstellt. Die Umkehr der relativen Stellung von Th und U berücksichtigt zum Beispiel, daß U im sedimentären Milieu oft sechswertig und dann als Uranyl anion vorliegt, was ein völlig anderes geochemisches Verhalten verursacht als für die vierwertigen Kationen  $U^{4+}$  und  $Th^{4+}$ . Pb ist nahe an das linke Ende der Skala gerückt, weil dieses hoch inkompatible Verhalten eher

den natürlichen Befunden entspricht als eine Stellung bei den leichten REE, welche die experimentellen Ergebnisse seines Verhaltens bei der partiellen Aufschmelzung von Erdmantel reflektiert.

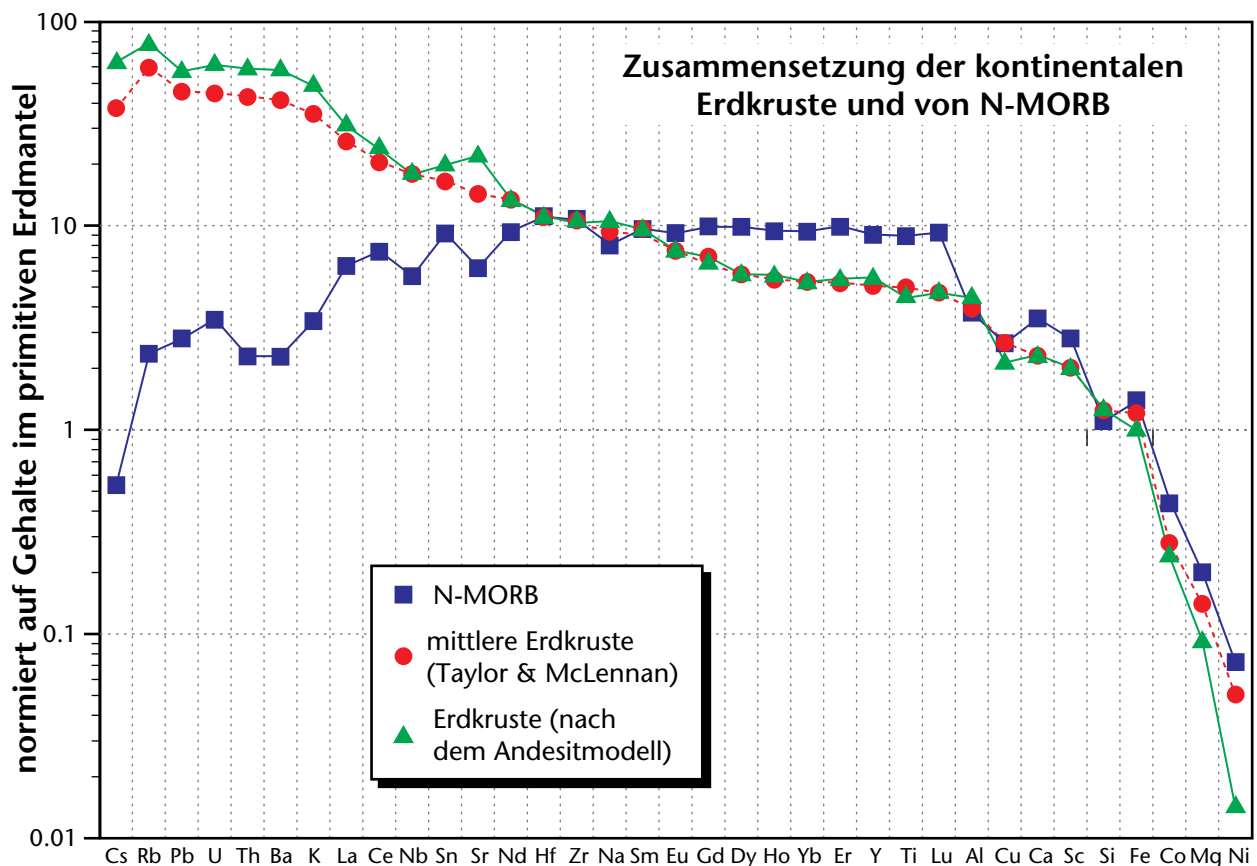


ABBILDUNG 144

Häufigkeit inkompatibler und kompatibler Elemente in Erdkruste und normalen Basalten der mittelozeanischen Rücken.

Man erkennt aus diesem Diagramm, daß Kruste und N-type MORB für hoch inkompatible und mäßig inkompatible Elemente ungefähr komplementär sind. Da N-type MORB sich durch relativ hohe Aufschmelzgrade aus verarmtem Erdmantel ableitet, wird dieser Erdmantel ungefähr dasselbe Muster an inkompatiblen Elementen aufweisen. Das stützt die Vorstellung, wonach über den Verlauf der Erdgeschichte die kontinentale Erdkruste durch Differenzierung aus dem Erdmantel extrahiert wurde. Die Elementverteilungsmuster der Kruste und des an inkompatiblen Erdmantels lassen sich durch ein stark vereinfachtes Zweistufenmodell annähern (siehe Abbildung 145<sup>174</sup>). Danach kann man formal das Muster der kontinentalen Kruste als das einer 2%igen Partialschmelze des primitiven Mantels deuten. Das Muster von MORB läßt sich zum Beispiel erklären, wenn man annimmt, daß ein geringer Teil der 2%igen Partialschmelze des primitiven Mantels im residualen Mantel verbleibt (Muster 3). Eine 4%ige Partialschmelze dieses Mantels kann dann das für mäßig inkompatible Elemente in MORB beobachtete Maximum mit  $\approx 10$ facher Häufigkeit simulieren.

Ein zweiter Mechanismus, der neben dem Subduktionszonenvulkanismus beträchtlich zum gegenwärtigen Krustenwachstum beitragen könnte, dessen Bedeutung aber gegenwärtig nicht quantifiziert werden kann, ist das „*crustal underplating*“, wonach basische Magmen – auch aus Plumes stammend – an der Kruste-Mantelgrenze infolge ihrer gegenüber sauren bis intermediären Krustengesteinen höheren Dichte steckenbleiben und erstarren. Am Kontakt könnte das basische Magma saure Gesteine (partiell) aufschmelzen

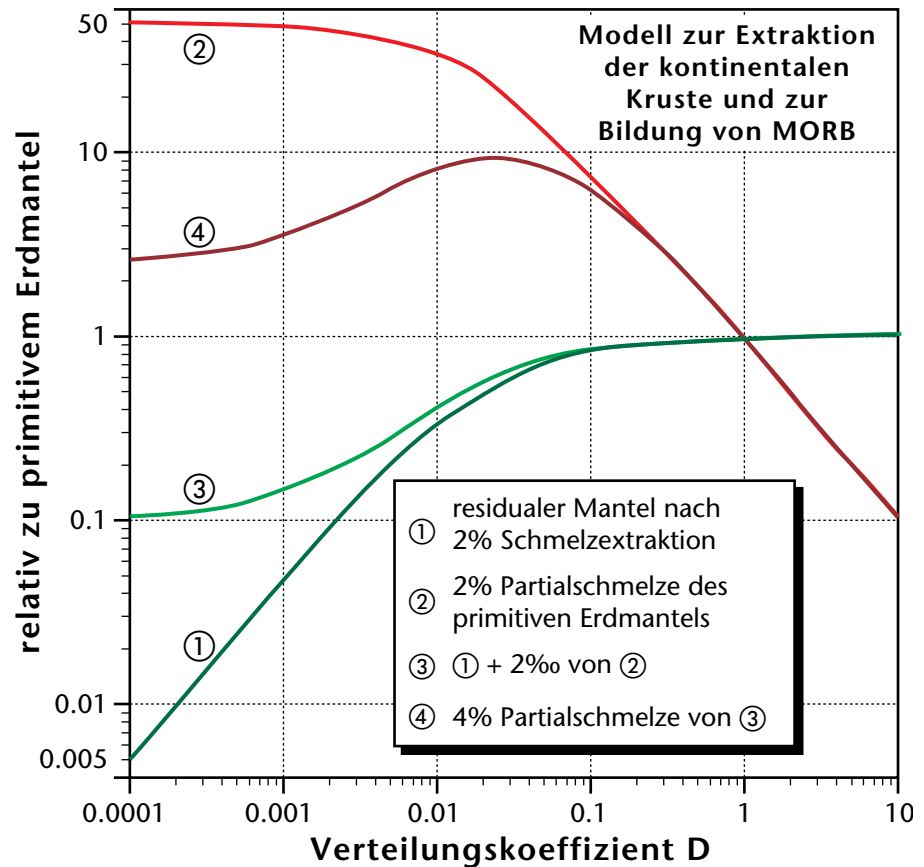


ABBILDUNG 145

Der Berechnung liegt das simple Modell der totalen Gleichgewichtsaufschmelzung zugrunde. Die Berechnung der Elementanreicherung in der kontinentalen Kruste erfolgt also nach

$$\frac{c_l}{c_0} = \frac{1}{D + F(1-D)} \quad \text{mit } F = 0.02.$$

Die relativen Anreicherungen im residuellen Mantel ergeben sich als

$$\frac{c_s}{c_0} = \frac{D}{D + F(1-D)}$$

Kurve 3 ist dann die Summe von  $\frac{c'_s}{c_0} = \frac{c_s}{c_0} + 0.002 \times \frac{c_l}{c_0}$

und Kurve 4 schließlich  $\frac{c'_l}{c_0} = \frac{c'_s/c_0}{D + F(1-D)}$  mit  $F = 0.04$ .

und fraktioniert kristallisieren (*AFC-Modell* für assimilation – fractional crystallization); Restschmelzen könnten weiter aufsteigen. Diesem *Underplating*-Modell wird von Geophysikern, Geochemikern und Petrologen zunehmend mehr Bedeutung beigemessen.

Während man eine recht gute Vorstellung über die Zusammensetzung der kontinentalen Oberkruste hat, ist das Wissen über den Chemismus der Unterkruste naturgemäß beschränkt. Eine Möglichkeit, die Zusammensetzung der Unterkruste abzuschätzen, besteht in der Erstellung einer Massenbilanz auf der Grundlage, daß „Oberkruste + Unterkruste = Gesamtkruste“ ergibt und daß die Zusammensetzung der Gesamtkruste – z.B. durch das Andesitmodell oder die Annahme, daß die archaische Erdkruste noch nicht in Ober- und Unterkruste differenziert war – einigermaßen bekannt ist. Auf diese Weise wurden die Daten zum Teil erhalten, die in Tabelle 25 zusammengestellt sind<sup>156</sup>. Dabei entspricht die Zusammensetzung der Gesamtkruste 75% archaischer und differenzierter Kruste + 25% Kruste, deren Chemismus aus dem Andesitmodell abgeleitet wurde. Die kursiv aufgeführten Daten in der

**TABELLE 25: Modellzusammensetzung der kontinentalen Kruste [ppm]<sup>a</sup>**

	Gesamtkruste	Oberkruste	mittlere Kruste	Unterkruste
Cs	1.0 (2.6)	3.7	(2.4)	0.1 (0.3)
Rb	32 (58)	112	(62)	5.3 (11)
Pb	8.0 (12.6)	20	(15.3)	4.0 (4.2)
Ba	250 (390)	550	(402)	150 (259)
K	9100 (15800)	28000	(16700)	2800 (5000)
Th	3.5 (5.6)	10.7	(6.1)	1.06 (1.2)
U	0.91 (1.42)	2.8	(1.6)	0.28 (.2)
Nb	11 (12)	25	(8)	6 (5)
La	16 (18)	30	(17)	11 (8)
Ce	33 (42)	64	(45)	23 (20)
Sr	260 (325)	350	(281)	230 (348)
Nd	16 (20)	26	(24)	12.7 (11)
Hf	3.0 (3.7)	5.8	(4.0)	2.1 (1.9)
Zr	100 (123)	190	(125)	70 (68)
Sm	3.5 (3.9)	4.5	(4.4)	3.17 (2.8)
Eu	1.1 (1.2)	0.88	(1.5)	1.17 (1.1)
Ti	5400 (4200)	3000	(4200)	6000 (4800)
Gd	3.3 (3.6)	3.8	(4.0)	3.13 (3.1)
Tb	0.60 (0.56)	0.64	(0.58)	0.59 (0.48)
Dy	3.7 (3.5)	3.5	(3.8)	3.6 (3.1)
Y	20 (20)	22	(22)	19 (16)
Yb	2.2 (2.0)	2.2	(2.3)	2.2 (1.5)
Lu	0.30 (0.33)	0.32	(0.41)	0.29 (0.25)

a. Daten von [156] und (kursiv und in Klammern) von [193]

Tabelle<sup>193</sup> lehnen sich für die Unterkruste stark an Xenolithe an. Zudem wurden als Unterkruste nur die Bereiche unterhalb ca. 20 – 25 km gewertet, die in Granulitfazies metamorph geprägt sind. Von der Unterkruste trennten Rudnick und Fountain (1995) noch eine in Amphibolitfazies geprägte mittlere Kruste zwischen ca. 10 – 15 km und der Unterkruste ab; ihre Zusammensetzung wurde aus einer Vielzahl von Krustenprofilen abgeleitet. Da mittlere plus untere Kruste von Rudnick & Fountain<sup>193</sup> zusammen der Unterkruste von Taylor & McLennan<sup>156</sup> entspricht, ist der Unterschied zwischen beiden Modellen wesentlich geringer als in Tabelle 25 ausgewiesen.

Aufgetragen sind die Daten in einem erweiterten REE-Diagramm in Abbildung 146<sup>156,193</sup>. Die inkompatibelsten Elemente sind natürlich in der Oberkruste angereichert. Dagegen besteht bei den mäßig inkompatiblen Elementen am anderen Ende der Skala kein großer Unterschied zwischen Ober- und Unterkruste, und mittlere und Gesamtkruste zeigen sehr ähnliche Elementgehalte. Die Elemente wurden in der Auftragung so gereiht, daß für die Gesamtkruste keine „Anomalien“ auftreten; dies gilt insbesondere für Nb, das neben anderen „High Field Strength-Elementen“ (Ta, Hf, Zr, Ti) in Subduktionszonenmagmatiten und auch in den meisten Gesteinen relativ zu (für Erdmantelprozesse) ähnlich inkompatiblen Elementen wie Th oder K verarmt ist.

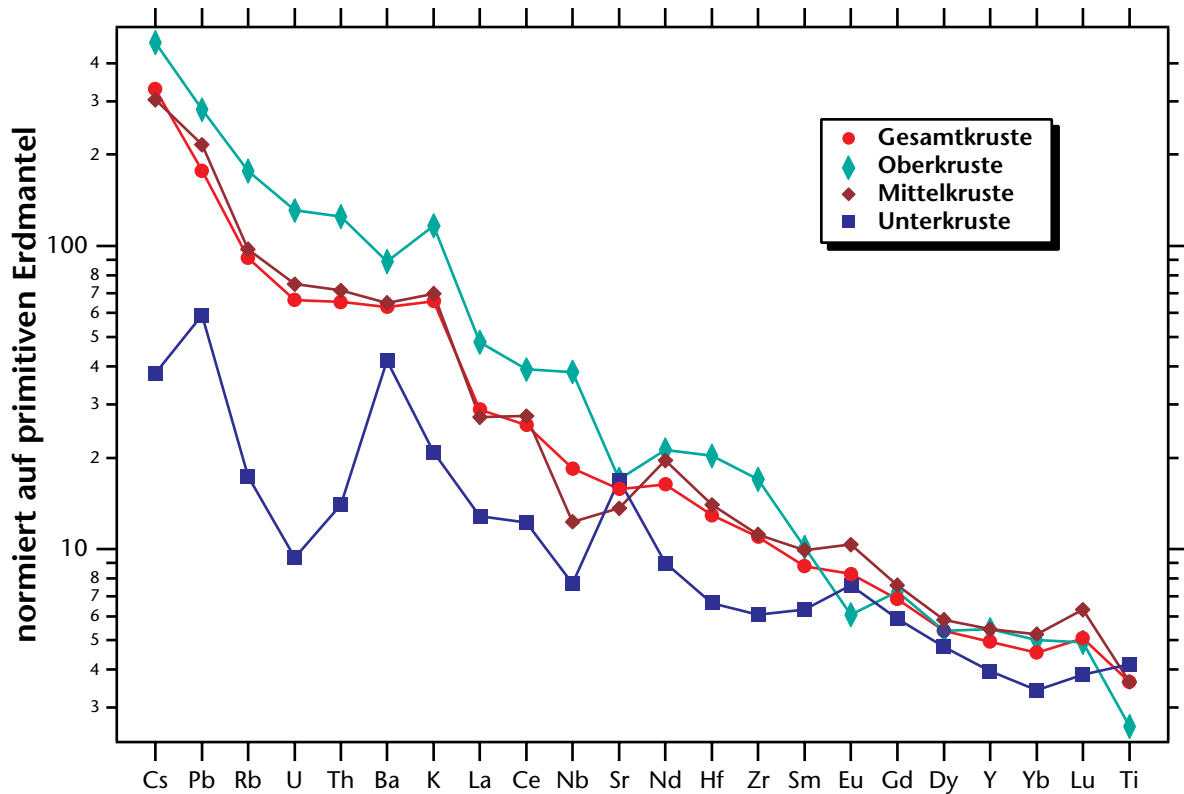


ABBILDUNG 146

Inkompatible Elemente in der kontinentalen Erdkruste nach den Daten von Taylor & McLennan (1985) für die Oberkruste und Rudnick & Fountain (1995) für Gesamtkruste, mittlere und untere Kruste

### 6.3.2 REE in Magmatiten der kontinentalen Kruste

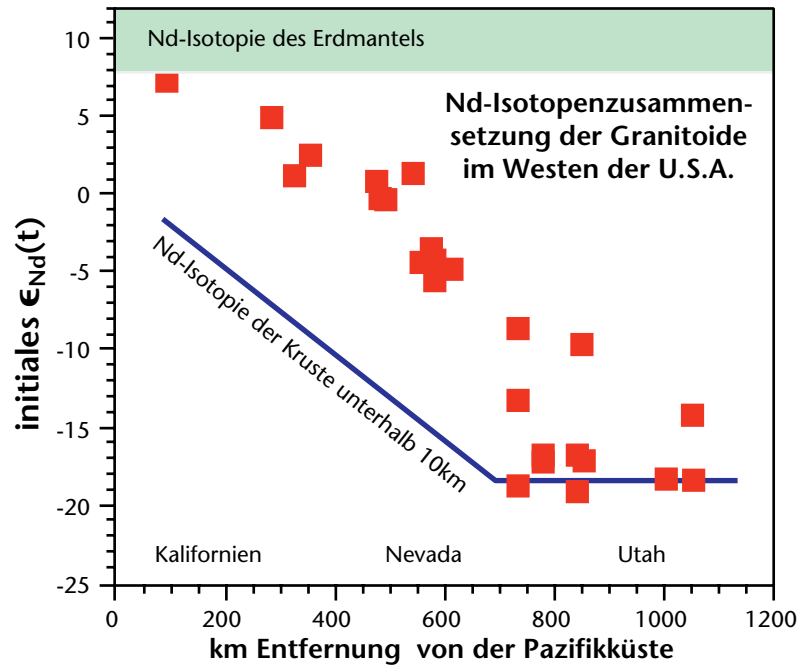
Bei der Kollision einer ozeanischen mit einer kontinentalen Platte oder zwischen zwei kontinentalen Platten kam es – zumindest im Phanerozoikum – innerhalb der Kruste zur partiellen oder vollständigen Aufschmelzung und Mobilisierung von Magmen intermediärer bis saurer Pauschalzusammensetzung, die unter dem Oberbegriff *Granitoide* zusammengefaßt werden. Die Magmen intrudieren in die Oberkruste und bilden dort mehr oder weniger große Plutone, oft in linearen Gürteln parallel zur Subduktionszone. Für die Oberkruste sind sie so charakteristisch, daß dafür eine granodioritische Zusammensetzung angesetzt wird<sup>156</sup>. Nach der großen Granitkontroverse von den vierziger bis hinein in die sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts besteht heute Einigkeit dahingehend, daß Granitoide intrusive Gesteine sind und nicht in-situ durch „Granitisierung“ entstanden. Auch besteht ein weitgehender Konsens, daß sich echte Granitoide nicht direkt durch Differentiation von Basalt aus dem Erdmantel ableiten lassen, sondern durch Anatexis anderer Krustengesteine in Tiefen <40km entstehen<sup>194</sup>, wenngleich aus isotopengeochemischen Gründen auch mehr oder minder große Beiträge des Erdmantels zu fordern sind.



Um die Bedeutung der Granitoide für die Evolution der kontinentalen Kruste abzuschätzen, sind die folgenden Beobachtungen wichtig<sup>156</sup>: Während des Archaikums dominieren die Na-reichen Varietäten, also *Tonalite* und *Trondhjemite*, welche die saure Komponente der bimodalen Sequenzen ausmachen. Seit dem späten Archaikum treten dann mit zunehmender Häufigkeit die K-reichen Varietäten auf, also *Granodiorite* und *Granite* im engeren Sinn, die in der phanerozoischen Kruste dominant sind. Aus Isotopendaten (insbes. Nd) wurde gefolgert, daß die Bildung der K-reichen Granitoide (und damit der Oberkruste) im Verlauf der

Erdgeschichte episodisch erfolgt ist, insbes. von  $\approx 2.8\text{-}2.5\text{Ga}$ ,  $2.0\text{-}1.6\text{Ga}$ ,  $1.2\text{-}0.9\text{Ga}$  und noch im Verlauf der bekannten Orogenesen im Phanerozoikum. Diese Interpretation beruht vor allem auf Analysen von Gesteinen der Nordkontinente (Nordamerika, Nordeuropa) und von Australien und muß daher nicht zwangsläufig der Weisheit letzter Schluß sein.

Auf Grund von Untersuchungen an den Batholithen im Südosten Australiens teilte man die dortigen *Granitoide* ihrem Ursprung nach in *I*(gneous)-Typ und *S*(edimentary)-Typ Gesteine ein<sup>156</sup>. Diese Einteilung wird inzwischen auch international weitgehend verwandt. Auf Grund ihrer anderen geotektonischen Stellung werden davon noch *M*(antle)-Typ<sup>195</sup> und *A*(lkaline oder anorogen oder „anhydrous“, also  $\text{H}_2\text{O}$ -arm)-Typ-Granitoide<sup>196</sup> unterschieden. Die ersteren sollen sich direkt durch Aufschmelzen von subduzierter Ozeankruste und dem Mantelkeil darüber ableiten oder durch extreme Differenzierung von Basalt, die letzteren durch Aufschmelzen von dehydratisierter (granulitischer) Unterkruste. S-Typ-Granitoide haben  $\text{SiO}_2$ -Gehalte zwischen  $\approx 64$  und  $74\%$ , ein hohes  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis (meist  $>1$ ), ein hohes  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$ -Verhältnis ( $>1.05$ ), relativ hohe Cr- und Ni-Gehalte und hohe initiale  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse (Das sind die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse zur Zeit der Bildung der Granitoide.) ( $>0.708$ ). All diese Merkmale sind auf ihre Ableitung aus Al- und K-reichen Metasedimenten zurückzuführen, meist tonige Gesteine, die auch relativ hohe Gehalte an Cr und Ni haben. I-Typ Granitoide dagegen haben durchweg niedrige Verhältnisse an  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$  und  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , sehr variable  $\text{SiO}_2$ -Gehalte und hohe Sr-Gehalte. Das niedrige  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (gekoppelt mit relativ hohem  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ) zeigt an, daß zwischen der Extraktion der basischen oder intermediären Ausgangsgesteine aus dem Erdmantel und der partiellen Anatexis und Granitmagmenbildung nur geologisch kurze Zeitspannen lagen. Besteht ein großer zeitlicher Unterschied zwischen beiden Ereignissen, dann kann sich der Sr- und Nd-Isotopenunterschied zwischen I- und S-Typ Granitoiden allerdings verwischen.



**ABBILDUNG 147** Profil der initialen Nd-Isotopenzusammensetzung von Granitoiden im Westen der USA. Das in der Abbildung aufgetragene initiale  $\epsilon_{\text{Nd}}$  ist die  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Isotopenzusammensetzung einer Probe, zurückgerechnet auf die Zeit ihrer Bildung, relativ zur Nd-Isotopenzusammensetzung eines über alle Zeit chondritischen Reservoirs – der Gesamterde.

Darüber hinaus ist festzustellen, daß zwischen I- und S-Typ Granitoiden ein kontinuierlicher Übergang bestehen muß, der besonders gut in der Nd-Isotopenzusammensetzung der Batholithe im Westen der USA erkennbar ist (Abbildung 147<sup>197</sup>), bei denen mit zunehmendem Abstand von der Küste (der früheren Subduktionszone) der Einfluß des Erdmantels ab- und der Anteil an krustaler Komponente zunimmt. Die Nd-Isotopie der Granitoide an der Küste Nordkaliforniens und Oregons ist fast identisch mit Werten des Erdmantels und spricht damit für eine geologisch kurze Residenzzeit der krustalen Ausgangsgesteine, während im Osten Nevadas keine Mantelkomponente mehr nachzuweisen ist.

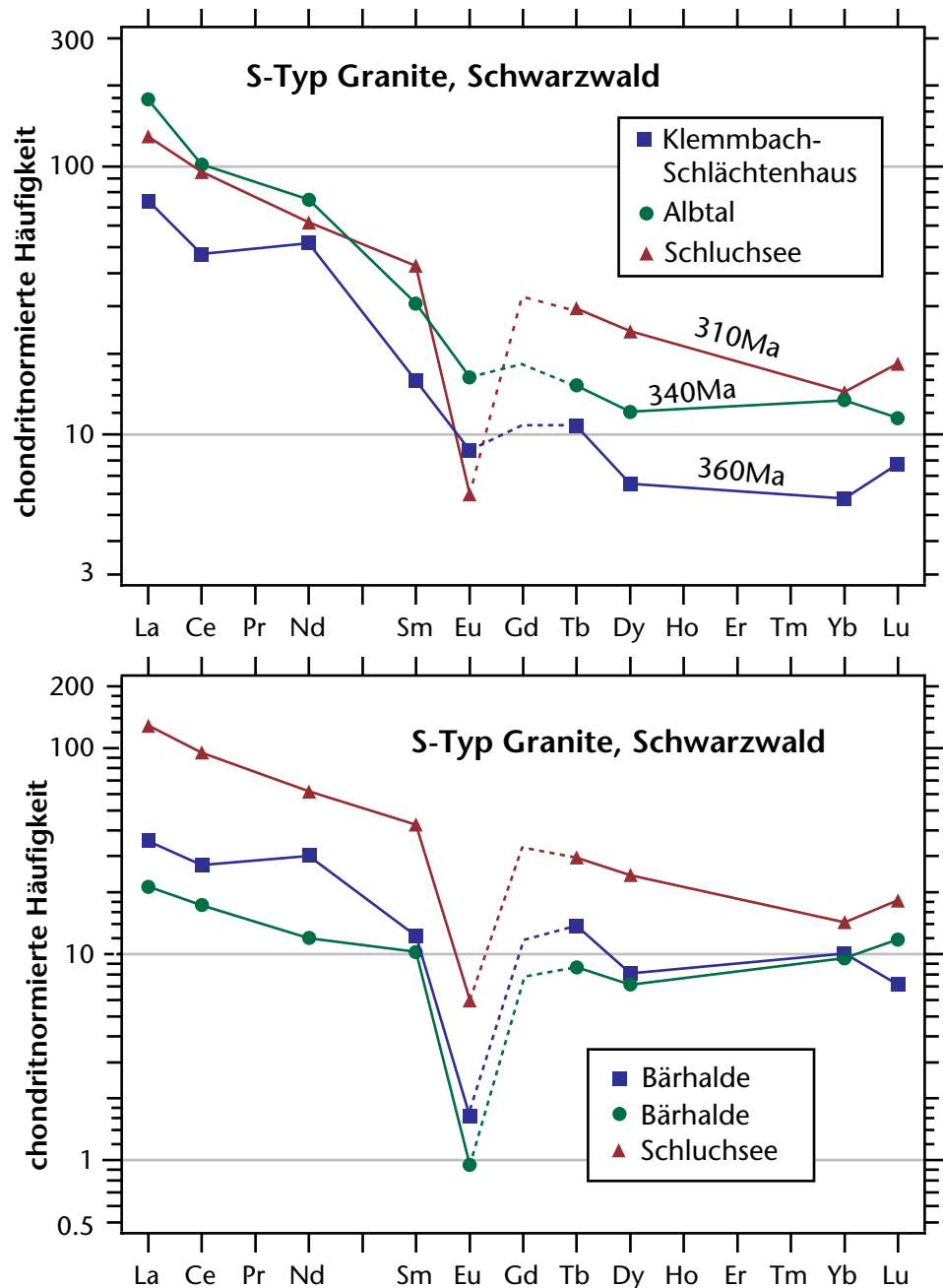


ABBILDUNG 148

**Oben:** Die REE-Gehalte in den älteren Schwarzwaldgraniten steigen mit abnehmendem Alter an. **Unten:** Bei den jüngeren Schwarzwaldgraniten wird die Abnahme der REE-Gehalte zunehmender Fraktionierung von REE-reichen Mineralen zugeschrieben.

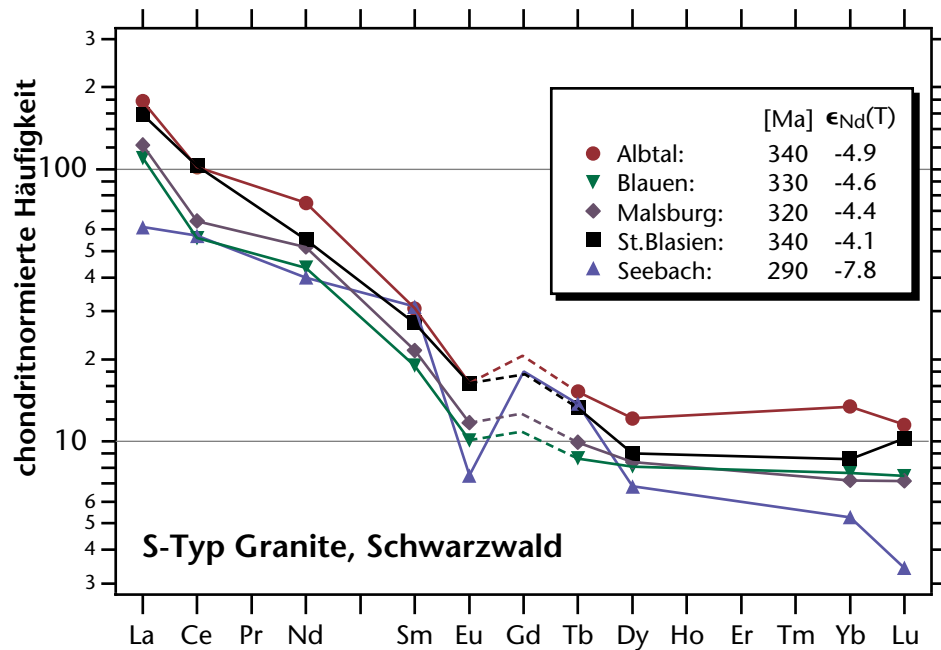


ABBILDUNG 149

Die Schwarzwaldgranite haben durchweg den geochemischen Charakter von S-Typ-Gesteinen.

Die geologische Geschichte des Schwarzwaldes wie auch der benachbarten Vogesen ist durch eine intensive Granitbildung während der herzynischen (varistischen) Orogenese geprägt. Die *Granite* sind vor allem in den frühen siebziger Jahren intensiv geochemisch untersucht worden<sup>198</sup>. Es sind Gesteine, die i.w. die Charakteristika von S-Typ Graniten haben, also wohl durch Anatexis von Metapeliten entstanden sind. Die Gesamtgehalte an REE steigen zunächst von den ältesten (oberdevonischen) zu den unterkarbonischen Graniten an (Abbildung 148–oben). Parallel dazu vergrößern sich die negativen Eu-Anomalien. Die frühen Granite haben eine Zusammensetzung nahe derjenigen des ternären Temperaturminimums im System Quarz – Kalifeldspat – Albit. Die späteren Granite schmelzen dagegen zunehmend residuales Material der Sedimente auf und werden damit reicher an Biotit. Die Zunahme der REE-Gehalte wird damit erklärt, daß Quarz und Feldspat vergleichsweise geringe Konzentrationen aufweisen, Biotit aber hohe (Tatsächlich werden es wohl die Einschlüsse von Apatit, Zirkon, Allanit, Monazit etc. in Biotit sein, die hohe REE-Konzentrationen in diesem Mineral vortäuschen (Kapitel 3.4.6, Seite 41); immerhin steigt in derselben Richtung auch der P-Gehalt stark an.). Erst bei den oberkarbonischen Graniten sinken die REE-Gehalte dann wieder (Abbildung 148–unten). Im Kapitel 3.4, Seite 25 wurde dargelegt, daß die  $D_{s/1}$ -Werte in der Regel von basischen zu sauren Schmelzen zunehmen und daß außerdem die REE für die meisten gesteinsbildenden Minerale inkompatibel sind. Wenn daher ein Gestein basischer Zusammensetzung, bestehend i.w. aus Pyroxenen und Feldspäten ( $\pm$ Amphibol + Akzessorien), in der tiefen Erdkruste partiell aufschmilzt und die entstehende intermediäre Teilschmelze in Richtung saure Zusammensetzung differenziert, werden sich die REE zunächst weiter anreichern, und das La/Yb-Verhältnis sollte weiter steigen. Aus Schmelzen syenitischer bis granodioritischer oder gar granitischer Zusammensetzung werden sich allerdings auch Minerale mit hohen REE-Verteilungskoeffizienten ausscheiden wie Allanit, Apatit, Monazit, Xenotim oder Titanit und sinkende REE-Gehalte in hoch differenzierten granitischen Restschmelzen verursachen. Für die jungen Granite des Schwarzwaldes wurde die Abnahme der REE-Gehalte vom Schluchseegranit in Richtung Bärhaldegranit zunehmender Fraktionierung zugeschrieben, wobei der Ausscheidung von Apatit die wesentliche Rolle beigemessen wird<sup>198</sup>.

Abbildung 149 zeigt schließlich noch die REE-Verteilung von Graniten mit relativ kleinen negativen Eu-Anomalien<sup>198</sup>, ihr Alter und ihr initiales  $\epsilon_{Nd}^0$ <sup>199</sup>.  $\epsilon_{Nd}$ -Werte <-4 wurden auch für Metapelite und Paragneise des Grundgebirges in Mitteleuropa gemessen. Die Nd-Isotopie auch dieser Granite ist daher i.w. mit der Aufschmelzung von lokal unterschiedlich zusammengesetzten Metasedimenten erklärbar, und allenfalls kleine Erdmantelkomponenten (oder Komponenten subduzierter Ozeankruste) können anwesend sein.

Charakteristisch für S-Typ Granitoide sind ausgeprägte negative Eu-Anomalien. Sie erklären sich einerseits dadurch, daß Sedimente in den Quellregionen ebenfalls negative Anomalien aufweisen – mit Ausnahme mancher Grauwacken – zum andern durch Magmenfraktionierung. Dieser letzte Mechanismus sollte auch bei den I-Typ Granitoiden eine Rolle spielen. Wenig oder undifferenzierte I-Typ Granitoide (Tonalite, Granodiorite) haben jedoch meistens (wenn überhaupt) kleinere negative Eu-Anomalien als S-Typ Granitoide. Sie leiten sich wahrscheinlich generell aus basischen Edukten in der tiefen Kruste ab, die ebenfalls keine oder sogar kleine positive Eu-Anomalien aufweisen und/oder in denen Feldspäte eher untergeordnete Phasen sind, z.B. aus Amphiboliten. In Abbildung 150 sind schließlich noch die initialen Nd-Isotopien von Granitoiden in Mitteleuropa gegen die Zeit ihrer Entstehung aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß die Granitoide in Harz und Schwarzwald i.w. als S-Typ Gesteine zu klassifizieren sind, die Granitoide aus dem Odenwald und Xenolithe aus der mittleren Kruste unter der Eifel dagegen I-Typ Charakter zeigen.

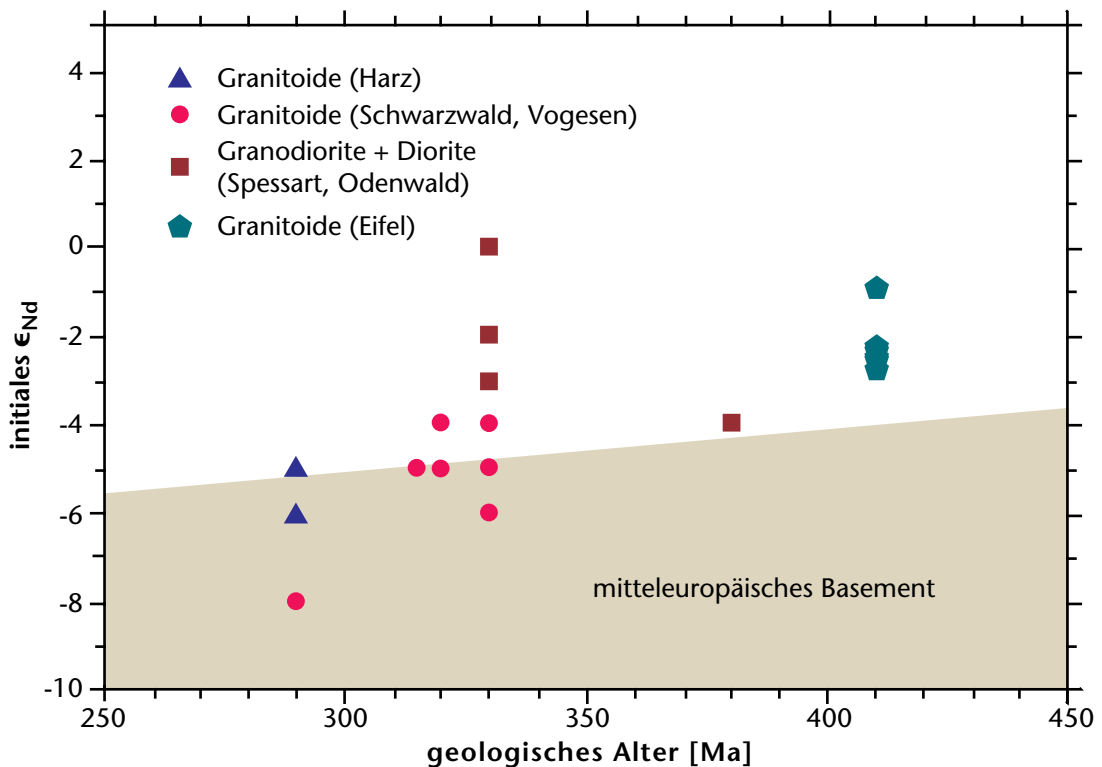


ABBILDUNG 150

initiale Nd-Isotopien von Granitoiden aus Mitteleuropa

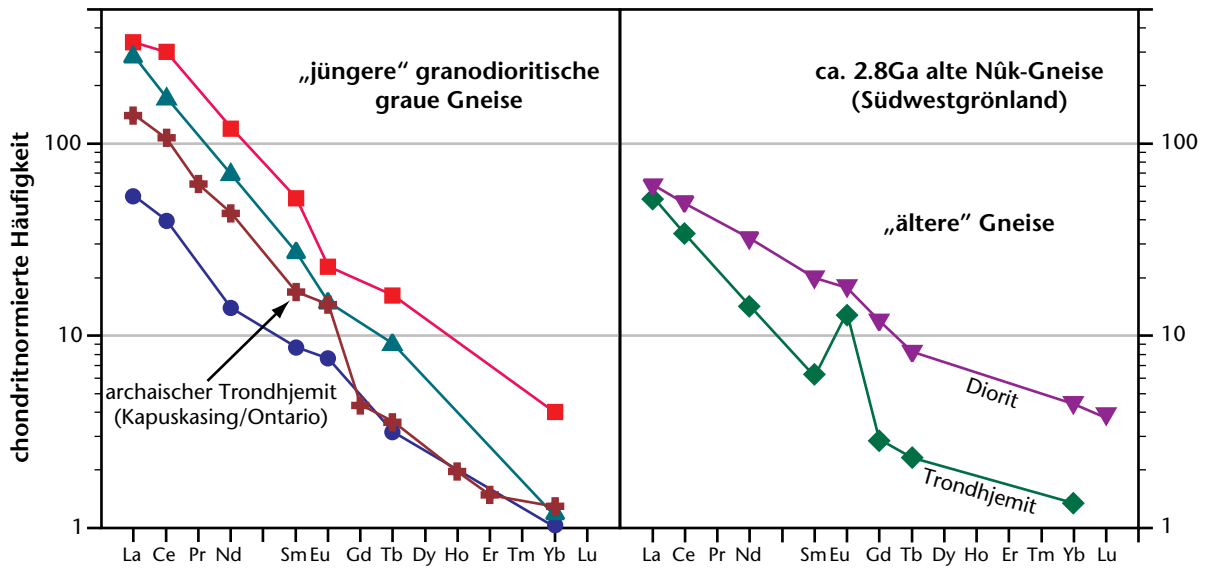


ABBILDUNG 151 REE in archaischen Tonaliten, Trondhjemiten und Dioriten

Die meisten (heute niedrig- bis hochgradig metamorphosierten) archaischen Tonalite und Trondhjemite unterscheiden sich in ihrer REE-Fraktionierung deutlich von ihren phanerozoischen Äquivalenten. Beispiele für archaische Vertreter sind in Abbildung 151<sup>200,201</sup> dargestellt. Auch sie zeigen keine ausgeprägten negativen Eu-Anomalien. Vor allem infolge niedriger Konzentrationen an schweren REE sind ihre La/Yb-Verhältnisse jedoch meistens erheblich höher als die ihrer phanerozoischen Verwandten. Daraus schließt man, daß gewöhnliche Amphibolite nur in Ausnahmefällen die Edukte solcher archaischer Granitoide sein können (z.B. im Fall der „älteren“ Nûk-Gneise). Für die Granitoide mit extrem fraktionierten REE werden dagegen mafische Gesteine mit residualem Granat, z.B. Eklogit, Granatamphibolit oder Granatgranulit als Quellen postuliert. Das spricht für Unterkruste oder oberen Mantel als Herkunftsregion, in jedem Fall aber für beträchtliche Bildungstiefen (>25km<sup>201</sup>). Inwieweit dies als Hinweis auf Subduktionsprozesse im Archaikum gewertet werden darf, sei dahingestellt. Eine Ableitung aus der Unterkruste würde eine Krustenmächtigkeit im Archaikum ähnlich der heutigen voraussetzen und eine basische Unterkruste<sup>201</sup>.

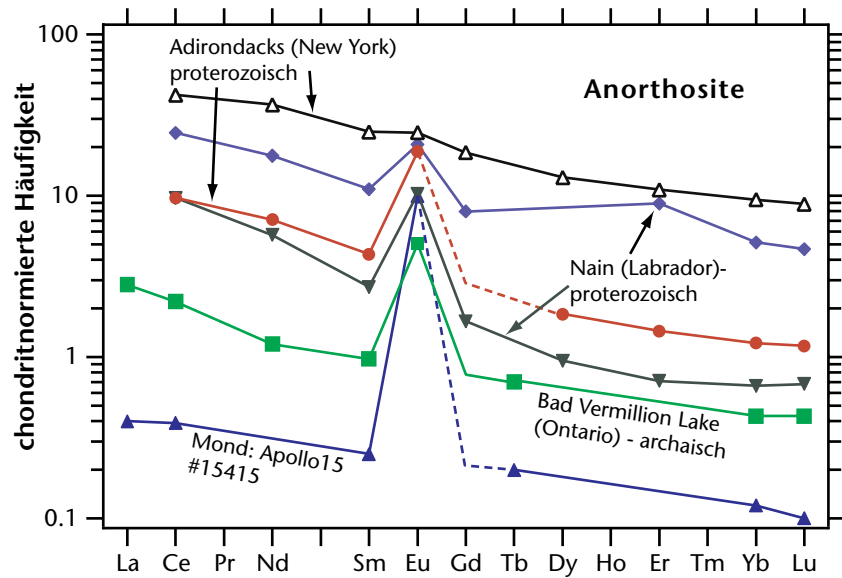


ABBILDUNG 152 Verteilung der REE in präkambrischen Anorthositen

Die meisten (heute niedrig- bis hochgradig metamorphosierten) archaischen Tonalite und Trondhjemite unterscheiden sich in ihrer REE-Fraktionierung deutlich von ihren phanerozoischen Äquivalenten. Beispiele für archaische Vertreter sind in Abbildung 151<sup>200,201</sup> dargestellt. Auch sie zeigen keine ausgeprägten negativen Eu-Anomalien. Vor allem infolge niedriger Konzentrationen an schweren REE sind ihre La/Yb-Verhältnisse jedoch meistens erheblich höher als die ihrer phanerozoischen Verwandten. Daraus schließt man, daß gewöhnliche Amphibolite nur in Ausnahmefällen die Edukte solcher archaischer Granitoide sein können (z.B. im Fall der „älteren“ Nûk-Gneise). Für die Granitoide mit extrem fraktionierten REE werden dagegen mafische Gesteine mit residualem Granat, z.B. Eklogit, Granatamphibolit oder Granatgranulit als Quellen postuliert. Das spricht für Unterkruste oder oberen Mantel als Herkunftsregion, in jedem Fall aber für beträchtliche Bildungstiefen (>25km<sup>201</sup>). Inwieweit dies als Hinweis auf Subduktionsprozesse im Archaikum gewertet werden darf, sei dahingestellt. Eine Ableitung aus der Unterkruste würde eine Krustenmächtigkeit im Archaikum ähnlich der heutigen voraussetzen und eine basische Unterkruste<sup>201</sup>.

Eine enigmatische Gruppe von Gesteinen sind die *Anorthosite*, die i.w. aus Feldspat mit mittleren bis hohen Anorthitgehalten und aus untergeordneten mafischen Mineralen bestehen. Das Vorkommen von Anorthositmassiven intrusiver Natur ist fast ausschließ-

lich auf das mittlere Proterozoikum (ca. 1.7 – 0.9 Ga) beschränkt. Große Anorthositkomplexe befinden sich in den Adirondack Mountains (Marcy-Massiv) im US-Bundesstaat New York und in Nain in Labrador. Darüber hinaus kommen Anorthosite als gering mächtige Lagen in archaischen Lagenkomplexen vor. Deren Feldspäte sind sehr anorthitreich ( $An_{80-95}$ ), und die Lagenkomplexe lassen sich einfach als Partialschmelzen des Erdmantels deuten, die in der Kruste differenzierten. Demgegenüber haben die proterozoischen Anorthositkomplexe Feldspäte mit  $An_{40-60}$  und keine so einfache geologische Geschichte. Beispiele für verschiedene Anorthosite sind in Abbildung 152 dargestellt<sup>156,202,203</sup>. Die REE-Verteilungsmuster entsprechen dabei i.w. denen von Feldspäten, die im Gleichgewicht mit einer Schmelze mit unfraktionierten REE stehen. Für das Beispiel der archaischen Lagenintrusion ist die Interpretation sicherlich richtig, daß die Feldspäte Kumulate basischer Magmen sind. Und die Entstehung der anorthositischen Hochländer auf dem Mond stellt man sich so vor, daß es sich dabei um die frühe Kruste (>4 Ga) handelt, die sich aus einem tiefen Magmenozean ausgeschieden hat. Die proterozoischen Anorthositmassive haben aber im Gegensatz zu den archaischen Anorthositen nicht nur wesentlich anorthitärere Feldspäte, sondern auch erheblich niedrigere  $Mg/(Mg+\Sigma Fe)$ -Verhältnisse. Diese Gesteine sind daher als Partialschmelzen der tiefen Kruste gedeutet worden, und zwar entweder von Gesteinen tholeiitischer Zusammensetzung<sup>202</sup> oder einer Unterkruste, die zuvor eine granitische Teilschmelze verloren hatte<sup>204</sup>. Sowohl eine tholeiitische als auch eine residuale granulitische Unterkruste hätte niedrige Gehalte an wärme produzierenden Elementen. Die Wärmequelle, die zur Bildung der Teilschmelzen erforderlich wäre (>1300 °C) müßte dann wohl im Erdmantel zu suchen sein. Der Vorschlag, die Bildung der proterozoischen Anorthosite markiere die Wanderung eines Kontinents über einen stationären Hot Spot<sup>204</sup> ist aber als höchst spekulativ anzusehen.

### 6.3.3 REE in Metamorphiten

Metamorphite wurden bereits im vorigen Kapitel besprochen, allerdings als Beispiele für magmatische Gesteine der Kruste (Tonalite, Trondhjemite, Granodiorite). Im folgenden soll daher nur noch auf einige noch nicht behandelte Aspekte eingegangen werden.

#### 6.3.3.1 Die kontinentale Unterkruste

Die Kenntnis der Zusammensetzung der kontinentalen Unterkruste ist wichtig für die Beurteilung von Krustenmodellen. Weite Teile der Unterkruste sollten in Granulitfazies metamorph (oder direkt aus der Schmelze kristallisiert) vorliegen. Ihrer Natur nach sind die Gesteine der tiefen Kruste sowohl magmatischen als auch sedimentären Ursprungs. Sie sind uns einerseits in Form von tektonisch an die Erdoberfläche transportierter (z.B. Ivrea-Zone) und/oder erodierter Unterkruste (vor allem in den Kratonen) als auch in Form von Xenolithen in alkalibasaltischen und kimberlitischen Vulkaniten verfügbar. Druckabschätzungen von an der Oberfläche anstehenden Granuliten geben bis auf wenige Ausnahmen nur Bedingungen, die für mittlere Krustentiefen

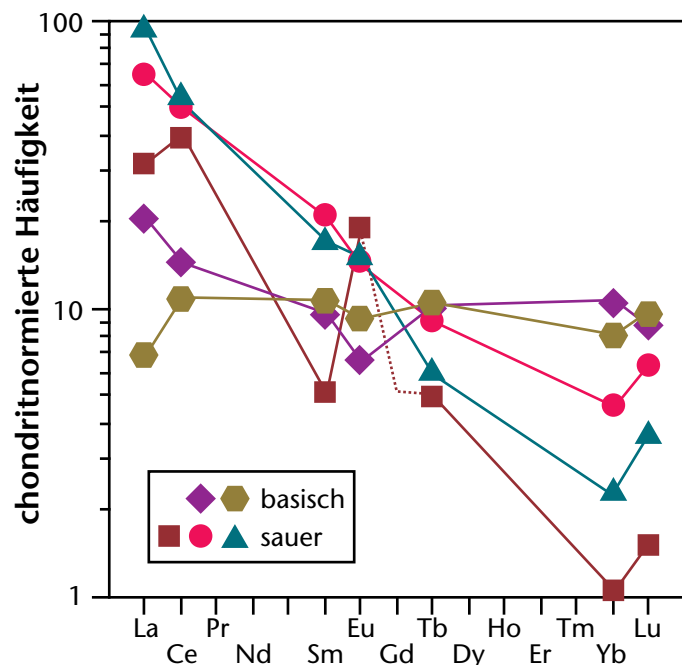


ABBILDUNG 153 REE in archaischen Granuliten des Scourian im Nordwesten von Schottland

charakteristisch sind (<10 kbar) und in denen intermediäre und saure Gesteine dominieren. Es ist daher im Einzelfall zu entscheiden, ob solche Komplexe überhaupt fossile Unterkruste repräsentieren. Darüber hinaus stehen Granulite in den Kratonen heute an der Erdoberfläche einer normal dicken Kruste an, und es ist zu fragen, was darunter folgt und in welcher Altersrelation diese Gesteine zu den Granuliten an der Oberfläche stehen. Granulitxenolithe geben demgegenüber oft Drucke, die für tatsächliche Unterkrustenbedingungen sprechen; sie haben in ihrer großen Mehrheit eine basische Zusammensetzung und stellen wohl die frischesten Proben der Unterkruste dar, die uns zur Verfügung stehen.

Beim Vergleich von an der Erdoberfläche anstehenden Granuliten mit bezüglich des Hauptelementchemismus ähnlich zusammengesetzten Amphiboliten stellte *Heier* fest, daß Granulite niedrigere Gehalte an wärmeproduzierenden und einigen anderen hoch inkompatiblen Elementen zu haben scheinen<sup>205</sup>. Dieser Befund ist inzwischen vielfach sowohl bestätigt als auch zurückgewiesen worden und scheint zumindest nur für einige Granulitkomplexe zu gelten, z.B. das Scourian in Schottland. Granulite sind unter den krustalen Gesteinen die einzigen, deren Minerale Fluideinschlüsse haben, die meist sehr CO<sub>2</sub>-reich sind. Das hat zu der – sehr kontrovers diskutierten – Interpretation geführt, daß die inkompatiblen Elemente bei der granulitfaziellen Metamorphose durch aus dem Erdmantel stammende fluide Phasen in höhere Krustenbereiche transportiert werden<sup>206</sup>. Durch diesen Verdrängungsmechanismus wird auch die Wasserarmut der Granulite erklärt. Demgegenüber steht die Vorstellung, daß die Unterkruste eine residuale Zusammensetzung nach der Extraktion granitischer Schmelzen hat<sup>156</sup>, eine Interpretation, die auch für die ≈2.5Ga alten Granulite des Scourian vorgebracht worden ist, aber weder klar zu belegen<sup>207</sup> noch zurückzuweisen ist<sup>208</sup>. Die niedrigen initialen <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr-Isotopenverhältnisse (<0.703) und niedrigen Rb/Sr-Verhältnisse der Granulite des Scourian werden heute aber vorzugsweise als primäre Charakteristika aufgefaßt, bedingt durch die Art der Ausgangsgesteine. Die REE-Diagramme einiger Granulite des Scourian sind in Abbildung 153 dargestellt<sup>207</sup>. Der Befund, daß die REE-Gehalte geringer sind als die in granitischen Gesteinen der Oberkruste und der insgesamt positiven Eu-Anomalie, zusammen mit einigen Hauptelementtrends, veranlaßte die Autoren zu dem vorschlag der residualen Natur der Scourian-Granulite.

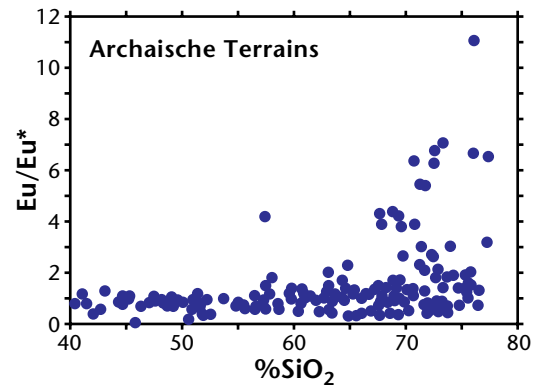


ABBILDUNG 154 Eu-Anomalien von Granuliten als Funktion des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes

Die Forderung nach einer positiven Eu-Anomalie der Unterkruste ist eine Konsequenz aus den Beobachtungen, daß (a) der residuale Erdmantel keine Eu-Anomalie zeigt\* und (b) die Oberkruste eine deutlich negative Anomalie hat (Eu/Eu\* ≈ 0.64 nach den Daten in der Tabelle 25 auf Seite 155<sup>†</sup>). Die Gesamtkruste sollte folglich (fast) keine Eu-Anomalie

\* Negative Eu-Anomalien werden gelegentlich in Gesteinen beobachtet, die dem Erdmantel zugeordnet werden, z.B. in Peridotitxenolithen aus Japan<sup>209</sup> oder Ultramafiten aus Ophiolithen [z.B.<sup>110</sup>]. Im ersten Fall mag subduzierte Ozeankruste mit Sedimenten für die Anomalie verantwortlich sein. Im zweiten Fall wurde vorgeschlagen, daß der Ophiolith beim Aufstieg im Stabilitätsfeld von Plagioklasperidotit partiell aufschmolz, wobei Plagioklas quantitativ in die Schmelze eintrat. Die große Mehrheit der Mantelgesteine läßt jedoch im Rahmen der analytischen Fehler keine Eu-Anomalien erkennen.

† Eu\* ist der aus dem REE-Muster zwischen Sm und Gd [oder Tb] interpolierte Eu-Gehalt unter der Voraussetzung, die Probe habe keine Eu-Anomalie. Eu\* läßt sich rechnerisch ermitteln zu

$$Eu_n^* = 10^{[0.5(\log Sm_n + \log Gd_n)]} = 10^{[0.5 \log(Sm_n \times Gd_n)]} = 10^{[\log \sqrt{Sm_n \times Gd_n}]} = \sqrt{Sm_n \times Gd_n}$$

haben, und die Eu-Anomalie der Unterkruste lässt sich aus einer Massenbilanz abschätzen. *Taylor & McLennan* errechnen ein  $\text{Eu}/\text{Eu}^* \approx 1.12$ . Es sollte in der Unterkruste demnach größere Mengen an plagioklasreichen residualen oder Kumulatgesteinen geben. Unter den aufgeschlossenen Granuliten – und hier vor allem unter den archaischen (siehe Abbildung 154 und Abbildung 155<sup>210</sup>) – sind dies vor allem Gesteine saurer und intermediärer Zusammensetzung, während die basischen Glieder oft keine Eu-Anomalie oder gar eine negative zeigen<sup>207,211</sup>.

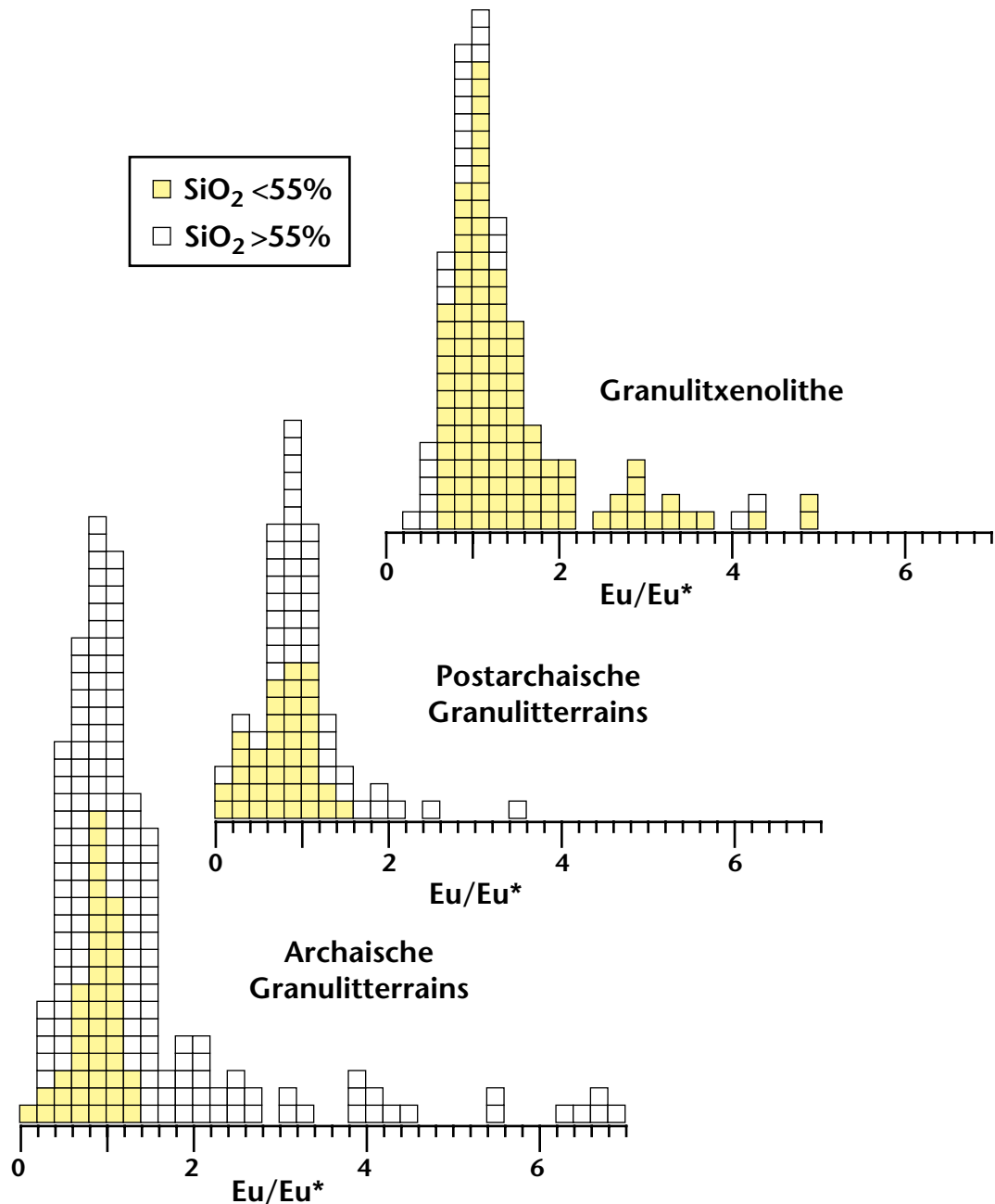


ABBILDUNG 155

Häufigkeitsverteilung von Eu-Anomalien in Granuliten

Unter den basischen Granulitxenolithen gibt es dagegen eine große Gruppe von Vertretern mit positiven Eu-Anomalien (siehe Abbildung 156<sup>212,213</sup>); es sind dies vor allem Granulite, die wegen ihrer meist hohen  $\text{Mg}/(\text{Mg} + \sum \text{Fe})$ -Verhältnisse als Kumulate angesprochen werden können. Weite Variationen der Gehalte kompatibler Elemente (Ni, Cr)



machen es unwahrscheinlich, daß es sich dabei um residuale Gesteine handelt. Inwieweit die Gesteine in der tiefen Kruste per Saldo eine positive Eu-Anomalie haben, die ausreichend ist, um die negative Anomalie der Oberkruste zu kompensieren, ist nicht eindeutig zu ermitteln. Auch ist unklar, wie die großen positiven Anomalien der archaischen sauren Granulite entstehen. Es ist jedenfalls unwahrscheinlich, daß sie durch partielle Aufschmelzung in den Teilschmelzen erzeugt werden können; andererseits können sie auch nur dann als residuale Gesteine gedeutet werden, wenn das Ausgangsgestein in der tiefen Kruste bereits eine granitische bis granodioritische Zusammensetzung (sowie positive Eu-Anomalien) hatte<sup>210</sup>. Da nicht sinnvoll erscheint, der archaischen Unterkruste generell einen solch differenzierten Chemismus zuzuschreiben, werden derartige Ausgangsgesteine in der Unterkruste wohl nur lithologisch geringe Mengen ausgemacht haben. Die basischen Granulitxenolithe werden demgegenüber meist als Kumulate von in die Unterkruste intrudierten basischen Magmen angesehen. Aber auch sie nehmen sicherlich nicht die nötigen großen Mengen in der Unterkruste ein, die zum Ausgleich der negativen Eu-Anomalie der Oberkruste erforderlich ist – andernfalls wäre die Unterkruste wesentlich basischer als nach geochemischen Überlegungen und auf Grund von geophysikalischen Beobachtungen zu erwarten ist.

In Abbildung 157 ist die Zusammensetzung der Unterkruste, wie sie sich aus einer Auswertung von Granulitxenolithen weltweit ergibt<sup>214</sup>, der Modellzusammensetzung von Taylor & McLennan gegenübergestellt. Große Unterschiede ergeben sich vor allem bei den hoch inkompatiblen Elementen, während von den REE ab gute Übereinstimmung zu konstatieren ist. Die erheblichen Unterschiede bei den schweren Alkalien und beim Ba ergeben sich vermutlich daraus, daß unter den Granulitxenolithen lokal auch pelitische Metasedimente stark vertreten sind (z.B. im Massif Central) und einen großen Einfluß auf die Mittelwerte der hoch inkompatiblen Elemente haben. Immerhin ist auch aus diesen Daten nicht abzulesen, daß eine starke Verarmung der

Unterkruste an Elementen mit großen Ionenradien und an wärmeproduzierenden Elementen ein allgemeines Merkmal dieser Region ist.

Eine weitere Frage, welche die Untersuchung von Xenolithen mehrfach aufgeworfen hat, ist die nach dem – magmatischen und/oder metamorphen – Alter der tiefen Kruste in Relation zu den Oberflächengesteinen, d.h. bleibt das Alter mit der Tiefe fast unverändert, wird es höher oder geringer. Isotopenanalysen ergeben kaum jemals eindeutige Befunde. In Sm-Nd-Isochronendiagrammen streuen die Daten einzelner Xenolithe mehr oder weniger um eine beste Gerade, wie in Abbildung 157–links am Beispiel von Granuliten aus australischen Kimberliten skizziert ist<sup>216</sup>. Das wird, zusammen mit Spurenelementkorrelationen, als Indiz dafür gewertet, daß die Xenolithe kogenetisch sind. Ob die beste Gerade durch die Isotopendaten aber einem geologischen Alter (magmatische Bildung oder Granulitfaziesmetamorphose) entspricht oder einer Mischungslinie<sup>217</sup> (ein in die Kruste ein-

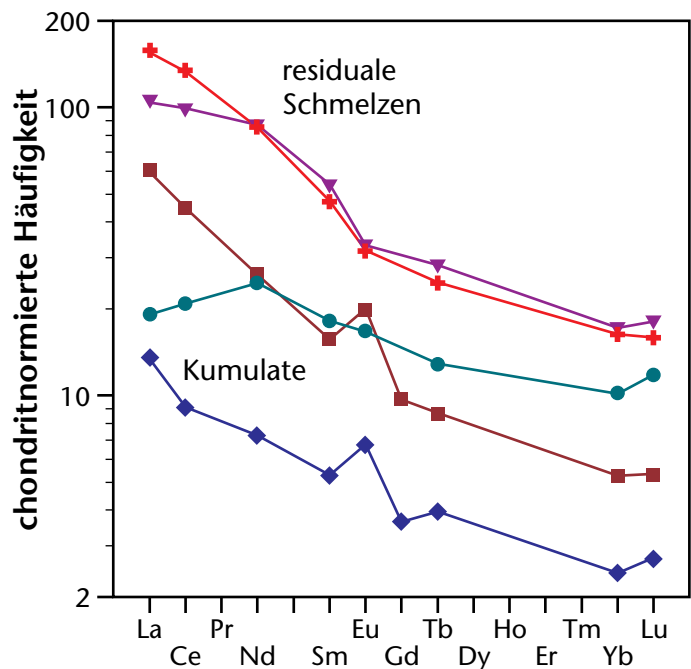


ABBILDUNG 156 REE in mafischen Granulitxenolithen aus der Eifel

dringendes Magma assimiliert Nebengestein und erfährt parallel dazu noch fraktionierte Kristallisation), ist nicht zu entscheiden, auch wenn im Fall der Xenolithe von Calcuteroo einiges für die letztere Interpretation spricht (rechter Teil von Abbildung 158).

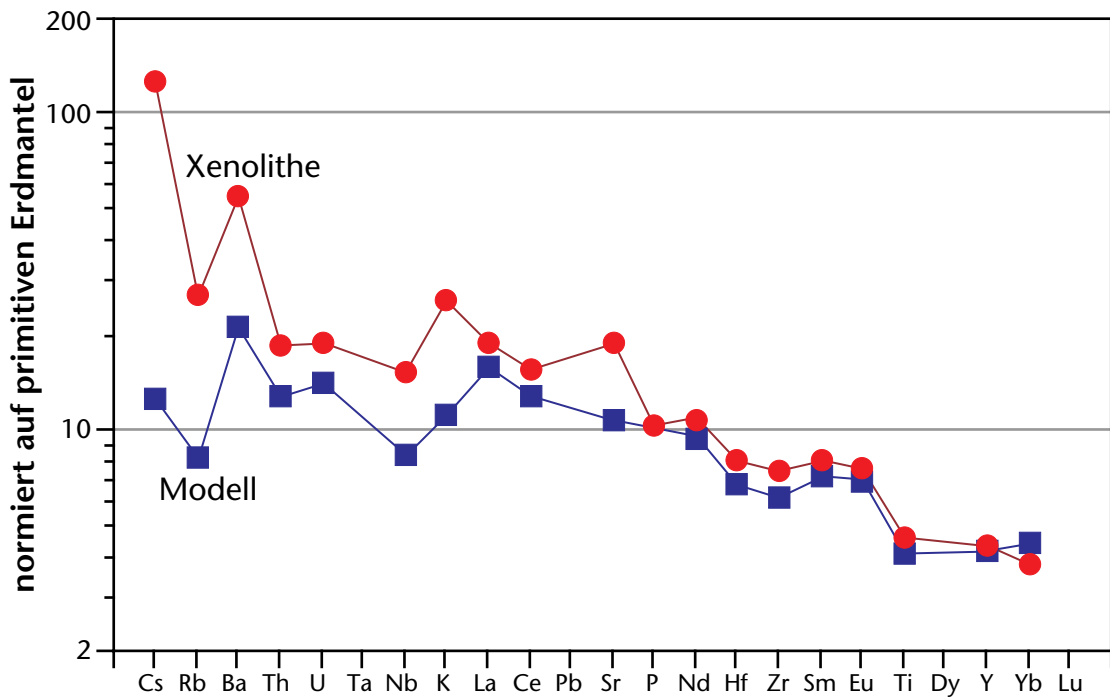


ABBILDUNG 157

Vergleich zwischen einer Modellunterkruste und der mittleren Zusammensetzung von Granulitxenolithen

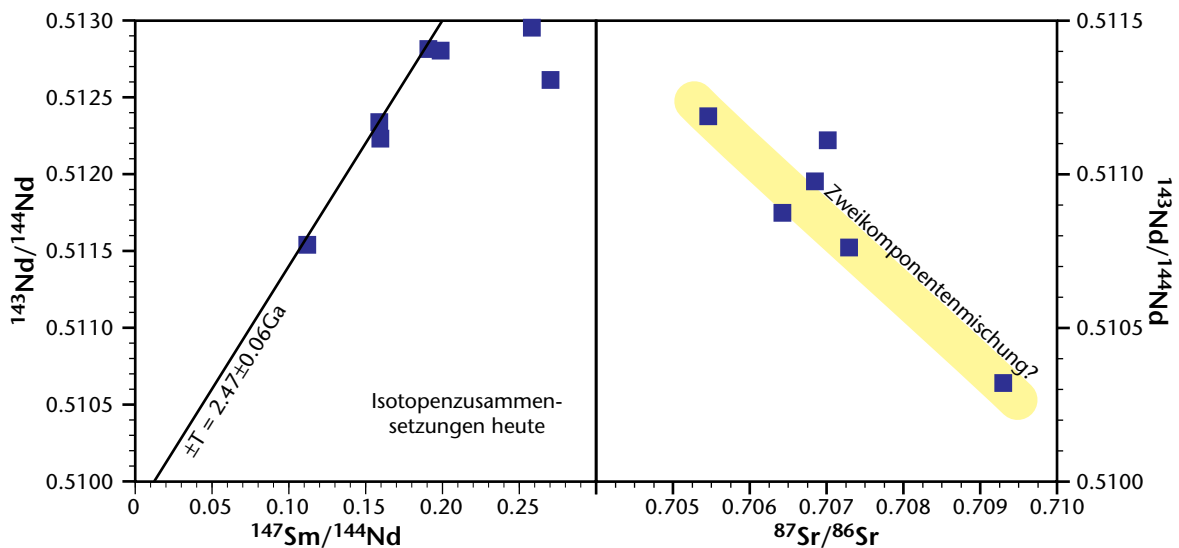


ABBILDUNG 158

Sm–Nd-Isochronendiagramm (oben) und zurückgerechnete Sr–Nd-Isotopenzusammensetzungen (unten) von Granulitxenolithen aus Calcuteroo (Südaustralien)

Ein solcher Ursprung durch „*crustal underplating*“ wurde auch für Ostaustralien durch Pb-Isotopenanalysen nahegelegt<sup>218</sup>. *Underplating* mag ein Grund mit sein, daß in Xenolithpopulationen basische Chemismen dominieren, während in an der Erdoberfläche aufge-

schlossener Unterkruste saure bis intermediäre Zusammensetzungen überwiegen. Durch reflexionsseismische Untersuchungen ist in den vergangenen Jahren vielerorts (z.B. auch im Oberrheingraben/Schwarzwald) eine lamellierte Struktur der Unterkruste gefunden worden; eine Interpretation der Lamellen ist die, daß es sich um intrudiertes und kristallisiertes basisches Magma handelt. Wenn aber *Underplating* ein wesentlicher Mechanismus des Krustenwachstums (zumindest im Phanerozoikum) ist, dann wird verständlich, weshalb in den kaledonischen bis alpidischen Orogenesen scheinbar wenig neue Kruste durch Differentiation aus dem Mantel gebildet wurde, und die eingangs in diesem Kapitel erwähnten Modelle bedürfen einer Überarbeitung. Wenn tholeiitische wasserarme Magmen in der Unterkruste fraktioniert kristallisieren, dann wäre dies eine weitere alternative Möglichkeit, die trockene Natur und niedrigen Gehalte an LIL- (large ion lithophile) Elementen in Teilen der kontinentalen Unterkruste zu erklären, ohne jedesmal Mechanismen des Verlustes einer Schmelz oder fluiden Phase – und damit von LIL-Elementen anrufen zu müssen.

### 6.3.3.2 Das Verhalten der REE bei der Metamorphose

Die in diesem Kapitel angeführten Beobachtungen und daraus abgeleiteten Modelle der Krustenzusammensetzung, insbesondere was die Unterkruste anbelangt, beruhen vielfach auf der Untersuchung von metamorphosierte Magmatiten. Dabei wurde stillschweigend unterstellt, daß bei der Metamorphose wesentliche und großräumige Elementmobilisierungen unterbleiben. Natürlich werden bei der Metamorphose Spurenelementfraktionierungen im Nahbereich als Folge der Änderung des Mineralbestands auftreten. Für Elemente, die nur schlecht in die Kristallstrukturen der metamorphen Minerale passen, wird man mobiles Verhalten erwarten und mit einem Transport auch über größere Entfernungen rechnen müssen. Minerale in Metamorphiten sind zudem oft zoniert, sowohl in bezug auf den Hauptelement- als auch den Spurenelementchemismus als Folge der sich ändernden Temperatur- und Druckbedingungen und der Verfügbarkeit von Elementen. Ein Beispiel ist in Abbildung 159 für Granatkern-/rand-Paare aus Eklogiten angegeben<sup>219</sup>. Danach haben die Granatkerne erheblich höhere Gehalte an schweren REE als die Ränder, aber wesentlich geringere Gehalte an mittleren REE bei identischen Nd-Konzentrationen. Die Unterschiede bei den schweren REE lassen sich plausibel erklären durch die Annahme, daß im späten Stadium der Metamorphose nur noch geringe Mengen an Yb und Lu aus dem Abbau anderer Minerale verfügbar waren (Konkurrenz mit anderen Mineralen scheidet aus, weil Granat der einzige wichtige Träger der schweren REE in diesen Gesteinen ist.). Schwer zu erklären sind dagegen die Unterschiede bei den mittleren REE. Vielleicht trat während des beginnenden Granatwachstums eine Konkurrenz mit Zoisit um Sm, Eu, Tb etc. auf. Wie in Kapitel 3.4.11, Seite 55 gezeigt, bauen die Minerale der Epidotgruppe die leichten REE stark bevorzugt über die schweren ein, so daß man annehmen kann, daß die Verteilung der verfügbaren schweren REE ganz auf der Seite des Gra-

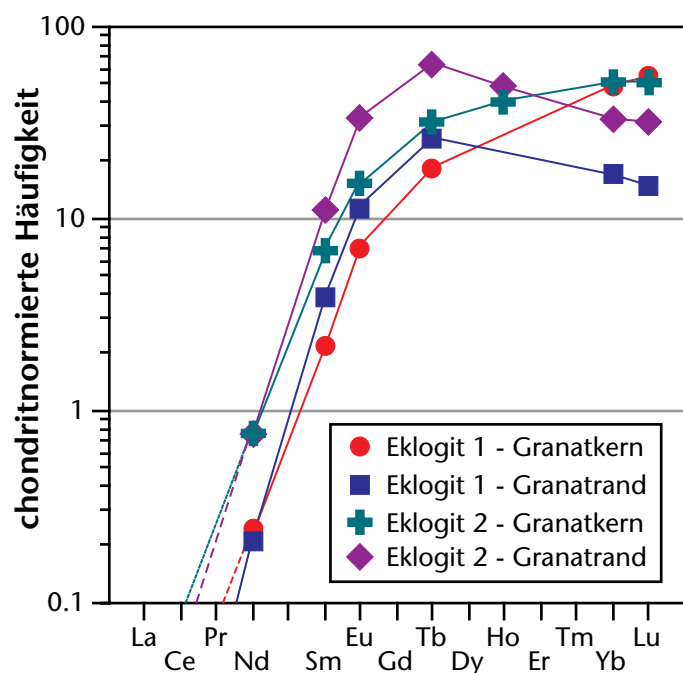


ABBILDUNG 159 REE in zonierten Granaten aus Eklogiten des Münchberger Gneisgebirgs

nats lag. Das hieße dann aber, daß im späteren Wachstumsstadium der Granate diese Konkurrenz nicht mehr bestand, was keine sinnvolle Annahme zu sein scheint.

Systematische Untersuchungen zur (Im)Mobilität der REE bei der *Metamorphose* sind nicht durchgeführt worden, wenn man von Versuchen zur hydrothermalen Verwitterung von Basalten absieht. Diese Versuche haben überwiegend zu dem Resultat geführt, daß die REE selbst bei Temperaturen um 500°C nicht oder kaum mobil sind, wenn es sich bei der fluiden Phase um Seewasser handelt<sup>72</sup>. Andererseits wurden in submarinen Hydrothermalquellen aber auch relativ hohe REE-Gehalte gemessen<sup>220</sup>. Als Ursache wird vermutet, daß die REE in Seewasser stabile Karbonatkomplexe ausbilden können. Experimente unter Bedingungen des oberen Erdmantels zeigen, daß die REE in H<sub>2</sub>O- und/oder CO<sub>2</sub>-reiche fluide Phasen mit hohen Verteilungskoeffizienten eintreten, die leichten REE stärker als die schweren REE<sup>221</sup>. Diese Experimente bieten eine Möglichkeit, die Anreicherung der leichten REE in vom Hauptelementchemismus her residualen Peridotiten zu erklären (siehe Kapitel 6.1, Seite 117). Für Gesteine in der Natur wurde Mobilität der REE für die Bildung von Granuliten in Enderby-Land (Antarktis) und in Zentralaustralien beschrieben<sup>222,223</sup>. Zumindest im letzten Fall scheint die Ursache in der Gegenwart fluider Phasen bei der Metamorphose gelegen zu haben. Für Metamorphose unter trockenen Bedingungen gibt es dagegen keine harten Hinweise auf eine Mobilität der REE. Nach dem gegenwärtigen Stand des Wissens sollte man daher davon ausgehen, daß sich die REE bei der Metamorphose immer dann mobil verhalten können, wenn fluide Phasen oder Schmelzen anwesend sind und mit dem Gestein (partiell) reäquilibrieren, also unter Bedingungen des offenen Systems. Bei der Metamorphose von primär trockenen Gesteinen ohne Zufuhr fluider Phasen wird man dagegen mit immobilem Verhalten der REE zu rechnen haben. Mir scheint in erster Näherung sinnvoll anzunehmen, daß Gleichgewichte zwischen fluider Phasen und Mineralen Elementfraktionierungen erzeugen, die vergleichbar sind denen zwischen Mineralen und Schmelzen.

In der Geochemie gelten die REE, verglichen mit vielen anderen Elementen, gemeinhin als ziemlich immobil über den Bereich eines Handstücks oder größer. Daher glaubt man, aus der REE-Verteilung von Metamorphiten, zusammen mit deren Hauptelementchemismus und einigen anderen immobil Elementen (Zr, Hf, Nb, Ta), auf die Art der Edukte schließen zu können. So zeigen z.B. viele Amphibolite und Eklogite REE-Verteilungsmuster wie man sie in tholeiitischen Basalten oder Gabbros findet (siehe Abbildung 160), saure Gneise zeigen Muster wie Granitoide oder Sedimente, basische Granulite Muster wie Cpx-Plag-Kumulate. Das ist in Abbildung 160 am Beispiel von *Eklogiten* erläutert<sup>219</sup> Eklogite, die sich vom Hauptelementchemismus als ehemalige tholeiitische Schmelzen interpretieren lassen, bestätigen das durch ihre REE-Muster.

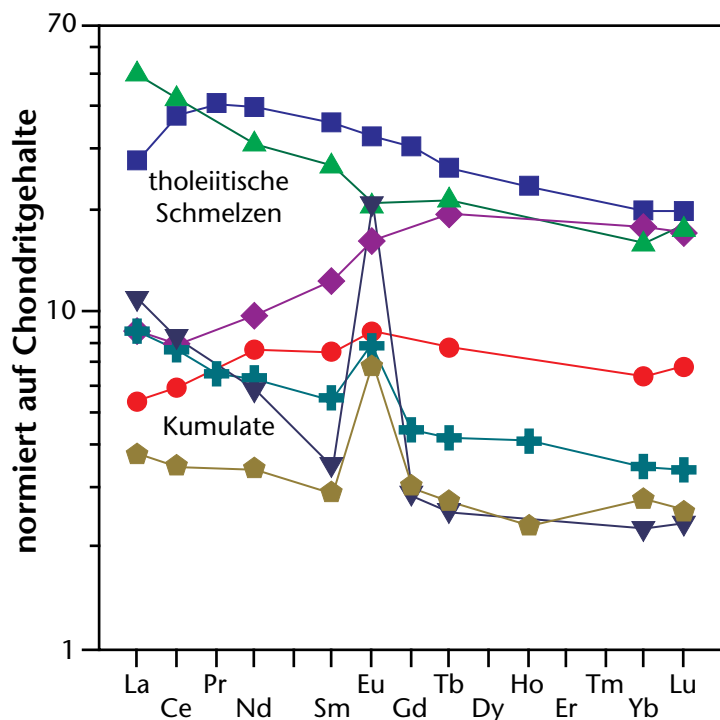


ABBILDUNG 160 REE-Verteilung in verschiedenen Typen von Eklogiten aus dem Münchberger Gneisgebiet

bestätigen das durch ihre REE-Muster.

Al-reiche (disthenführende) Eklogite zeigen oft positive Eu-Anomalien, die auf Plag-reiche Kumulate als Ausgangsgesteine hindeuten, obwohl die heutige Paragenese keinerlei Hinweis mehr auf die Existenz von Feldspäten zuläßt.

6.3.4 REE im sedimentären Bildungsbereich

6.3.4.1 Das Verhalten der REE bei der Verwitterung

Sedimente bauen weite Teile der kontinentalen Oberkruste auf und bedecken als mehr oder weniger dünne Haut die Ozeanböden. Der Anteil von Sedimenten in der kontinentalen Unterkruste ist schwieriger abzuschätzen. Metasedimente bilden jedoch sehr oft Teile von Granulitkomplexen, die ihre metamorphe Prägung in der tiefen Kruste erfahren haben. Man unterteilt die Sedimente gewöhnlich in klastische, chemische und biogene Sedimente. Klastische Sedimente können entstehen durch Verwitterung primärer\*, und sekundärer Magmatite, von Sedimenten und allen Arten von Metamorphiten.

Bei einem vollständigen Verwitterungsvorgang können mindestens drei Stadien unterschieden werden<sup>156</sup>, die aber nicht jeweils vollständig durchlaufen werden müssen. Im ersten Stadium dominieren noch die primären Minerale, und es bilden sich amorphe Phasen, Chlorite, Tonminerale komplexer Struktur und Zusammensetzung, z.T. mit hoher Ionenaustauschkapazität (Smektite: Montmorillonitgruppe).

In einem intermediären Stadium ändert sich unter den Tonmineralen das Verhältnis Smektit/Illit zugunsten der Smektite. Im letzten Stadium ist die feinkörnige Fraktion durch Kaolinit, Gibbsite, Quarz und Eisenoxide bestimmt, alles Minerale, die nur noch geringe Ionenaustauschkapazität aufweisen. Dieses letzte Stadium, das bis zur Bildung von Bauxiten gehen kann, ist allerdings nur unter Bedingungen extremer Verwitterung an Land verwirklicht. Während des ersten und des zweiten Stadiums werden insbesondere die Alkali-

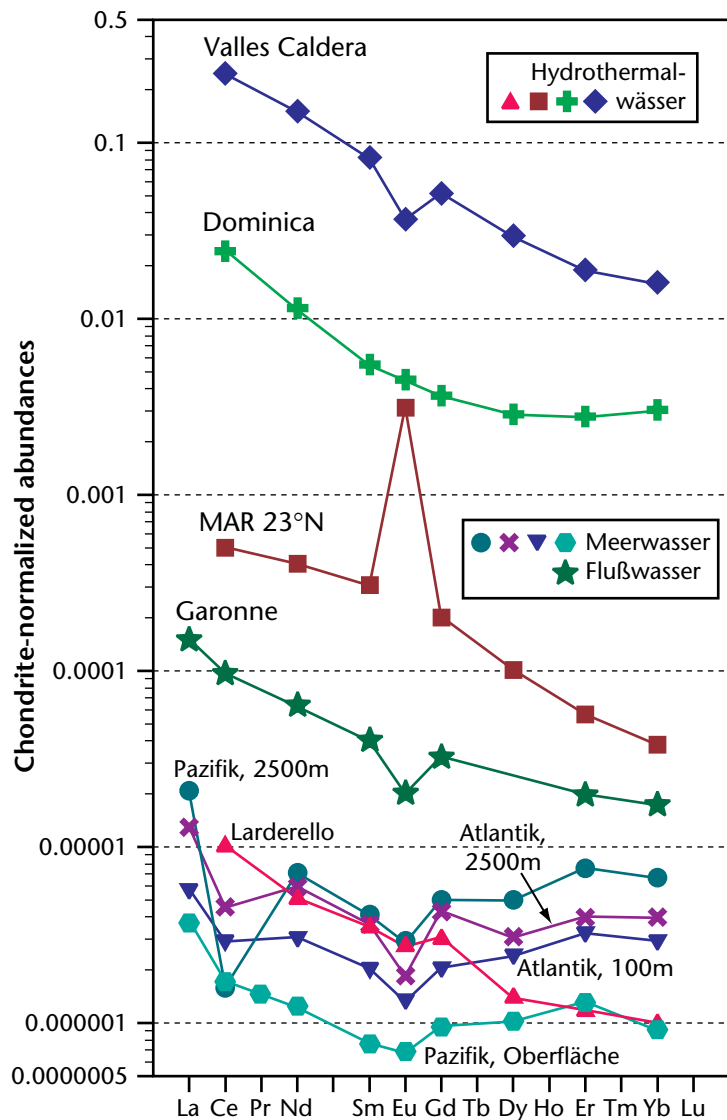


ABBILDUNG 161 REE in verschiedenen Wässern

\* Das sind Gesteine, die nach ihrer Differentiation aus dem Erdmantel noch nicht Verwitterungsprozessen ausgesetzt waren, sondern allenfalls Metamorphosen.

und Erdalkalielemente mobilisiert. Die größten der Ionen (K, Rb, Cs, Ba) können allerdings weitgehend in Tonminerale eingebaut werden oder gegen kleinere Ionen ausgetauscht werden. Die REE und andere gemeinhin als „inkompatibel“ bezeichnete Elemente wie Nb, Ta, Ti, Zr, Hf oder Th gelten bei diesem Vorgang als wenig mobil. Bei der Bedeutung von Verwitterungsprozessen im geochemischen Kreislauf ist allerdings bedauerlich, daß wesentliche Details der Vorgänge bei der chemischen Verwitterung von Gesteinen auf den Kontinenten nur unvollkommen verstanden sind.

TABELLE 26: REE-Gehalte von Meer-und Flußwasser [ppt = 10<sup>-12</sup> g/g]<sup>a</sup>

	Atlantik, 100m	Atlantik, 2500m	NW-Pazifik, Oberfl.	NW-Pazifik, 2500m	Garonne (Frankreich)	Valles Caldera (New Mexico)	Dominica (Kleine Antillen)	Larderello (Italien)	MAR, 23°N
La	1.81	4.08	1.2	6.5	47.5				
Ce	2.35	3.68	1.4	1.3	79	200000	19900	8.3	410
Nd	1.85	3.61	0.74	4.3	37.9	90000	6800	3.1	244
Sm	0.401	0.714	0.15	0.80	7.8	16000	1070	0.69	60
Eu	0.0979	0.136	0.050	0.21	1.48	2700	328	0.2	234
Gd	0.536	1.13	0.25	1.3	8.5	13500	950	0.8	53
Dy	0.777	0.991	0.33	1.6		9500	920	0.45	33
Er	0.681	0.851	0.28	1.6	4.2	3980	585	0.25	12
Yb	0.614	0.829	0.19	1.4	3.64	3300	630	0.21	8
pH	≈8	≈8	≈8	≈8	≈5	1.33	1.96	8.32	4.7
T [°C]		≈3		≈3		43	83	98	330

a. See- und Flußwasserdaten aus: D.G. Brookins (1989)<sup>227</sup>; Daten für Hydrothermalwässer aus: A. Michard (1989)<sup>228</sup>

Eine schon recht alte Untersuchung wurde an einem Verwitterungsprofil über einem Granodiorit im Südosten Australiens vorgenommen<sup>224</sup>. Danach dringt CO<sub>2</sub>-gesättigtes Regenwasser in den Bodenhorizont ein. Die Wirkung des CO<sub>2</sub> wird noch verstärkt durch Humussäuren; beide bewirken eine Freisetzung eines Teils der REE, vornehmlich als Karbonatkomplexe. Wenn diese Wässer auf den unverwitterten Granodiorit treffen, greifen sie Feldspäte und Biotite an. Deren Umsetzung zu Tonmineralen verursacht eine pH-Erhöpfung, die wiederum zu einer Ausfällung und/oder Adsorption der REE an die Tonminerale führt. Die REE werden demnach nur über geringe Distanzen in Lösung transportiert. Beim weiteren Transport der detritischen Minerale und Mineralneubildungen über fließende Gewässer in die Weltmeere verbleiben sie dagegen offensichtlich an diese Minerale gebunden; sie verhalten sich also immobil.

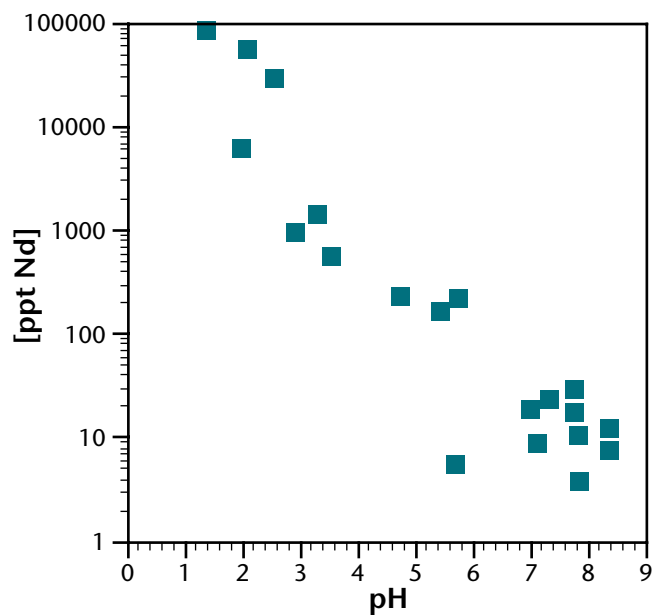


ABBILDUNG 162 Korrelation zwischen pH-Wert und Nd-Gehalt von Hydrothermalwässern [Daten von Michard (1989)<sup>228</sup>]

Die Frage nach dem Bindungszustand der REE an Tonminerale ist nicht leicht zu beantworten, da systematische Untersuchungen rar und nicht eindeutig interpretierbar sind. Wegen der Feinkörnigkeit der Tonminerale ist es kaum möglich, die verschiedenen Minerale aus einem Gemenge zu trennen. Ätzexperimente haben gezeigt, daß 20 – 95% der REE mit Mineralsäuren (2%ige HCl) oder Komplexbildnern (Oxalsäure, EDTA) aus Tonen herausgelöst werden können<sup>225,226</sup>, was darauf hindeutet, daß sie z.T. nur locker gebunden sind. Das trifft sicherlich auf Smektite zu, die über ein beträchtliches Ionenaustauschvermögen verfügen und bei denen der höchste prozentuale Anteil an REE in Lösung ging, während nur ein geringer Anteil der REE in Kaolinit löslich war.

Ein Teil der REE wurde außerdem in den Tonen dispers verteiltem Apatit zugeschrieben<sup>225</sup>. Nach eigenen Erfahrungen kann ein beträchtlicher Anteil (bis  $\frac{2}{3}$ ) der schweren REE in Tonen auch an Spurenminerale, insbesondere Zirkon gebunden sein.

Die Verwitterungsprozesse der basaltischen Ozeankruste sind bezüglich des REE-Verhaltens einigermaßen gut untersucht. Besonders anfällig für den Angriff des Meerwassers ist das basaltische Glas, dessen Verwitterung als *Palagonitisierung* bezeichnet wird. Dabei bilden sich Zeolithe und smektitische Tonminerale. Die REE können dabei in geringem Maße mobilisiert werden, abhängig vom Verhältnis Wasser/Gestein, der Wassertemperatur und vor allem vom pH-Wert des Wassers<sup>229</sup>.

Die geringe Mobilität der REE im Verwitterungskreislauf ist sicherlich auf ihre geringe Löslichkeit in Wässern mit neutralem oder alkalischem pH zurückzuführen. In Tabelle 26 sind die REE-Gehalte verschiedener Proben von Meerwasser, Flußwasser und verschiedenen Hydrothermalwässern aufgeführt und in Abbildung 161 aufgetragen. Die Gehalte liegen für Meerwasser nur im ppt-Bereich, im Flußwasser schon wesentlich höher

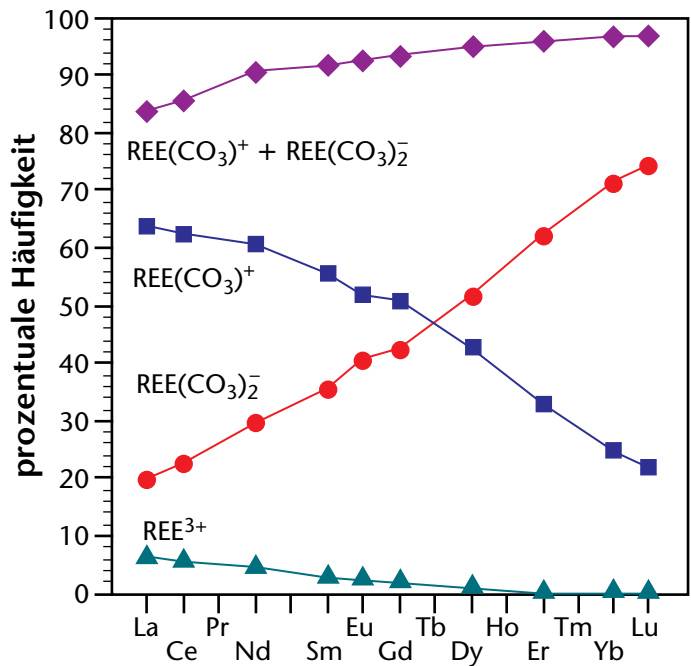


ABBILDUNG 163 Arten von REE-Komplexen in Meerwasser

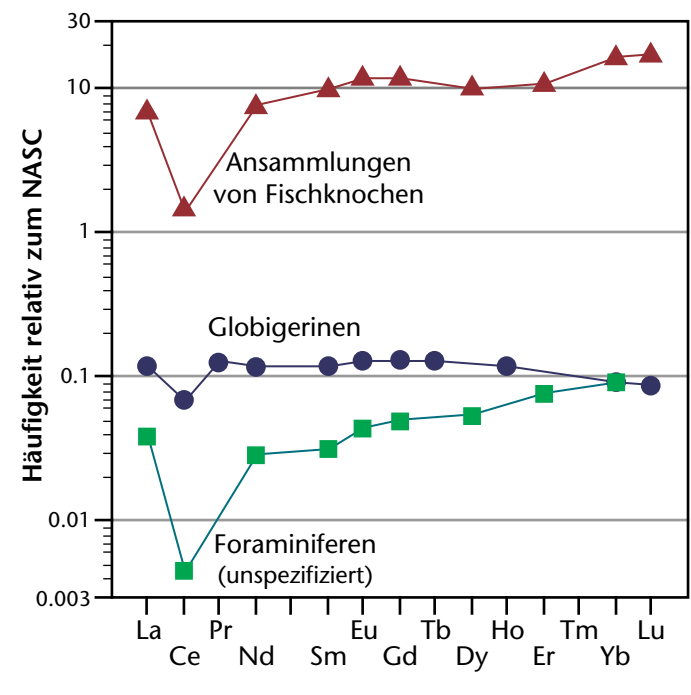


ABBILDUNG 164 REE in biogenem Material

Die Gehalte liegen für Meerwasser nur im ppt-Bereich, im Flußwasser schon wesentlich höher

(infolge des niedrigeren pH-Werts) und können in Hydrothermalwässern extreme Variationen zeigen, wobei sich eine Korrelation zwischen REE-Gehalt und pH-Wert zeigt (Abbildung 162). Positive Eu-Anomalien (bis zu zwei Zehnerpotenzen) wurden nur in sauren und chloridbetonten Hochtemperaturwässern beobachtet. Insgesamt bleibt festzuhalten, daß die REE-Gehalte selbst in Hydrothermallösungen gering sind im Vergleich zu Gesteinen und daher für die Massenbilanz im marinen Bereich nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Im Meerwasser kommen die REE vor allem als Komplexe gebunden an Karbonat und als freie Ionen vor (Abbildung 163<sup>227</sup>), die zusammen mindestens 95% der in Lösung befindlichen REE ausmachen. Der Rest tritt als Phosphat-, Sulfat- und Chloridkomplexe auf. Bei Betrachtung der Tabelle 26 fällt auf, daß die REE-Gehalte in Oberflächenwässern der Meere niedriger sind als in Tiefenwässern. Die Ursache dafür liegt darin, daß in den Oberflächenzonen ein Teil der ursprünglich gelöst zugeführten REE an anorganische und organische Schwebstoffe adsorbiert wird. Die anorganischen Schwebstoffe werden unterhalb der phototrophen Schicht in einigen 100m Tiefe oxidiert und die REE daraus freigesetzt. Karbonatschalen lösen sich beim Absinken in die Tiefe unterhalb der Karbonatkompensationstiefe auf. Die negativen Eu-Anomalien des Meerwassers spiegeln sicherlich die Quelle der REE – Gesteine der kontinentalen Erdkruste – wider. Ein weiteres markantes Merkmal des Seewassers ist die negative *Ce-Anomalie*. Sie ist darauf zurückzuführen, daß bei dem relativ hohen pH-Wert von  $\approx 8$  das Redoxpotential soweit gesenkt wird, daß  $Ce^{4+}$  stabil wird, das noch eine wesentlich niedrigere Löslichkeit im Wasser hat als die dreiwertigen REE und daher von diesen fraktioniert wird, vor allem durch Einbau in Manganknollen (siehe Seite 173). Die Oxidation scheint in Flußwässern, aber auch in ufernahen Flachmeergebieten, nicht stattzufinden, da in solchen Gewässern keine Ce-Anomalie beobachtet wird.

**TABELLE 27: Residenzzeiten der REE im Meerwasser [a]<sup>a</sup>**

	① <sup>b</sup>	② <sup>c</sup>
La	690	240
Ce	400	110
Pr	[640]	(360)
Nd	620	450
Sm	600	220
Eu	460	470
Gd	720	300
Tb	[760]	[320]
Dy	810	340
Ho	[890]	[380]
Er	980	420
Tm	[980]	[420]
Yb	970	410
Lu	[970]	[410]

- a. Werte in [ ] sind inter- bzw. extrapoliert
- b. errechnet aus der Ausfällung der REE (Sedimentationsrate)
- c. errechnet aus Eintrag von REE in die Meere (Flüsse und Wind)

Insgesamt wird nur ein geringer Teil (wenige %) der REE den Ozeanen in gelöster Form zugeführt. Die niedrigen REE-Gehalte des Meerwassers bedingen kurze Residenzzeiten\*  $\tau$  von durchschnittlich nur einigen 100 Jahren, d.h. statistisch wird ein REE-Ion nach dieser Zeit wieder aus dem Meerwasser entfernt (siehe Tabelle 27<sup>227</sup>). Die besonders niedrige Residenzzeit des Ce ist das Ergebnis seiner höheren Wertigkeitsstufe und rascheren Entfernung durch Ausfällung. Für die Entfernung der REE aus dem Meerwasser sind sowohl biogene als auch chemische Prozesse verantwortlich<sup>230</sup>. Unter den biogenen Prozessen sind – trotz niedriger Absolutgehalte – der Einbau in Schalen der Foraminiferen und in geringerem Maße – trotz höherer Gehalte und Anreicherungs-faktoren gegenüber Seewasser von  $>10^7$  – der Einbau in die phosphatischen Fischknochen und -zähne zu nennen (Abbildung 164<sup>230</sup>; hier sind die REE-Gehalte auf die des nordamerikanischen Tonschieferdurchschnitts normiert).

\* Die *residence time*  $\tau$  eines Elementes ist definiert als Verhältnis von (Masse dieses Elementes in den Ozeanen) dividiert durch den (durchschnittlichen jährlichen Elementfluß durch die Ozeane). Unter Gleichgewichtsbedingungen wird dieser Elementfluß der jährlichen Einbringung des betrachteten Elementes in die Ozeane durch die Zuflüsse und den Windeintrag entsprechen *oder* seiner Entfernung durch Ausfällung und Sedimentation.



Unter den rein chemischen Prozessen sind die Bindung an *Mn-Knollen*, *Zeolithe* und *Smektite* (Abbildung 165<sup>230</sup>), Phosphorite und hydrothermal alterierte Ozeankruste zu nennen. Dabei fällt auf, daß die biogenen Proben, aber auch Zeolithe und Smektite, meist negative Eu-Anomalien zeigen. Das deutet an, daß die REE – zumindest zum Teil – aus dem Seewasser bezogen werden. Für die biogenen Proben ist das leicht verständlich, da Organismen dem Meerwasser die zum Aufbau ihrer Skelette notwendigen Metallionen entnehmen müssen. Bei Zeolithen und Smektiten ist die Erklärung nicht eindeutig möglich, da sich diese Minerale auf Kosten anderer Minerale und von vulkanischem Glas bilden, die keine solche Anomalie haben sollten. Demgegenüber zeigt die positive Ce-Anomalie der Manganknollen an, daß bei der chemischen Ausfällung von Mn und anderen Elementen der Fe-Gruppe das vierwertige Ce mitgefällt wird. Dies ist zumindest ein wichtiger Prozeß, der die negative Ce-Anomalie des Meerwassers erzeugt. In Tabelle 28 sind Abschätzungen der REE-Sedimentationsraten für den Pazifik, aufgeteilt auf verschiedene Komponenten, angegeben. Danach sind Smektite und Zeolithe für die Massenbilanz der den Ozeanen in gelöster Form zugeführten oder in der Ozeankruste mobilisierten REE am weitaus wichtigsten, aber dennoch von nur untergeordneter Bedeutung im Vergleich zum Detritus.

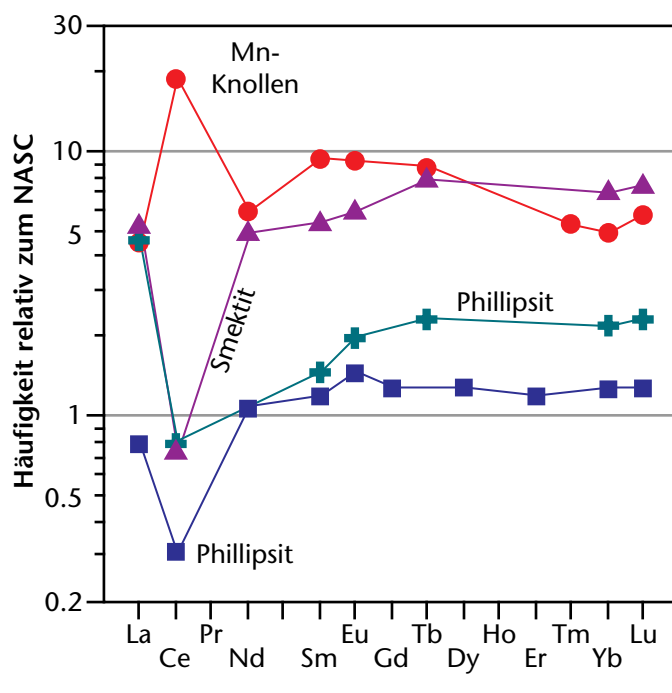


ABBILDUNG 165 REE in authigen gebildeten Mineralen aus dem Südpazifik

Demgegenüber zeigt die positive Ce-Anomalie der Manganknollen an, daß bei der chemischen Ausfällung von Mn und anderen Elementen der Fe-Gruppe das vierwertige Ce mitgefällt wird. Dies ist zumindest ein wichtiger Prozeß, der die negative Ce-Anomalie des Meerwassers erzeugt. In Tabelle 28 sind Abschätzungen der REE-Sedimentationsraten für den Pazifik, aufgeteilt auf verschiedene Komponenten, angegeben. Danach sind Smektite und Zeolithe für die Massenbilanz der den Ozeanen in gelöster Form zugeführten oder in der Ozeankruste mobilisierten REE am weitaus wichtigsten, aber dennoch von nur untergeordneter Bedeutung im Vergleich zum Detritus.

TABELLE 28: Jährliche REE-Sedimentationsraten im südlichen Pazifik [ng/cm<sup>2</sup>]<sup>a</sup>

REE-Einbau in:	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb
Biogenes CaCO <sub>3</sub>	0.49	0.36	0.46	0.08	0.02	0.01	0.04
Biogenes SiO <sub>2</sub>	0.10	0.14	0.09	0.03	0.01	0.00	0.02
Fe-Mn-Knollen	0.14	0.44	0.16	0.03	0.01	0.01	0.01
Montmorillonit	1.26	1.79	1.27	0.28	0.07	0.06	0.22
Phillipsit	0.50	0.18	0.50	0.10	0.02	0.02	0.07
Amorphe Phasen	0.42	1.64	0.45	0.08	0.02	0.02	0.03
Σ	2.91	4.55	2.93	0.59	0.15	0.12	0.38

a. Angaben nach [231]; Nicht berücksichtigt sind lithogene Komponenten, die ca. das Dreifache ausmachen.

Im aquatischen Milieu kommt es durch Komplexbildungen von Kationen mit Karbonat und organischen Molekülen neben den durch unterschiedliche Ionenradien und Ladungen hervorgerufenen Elementfraktionierungen auch zu überraschenden Effekten. Schon seit längerem bekannt ist die relative Anreicherung von Y gegenüber Ho im Meerwasser (siehe auch Abbildung 166 für den Nordwestpazifik). Beide Elemente haben identische Ionenradien, so daß sie sich unter normalen magmatischen und metamorphen Bedingungen identisch verhalten, weshalb in der Petrologie Y auch als Ersatz für die schweren REE

Verwendung findet. Da weder das Wasser von Flüssen noch *Regenwasser* eine nennenswerte *Y/Ho-Fraktionierung* aufweist, muß diese Separation im Ozean stattfinden.

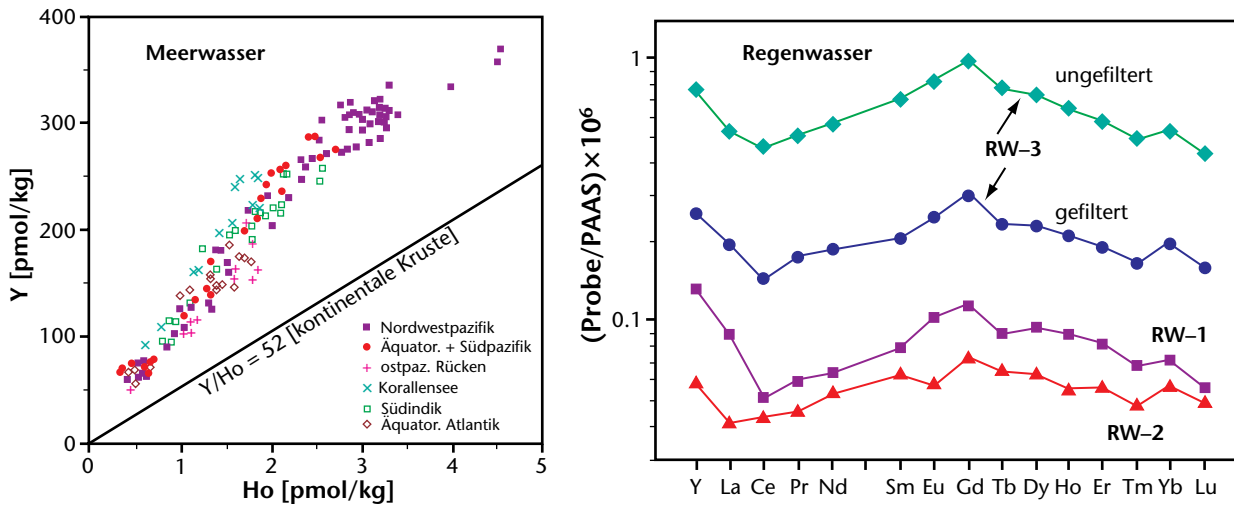


ABBILDUNG 166

REE–Y-Fraktionierung in Meerwasser und in Regenwasser<sup>232</sup>

**Links:** Das Y/Ho-Verhältnis liegt im Meerwasser unabhängig von der Tiefe (mit Ausnahme des Ästuarbereiches) ungefähr doppelt so hoch wie in den meisten magmatischen und metamorphen Gesteinen. **Rechts:** Keine nennenswerte Y/Ho-Fraktionierung zeigt Regenwasser. Das Maximum bei Gd mag zum Teil auf anthropogene Belastung zurückgeführt werden; Flußwasser in Japan weist eine positive Gd-Anomalie gegenüber den benachbarten Elementen von mindestens einer halben Zehnerpotenz auf.

Als komplementäres Reservoir zur Anreicherung des Y im Meerwasser findet man in hydrothermalen *Mn-Krusten* eine relative Verarmung (Abbildung 167). Die große positive Ce-Anomalie wird dahingehend interpretiert, daß  $Ce^{IV}$  im Gegensatz zu den im Meerwasser karbonatisch gebundenen übrigen REE ähnlich wie das Ti hydroxidisch gebunden vorliegt. In sekundär phosphatisierten Mn-Krusten kehrt sich die Y/Ho-Fraktionierung wieder um und ähnelt der des Meerwassers.

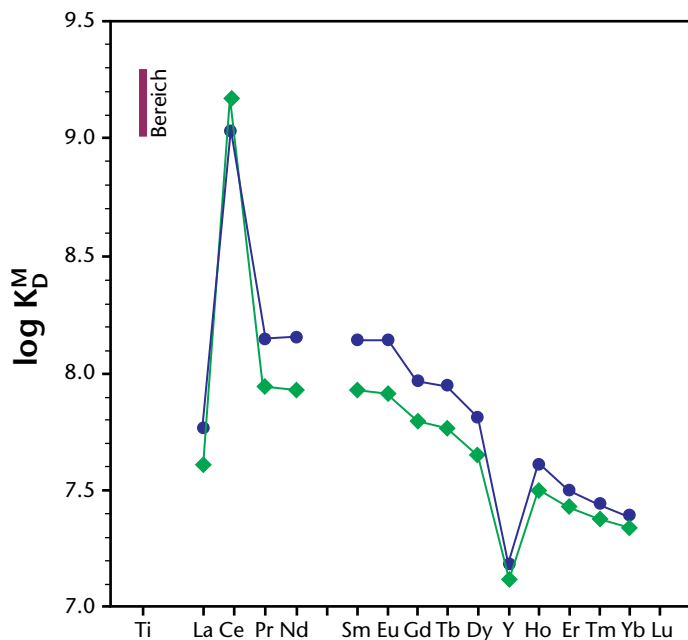


ABBILDUNG 167 Verteilung von Ti (hydroxidisch gebunden) und REE sowie Y (karbonatisch gebunden) zwischen hydrogenetischen Mn-Krusten und Meerwasser<sup>105</sup>

## 6.3.5 REE in klastischen Sedimenten

Mehr als 95% der in die Ozeane transportierten REE ist gebunden an detritische Minerale in Sanden, Silten und Tonen. Es kommt daher nicht unerwartet, daß die REE-Gehalte von *Sandsteinen* und *Tonschiefern* im Durchschnitt erheblich höher sind als die von chemischen Sedimenten (vergleiche Abbildung 168<sup>156</sup>). Mit Ausnahme der *Evaporite* und z.T. *Grauwacken* sind auch die REE-Muster sehr ähnlich, einschließlich der negativen Eu-Anomalie. Das läßt vermuten, daß in marinen Karbonaten die REE i.w. in den silikatischen Nebenbestandteilen zu suchen sind. In Sandsteinen stecken die REE im tonigen Bindemittel und in Schwermineralen (z.B. Zirkon, Monazit). Da der Zirkon bei der Verwitterung praktisch unzerstörbar ist, reichert er sich in Sanden an; das hat zur Folge, daß die

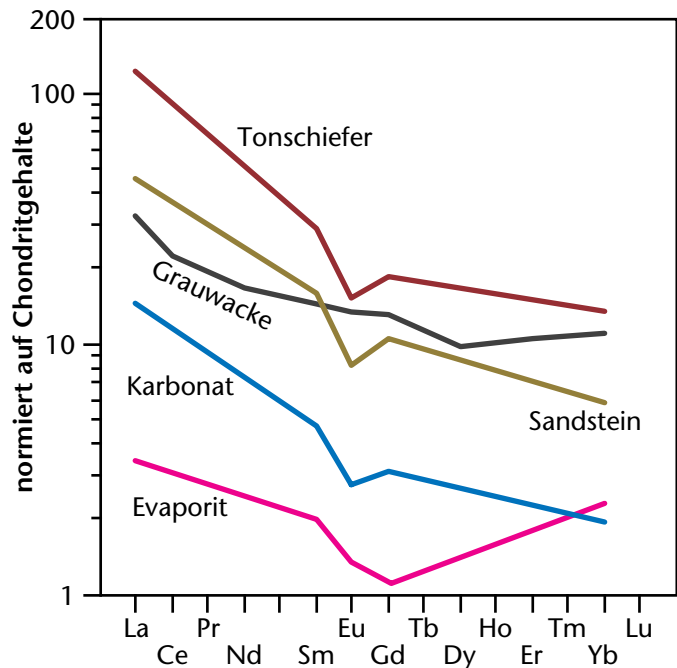


ABBILDUNG 168 Typische REE-Gehalte in klastischen und chemischen Sedimenten

Gehalte an Zr und Hf in Sandsteinen in der Regel höher sind als in Tonschiefern. Als klastische Sedimente, die durch kurze Transportwege gekennzeichnet sind und einen erheblichen Anteil an Gesteinsbruchstücken enthalten können, vermögen Grauwacken das REE-Muster ihrer individuellen Ausgangsgesteine z.T. noch zu konservieren. Grauwacken mit intermediärer bis basischer Zusammensetzung können daher sogar positive Eu-Anomalien von ihren basaltischen Muttergesteinen (Amphibolite) ererbt haben.

Dagegen führen Verwitterung, Erosion und Transport in der Tonfraktion zu einer außerordentlich guten Durchmischung und Homogenisierung, so daß tonige Sedimente für eine Reihe von nicht in Lösung transportierten Elementen\* ideale Durchschnittsproben der Abtragungsgebiete auf den Festländern darstellen, entsprechend dem Einzugsgebiet großer Flüsse. Tonschiefer gehören daher zu den homogensten (und geochemisch langweiligsten) aller Gesteine. Tonschiefer von verschiedenen Kontinenten und auch *Löß* zeigen ähnliche Fraktionierungsmuster der REE mit hoher Anreicherung von La über die mittleren REE und nur geringer Fraktionierung zwischen Gd und Lu (siehe Abbildung 169<sup>233</sup>, in der zum Vergleich noch die Durchschnittszusammensetzung der Oberkruste angegeben ist). Selbst die Konzentrationen sind innerhalb eines Faktors von  $\approx 1.3$  konstant. Die negative Eu-Anomalie ist ebenfalls sehr markant und läßt vermuten, daß die durchschnittliche kontinentale Oberkruste eine negative Anomalie derselben Größe aufweist, die letzten Endes auf innerkrustale Fraktionierung zurückzuführen ist, weil die Gesamtkruste keine Eu-Anomalie zeigen sollte. Feinkörnige klastische Sedimente spielen daher eine wichtige Rolle bei der Ermittlung der Zusammensetzung der Oberkruste und der Modellierung der Krustenentwicklung<sup>156</sup>. Die fehlende Fraktionierung innerhalb der schweren REE weist

\* Dazu gehören neben den REE auch Sc, Y, Th und K; einigermassen konstante La/Th- und Th/Sc-Verhältnisse von Tonschiefern bestätigen dies. Andere immobile Elemente wie Zr, Hf, Nb und Ta befinden sich dagegen überwiegend in Schwermineralen, die sich bei der Verwitterung in Sanden anreichern, so daß ihre Gehalte in Tonschiefern nicht den krustalen Gehalten entsprechen.

darauf hin, daß residualer Granat bei der magmatischen Bildung der Oberkruste durch innerkrustale Differenzierung keine Rolle spielte.

In einem erweiterten REE-Diagramm sind in Abbildung 170 Daten für die Schwebfracht einiger Flüsse aufgetragen (nach Daten von Taylor & McLennan<sup>156</sup>). Die Elementanordnung ist dabei vorgenommen wie die in Diagrammen für Partialschmelzen des Erdmantels (und nicht der kontinentalen Kruste entsprechend, weil dadurch Anomalien entfernt würden). Die negativen Anomalien bei Ta und Ti sind sicherlich Ausdruck der generell geringen Gehalte dieser Elemente in der kontinentalen Erdkruste, d.h. von den Edukten ererbt. Die besonders starke Anomalie für Sr ist dagegen ein Charakteristikum nur der Oberkruste (vergleiche Abbildung 146, Seite 156), zumindest sofern sie durch klastische Sedimente und Granite dominiert ist.

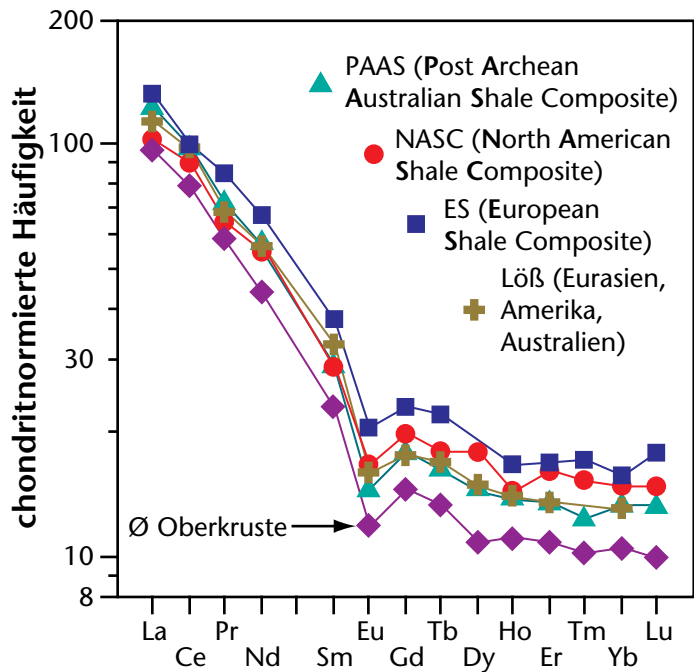


ABBILDUNG 169 Seltene Erden in feinkörnigen klastischen Sedimenten

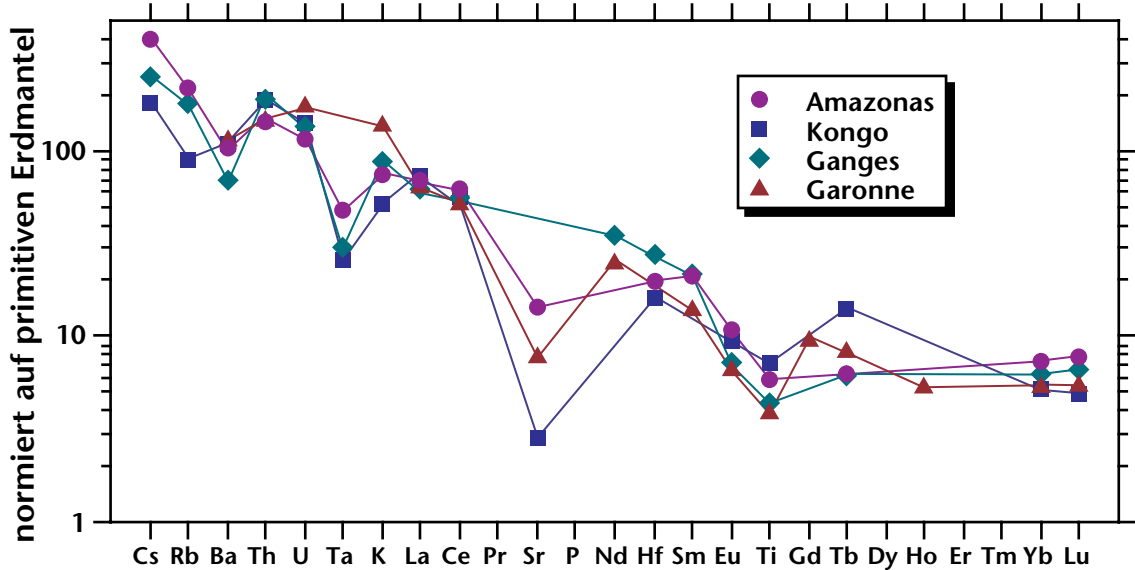
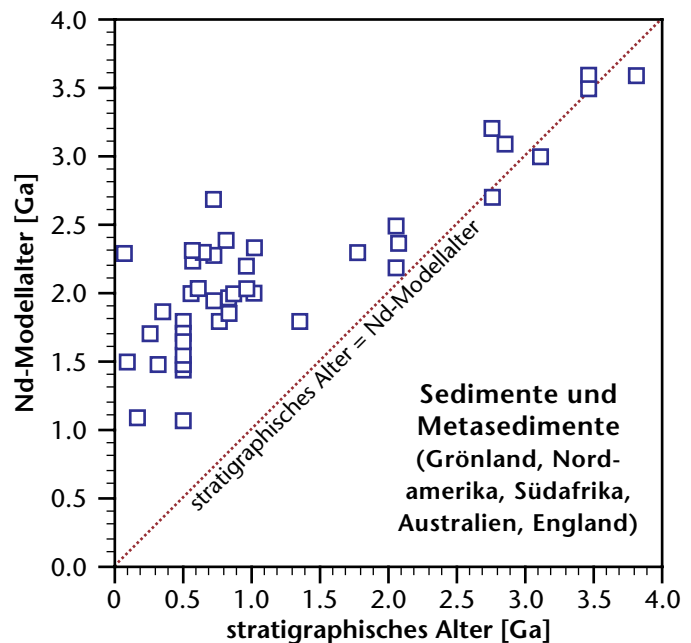


ABBILDUNG 170 Seltene Erden in der Schwebfracht einiger Flüsse

Die Homogenisierung bei der Bildung dieser Sedimente schließt auch die Nd-Isotopenzusammensetzung ein. Die meisten Tone und Tonschiefer mit phanerozoischen Sedimentationsaltern haben *Nd-Modellalter*<sup>7</sup>, die wesentlich höher liegen, nämlich zwischen 1.5 und 2.0 Ga<sup>234,235</sup>. Diese Alter kommen dem mittleren Alter der Kruste von  $\approx 2$  Ga nahe. Das weist darauf hin, daß die klastischen feinkörnigen Sedimente, die während des Phanerozoikums abgelagert wurden, nur geringe Anteile – falls überhaupt – an juvenilen magmati-

schen Komponenten enthalten können, sondern durch Verwitterung von Gesteinen entstehen, die bereits eine lange krustale Vorgeschichte hatten.

Bei klastischen Sedimenten höheren Alters schließt sich die Schere zwischen Sedimentations- und Modellaltern, wie man aus Abbildung 171 entnehmen kann<sup>156,234</sup>. Inwieweit die hohen Nd-Modellalter stratigraphisch junger Sedimente als Hinweis darauf gewertet werden können, daß die Masse der kontinentalen Erdkruste vom Kambrium bis heute allenfalls noch unwesentlich zugenommen hat, ist nicht mit Sicherheit entscheidbar. Wenn im Phanerozoikum das *crustal underplating* wesentlich zum Krustenwachstum beigetragen hätte, wären solche Magmatite der Verwitterung (noch) nicht zugänglich, und die Nd-Isotopensignatur der Sedimente wäre zum Test von Krustenwachstumsmodellen nur von geringem Nutzen. Außerdem liegen heute die meisten Sedimentationsgebiete an passiven Kontinentalrändern und beproben nicht die Hauptgebiete der Entstehung neuer Kruste aus dem Mantel – die Inselbögen.

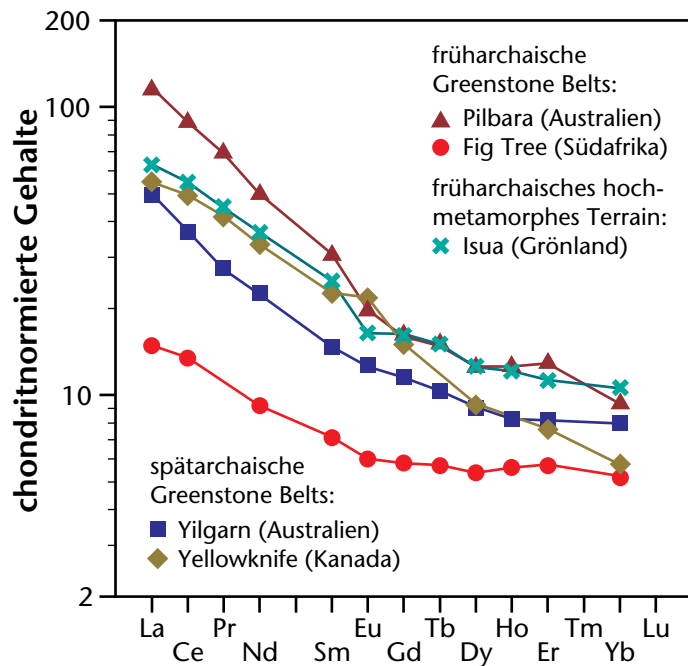


**ABBILDUNG 171** Die Nd-Modellalter von Sedimenten sind – mit Ausnahme archaischer Sedimente – größer als die stratigraphischen Alter.

In den achtziger Jahren sind die Vorstellungen von *Taylor & McLennan*<sup>156</sup>, daß sich archaische klastische Sedimente von proterozoischen und phanerozoischen durch das Fehlen der Eu-Anomalie unterscheiden, sehr kontrovers diskutiert worden. Die Autoren stellten zur Erklärung die Hypothese auf, daß im späten Archaikum weltweit ein Differentiationsprozeß einsetzte, durch den die zunächst homogen zusammengesetzte Kruste in eine residuale Unterkruste – in der residueller Plagioklas für eine positive Eu-Anomalie verantwortlich ist – und, durch Teilschmelzenextraktion, eine granitische Oberkruste mit komplementären negativen Eu-Anomalien aufgespalten wurde. Verwitterung dieser Oberkruste führte dann ab dem späten Archaikum zur Ablagerung klastischer Sedimente mit negativen Eu-Anomalien.

\* Die Modellalter werden in diesem Fall auch als *crustal residence ages* bezeichnet. Man berechnet sie aus der  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ - und  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ -Zusammensetzung unter der Annahme, daß die Sedimente letztlich (d.h. eventuell nach mehreren Zyklen von Verwitterung und Umlagerung) durch Verwitterung von Magmatiten entstehen, die aus an inkompatiblen Elementen verarmtem Erdmantel – ähnlich dem suboceanischen Erdmantel – differenzierten. Man geht ferner davon aus, daß bei innerkrustaler Differenzierung (Bildung von Partialschmelzen), bei Metamorphosen und bei Verwitterungs- und Umlagerungsprozessen das Sm/Nd-Verhältnis nicht merklich fraktioniert wird. Für magmatische Differenzierung innerhalb der Kruste ist diese Annahme sicherlich falsch. Die Modellalter können in erster Näherung als grober Hinweis auf die Zeit angesehen werden, die seit der Extraktion der magmatischen – und damit in der Regel basischen – Edukte aus dem Erdmantel vergangen ist. Keinesfalls stellen Modellalter tatsächliche geologische Alter dar. Bei den vielen Annahmen, die in die Berechnung gesteckt werden, muß eine Unschärfe von einigen 100 Ma in Kauf genommen werden.

Beispiele für archaische Sedimente sind in Abbildung 172<sup>156</sup> gegeben. Für die Darstellung wurden Proben mit 60 – 64% SiO<sub>2</sub> und 11 – 21% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausgewählt (Ausnahme: Isua mit 53% SiO<sub>2</sub>), um einigermaßen sicher zu gehen, daß sie in ihrer Hauptelementzusammensetzung heutigen feinklastischen Sedimenten entsprechen. An der Abbildung fällt auf, daß einerseits die Gehalte an schweren REE deutlich niedriger liegen (um den Faktor 1.5 – 2) als in postarchaischen Tonschiefern, aber dem Mittelwert der Oberkruste nahe kommen. Tatsächlich zeigen die Proben aus den niedrigmetamorphen *Greenstone Belts* keine negativen, sondern allenfalls einmal kleine positive Eu-Anomalien. Eine kleine negative Anomalie zeigt die Probe aus dem ≈3.8 Ga alten hochmetamorphen Terrain von Isua in Westgrönland.



ABILDUNG 172 Seltene Erden in klastischen Sedimenten des Archaikums

Ausgeprägte negative Eu-Anomalien wurden in Isua für saure Metasedimente gefunden, von denen *Taylor & McLennan* eine Ableitung aus sauren Vulkaniten vermuten.

Die Hypothese von *Taylor & McLennan* ist vielfach kritisiert worden, vor allem, weil ihre Datenbasis stark durch unreife Sedimente aus archaischen Greenstone Belts bestimmt ist, d.h. durch Sedimente, die den ersten Verwitterungszyklus überhaupt repräsentieren werden, sich also aus Magmen ableiteten, die direkt aus dem Erdmantel extrahiert waren und daher keine Eu-Anomalie aufwiesen. Zudem stammt ein weit überproportionaler Anteil aus Australien. Unterstützung hat diese Kritik erfahren durch die Analyse von Metasedimenten aus einem altproterozoischen Greenstone Belt auf dem Guayana Schild und einem jungarchaischen passiven Kontinentalrandgebiet im Norden der USA (Abbildung S.29<sup>236</sup>). Danach haben die analysierten proterozoischen Sedimente im Durchschnitt ein Eu/Eu\* von ≈0.80, die archaischen aber von 0.64, das praktisch identisch ist mit dem von modernen Tonschiefern. Auch andere geochemische Charakteristika der Guayana-Metasedimente sind ähnlich denen archaischer Sedimente aus Greenstone Belts (niedriger Th-Gehalt ≈5 ppm, hohes La/Th ≈5, niedriges K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O ≈0.8), während die Metasedimente aus Montana sich in diesen Kriterien nicht von postarchaischen Sedimenten unterscheiden (hohes Th ≈11ppm, niedriges La/Th ≈2.7, hohes K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O ≈1.7). Nachdem sich der Nebel gelichtet hat<sup>156,237</sup>, stellt sich mir der Stand der Diskussion folgendermaßen dar: Die Vulkanite der Greenstone Belts repräsentieren im wesentlichen direkte Schmelzen des Erdmantels; differenzierte saure Vulkanite treten nur untergeordnet in Erscheinung. Die Sedimente in den Greenstone Belts geben deren durchschnittliche REE-Zusammensetzung wieder und zeigen daher keine oder nur kleine – positive oder negative – Eu-Anomalien, und zwar unabhängig vom Alter dieser Komplexe. Die archaischen hochmetamorphen Terrains stellen dagegen, ebenso wie ihre proterozoischen und phanerozoischen Äquivalente, stabilisierte und in sich differenzierte kontinentale Kruste dar, wobei sich die Granitoide durch negative Eu-Anomalien auszeichnen, ebenfalls unabhängig vom Alter. Sedimente, die sich an passiven Kontinentalrändern vor solchen Krustenblöcken ablagern, bilden einen guten Querschnitt durch ihre Liefergebiete und zeigen ausgeprägte negative Eu-Anomalien.

*Innerkrustale Differenzierung* ist also nicht ein Merkmal der jüngeren Erdgeschichte, sondern kam im Archaikum bereits genauso vor. Allerdings waren im frühen Archaikum wohl nur geringe Areale der Erdoberfläche als kontinentale Kruste stabilisiert. Außerdem unterliegen die basischen Gesteine der Greenstone Belts leichter der Zerstörung als die der stabilisierten Kruste, so daß zu vermuten ist, das heutige Verhältnis von Greenstones zu hochmetamorphen Terrains sei stark zugunsten der letzteren verschoben. Insgesamt mögen archaische Sedimente daher im Durchschnitt tatsächlich keine oder nur kleine negative Eu-Anomalien zeigen, die aber *nicht* die prinzipielle Abwesenheit von innerkrustaler Fraktionierung im Archaikum bezeugen. Damit wird auch, zumindest zum Teil, erklärt, weshalb archaische Sedimente Sedimentationsalter haben, die fast identisch mit den Nd-Modellaltern sind: Sie sind überwiegend Verwitterungsschutt von basischen Vulkaniten der Greenstone Belts, die – im Gegensatz zu den hochmetamorphen Terrains – bei ihrer Abtragung nur eine sehr kurze krustale Vorgeschichte hatten.

Dieses Beispiel beleuchtet, wie leicht auch profilierte Geowissenschaftler infolge inadäquater, nicht repräsentativer Probenahme und möglicherweise persönlicher Voreingenommenheit zu falschen Schlüssen gelangen können – auch so etwas gilt es zu bedenken, wenn wir geneigt sind, unsere eigene Dateninterpretation als die *ultima ratio* zu betrachten. Wissenschaftler von Nachbardisziplinen werden in der Regel die Grundlagen der Modelle ihrer Kollegen nicht hinreichend zu beurteilen vermögen und ihrerseits deren, vermeintlich gesicherte, Erkenntnisse in eigene Modelle einbauen – wenn sie dazu dienen, die eigenen Modelle zu stützen. Das Beispiel soll auch zeigen, daß REE-Daten nicht zusammenhangslos interpretiert werden dürfen, sondern daß *alle* verfügbaren Informationen bei der Konstruktion von Modellen gleichfalls zu berücksichtigen sind.

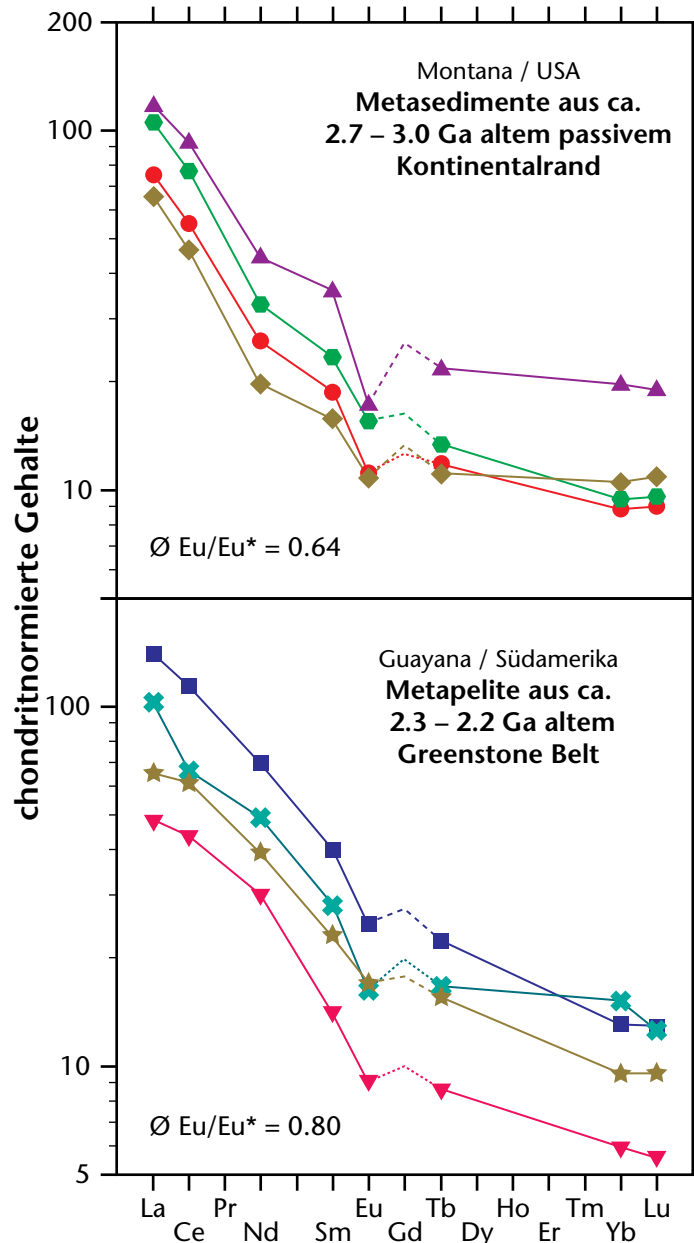
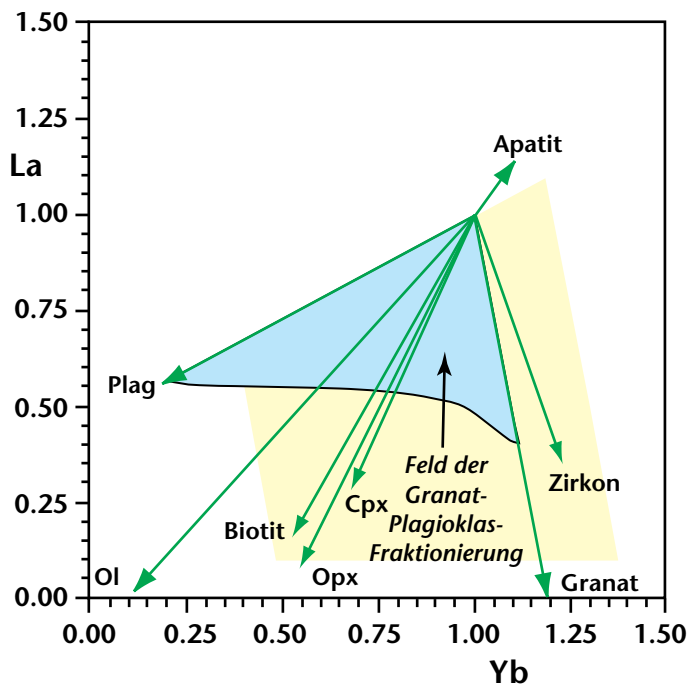


ABBILDUNG 173 Seltene Erden in spätarchaischen und frühproterozoischen Metasedimenten unterschiedlicher geotektonischer Umgebung

## 7.0 Geochemie der Seltenen Erden – Epilog

Im folgenden sollen noch einmal kurz einige wichtige Charakteristika der Geochemie der REE rekapituliert werden:

- Die REE bilden eine Gruppe kohärenter Elemente, die mit zwei Ausnahmen in der Natur nur dreiwertig vorkommen. Unter reduzierenden Bedingungen (in magmatischen und metamorphen Gesteinen) kann ein Teil des Eu zweiwertig vorliegen. Unter stark oxidierenden Bedingungen im sedimentären Zyklus (vor allem im marinen Milieu) kann Ce vierwertig auftreten.
- Unterschiede in den Ionenradien bedingen, daß die dreiwertigen REE-Ionen untereinander überhaupt fraktionieren. Benachbarte REE-Elemente fraktionieren in der Natur nur wenig voneinander; die Fraktionierungen zwischen den leichten und den schweren REE können dagegen ganz erheblich sein.  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$  verhalten sich geochemisch jedoch völlig anders als die dreiwertigen REE-Ionen.
- Zur übersichtlichen Darstellung werden die REE-Gehalte von geochemischen Proben durch die Gehalte in einer Bezugsprobe dividiert und logarithmisch gegen die Ordnungszahl oder die Ionenradien aufgetragen. Dadurch erhält man glatte Kurven, evtl. mit Anomalien bei Eu oder Ce; große analytische Fehler lassen sich dadurch oft erkennen. Als Bezugsprobe dienen meistens chondritische Meteorite oder unfraktionierter Erdmantel.
- Die Verteilungen der REE zwischen einer Mineralart und einer koexistierenden Schmelze oder zwischen zwei Mineralarten untereinander sind als *Verteilungskoeffizienten*  $D$  wichtige Eingangsdaten für petrogetische Modelle. Die *Verteilungsmuster* sind für verschiedene Mineralarten charakteristisch und i.w. von der Kristallstruktur, untergeordnet auch von der Struktur der Schmelze abhängig. Die Größe der Verteilungskoeffizienten selbst hängt vom Chemismus der Minerale ab (damit wieder von der Kristallstruktur), von der Zusammensetzung der Schmelze, der Temperatur der Einstellung des Austauschgleichgewichts und, untergeordnet, dem Druck.
- Mit den  $D$ -Werten lassen sich die REE-Muster bei partiellen Aufschmelz- und Kristallisationsvorgängen in der Natur modellieren. Der Einfluß wichtiger gesteinsbildender Minerale auf die REE-Fraktionierung sei mit den Abbildungen 174, 175 und 176 am Verhalten von La und Yb illustriert. Der Einfachheit halber wird von normier-

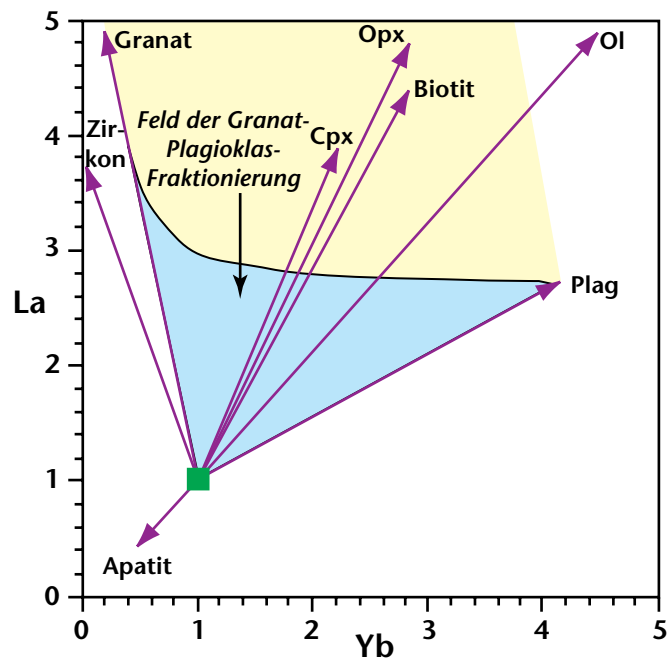


**ABBILDUNG 174** La–Yb-Variation bei Aufschmelzung eines hypothetischen monomineralischen bzw. bimineralischen Gesteins nach dem „total equilibrium“-Modell; Pfeilrichtung und -länge geben die La/Yb-Entwicklung des residualen Gesteins bei Aufschmelzung von je 20% der genannten Minerale eines hypothetischen Ausgangsgesteins an.



ten La- und Yb-Gehalten = 1 zu Beginn des Prozesses ausgegangen. Die Pfeile geben dann die Richtung an, in die sich das residuale Gestein bzw. die Teilschmelze (bei totaler Gleichgewichtsaufschmelzung) bzw. die Restschmelze (bei fraktionierter Kristallisation) nach 20%iger partieller Aufschmelzung bzw. Kristallisation des jeweiligen Minerals entwickelt. Diese Berechnungen sind insofern unrealistisch, als daß sie von monomineralischen Gesteinen (bei partieller Aufschmelzung) bzw. von nur einer kristallisierenden Phase (bei fraktionierter Kristallisation) ausgehen und daher nur die Trends beschreiben, die durch eine Mineralart erzeugt wird. Die Anwesenheit mehrerer Minerale nebeneinander erzeugt La/Yb-Fraktionierungen, die sich durch Vektoraddition der individuellen Trends abschätzen läßt.

Die Abbildungen sind z.B. folgendermaßen zu lesen: *Granat* baut die schweren REE mit  $D$ -Werten  $>1$  ein, die leichten REE dagegen so gut wie gar nicht. Bei partieller Aufschmelzung nach dem Modell des totalen Gleichgewichts wird sich der Yb-Gehalt also im residualen Granat gegenüber der Ausgangskonzentration erhöhen, während das La fast quantitativ an die Schmelze abgegeben wird. Folglich wird nach der Schmelzextraktion der residuale Granat ein extrem niedriges La/Yb-Verhältnis haben, die Teilschmelze ein sehr hohes, und der Yb-Gehalt der Partialschmelze ist höher als der des Ausgangsgesteins. *Plagioklas* baut dagegen die leichten REE bevorzugt über die schweren ein, wobei für alle REE die  $D$ -Werte  $<1$  sind. Daher werden sowohl der La- als auch der Yb-Gehalt im residualen Anorthosit gegenüber der Anfangskonzentration abnehmen und sich beide Elemente in der Teilschmelze anreichern. Im residualen Anorthosit nimmt der Gehalt der hoch inkompatiblen schweren REE stärker ab als der Gehalt an weniger inkompatiblen leichten REE, so daß sein La/Yb höher ist als das vor Beginn der partiellen Aufschmelzung. Die Teilschmelze wird dann eine komplementäre Verarmung an leichten relativ zu den schweren REE aufweisen. Die  $D$ -Werte von *Klinopyroxen* sind in der Regel ebenfalls  $<1$ ; dieses Mineral bevorzugt jedoch die schweren über die leichten REE. Der residuale Klinopyroxenit wird also ein niedrigeres La/Yb-Verhältnis und geringere Gehalte an allen REE haben als der Pyroxen vor Beginn der Aufschmelzung; die Teilschmelze hat ein komplementäres höheres La/Yb und höhere Gehalte an allen REE als der Ausgangspyroxenit. Gesteine, die Granat, Plagioklas und Klinopyroxen nebeneinander enthalten (z.B. Granulit), werden residuale Gesteine bzw. Schmelzen entwickeln, die in den beiden Abbildungen in den gepunkteten Feldern zwischen den Vektoren für Granat und Plagioklas liegen.



**ABBILDUNG 175** La-Yb-Variation in der Teilschmelze bei Aufschmelzung eines monomineralischen bzw. bimineraleischen Gesteins. Pfeilrichtung und -länge geben die La/Yb-Entwicklung der Teilschmelze bei Aufschmelzung (vollständiges Gleichgewicht) von je 20% der genannten Minerale des Ausgangsgesteins an.

abnehmen und sich beide Elemente in der Teilschmelze anreichern. Im residualen Anorthosit nimmt der Gehalt der hoch inkompatiblen schweren REE stärker ab als der Gehalt an weniger inkompatiblen leichten REE, so daß sein La/Yb höher ist als das vor Beginn der partiellen Aufschmelzung. Die Teilschmelze wird dann eine komplementäre Verarmung an leichten relativ zu den schweren REE aufweisen. Die  $D$ -Werte von *Klinopyroxen* sind in der Regel ebenfalls  $<1$ ; dieses Mineral bevorzugt jedoch die schweren über die leichten REE. Der residuale Klinopyroxenit wird also ein niedrigeres La/Yb-Verhältnis und geringere Gehalte an allen REE haben als der Pyroxen vor Beginn der Aufschmelzung; die Teilschmelze hat ein komplementäres höheres La/Yb und höhere Gehalte an allen REE als der Ausgangspyroxenit. Gesteine, die Granat, Plagioklas und Klinopyroxen nebeneinander enthalten (z.B. Granulit), werden residuale Gesteine bzw. Schmelzen entwickeln, die in den beiden Abbildungen in den gepunkteten Feldern zwischen den Vektoren für Granat und Plagioklas liegen.

- Durch Schmelz- und Kristallisationsmodelle sowie durch Mischungs- und Massenbilanzrechnungen läßt sich das Verhalten der REE bei magmatischen Differentiationsvorgängen im Erdmantel und bei der Entstehung und Zerstörung der kontinentalen

Erdkruste halbquantitativ beschreiben (Abbildung 177): Nach der Segregation des Erdkerns enthielt der primitive Erdmantel die REE in chondritischen Häufigkeitsverhältnissen. Ab  $\approx 3.8$  Ga vor heute begann sich stabile kontinentale Kruste zu bilden. Über den Bildungsmechanismus dieser frühen Kruste kann nur spekuliert werden. Formal läßt sie sich durch sehr niedrige Aufschmelzgrade des primitiven Erdmantels ableiten. Der nach Krustenextraktion residuale, an inkompatiblen Elementen verarmte Erdmantel hat die geochemischen Charakteristika des Mantels, aus dem die MORB-Magmen stammen. Partielle Aufschmelzung der primitiven Erdkruste führte, vermutlich jeweils geologisch kurze Zeit nach ihrer Bildung, zur Separation einer tonalitischen (heute granitischen) Oberkruste von einer residualen basischen Unterkruste. Durch die Verwitterung der Oberkruste bilden sich Sedimente. Die feinkörnigen klastischen Sedimente stellen dabei für im Wasser immobile Elemente wie die REE einen guten geochemischen Querschnitt über die Liefergebiete dar. Als Konsequenz der Subduktion der ozeanischen Kruste (Basalt mit einem geringen Anteil an Tiefseesedimenten) und ihrer Aufschmelzung unter den Inselbögen steigen dort andesitische Magmen auf, die bei niedrigen Drucken bis hin zu Dazitzen differenzieren und letztlich, zumindest zum Teil, in die kontinentale Kruste inkorporiert werden. Fluide Phasen der subduzierten Ozeankruste kontaminieren den Mantelkeil darüber und reichern ihn an „Large Ion Lithophile“ Elementen an. Dieser metasomatisch angereicherte Mantel kann als Quelle für obscure Vulkanite wie Boninite angesehen werden und eventuell auch für kontinentale alkalibasaltische Gesteine. Die letzteren stellen ebenfalls Additionen zur kontinentalen Kruste dar. Damit ist der Kreislauf partiell geschlossen. Er kann nicht vollständig geschlossen werden, weil ihm Teilreservoirs entzogen werden: Hoch refraktärer Erdmantel wird nicht mehr schmelzfähig sein, bevor er nicht eine Wiederanreicherung an inkompatiblen Elementen erfahren hat. Stabilisierte kontinentale Kruste ist kaum noch subduktionsfähig. Außerdem sollten sich die tektonischen und magmatischen Prozesse auf der Erde mit deren zunehmender Abkühlung verlangsamen.

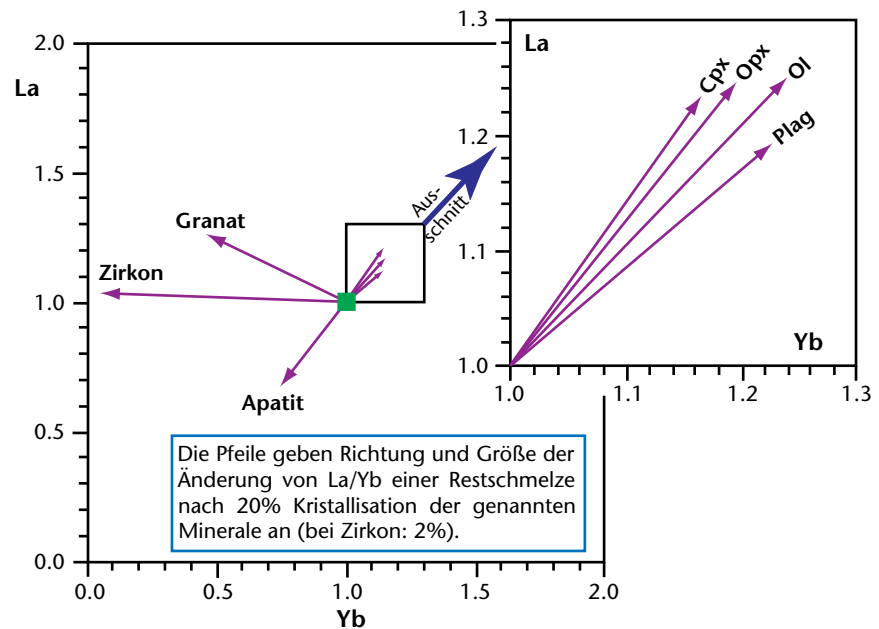
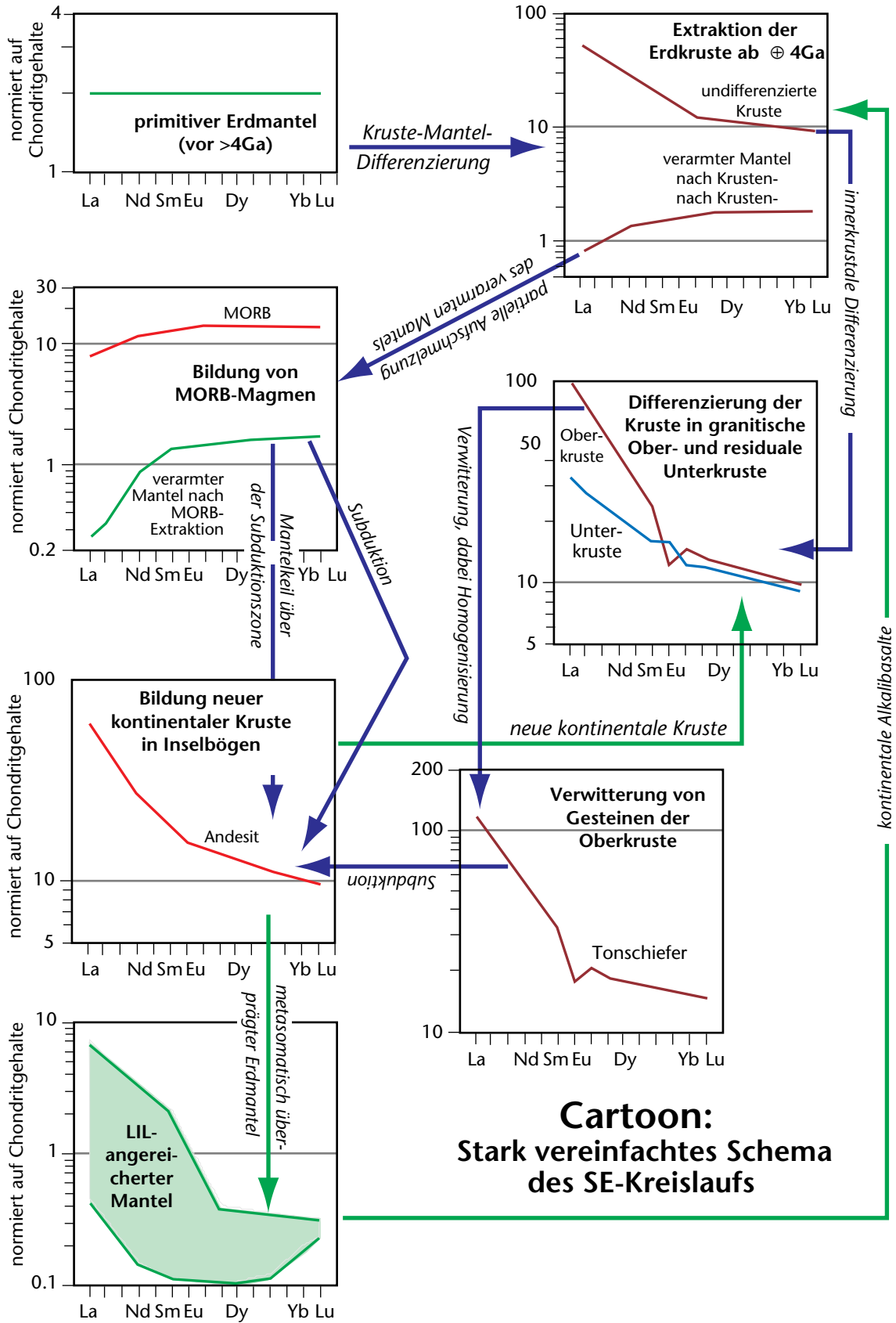


ABBILDUNG 176

Entwicklung des La/Yb-Verhältnisses als Folge von fraktionierter Kristallisation hypothetischer monomineralischer Gesteine

- In Granitoiden und deren Edukten sind die REE oft weitgehend in Akzessorien gebunden. In diesem Fall sind die REE für petrogenetisches Modellieren nicht mehr sinnvoll einzusetzen.



**Cartoon:**  
Stark vereinfachtes Schema  
des SE-Kreislaufs

ABBILDUNG 177

Stark vereinfachte schematische Darstellung des REE-Kreislaufs

## 8.0 Literaturzitate

1. G.R. Choppin & R.J. Silva (1956) *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 153
2. H.L. Smith & D.C. Hoffman (1956) *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 243
3. R.A. Schmitt, A.W. Mosen, C.S. Suffrendini, J.E. Lasch, R.A. Sharp & D.A. Olehy (1960) *Nature* **186**, 863
4. C.G. Coryell, J.W. Chase & J. Winchester (1963) *J. Geophys. Res.* **68**, 559
5. J.N. Walsh & R.A. Howie (1980) *Mineral. Mag.* **43**, 967 – 974
6. R.M. Cassidy & C. Chauvel (1989) *Chem. Geol.* **74**, 189 – 200
7. G.N. Eby (1972) *Anal. Chem.* **44**, 2137 – 2143
8. R.D. Shannon (1976) *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 – 767
9. A.N. Mariano (1989) In: *Reviews in Mineralogy* Vo. **21**, *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, [B.R. Lipin & G.A. McKay, Herausgeber], Mineral. Soc. Am., S. 309 – 337
10. C.R. Neary & D.E. Highley (1984) In: *Rare Earth Element Geochemistry*. P. Henderson [Herausgeber], Elsevier, Amsterdam, S. 423 – 466
11. R.C. Cava (1990) *Superconductors beyond 1-2-3*, *Scientific American* **263,2** (8/90), S. 24 – 31
12. L. A. Haskin, M.A. Haskin, F.A. Frey & T.R. Wildeman (1968) In: *Origin and Distribution of the Elements 1*, L. H. Ahrens [Herausgeber], Pergamon Press, Oxford, S. 889 – 911
13. P. Beattie (1994) *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 47 – 55
14. B.O. Mysen & M.G. Seitz (1975) *J. Geophys. Res.* **80**, 2627 – 2635
15. E. Takahashi (1978) *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1829 – 1844
16. B.O. Mysen (1979) *Am. Mineral.* **64**, 1107 – 1114
17. M.J. Drake & J.R. Holloway (1981) *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 431 – 437
18. W.J. Harrison & B.J. Wood (1980) *Contrib. Mineral. Petrol.* **72**, 145 – 155
19. in der Formulierung nach A.E. Ringwood (1955) *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 189 – 202
20. N Onuma, H. Higuchi, H. Wakita & H. Nagasawa (1968) *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, 47 – 51.
21. J.A. Philpotts (1978) *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 909 – 920
22. P.R. Buseck & D.R. Veblen (1978) *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 669 – 678
23. T. Tsang, J.A. Philpotts & L. Yin (1978) *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 439 – 442
24. F.A. Caporuscio & J.R. Smyth (1990) *Contrib. Mineral. Petrol.* **105**, 550 – 561
25. J. Adam & T.H. Green (1994) *Chem. Geol.* (Special Issue on Experimental trace element partitioning)
26. P. Möller & G.K. Muecke (1984) *Contrib. Mineral. Petrol.* **87**, 242 – 250
27. Y. Bottinga & D.E. Weill (1972) *Amer. J. Sci.* **272**, 438 – 475
28. R.L. Nielsen (1988) *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 27 – 38
29. P.C. Hess (1991) in: *Physical Chemistry of Magmas*, L.L. Perchuk & I. Kushiro [Herausgeber]. *Advances in Physical Geochemistry* **9**, Springer Verlag, Heidelberg, S. 152 – 191
30. M.P. Dickenson & P.C. Hess (1981) *Contrib. Mineral. Petrol.* **78**, 352 – 357
31. W.E. Gallahan & R.L. Nielsen (1992) *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2387 – 2404
32. J. Blundy & B. Wood (1994) *Nature* **372**, 452 – 454
33. B.J. Wood & J.D. Blundy (1997) *Contrib. Mineral. Petrol.* **129**, 166 – 181
34. J.C. Brice (1975) *J. Cryst. Growth* **28**, 249 – 253
35. M. Klein, H.-G. Stosch & H.A. Seck (1997) *Chem. Geol.* **138**, 257 – 271

36. A. Masuda & T. Akagi (1989) *Geochem. J.* **23**, 245 – 253
37. M. Bau (1996) *Contrib. Mineral. Petrol.* **123**, 323 – 333
38. M. Cameron & J.J. Papike (1980) In: C.T. Prewitt [Herausgeber] *Pyroxenes*, Reviews in Mineralogy Vol. 7, Mineral. Soc. Am., S. 5 – 92
39. B.E. Warren & W.L. Bragg (1929) *Z. Krist.* **69**, 168 – 193
40. R.V. Morris (1975) *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 621 – 634
41. P. Henderson (1982) *Inorganic Geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, S. 132
42. E.J.W. Whittaker & R. Muntus (1970) *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 945 – 956
43. B.B. Jensen (1973) *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 2227 – 2242
44. M. Grutzeck, S. Kridelbaugh & D. Weill (1974) *Geophys. Res. Lett.* **6**, 273 – 275
45. S.R. Hart & T. Dunn (1993) *Contrib. Mineral. Petrol.* **113**, 1 – 8
46. M. Klein, H.-G. Stosch, H.A. Seck & N. Shimizu (2000) *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 99 – 115
47. P. Henderson (1984) *Inorganic Geochemistry*. Pergamon Press, Oxford, 353 Seiten
48. G. McKay, J. Wagstaff & S. – R. Yang (1986) *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 927 – 937
49. W.L. Brown, N. Morimoto & J.V. Smith (1961) *J. Geol.* **69**, 609 – 616
50. C.W. Burnham (1967) *Carnegie Instit. Wash. Yb.* **65**, 285 – 290
51. J.V. Smith, D.A. Stevenson, R.A. Howie & M.H. Hey (1969) *Mineral. Mag.* **37**, 90 – 114
52. D.F. Weill & G.A. McKay (1975) *Proc. Sixth Lunar Sci. Conf.*, 1143 – 1158
53. H.-G. Stosch (1982) *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 793 – 811
54. S.M. Eggins, R.L. Rudnick & W.F. McDonough (1998) *Earth Planet. Sci. Lett.* **154**, 53 – 71
55. K. Hanke (1965) *Beitr. Mineral. Petrogr.* **11**, 535 – 558
56. J.D. Birtle, G.V. Gibbs, P.B. Moore & J.V. Smith (1968) *Am. Mineral.* **53**, 807 – 824
57. G.A. McKay (1986) *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 69 – 79
58. R.O. Colson, G.A. McKay & L.A. Taylor (1988) *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 539 – 553
59. B.O. Mysen (1978) *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1253 – 1263
60. G.A. McKay & D.F. Weill (1976) *Proc. Seventh Lunar Sci. Conf.* 2427 – 2447
61. C.C. Schnetzler & J.A. Philpotts (1970) *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 331 – 340
62. P. Beattie (1994) *Chem. Geol.* **117**, 57 – 71
63. E.P. Meagher (1980) In: *Reviews in Mineralogy*, Vol. 5 „Orthosilicates“, Herausgeber P.H. Ribbe, Mineral. Soc. Am., S. 25 – 66
64. N. Shimizu & I. Kushiro (1975) *Geophys. Res. Lett.* **2**, 413 – 416
65. A.J. Irving & F.A. Frey (1977) In „Papers presented to the Internatl. Conf. on Exper. Trace Element Geochem.“, 59 – 61
66. D.A. Ionov, I.V. Ashchepkov, H.-G. Stosch, G. Witt-Eickschen & H.A. Seck (1993) *J. Petrol.* **34**, 1141 – 1175
67. P. Robinson, F.S. Spear, J.C. Schumacher, J. Laird, C. Klein, B.W. Evans & B.L. Doolan (1982) – In: *Reviews in Mineralogy*, Vol. 9B „Amphiboles: Petrology and Experimental Phase Relations“, Mineral. Soc. Am., S. 1 – 227
68. P. Bottazzi, M. Tiepolo, R. Vannucci, A. Zanetti, R. Brumm, S.F. Foley & R. Oberti (1999) *Contrib. Mineral. Petrol.* **137**, 36 – 45
69. T. Andreeßen, P. Bottazzi, R. Vannucci, K. Mengel & W. Johannes (1996) *J. Conf. Abstr.* **1**, 17
70. T. LaTourette, R.L. Hervig & J.R. Holloway (1995) *Earth Planet. Sci. Lett.* **135**, 13 – 30
71. C. Dalpé & D.R. Baker (1994) *Mineral. Mag.* **58A**, 207 – 208

72. R.I. Grauch (1989) In: *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, Reviews in Mineralogy **21**, B.R. Lipin & G.A. McKay [Herausgeber], Mineral. Soc. America, S. 147 – 167
73. F. Bea (1996) *J. Petrol.* **37**, 521 – 552
74. M.J. Drake & D.F. Weill (1975) *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 689 – 712
75. G.A. McKay (1989) In: B.R. Lipin & G.A. McKay [Herausgeber] *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, Reviews in Mineralogy, Vol **21**, Mineral. Soc. Am., S. 44 – 77
76. M. Klein (1995) Experimentelle Bestimmung von Kristall/Schmelze-Verteilungskoeffizienten ausgewählter Spurenelemente für Klinopyroxen, Granate und Amphibole. Dissertation Köln, 223 Seiten
77. A.J. Irving & F.A. Frey (1978) *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 771 – 787
78. M.J. Drake (1975) *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 55 – 64
79. Probe S32, Diplomarbeit G. Loock (1988), Uni Köln, 124 Seiten
80. P. Möller & G.K. Muecke (1984) *Contrib. Mineral. Petrol.* **87**, 242 – 250
81. A.J. Irving & F.A. Frey (1984) *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1201 – 1221
82. D.A. Wark & C.F. Miller (1993) *Chem. Geol.* **110**, 49 – 67
83. H. Fujimaki (1986) *Contrib. Mineral. Petrol.* **94**, 42 – 45
84. W.A. Dollase (1969) *Amer. Miner.* **53**, 1882 – 1898
85. H. Puchelt, S. Matthes & P. Richter (1978) *Fortschr. Miner.* **56**, Beiheft 1, 106 – 108
86. E.B. Watson & T.H. Green (1981) *Earth Planet. Sci. Lett.* **56**, 405-421
87. S.S. Sorensen & J.N. Grossman (1989) *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 3155 – 3177
88. C. Reys (1987) Diplomarbeit am Mineral.-Petrogr. Institut der Universität zu Köln.
89. L.-K. Sha & B.W. Chappell (1999) *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3861 – 3881
90. H.-J. Förster (1998) *Am. Mineral.* **83**, 259 – 272
91. H.-J. Förster (1998) *Am. Mineral.* **83**, 1302 – 1315
92. G.A. Waychunas (1991) In: D.H. Lindsley [Herausgeber] *Reviews in Mineralogy Vol. 25*, Mineral. Soc. Am., S. 11 – 68
93. A.E. Ringwood (1991) *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2083 – 2110
94. A.J. Irving (1978) *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 743-770
95. H. Nagasawa, H. Higuchi, Y. Matsui, S. Ninomiya, N. Onuma & S. Banno (1977) In: *Internatl. Conf. on Exper. Trace Element Geochem., Abstracts*, S. 86-88
96. H. Nagasawa, H.D. Schreiber & D.P. Blanchard (1976) In: 7th Lunar Science Conf. Abstracts, 588-590
97. K. Mezger, G.N. Hanson & S.R. Bohlen (1989) *Earth Planet. Sci. Lett.* **96**, 106 – 118
98. G.A. McKay & D.F. Weill (1976) *Proc. Seventh Lunar Sci. Conf.* 2339 – 2355
99. A.J. Irving, D.E. Singleton & R.B. Merrill (1978) IXth Lunar Planet. Sci. Conf. Abstracts, 570 – 572
100. A.N. Mariano (1989) In: B.R. Lipin & G.A. McKay [Herausgeber] *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, Reviews in Mineralogy Vol. **21**, Mineral. Soc. Am., S. 309 – 339
101. D.H. Lindsley (1976) In: „Reviews in Mineralogy Vol. **3**, Oxide Minerals“, Mineral. Soc. Am., S. L1 – L60
102. R.L. Nielsen, W.E. Gallahan & F. Newberger (1992) *Contrib. Mineral. Petrol.* **110**, 488 – 499
103. Y. Terakado & A. Masuda (1988) *Chem. Geol.* **69**, 103 – 110
104. A.J. Fleet (1984) In P. Henderson [Herausgeber] *Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier, Amsterdam, S. 343 – 373
105. M. Bau, A. Koschinsky, P. Dulski & J.R. Hein (1996) *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1709 – 1725

106. Ableitung der folgenden Gleichungen erfolgt nach den Arbeiten von: (i) D.M. Shaw (1970) *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 237 – 243; (ii) C.-Y. J. Suen (1978) Dissertation Massachusetts Institute of Technology, 283 + 36 Seiten; (iii) J. Hertogen & R. Gijbels (1976) *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 313 – 322
107. P.W. Gast (1968) *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 1057 – 1086
108. D. McKenzie (1984) *J. Petrol.* **25**, 713 – 765
109. L.A. Haskin (1984) In: „Rare Earth Element Geochemistry“, Herausgeber P. Henderson, Elsevier, Amsterdam, Seite 115 – 152
110. A. Prinzhofer & C.J. Allègre (1985) *Earth Planet. Sci. Lett.* **74**, 251 – 265
111. O. Navon & E. Stolper (1987) *J. Geol.* **95**, 285 – 307
112. J.-F. Minster, J.B. Minster, M. Treuil & C.J. Allègre (1977) *Contrib. Mineral. Petrol.* **61**, 49
113. G.N. Hanson & C.H. Langmuir (1977) *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 725 – 741
114. G.N. Hanson (1989) In: *Reviews in Mineralogy Vol. 21 – Geochemistry and Mineralogy of the Rare Earth Elements*, Herausgeber B.R. Lipin & G.A. McKay, Mineral. Soc. Am., Washington, 79 – 97
115. R.A. Schmitt & R.H. Smith (1963) *Nature* **199**, 550 – 551
116. E. Anders & N. Grevesse (1989) *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197 – 214
117. W.A. Fowler (1984) *Angew. Chemie* **96**, 662 – 690
118. T. Gehren (2002) Vorlesungsskript, Universität München, 273 Seiten, im Internet unter [http://www.usm.uni-muenchen.de/people/gehren/einf\\_ii.html](http://www.usm.uni-muenchen.de/people/gehren/einf_ii.html) verfügbar
119. W.S. Broecker ((1985) *How to Build a Habitable Planet*. Eldigio Press, Palisades/New York, 291 Seiten
120. übernommen aus: W.V. Boynton (1984) In: *Rare Earth Element Geochemistry*, P. Henderson (Editor), Elsevier, Amsterdam, S. 63 – 114
121. M.J. Rees (2002) *Science* **295**, 51 – 52 (und eine Reihe von Artikeln in demselben Science-Heft)
122. R. v. Steiger, P. Hoppe & J. Geis (2002) Vorlesungsskript im pdf-Format, Physikalisches Institut, Universität Bern, 109 Seiten, <http://www.issi.unibe.ch/~vsteiger/nukleosynthese/>
123. J.W. Larimer (1967) *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 1215 – 1238
124. L. Grossman (1972) *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 597 – 619
125. W.V. Boynton (1989) In: B.R. Lipin & G.A. McKay [Herausgeber] *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, Mineral. Soc. Am., Washington, S. 1 – 24
126. F. Hoyle & N.C. Wickramasinghe (1970) *Nature* **226**, 62 – 63
127. J.W. Larimer (1975) *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 389 – 392
128. N.M. Evensen, P.J. Hamilton & R.K. O’Nions (1978) *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1199 – 1212
129. N. Nakamura (1974) *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 757 – 775
130. A.N. Krot, K.D. McKeegan, L.A. Leshin, G.J. MacPherson & E.R.D. Scott (2002) *Science* **295**, 1051 – 1054
131. C.-L. Chou, P.A. Baedeker & J.T. Wasson (1976) *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 85 – 94
132. P.M. Martin & B. Mason (1974) *Nature* **249**, 333 – 334
133. A.M. Davis & L. Grossman (1979) *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1611 – 1632
134. T. Tanaka & A. Masuda (1973) *Icarus* **4**, 523 – 530
135. G.J. Wasserburg, T. Lee & D.A. Papanastassiou (1977) *Geophys. Res. Lett.* **4**, 299 – 302.
136. A.G.W. Cameron & J.W. Truran (1977) *Icarus* **30**, 447 – 461

137. G.W. Lugmair, K. Marti & N.B. Scheinin (1978) *Lunar Science IX.*, 672 – 674 [abstract]
138. S.A. Wilde, J.W. Valley, W.H. Peck & C.M. Graham (2001) *Nature* **409**, 175 – 178
139. A.E. Ringwood (1979) *Origin of the Earth and Moon*. – Springer Verlag, Berlin
140. H. Wänke, G. Dreibus & E. Jagoutz (1984) In: *Archaean Geochemistry* (Herausgeber A. Kröner, G.N. Hanson & A.M. Goodwin), Springer Verlag Berlin, S. 1 – 24
141. J.V. Smith (1982) *J. Geol.* **90**, 1 – 125
142. S.R. Taylor (1975) *Lunar Science: A Post-Apollo View*, Pergamon Press, New York, 372 Seiten
143. Siehe z.B. Review von P.H. Warren (1985) *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **13**, 201 – 240
144. L.A. Haskin (1989) In: *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, B.R. Lipin & G.A. McKay [Herausgeber], S. 227 – 258
145. Basaltic Volcanism Study Project (1981) *Basaltic Volcanism on the Terrestrial Planets*, Pergamon Press, New York, Kapitel 1.2.9, S. 236 – 281
146. J.J. Mahoney, H.C. Seth, D. Chandrasekharam & Z.X. Peng (2000) *J. Petrol.* **41**, 1099 – 1120
147. Canil D. (1992) *Earth Planet. Sci. Lett.* **111**, 83 – 95
148. S.R. Taylor (1992) *Solar System Evolution – a new Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, 307 Seiten
149. F.A. Frey (1984) In: *Rare Earth Element Geochemistry*, Herausgeber P. Henderson, Elsevier, Amsterdam, Seite 153 – 203
150. D.H. Green (1967) In: *Ultramafic and Related Rocks*, Herausgeber P.J. Wyllie, John Wiley & Sons, New York, Seite 212 – 221
151. A. Nicolas (1995) *Die ozeanischen Rücken*, Springer Verlag, Berlin, 200 Seiten
152. M. Rautenschlein, G.A. Jenner, J. Hertogen, A.W. Hofmann, R. Kerrich, H.-U. Schmincke & W.M. White (1985) *Earth Planet. Sci. Lett.* **75**, 369 – 383
153. A. Prinzhofer & C.J. Allègre (1985) *Earth Planet. Sci. Lett.* **74**, 251 – 265
154. M.K. Roden, S.R. Hart, F.A. Frey & W.G. Melson (1984) *Contrib. Mineral. Petrol.* **85**, 376 – 390
155. F.A. Frey & D.H. Green (1974) *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 1023 – 1059
156. S.R. Taylor & S.M. McLennan (1985) *The Continental Crust: its Composition and Evolution*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 312 Seiten
157. P.J. Wyllie (1981) *Plate tectonics and magma genesis*. *Geol. Rundsch.* **70**, 128 – 153
158. M. Wilson (1988) *Igneous Petrogenesis*, Unwin Hyman, London, 466 Seiten
159. z.B. D.H. Green, W.O. Hibberson & A.L. Jaques (1979) In: *The Earth, its Origin, Structure and Evolution* [M.W. McElhinny, Herausgeber], Academic Press, 265 – 299
160. z.B. D.C. Presnall, J.R. Dixon, T.H. O'Donnell & E. Schreiber (1979) *J. Petrol.* **20**, 3 – 35
161. S.s. Sun & W.F. McDonough (1989) In: *Magmatism in the Ocean Basins* [A.D. Saunders & M.J. Norry, Herausgeber], *Geol. Soc. Special Publ.* **42** 313 – 345
162. A.D. Saunders (1984) In: *Rare Earth Element Geochemistry*, Herausgeber P. Henderson, Elsevier, Amsterdam, S. 206 – 236
163. J.-G. Schilling, M. Zajac, R. Evans, T. Johnston, W. White, J.D. Devine & R. Kingsley (1983), *Am. J. Sci.* **283**, 510 – 586
164. J.D. Macdougall & G.W. Lugmair (1985) *Nature* **313**, 209 – 211
165. C.J. Wolfe, I. Th. Bjarnason, J.C. VanDekar & S.C. Solomon (1997) *Nature* **385**, 245 – 247
166. R. Batiza (1982) *Earth Planet. Sci. Lett.* **60**, 195 – 206
167. A. Nur & Z. Ben-Avraham (1983) *J. Geophys. Res.* **87**, 3644 – 3661



168. Eggins S.M. (1992) *Contrib. Mineral. Petrol.* **110**, 387 – 397
169. A.E. Ringwood (1982) *J. Geol.* **90**, 611 – 643
170. A.W. Hofmann & W.M. White (1982) *Earth Planet. Sci. Lett.* **57**, 421 – 436
171. A. Zindler & S. Hart (1986) *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **14**, 493 – 571
172. J.J. Mahoney & K.J. Spencer (1991) *Earth Planet. Sci. Lett.* **104**, 196 – 210
173. S.-S. Sun, R.W. Nesbitt & A.Ya. Sharaskin (1979) *Earth Planet. Sci. Lett.* **44**, 119 – 138
174. A.W. Hofmann (1988) *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 297 – 314
175. K. Govindaraju (1984) *Geostandards Newsletter* **8**, S. 3 – 16 + Anhänge
176. A. W. Hofmann (1997) *Nature* **385**, 219 – 229
177. D.J. Whitford, I.A. Nicholls & S.R. Taylor (1979) *Contrib. Mineral. Petrol.* **70**, 341 – 356
178. R.W. Kay (1979) *J. Geol.* **88**, 497 – 522
179. D.E. Karig (1971) *J. Geophys. Res.* **76**, 2542 – 2561
180. M. Rautenschlein, G.A. Jenner, J. Hertogen, A.W. Hofmann, R. Kerrich, H.-U. Schmincke & W.M. White (1985) *Earth Planet. Sci. Lett.* **75**, 369 – 383
181. R.L. Hickey & F.A. Frey (1982) *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2099 – 2115
182. R.W. Carlson, G.W. Lugmair & J.D. Macdougall (1981) *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 2483 – 2499
183. Sharma M., Basu A. & Nesterenko G.V. (1991) *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1183 – 1192
184. R.W. Griffiths & I.H. Campbell (1990) *Earth Planet. Sci. Lett.* **99**, 66 – 78
185. I.H. Campbell & R.W. Griffiths (1990) *Earth Planet. Sci. Lett.* **99**, 79 – 93
186. A. Kerr (1997) *Science* **275**, 614
187. z.B. PLUME2 /1995) Alfred-Wegener-Conference, Extended Abstracts, Alfred-Wegener-Stiftung, 171 Seiten
188. **Basalte:** Eifel – eigene Daten; Australien – W.F. McDonough, M.T. McCulloch & S.S. Sun (1985) *Geochim. Cosmochim. Acta* **49** und F.A. Frey, D.H. Green & S.D. Roy (1978) *J. Petrol.* **19**, 463 – 513, 2051 – 2067; **Kimberlite und Lamproite:** K.J. Fraser, C.J. Hawkesworth, A.J. Erlank, R.H. Mitchell & B.H. Scott-Smith (1985/86) *Earth Planet. Sci. Lett.* **76**, 57 – 70
189. R.W. Kay & P.W. Gast (1973) *J. Geol.* **81**, 653 – 682
190. R.L. Armstrong (1968) *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* **A301**, 443;
191. W.S. Fyfe (1978) *Chem. Geol.* **23**, 89.
192. P.M. Hurley & J.R. Rand (1969) *Science* **164**, 1229.
193. R.L. Rudnick & D.M. Fountain (1995) *Reviews of Geophysics* **33**, 267 – 309
194. P.J. Wyllie (1977) *Tectonophysics* **43**, 66
195. J.B. Whalen (1985) *J. Petrol.* **26**, 603 – 632
196. J.B. Whalen, K.L. Currie & B.W. Chappell (1987) *Contrib. Mineral. Petrol.* **95**, 407 – 419
197. G.L. Farmer & D.J. DePaolo (1983) *J. Geophys. Res.* **88**, 3379 – 3401
198. R. Emmermann, L. Daieva & J. Schneider (1975) *Contrib. Mineral. Petrol.* **52**, 267 – 283
199. T.C. Liew & A.W. Hofmann (1988) *Contrib. Mineral. Petrol.* **98**, 129 – 138
200. P. Compton (1978) *Contrib. Mineral. Petrol.* **66**, 283 – 293
201. R.L. Rudnick & S.R. Taylor (1986) In: J.B. Dawson, D.A. Carswell, J. Hall & K.H. Wedepohl [Herausgeber] *The Nature of the Lower Continental Crust*, Geol. Soc. London Special Publ. **24**, 179 – 191
202. E.C. Simmons & G.N. Hanson (1978) *Contrib. Mineral. Petrol.* **66**, 119 – 135

203. L.A. Haskin (1989) In: *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, Rev. in Mineralogy **21**, Mineral. Soc. Am., 227 – 258
204. S.R. Taylor, I.H. Campbell, M.T. McCulloch & S.M. McLennan (1984) *Nature* **311**, 372 – 374
205. K.S. Heier (1973) *Phil. Trans. R. Soc. London* **273A**, 429 – 442
206. R.C. Newton, J.V. Smith & B.F. Windley (1980) *Nature* **288**, 45 – 50
207. C. Pride & G.K. Muecke (1980) *Contrib. Mineral. Petrol.* **73**, 403 – 412
208. B.L. Weaver & J. Tarney (1983) In: M.P. Atherton & C.D. Gribble [Herausgeber] *Migmatites, Melting and Metamorphism*, Shiva Geology Series, Nantwich/Cheshire, Seite 250 – 263
209. T. Tanaka & K.-I. Aoki (1980) *J. Geol.* **89**, 369 – 390
210. R.L. Rudnick (1992) *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 963 – 970
211. B.-m. Jahn & Z.-q. Zhang (1984) *Contrib. Mineral. Petrol.* **85**, 224 – 243
212. H.-G. Stosch, G.W. Lugmair & H.A. Seck (1986) In: J.B. Dawson, D.A. Carswell, J. Hall & K.H. Wedepohl [Herausgeber] *The Nature of the Lower Continental Crust*, Geol. Soc. London Special Publ. **24**, 309 – 317
213. G. Loock, H.-G. Stosch & H.A. Seck (1990) *Contrib. Mineral. Petrol.* **105**, 25 – 41
214. R.L. Rudnick (1992) *Xenoliths – Samples of the lower continental crust*, In: D. Fountain, R. Arculus & R.W. Kay [Herausgeber] „The Continental Lower Crust“, Elsevier, Amsterdam, 269 – 316
215. A. Leyreloup, C. Dupuy & R. Andriambololona (1977) *Contrib. Mineral. Petrol.* **62**, 283 – 300
216. M.T. McCulloch, R.J. Arculus, B.W. Chappell & J. Ferguson (1982) *Nature* **300**, 166 – 169
217. R.L. Rudnick, W.F. McDonough, M.T. McCulloch & S.R. Taylor (1986) *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1099 – 1115
218. R.L. Rudnick & I.S. Williams (1987) *Earth Planet. Sci. Lett.* **85**, 145 – 161
219. H.-G. Stosch & G.W. Lugmair (1990) *Earth Planet. Sci. Lett.* **99**, 230 – 249
220. A. Michard, F. Albarède, G. Michard, J.F. Minster & J.L. Charlou (1983) *Nature* **303**, 795 – 797
221. R.F. Wendlandt & W.J. Harrison (1979) *Contrib. Mineral. Petrol.* **69**, 409 – 419
222. L.P. Black & M.T. McCulloch (1987) *Earth Planet. Sci. Lett.* **82**, 15 – 24
223. D.P. Windrim, M.T. McCulloch, B.W. Chappell & W.E. Cameron (1984) *Earth Planet. Sci. Lett.* **70**, 27 – 39
224. H.W. Nesbitt (1979) *Nature* **279**, 206 – 210
225. Yu.A. Balashov & Yu.P. Girin (1969) *Geochem. Internatl.* **6**, 649 – 659.
226. E. Roaldset & I.Th. Rosenqvist (1971) *Lithos* **4**, 417 – 422
227. D.G. Brookins (1989) In: *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, B.R. Lipin & G.A. McKay [Herausgeber], *Reviews in Mineralogy* **21**, S. 201 – 225
228. A. Michard (1989) *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 745 – 750
229. S.E. Humphris (1984) In: *Rare Earth Element Geochemistry*, P. Henderson [Herausgeber], Elsevier, Amsterdam, S. 317 – 342
230. A.J. Fleet (1984) In: *Rare Earth Element Geochemistry*, P. Henderson [Herausgeber], Elsevier, Amsterdam, S. 343 – 373
231. D.Z. Piper (1974) *Chem. Geol.* **14**, 285-304
232. Y. Nozaki, J. Zhang & H. Amakawa (1997) *Earth Planet. Sci. Lett.* **148**, 329 – 340
233. S.M. McLennan (1989) In: *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, B.R. Lipin & G.A. McKay [Herausgeber], *Reviews in Mineralogy* **21**, Mineral. Soc. America, S. 169 – 200

- 234. R.K. O'Nions, P.J. Hamilton & P.J. Hooker (1983) *Earth Planet. Sci. Lett.* **63**, 229 – 240
- 235. R.G. Miller & R.K. O'Nions (1985) *Nature* **314**, 325 – 330
- 236. A.K. Gibbs, C.W. Montgomery, P. O'Day & E.A. Erslev (1986) *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2125 – 2141
- 237. A.K. Gibbs, C.W. Montgomery, P.A. O'Day & E.A. Erslev (1989) *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 793 – 795

	Seite		Seite
<b>A</b>		<b>F</b>	
Achondrite . . . . .	112	Flußschwebfracht . . . . .	176
AFC-Modell . . . . .	154	Flußwasser, REE-Gehalte . . . . .	170
Aktivität . . . . .	11	fraktionierte Aufschmelzung . . . . .	81
Aktivitätskoeffizient . . . . .	12	fraktionierte Kristallisation . . . . .	75
Alkalibasalte . . . . .	148	FUN-inclusions . . . . .	111
alpinotype Peridotite . . . . .	118	<b>G</b>	
Al-überschüssig . . . . .	61	Gleichgewichtsaufschmelzung . . . . .	77
Andesite . . . . .	141	Gleichgewichtskristallisation . . . . .	73
Andesitmodell der Kruste . . . . .	152	Goldschmidtsche Regeln . . . . .	14
Anorthosite . . . . .	161	Granite . . . . .	157
Aragonit . . . . .	72	Granite, Schwarzwald . . . . .	159
Austauschverteilungskoeffizient . . . . .	11	Granitoide . . . . .	156
Autoradiographie . . . . .	10	Typen . . . . .	157
<b>B</b>		Granodiorite . . . . .	157
Back-Arcs, Magmatite . . . . .	142	Granulite . . . . .	162
Basanite . . . . .	148	Eu-Anomalien . . . . .	164
batch melting . . . . .	77	Granulitxenolithe . . . . .	165
Big Bang . . . . .	101	Grauwacken . . . . .	175
Boninite . . . . .	142	<b>H</b>	
Brabantit . . . . .	61	Harkinsche Regel . . . . .	8
<b>C</b>		Henrysches Gesetz . . . . .	10, 12
C1-Chondrite, Zusammensetzung . . . . .	134	HFSE . . . . .	140
Ca–Al-reiche Einschlüsse, in Chondriten . . . . .	101, 108	high field-strength elements . . . . .	140
CAI, in Chondriten . . . . .	101, 108	Hochtemperaturperidotite . . . . .	120
Calcit . . . . .	72	Hot Spot-Modell . . . . .	132
Ce-Anomalie in Meerwasser . . . . .	172	Howardite . . . . .	112
Cheralith . . . . .	61	HPLC . . . . .	5
Chondren . . . . .	108	Huttonit . . . . .	61
Chondrite, Klassifizierung . . . . .	104	<b>I–J</b>	
Chondritmodell der Erde . . . . .	112	ICP . . . . .	4
Coffinit . . . . .	53	ideale Mischung . . . . .	11
crustal underplating . . . . .	153, 166	incremental partial melting . . . . .	89
<b>D</b>		Inselbogentholeiite . . . . .	139
Dazite . . . . .	141	inverse Methode . . . . .	89
Diogenite . . . . .	112	fraktionierte Kristallisation . . . . .	90
Diorite . . . . .	161	Gleichgewichtsaufschmelzen . . . . .	90
<b>E</b>		Ionensonde . . . . .	10
Eklogite . . . . .	168	Isotopenverdünnungsanalyse . . . . .	4
Elastizitätsmodul . . . . .	20	<b>K</b>	
Elementsynthese, in Sternen . . . . .	103	Kimberlite . . . . .	149
E-MORB, Zusammensetzung . . . . .	134	klastische Sedimente . . . . .	175
Erdmantel, REE . . . . .	117	Komatiite . . . . .	151
erweiterte REE-Diagramme . . . . .	133	kontinentale Flutbasalte . . . . .	144
E-type MORB . . . . .	128	kontinentale Kruste . . . . .	156
Eu*, Definition . . . . .	163	kontinentale Unterkruste . . . . .	162
Eu-Anomalie . . . . .	46	Kosmochemie, Seltene Erden . . . . .	101
Eudialyt . . . . .	7	KREEP . . . . .	115
Eukrite . . . . .	112	Krustenwachstumsmodelle . . . . .	152
Evaporite . . . . .	175		

	Seite		Seite
<b>L</b>			
Lamproite .....	150	primtiver Erdmantel, Zusammensetzung .....	134
Lanthaniden .....	2	P-type MORB .....	128
Lanthanidenkontraktion .....	2	<b>R</b>	
Laserablation .....	10	Rayleigh-Fraktionierung .....	75
Loparit .....	7, 70	reale Mischung .....	11
Löß .....	175	Regenwasser, REE .....	174
<b>M</b>			
Magmenozean, Mond .....	114	Residenzzeiten von REE in Meerwasser .....	172
Mantelmetasomatose .....	124	r-Prozeß .....	104
marines biogenes Material, REE .....	171	<b>S</b>	
Massenbilanzgleichung .....	73	Sandsteine .....	175
Meerwasser		Sauerstoffugazitäten von Magmen .....	48
REE-Gehalte .....	170	Seamounts .....	133
REE-Spezies .....	171	Seltene Erden, Definition .....	2
Metamorphose, REE-Mobilität .....	168	SIMS .....	10
Minette .....	150	Smekтите .....	173
Mn-Knollen .....	173	SNC-Meteorite .....	112
Mn-Krusten .....	174	solar nebula .....	101
modale Aufschmelzung .....	77	solarer Nebel .....	101
modales fraktioniertes Aufschmelzen .....	81	Spidergram .....	135
MORB .....	126	Spike .....	4
<b>N</b>			
Nb, in Inselbogenmagmen .....	140	s-Prozeß .....	103
Nd-Modellalter .....	176, 177	strain .....	20
Nephelinite .....	148	Supernova .....	104
Nernstscher Verteilungskoeffizient .....	11, 14	<b>T</b>	
Neutronenaktivierungsanalyse .....	3	T Tauri-Stern .....	101
nicht modales Aufschmelzen .....	78	Ta, in Inselbogenmagmen .....	140
nicht modales fraktioniertes Aufschmelzen .....	83	Tetradeneffekt .....	22
N-MORB, Zusammensetzung .....	134	Thorit .....	53
Normierung der SE .....	8	Tonalite .....	157, 161
N-type MORB .....	127	Tonminerale .....	71
Nukleosynthese .....	103	Tonschiefer .....	175
Nuklidkarte, Ausschnitt .....	9	total equilibrium partial melting .....	77
<b>O</b>			
OIB .....	132	Trondhjemite .....	157, 161
OIB, Zusammensetzung .....	134	T-type MORB .....	128
Onuma-Diagramm .....	15	<b>U-Z</b>	
Ophiolithe .....	121	Ungleichgewichtsschmelzen .....	89
Ozeanbodenperidotite .....	122	Ureilite .....	112
Ozeaninselbasalte .....	131	Verteilungskoeffizient, Definition .....	5
ozeanische Plateaus .....	133	Verwitterung, Verhalten der REE .....	169
Ozeanrückenbasalte .....	126	Wasser, REE-Gehalte .....	169
<b>P-Q</b>			
peraluminös .....	61	Y/Ho-Fraktionierung .....	174
Peridotitsolidus .....	126	Youngscher Modul .....	20
Peridotitxenolithe .....	122	Zeolithe .....	173
Plume-Hypothese, für Flutbasalte .....	146	Zonenschmelzen .....	89
Poisson-Verhältnis .....	20		
p-Prozeß .....	104		