

Metall/Silikat-Verteilungsverhalten von  
Nickel und Kobalt  
in Abhängigkeit von Druck und Temperatur:  
Implikationen für planetare Differentiationsprozesse

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

Vorgelegt von  
Dipl.-Geol. Philip Kegler  
aus  
Köln

Institut für Geologie und Mineralogie  
Universität zu Köln

November 2005

Berichterstatter:

Prof. Dr. H. Palme

Prof. Dr. L. Bohatý

PD Dr. A. Holzheid

Tag der mündlichen Prüfung:

9.02.2006

## Zusammenfassung

Die Erde, der Mond und die anderen terrestrischen Planeten haben einen eisen-nickelreichen, metallischen Kern, der sich in der Frühphase der Geschichte dieser Planeten von der Silikatphase, die heute den Mantel bildet, abgetrennt hat. Diese Metall/Silikat-Trennung ist eine der umwälzenden Ereignisse in der Geschichte der terrestrischen Planeten. Umso erstaunlicher ist es, dass die Prozesse, die zur Kernbildung geführt, und die Bedingungen, die bei der Kernbildung geherrscht haben, bis heute noch nicht vollständig verstanden sind. Als Schlüssel zum Verständnis des Kernbildungsprozesses werden die siderophilen (eisenliebenden) Elemente (z.B. Ni, Co, Ge, PGE's) angesehen. Herrscht chemisches Gleichgewicht zwischen einer Metall- und einer Silikatphase, wandern die siderophilen Elemente bevorzugt in die Metallphase was zu ihrer Verarmung in der Silikatphase führt.

Die Affinität eines Elements zur Metallphase wird mit dem Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten ( $D^{\text{met/Sil}}$ ), dem Quotienten aus der Konzentration des untersuchten Elementes in der Metallphase und der Konzentration des untersuchten Elementes in der Silikatphase, ausgedrückt. Vergleicht man die aus den experimentell ermittelten Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten (1 atm., 1600 °C und eine Sauerstoffugazität 2.3 logarithmische Einheiten unterhalb der des Eisen-Wüstit-Puffers) errechneten Konzentrationen der siderophilen Elemente mit den tatsächlichen Konzentrationen im Erdmantel, sieht man, dass die Konzentrationen der siderophilen Elemente im Erdmantel teilweise mehrere Größenordnungen höher als die errechneten liegen. Dieses Phänomen wird als siderophile Elementanomalie bezeichnet.

Unter den siderophilen Elementen nehmen Nickel und Kobalt eine Sonderstellung ein, denn sie haben nicht nur eine höhere Konzentration im Erdmantel als erwartet, sondern sie weisen ein beinahe chondritisches Verhältnis (~18.2) auf. Das chondritische Ni/Co-Verhältnis im Erdmantel erklären LI&AGEE (1996) durch eine verschieden starke Druckabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Nickel und Kobalt. Bei einem Druck von ca. 28 GPa hätten Nickel und Kobalt die selben Verteilungskoeffizienten, was das chondritische Ni/Co-Verhältnis erzeugen würde. Dementsprechend erklären LI&AGEE (1996) das chondritische Ni/Co-Verhältnis durch Metall/Silikat-Gleichgewicht am Grund eines Magmazozeans.

Durch dieses Modell können aber weder die absoluten Gehalte von Nickel und Kobalt erklärt werden noch ist es möglich, anhand der beschriebenen Druckabhängigkeit zurück zu den experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten bei Atmosphärendruck zu extrapolieren. Die Werte liegen mehr als eine halbe Größenordnung höher als die anhand der Druckabhängigkeit

bestimmten. Zusätzlich beschreiben RUBIE ET AL. (2003), dass das Einstellen eines Metall/Silikat-Gleichgewichts am Grunde eines Magmaozeans 300- bis 800-mal länger dauert, als der Magmaocean zum kristallisieren braucht.

Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit neue Versuche zur Bestimmung des druck- und temperaturabhängigen Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens durchgeführt. Die Versuche wurden in vertikalen Gasmischöfen, Stempelzylinderpressen und Vielstempelpressen bei Temperaturen zwischen 1300 und 2300 °C und in einem Druckbereich zwischen Atmosphärendruck und 25 GPa durchgeführt. Dabei wurden silikatische Schmelzen mit Eisen, Nickel und Kobalt als reine Metallphasen sowie mit einer  $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17}$ -Legierung equilibriert. Die Versuche erlauben es, den Einfluss von Temperatur und Druck auf das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten voneinander zu trennen und im Folgenden unabhängig voneinander betrachten zu können. Zusätzlich wurden in der Stempelzylinderpresse Versuche zum Metall/Silikat-Verteilungsverhalten von Germanium mit einer  $\text{Ge}_{75}\text{Fe}_{25}$ -Legierung und einer Silikatschmelze basaltischer Zusammensetzung durchgeführt (0.5-3.5 GPa, 1400 und 1500 °C). Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen eine Änderung der Temperaturabhängigkeit der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel von einer starken Abhängigkeit in einem Druckbereich von Atmosphärendruck bis 2.5 GPa zu einer schwachen Abhängigkeit bei Drücken ab 5 GPa. Der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient von Kobalt zeigt das gleiche, aber weniger stark ausgeprägte Verhalten.

Die genaue Kenntnis der Temperaturabhängigkeit erlaubt eine präzisere Betrachtung der Druckabhängigkeit. Die Druckabhängigkeit der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel und Kobalt zeigen eine Änderung von einer starken Druckabhängigkeit bei Drücken bis 3.5 GPa zu einer schwachen bei Drücken ab 5 GPa. Dies hat zur Folge, dass die Druckabhängigkeiten bei Drücken oberhalb 5 GPa nicht mehr konvergieren, wie von LI&AGEE beschrieben, sondern beinahe parallel verlaufen. Das heißt, dass das chondritische Ni/Co-Verhältnis im Erdmantel nicht durch eine Überkreuzung der Druckabhängigkeiten, also durch Metall/Silikat-Gleichgewicht am Boden eines Magmaozeans, erklärt werden kann.

Die Versuche mit Germanium zeigen, dass der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient von Germanium mit steigendem Druck größer wird. Um die Germaniumkonzentrationen im Erdmantel durch Metall/Silikat-Gleichgewicht unter hohem Druck zu erklären, müsste der Verteilungskoeffizient mit steigendem Druck kleiner werden. Dies kann als weiteres Argument gegen Metall/Silikat-Gleichgewicht unter hohem Druck als Ursache der siderophilen Elementanomalie angesehen werden.

Ein in der Arbeit vorgestelltes Modell zur Kernbildung der Erde und somit der siderophilen Elementanomalie basiert auf der von FROST ET AL. (2004) und WADE&WOOD (2005) beschriebenen „Selbstoxidation“ des Erdmantels durch die Disproportionierung von zweiwertigem Eisen zu dreiwertigem und metallischem Eisen durch die Bildung von Magnesium-Silizium-Perowskit. Das durch die Disproportionierung erzeugte metallische Eisen wird zusammen mit der akkretierten Metallphase in den Kern gebracht. Das dreiwertige Eisen wird durch Konvektion in den oberen Mantel gebracht, wo es mit der Metallphase von akkretierter Materie zurück zu zweiwertigem Eisen reagiert, wodurch Teile der akkretierten Metallphase oxidiert werden. Dadurch werden Nickel und Kobalt im chondritischen Verhältnis im Erdmantel angereichert und überprägen somit das ursprüngliche, nicht chondritische Verhältnis.

## Abstract

Earth, Moon and the other terrestrial planets contain an iron-nickel rich metallic core which separates from the mantle silicate shortly after or during the accretion of the planet. The formation of an iron rich metallic core is one of the most important events in the history of the terrestrial planets. Nevertheless the processes which took place at core formation and the conditions at core formation are not completely understood. A key for understanding core formation processes is the partition behavior of siderophile (iron loving) elements (e.g. Ni, Co, Ge, PGE's) between metal and silicate phases. In the case of chemical equilibrium between metal and silicate the siderophile elements are moving in the metal phase and are therefore depleted in the silicate.

The affinity of an element to a metal phase is described by the metal/silicate partition coefficient ( $D^{\text{met/sil}}$ ). It is defined by the concentration of the investigated element in the metal phase divided by the concentration of the element in the silicate phase. If one compares the concentrations of the siderophile elements which are calculated from experimentally determined metal/silicate partition coefficients for one atmosphere and estimated conditions at core formation (1600 °C and an oxygen fugacity 2.3 log units below the iron-wuestite buffer) with the abundances of the siderophile elements in Earth's mantle, one can see that the calculated concentrations are partly several orders of magnitude lower than the observed concentrations. This phenomenon is called the siderophile element anomaly.

Nickel and cobalt have an exceptional position in the siderophile elements not only because of their overabundance but also because of the nearly chondritic Ni/Co ratio (~18.2). LI&AGEE (1996) explained the chondritic Ni/Co ratio with different pressure dependences of the metal/silicate partition coefficient of nickel and cobalt. Nickel is more dependent on pressure than cobalt. Hence a crossover at a pressure of approximately 28 GPa will occur. This will produce the chondritic Ni/Co ratio. LI&AGEE (1996) claim that the chondritic Ni/Co ratio is produced by metal/silicate equilibrium at the bottom of a magma ocean.

However this model can't explain the absolute concentrations of nickel and cobalt in Earth's mantle. Furthermore if one takes the described pressure dependences to extrapolate back to one atmosphere the extrapolated partition coefficients are half an order of magnitude lower than experimentally determined. Additionally RUBIE ET AL. (2003) found out that the time which is needed to reach equilibrium between metal and silicate on the ground of a magma ocean is 300 to 800 times larger than the magma ocean needs to crystallize.

Because of that a new series of experiments were performed. The metal/silicate partition behavior of Ni and Co has been investigated in vertical gasmixing furnaces, piston cylinder apparatus and multi anvil presses within a pressure (p) range from  $10^{-5}$  GPa (1 atm.) to 25 GPa and temperatures (T) ranging from 1300 to 2300°C. In all experiments pure metal phases (Fe, Ni, Co) or an  $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17}$  alloy were equilibrated with silicate melts of different composition. These experiments allow to disentangle the effects of temperature and pressure on the metal/silicate partitioning of nickel and cobalt. Additional experiments to determine the pressure dependence of the metal/silicate partition coefficient of germanium were performed in a piston cylinder apparatus (0.5 – 3.5 GPa, 1400 to 1500 °C).

The results show a change of the temperature dependence in the metal/silicate partition coefficient of nickel from a strong dependence at a pressure range up to 2.5 GPa to a weak temperature dependence from 5 GPa. The metal/silicate partition coefficient of cobalt shows the same but less pronounced behavior.

The exact knowledge of the temperature dependence allows a more precise look on the pressure dependence. The pressure dependence of the metal/silicate partition coefficient of nickel and cobalt show a change of the pressure dependences from a strong pressure dependence at pressures below 3.5 GPa to a weak at pressures higher than 5 GPa. The change in pressure dependences leads to equal pressure dependences of nickel and cobalt at high pressures higher than 5 GPa. The crossover of the pressure dependences, as assumed by LI&AGEE (1996), would not occur in the pressure regime of the Earth's mantle. The chondritic Ni/Co ratio does not result from metal/silicate equilibration at the bottom of a deep magma ocean.

The experiments with germanium show an increase of metal/silicate partition coefficient with increasing pressure. However to produce the high germanium concentration in Earth mantle, the partition coefficient has to decrease with increasing pressure. This may provide further evidence for a different process other than metal/silicate equilibration at high pressures.

An alternative model for core formation of the Earth, is based on the self oxidation of the Earth mantle described by FROST ET AL (2004) and WADE&WOOD (2005). When Earth reaches the size that magnesium silicate perovskite is stable a disproportion of  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$  and metallic  $\text{Fe}^0$  occurs. The metallic iron is brought to the core by the metal phase of the accreted material. The ferric iron is brought to the upper mantle by convection. Here it reacts with parts of the metal phase of the accreted material back to ferrous iron. With the oxidation of the accreted material nickel and cobalt with a chondritic Ni/Co ratio is enriched in Earth mantle. So the original Ni/Co non chondritic ratio is covered with the chondritic.

# Inhalt

1 Einführung.....	9
1.1 Einleitung .....	9
1.2 Problemstellung und Zielsetzung .....	11
2 Methodik .....	21
2.1 Experimentelle Methoden .....	21
2.1.1 Versuche bei Atmosphärendruck .....	21
2.1.2 Versuche bei hohen Drücken .....	28
2.1.2.1 Wahl des Kapselmaterials bei Hochdruck-/Hochtemperaturversuchen.....	28
2.1.2.2 Stempelzylinderpresse.....	30
2.1.2.3 Vielstempelpresse (multi anvil press) .....	33
2.1.3 Verwendete Materialien .....	40
2.2 Analytische Methoden.....	42
2.3 Fehlerbetrachtung.....	46
2.3.1 Experimentelle Fehler .....	47
2.3.2 Analytische Fehler.....	48
2.3.3 Fehler der Gesamtanalyse durch Auftreten von Entmischungsstrukturen .....	48
3 Theoretische Grundlagen .....	51
3.1 Bestimmung der Sauerstoffugazität aus dem FeO-Gehalt der Silikatschmelze .....	51
3.2 Bestimmung der Wertigkeit der Metalloxide in der Silikatschmelze .....	52
3.3 Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten der Metalle in Metalllegierungen.....	54
3.4 Bestimmung des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten .....	55
3.5 Bestimmung des Metall/Eisen-Austauschkoeffizienten.....	56
4 Ergebnisse .....	58
4.1 Versuche bei Atmosphärendruck .....	59
4.1.1. Eisen .....	59
4.1.2 Nickel .....	60
4.1.3 Kobalt .....	64
4.1.4 KOVAR ( $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17}$ ) .....	68
4.2 Versuche bei hohen Drücken .....	72
4.2.1 Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten bei hohen Drücken .....	72
4.2.2 Bestimmung der Druckabhängigkeit des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten .....	79
4.2.3 Bestimmung der Temperatur- und Druckabhängigkeit des Metall/Ferropentaklas-Verteilungskoeffizienten bei hohen Drücken.....	87
4.2.4 Bestimmung der Druckabhängigkeit des Verteilungsverhaltens zwischen Germanium-Eisen-Legierungen und Silikatschmelze.....	93
5 Diskussion .....	96
5.1 Modell zur Erklärung der siderophilen Elementanomalie .....	103
6 Ausblick .....	110
7 Literatur .....	112
8 Anhang .....	120

# 1 Einführung

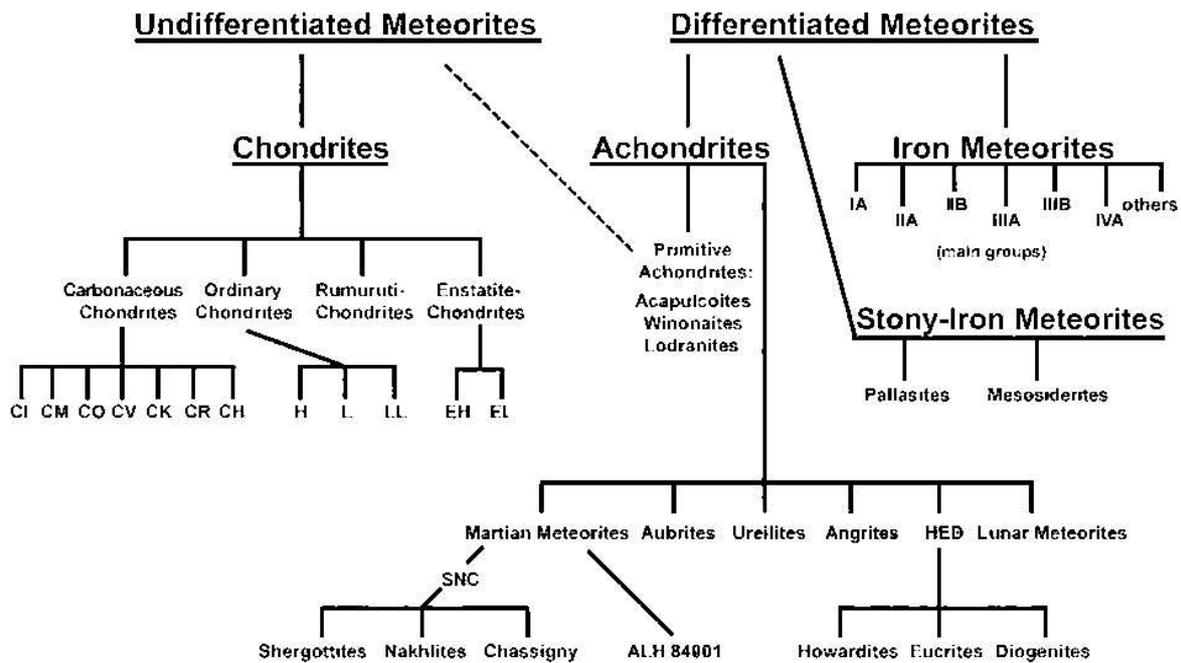
## 1.1 Einleitung

Die Planeten unseres Sonnensystems werden in zwei Gruppen eingeteilt: die inneren terrestrischen Planeten (Merkur, Venus, Erde, Mars) und die äußeren Gasplaneten (Jupiter, Saturn, Uranus, Neptun). Der erst 1930 entdeckte Pluto ( $\varnothing$  2274 km) würde nach der heutigen Definition wegen seiner stark elliptischen und gegen die Ekliptik geneigten Bahn nicht mehr zu den eigentlichen Planeten gehören. Genau wie die kürzlich entdeckten Planetoiden Charon (der Satellit des Pluto, entdeckt 1978,  $\varnothing$  1172 km), Varuna (2000,  $\varnothing$  900 km), Ixion (2001;  $\varnothing$  1065 km), Quaoar (2002,  $\varnothing$  1280 km), Sedna (2003,  $\varnothing$  ~ 1600 km) und Orcus (2004,  $\varnothing$  ~ 1800 km) wird der Pluto heute zu den transneptunischen Objekten des Kuipergürtels gezählt.

Zwischen Mars und Jupiter befindet sich der Asteroidengürtel. Die Schwerkraft des Jupiters hat höchstwahrscheinlich verhindert, dass sich in diesem Bereich aus dem Material des Asteroidengürtels ein weiterer Planet bilden konnte. Hier ist ursprüngliches Material unseres Sonnensystems zu finden, da die Materie des Asteroidengürtels nur den frühesten Aggregations- und Segregationsprozessen unterworfen und danach nicht weiter prozessiert worden ist. Im Asteroidengürtel kommt es ständig zu Zusammenstößen von Asteroiden, wobei diese auch völlig zerschlagen werden können. Die durch Kollision auf andere Bahnen gebrachten Bruchstücke können, falls sie in Bahnen mit Resonanzabständen zu Jupiter gestreut wurden, den Asteroidengürtel verlassen und die Bahn der Erde kreuzen. Tritt der unwahrscheinliche Fall ein, dass ein solches Bruchstück (Meteoroid) auf die Erde trifft, erhitzt sich die Oberfläche beim Eintritt in die Erdatmosphäre so weit, dass sie schmilzt und auch teilweise verdampft. Größere Körper verdampfen nicht vollständig und schlagen als Meteorite auf die Erde ein. Katastrophale Einschläge von Körpern mit mehr als 100 bis 1000 m sind äußerst selten, meistens handelt es sich um Meteorite von wenigen Zentimetern bis einigen zehner Zentimetern Größe. Die Meteoriten stellen nahezu unverändertes Material aus der Frühzeit unseres Sonnensystems dar. Deshalb enthalten sie essenzielle Informationen über die Bedingungen und Prozesse des frühen Sonnensystems.

Die Meteorite werden in zwei Gruppen unterteilt: die undifferenzierten Meteorite und die differenzierten Meteorite. Undifferenzierte Meteoriten stammen von einem Mutterkörper, bei dem keine Trennung von Metall- und Silikatphase stattgefunden hat, während die differenzierten Meteoriten von einem Mutterkörper stammen, bei dem es zur Trennung von Metall und Silikat gekommen ist (Abbildung 1). Chondritische und undifferenzierte Meteorite wer-

den als Grundbaustein terrestrischer Planeten angesehen, da sie in ihren Elementhäufigkeiten (bis auf hochvolatile Elemente wie H und He und andere Edelgase) in erster Näherung mit der Zusammensetzung der Photosphäre der Sonne übereinstimmen, die repräsentativ für die Zusammensetzung des gesamten Sonnensystems ist.



**Abbildung 1:** Klassifikation der Meteorite (verändert nach BISCHOFF 2001).

Basierend auf Untersuchungen innerhalb unseres Sonnensystems, astronomischen Beobachtungen in Sternbildungsregionen außerhalb unseres Sonnensystems und numerischen Simulationen wird die Akkretion der terrestrischen Planeten aus einer rotierenden, circumstellaren Staub- und Gasscheibe (protoplanetare Scheibe) typischerweise in drei Wachstumsphasen unterteilt (z.B. CANUP&AGNOR 2000, CHAMBERS 2004). Die erste und wohl die am wenigsten verstandene Phase umfasst die Bildung von kilometergroßen Planetesimalen aus dem Gas und Staub der protoplanetaren Scheibe. Als mögliche Entstehungsmodelle werden hierbei gravitative Instabilitäten in der protoplanetaren Scheibe (GOODMAN&PINDOR 2000) oder Oberflächeneffekte und elektrostatische Kräfte, die die Körner in der Scheibe bei Zusammenstößen aneinander haften lassen, diskutiert. Sie führen zur Bildung von zentimeter- bis metergroßen Aggregaten (WEIDENSCHILLING 1993). Aus diesen Aggregaten bilden sich dann kilometergroße Planetesimale, die gegen Ende der ersten Wachstumsphase eine Größe erreichen, bei der ihr Wachstum hauptsächlich durch gravitative Interaktion untereinander und mit dem Zentralgestirn bestimmt wird.

Die zweite Phase umfasst das Wachstum von mond- bis marsgroßen Planetoiden durch die allmähliche Akkumulation der kilometergroßen Planetesimale. KORTENKAMP ET AL. (2000) beschreiben hierfür den Prozess des „runaway growth“, bei dem ein einzelnes, großes Planetesimal schneller als kleinere ihn begleitende Körper wächst. Durch seine größere Gravitation sammelt es das umgebende Material auf, indem es die Bahnen der anderen Planetesimale so verändert, dass es letztendlich zum Zusammenstoß der Körper kommt. Ein typischer „runaway“ Embryo ist hierbei 100- bis 1000-mal größer als die nächst kleineren Planetesimale in der Akkumulationszone.

Die dritte und letzte Phase der Akkretion wird als Phase der gigantischen Impakte bezeichnet. Nach der zweiten Phase bleiben einige Zehner bis wenige Hundert mond- bis marsgroße Planetoiden übrig. Da sich die Planetoiden gegenseitig gravitativ beeinflussen, werden sie aus ihren Bahnen geworfen und es kommt zur Überkreuzung der Bahnen und so zum Zusammenstoß und zur Vereinigung zu größeren Körpern. Ein solcher Zusammenstoß zwischen der Protoerde und einem marsgroßen Körper hat nach heutiger Meinung (z.B. CANUP&ASPHAUG 2001) zur Bildung der Monde geführt. Der Zeitraum, in dem sich die Anzahl auf wenige Planeten mit stabilen Bahnen verringert hat, wird auf  $10^8$  Jahre geschätzt (CANUP&AGNOR 2000). Da die Bahnen der einzelnen Planetesimale stark von einer kreisförmigen Umlaufbahn abweichen können, kann es zur Mischung von Material aus unterschiedlichen Abständen zur Sonne kommen (WETHERILL 1994). Die Unterschiede in der Sauerstoffisotopie der Gesteine von Erde und Mars zeigen aber, dass das Material des inneren Sonnensystems nicht vollständig homogenisiert war.

Durch den Zerfall kurzlebiger radioaktiver Isotope (z.B.  $^{26}\text{Al}$ ) sowie durch die bei Impakten frei werdende Energie erhitzen sich die planetaren Embryonen soweit, dass es zur partiellen Aufschmelzung und als Folge davon zur Differentiation des Planetoiden kommt. Metallisches Eisen und die siderophilen (eisenliebenden) Elemente sinken ins Zentrum des Körpers, während die Silikate und die lithophilen (gesteinsliebenden) Elemente den Mantel bilden (siehe auch Abbildung 2). Durch die dabei frei werdende Gravitationsenergie kommt es zur weiteren Aufheizung des größeren Protoplaneten (BENZ&CAMERON 1990).

## **1.2 Problemstellung und Zielsetzung**

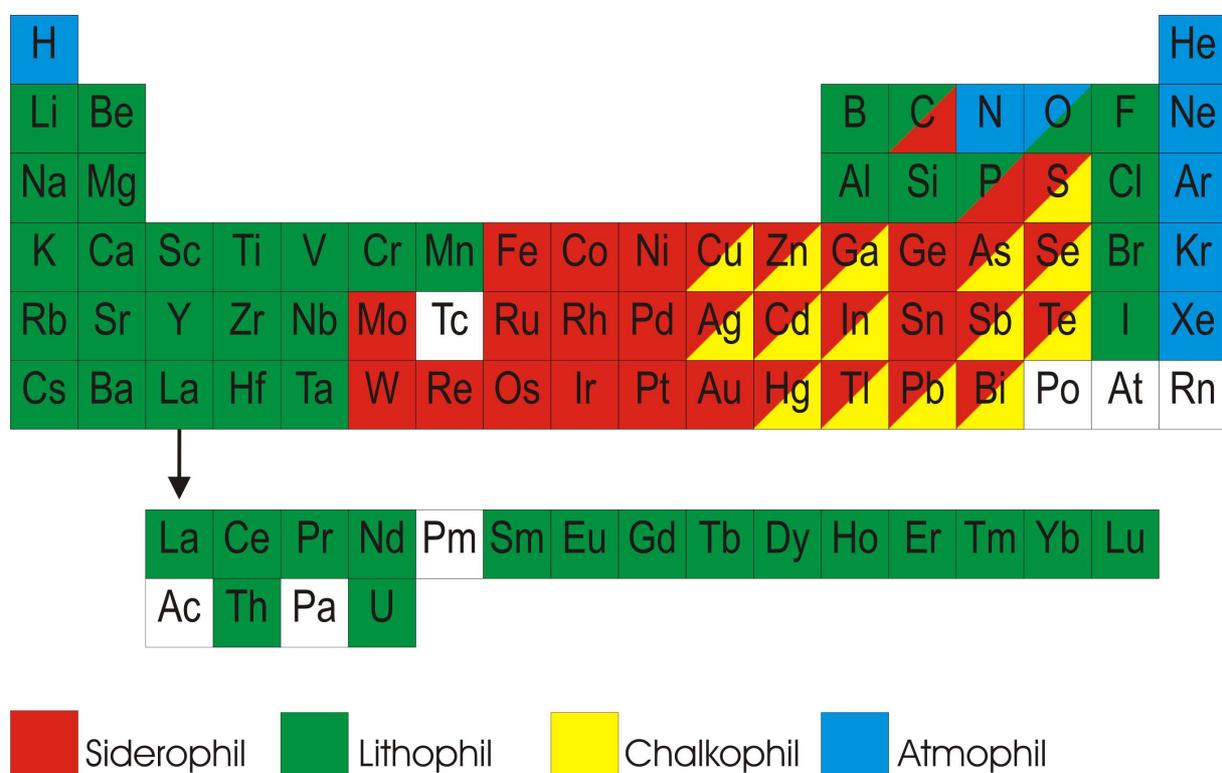
Die Bildung eines metallischen Kerns ist wohl das umwälzende Ereignis in der Geschichte der terrestrischen Planeten. Umso überraschender ist es, dass nur sehr wenig über die Vorgänge, die zur Trennung von Metall und Silikat und so zur Kernbildung geführt haben, und

die Bedingungen, die während der Kernbildung geherrscht haben, bekannt ist. Ein Problem bei den Modellen der Kernbildungsprozesse ist, dass man damit einerseits die Zusammensetzung des Erdmantels erklären und andererseits einen physikalisch realisierbaren Mechanismus zur Trennung zwischen Metall- und Silikatphase beschreiben muss. Die in der Literatur gewählten Ansätze sind meist geochemischer Natur (zusammengefasst z.B. in WALTER ET AL. 2000, RICHTER 2003). Als Schlüssel zum Verständnis des Kernbildungsprozesses werden hierbei die siderophilen Elemente gesehen.

Nach GOLDSCHMIDT (1937) können die chemischen Elemente nach ihrer Vorliebe zu einer bestimmten Phase in vier Gruppen eingeteilt werden (Abbildung 2):

- atmophile Elemente (gasliebend, z.B. Edelgase, H, N)
- chalkophile Elemente (schwefelliebend, z.B. Ag, As, Cu, Pb)
- siderophile Elemente (eisenliebend, z.B. Fe, Ni, Co, Ge, Edelmetalle)
- lithophile Elemente (gesteinsliebend, z.B. Si, Mg, Al, Ca, Hf).

Dabei ist die Zuordnung eines Elements in eine Gruppe nicht unveränderlich, sondern sie hängt von den Bedingungen, die während der Separation von Sulfid- und/oder Metallphasen herrschen, ab. Hier sind vor allem Druck, Temperatur und Oxidationsgrad zu nennen. So zeigen z.B. viele chalkophile Elemente auch siderophile Eigenschaften.



**Abbildung 2:** Einteilung der Elemente nach ihrer Affinität zu einer bestimmten Phase (verändert nach FAURE 1991).

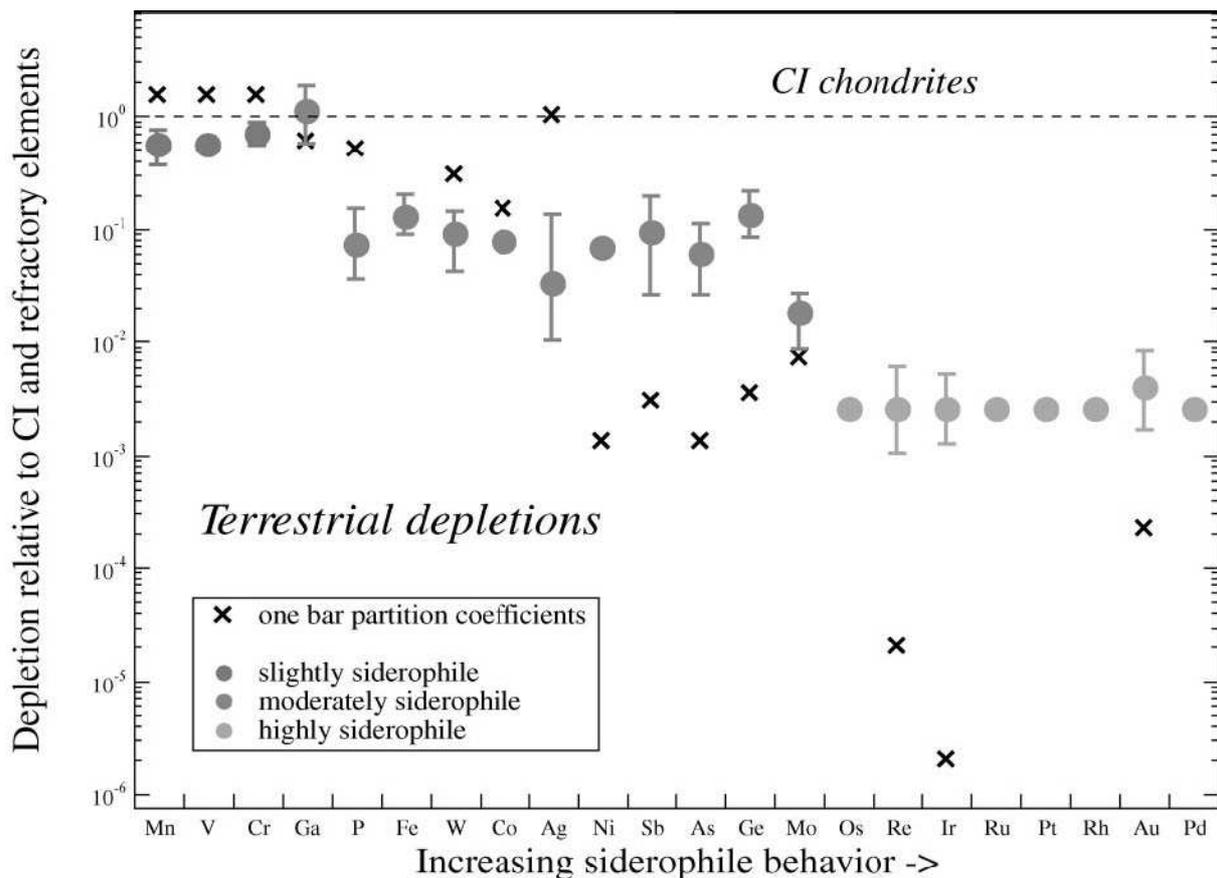
Herrscht chemisches Gleichgewicht zwischen einer eisenreichen, metallischen Phase und einer Silikatphase, wird die Silikatphase an den siderophilen Elementen stark verarmt, da diese Elemente eine starke Affinität zur Metallphase haben. Quantifiziert wird diese Affinität durch den Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten ( $D^{\text{met/sil}}$ ). Das ist das Verhältnis der Konzentration  $c$  eines Elementes  $M$  in einer Metallphase und der Konzentration des gleichen Elementes  $M$  in einer koexistierenden Silikatphase.

$$D^{\text{met/sil}} = \frac{c_M^{\text{Metall}}}{c_M^{\text{Silikat}}}$$

Anhand des  $D^{\text{met/sil}}$  unterscheidet man zwischen hoch siderophilen Elementen ( $D^{\text{met/sil}} > 10000$ ), moderat siderophilen Elementen ( $10000 > D^{\text{met/sil}} > 10$ ) und mäßig siderophilen Elementen ( $10 > D^{\text{met/sil}} > 1$ ). Bei lithophilen Elementen ist der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient  $D^{\text{met/sil}} < 1$ . Dabei ist das Metall/Silikat-Verhalten stark von der Temperatur ( $T$ ), dem Druck ( $p$ ), dem Sauerstoffpartialdruck ( $p_{\text{O}_2}$ ) und der Zusammensetzung des Silikats ( $X$ ) abhängig. Je nach Siderophilität der Elemente bleiben Spuren dieser Elemente im Silikat zurück. Besteht zwischen den beiden Phasen chemisches Gleichgewicht, sollte man aus den Spurenelementgehalten der siderophilen Elemente in der Silikatphase auf die Bedingungen, die während der Metall-Silikat-Trennung herrschten und somit auf den Kernbildungsprozess selbst schließen können. Dafür ist aber zusätzlich die Kenntnis des initialen Gehaltes an siderophilen Elementen im Gesamtplaneten sowie möglicher Verarmungen flüchtiger siderophiler Elemente erforderlich.

Untersuchungen an Gesteinen des oberen Erdmantels (primitive upper mantle: PUM) zeigen, dass der obere Erdmantel bezogen auf seinen Spurenelementgehalt homogen ist (O'NEILL&PALME 1997). An den siderophilen Elementen ist er, im Vergleich zu den CI-Chondriten (also: primitiver undifferenzierter Materie), verarmt (Abbildung 3). Das zeigt, dass während der Bildung des FeNi-reichen Erdkerns Metall- und Silikatphase koexistiert haben, was zur Verarmung der Silikatphase an siderophilen Elementen geführt hat. Abbildung 3 zeigt die Verarmung des Erdmantels an den siderophilen Elementen. Vergleicht man die Konzentration der siderophilen Elemente im Erdmantel mit den Konzentrationen, die man anhand der experimentell bestimmten Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten (aus CAPOBIANCO ET AL. 1993) für Atmosphärendruck und für vermutete Bedingungen bei der Kernbildung ( $\Delta I W - 2.3, 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ , siehe Anhang 8.9) errechnet, ist zu erkennen, dass die Konzentrationen im Erdmantel teilweise um Größenordnungen höher sind (Abbildung 3). Diese Diskrepanz zwischen den experimentell bestimmten und den beobachteten Konzentrationen wird als siderophile Elementanomalie bezeichnet. Auch das Verteilungsmuster der siderophi-

len Elemente im Erdmantel kann durch die experimentell bestimmten Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten nicht erklärt werden. So zeigt es sich, dass die hochsiderophilen Elemente (Re, Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd, Au) mit dem gleichen Verteilungsmuster im Erdmantel vorliegen wie in den CI-Chondriten, obwohl sich ihre Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten um Größenordnungen unterscheiden (WALTER ET AL. 2000). Zusätzlich liegt das Ni/Co-Verhältnis im Erdmantel (~18) sehr nahe bei dem chondritischen d.h. initialen Ni/Co-Verhältnis der Gesamterde (~21, siehe Tab. 1).



**Abbildung 3:** Verarmung der siderophilen Elemente im Erdmantel als Folge der Kernbildung. Alle Elemente sind auf CI-Meteorite und Fe normalisiert außer V (normalisiert auf Al) und Cr (normalisiert auf Mg). Die Kreuze stellen die Verarmung dar, die man erhält, wenn man die bei einer Atmosphäre experimentell bestimmten Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten (1 atm, 1600 °C,  $\Delta IW = 2.3$ ) zur Berechnung vom Mantel-Kern Gleichgewicht nutzt. Abbildung aus RIGHTER 2003.

Das Verteilungsmuster der siderophilen Elemente im Erdmantel ist eine Folge der Akkretions- und Kernbildungsgeschichte der Erde. In der Literatur werden drei verschiedene Modelle diskutiert:

- homogene Akkretion
- ineffiziente Kernbildung

- heterogene Akkretion

Das Modell der homogenen Akkretion wird erstmals von RINGWOOD (1966) geschildert. RINGWOOD postuliert, dass das Verteilungsmuster und die hohen Gehalte der siderophilen Elemente im Erdmantel durch die Veränderung des geochemischen Verhaltens dieser Elemente unter hohem Druck und hoher Temperatur bedingt wären. Grundvoraussetzung für das Modell ist, dass zwischen der Metall- und der Silikatphase chemisches Gleichgewicht während der Metall/Silikat-Trennung herrscht. Dieses Modell ist in späteren Arbeiten modifiziert worden. BRETT (1984) erklärt das Verteilungsmuster der siderophilen Elemente durch den Einfluss von Schwefel auf die Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten. MURTHY (1991) begründet das Verteilungsmuster der siderophilen Elemente durch eine Gleichgewichtseinstellung bei Temperaturen zwischen 3000 und 3500 K sowie den bevorzugten Einbau von Nickel und Kobalt in Olivin. URAKAWA (1991) erklärt die Anomalie der siderophilen Elemente durch den bevorzugten Einbau der siderophilen Elemente (im speziellen Fall Nickel und Kobalt) in Magnesiowüstit unter hohen Drücken. RIGHTER ET AL. (1997) variiert die Parameter Sauerstoff fugazität, Druck, Temperatur, Schwefelgehalt, Metall- und Silikatzusammensetzung bis sie das Verteilungsmuster der siderophilen Elemente erzeugen können. LI&AGEE (1996, 2001) erklären das Verteilungsmuster der moderat siderophilen Elemente sowie das chondritische Ni/Co-Verhältnis durch Gleichgewichtseinstellung unter hohem Druck am Boden eines heißen und turbulent konvektierenden Magmazozeans.

Das Modell der ineffizienten Kernbildung wird erstmals von JONES&DRAKE (1986) vertreten. Nach der Einstellung des chemischen Gleichgewichts zwischen fester Metallphase, flüssiger schwefelhaltiger Metallphase, flüssiger Silikatphase und fester Silikatphase kommt es zur Metall/Silikat-Trennung und somit zur Kernbildung. Da die Dichte der schwefelhaltigen Metallphase aber nur geringfügig größer ist als die der Silikatphase, wird sie nicht vollständig in den Kern extrahiert und Teile bleiben im Mantel zurück. Bei der späteren Oxidation des Mantels wird die dort verbliebene Metallphase ebenfalls oxidiert.

Das Modell der heterogenen Akkretion besagt, dass die Erde nicht durch ein einzelnes Ereignis, auf das die Kernbildung folgt, entstanden ist, sondern dass es episodische Wachstumsphasen, auf die teilweise ein erneutes Einstellen des Metall/Silikat-Gleichgewichts folgt, gibt (WÄNKE ET AL. 1984, RINGWOOD 1984). Dabei ändert sich auch der Grad der Oxidation des akkretierten Materials von anfänglich reduziertem, zu in der Schlussphase oxidiertem Material. Auch O'NEILL (1991) stellt ein aus 5 Phasen bestehendes Modell auf, bei dem es drei Akkretionsphasen und zwei Kernbildungsphasen gibt. In diesem Modell kann z.B. das Verteilungsmuster der hochsiderophilen Elemente im Erdmantel durch das Einbringen von ca.

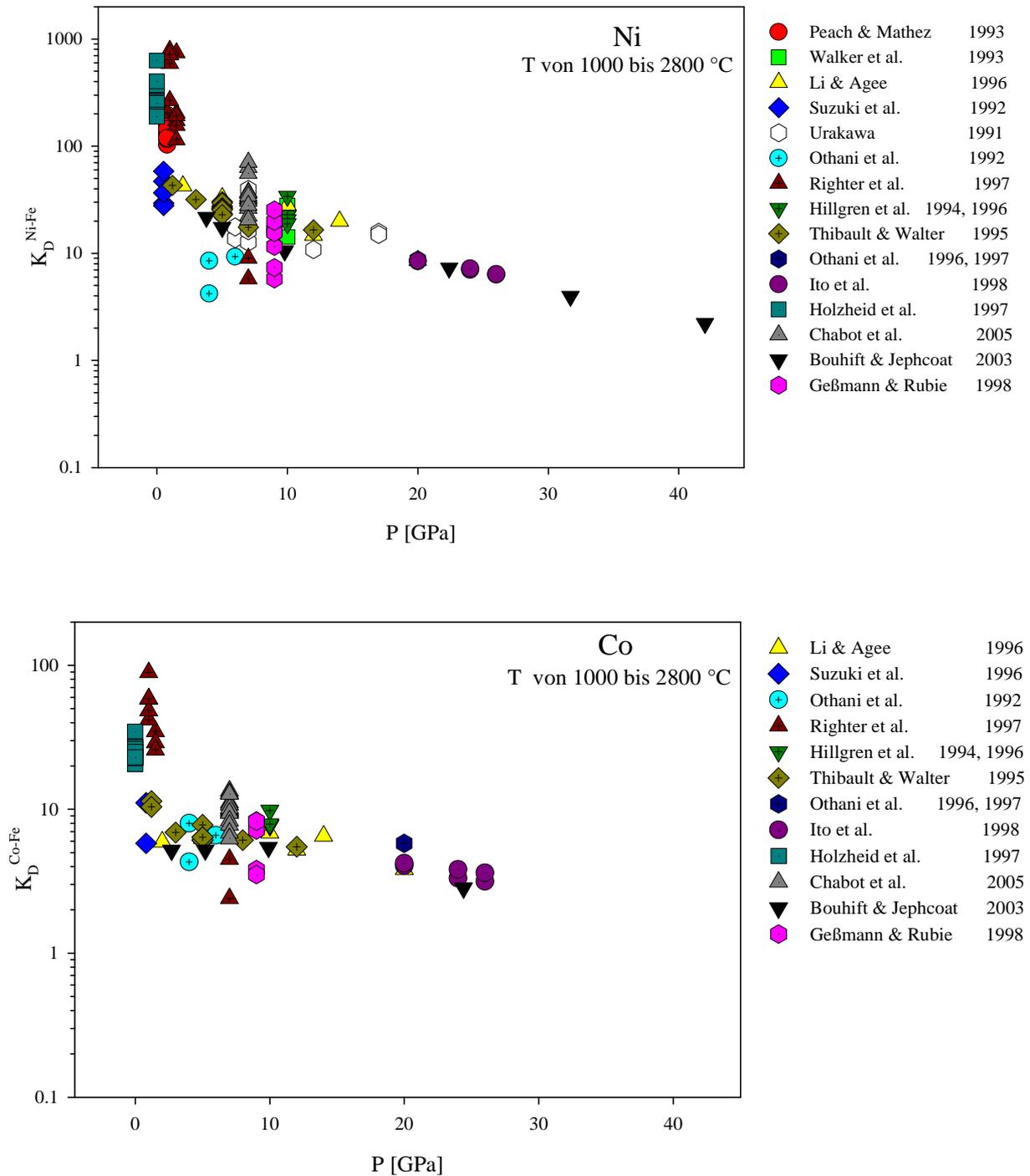
0.7 % chondritischem Materials, das nicht mehr mit dem Erdkern equilibriert hat (*late veneer*) und sich später durch die Konvektion gleichmäßig im Erdmantel verteilt, erklärt werden (z.B. JAGOUTZ ET AL. 1979, HOLZHEID ET AL. 2000). Dafür spricht neben dem Verteilungsmuster der hochsiderophilen Elemente im Erdmantel auch das  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis, aus dem WALKER ET AL. (2001) schließen, dass es sich bei dem „*late veneer*“ um einen Enstatit-chondriten handeln muss. Die Masse des „*late veneer*“ reicht aber bei weitem nicht aus, um den hohen Gehalt an moderat siderophilen Elementen (Ni, Co etc.) im Erdmantel zu erklären.

	Ni [ppm]	Co [ppm]	Ni/Co
CI-Chondriten	10640	502	21.2
Erdmantel	1860	102	18.2
Erdmantel berechnet	56	23	2.4

**Tabelle 1:** Konzentrationen von Nickel und Kobalt in CI-Chondriten (LODDERS 2003), im Erdmantel (O'NEILL&PALME 1997) und im Erdmantel berechnet aus den experimentell bestimmten  $D^{\text{met/sil}}$  für vermutete Kernbildungsbedingungen ( $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta IW = 2.3$ , HOLZHEID 1996).

Unter den moderat siderophilen Elementen nehmen Nickel und Kobalt eine Sonderstellung ein, da sie nicht nur deutlich höhere Konzentrationen im Erdmantel als erwartet aufweisen, sondern auch, weil das Ni/Co-Verhältnis im Erdmantel etwa dem der Chondriten entspricht (Tab. 1), obwohl die experimentell bestimmten Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel bei Atmosphärendruck deutlich höher sind als die entsprechenden Verteilungskoeffizienten von Kobalt.

Unter anderem wegen der verbesserten experimentellen und analytischen Verfahren haben sich in den letzten Jahren viele Arbeiten mit dem Metall/Silikat-Verhalten von Nickel und Kobalt, vor allem unter hohen Drücken, beschäftigt. Abbildung 4 zeigt eine Auswahl der Literaturdaten. Es ist zu erkennen, dass es große Unterschiede innerhalb der Literaturdaten gibt, die im gewissen Maße auf den unterschiedlichen Versuchsaufbauten und –temperaturen fußen. Die Diskrepanzen der Ergebnisse der einzelnen Arbeiten untereinander reflektieren auch die sehr engen Druck- und Temperaturbereiche, unter denen die Experimente durchgeführt wurden. Abbildung 4 stellt die Literaturdaten als Nickel/Eisen- und Kobalt/Eisen-Austauschkoeffizient ( $K_D^{\text{Ni-Fe}}$ ,  $K_D^{\text{Co-Fe}}$ ) dar.



**Abbildung 4:**  $K_D^{Ni-Fe}$  und  $K_D^{Co-Fe}$  als Funktion des Druckes. Überblick über die Literaturdaten der letzten Jahre. Die Werte sind aus PEACH&MATHEZ 1993, WALKER ET AL. 1993, LI&AGEE 1996, SUZUKI ET AL 1992, URAKAWA 1991, O'NEILL 1992, RIGHTER ET AL. 1997, HILLGREN ET AL. 1994, HILLGREN ET AL. 1996, THIBAUT&WALTER 1995, OHTANI&YURIMOTO 1996, OHTANI ET AL. 1997, ITO ET AL. 1998, HOLZHEID ET AL. 1997, CHABOT ET AL. 2005, BOUHIFD&JEPHCOAT 2003, GEBMANN&RUBIE 1998 entnommen.

Der Austauschkoefizient ist das Verhältnis des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten des untersuchten Elementes M zu dem Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Eisen:

$$K_D^{M-Fe} = \frac{D_M^{met/sil}}{D_{Fe}^{met/sil}}$$

Der Austauschkoefizient ist unabhängig von der Sauerstoffugazität und erlaubt es deshalb verschiedene Datensätze direkt miteinander zu vergleichen (O'NEILL 1992).

Eine Erklärung für das chondritische Ni/Co-Verhältnis im Erdmantel liefern LI&AGEE (1996, 2001) (Abbildung 5). Sie beschreiben eine starke Druckabhängigkeit des Nickel/Eisen- und Kobalt/Eisen-Austauschkoefizienten ( $K_D^{Ni-Fe}$ ,  $K_D^{Co-Fe}$ ), die sie experimentell bei 2 bis 20 GPa und 2000 °C bestimmt haben. Dabei ist Nickel stärker vom Druck abhängig als Kobalt, so dass es zu einer Überschneidung der Druckabhängigkeiten bei etwa 28 GPa kommt. Bei diesem Druck gilt daher:

$$K_D^{Ni-Fe} = K_D^{Co-Fe} \Leftrightarrow \frac{D_{Ni}^{met/sil}}{D_{Fe}^{met/sil}} = \frac{D_{Co}^{met/sil}}{D_{Fe}^{met/sil}} \quad (1)$$

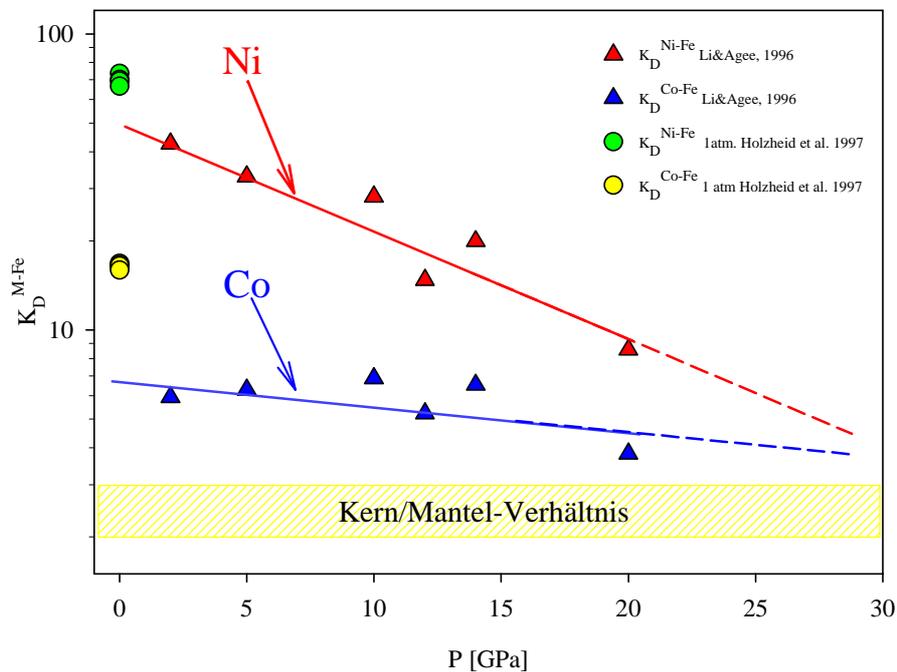
Vereinfachung der Gleichung X1 ergibt:

$$D_{Ni}^{met/sil} = D_{Co}^{met/sil} \Leftrightarrow \frac{c_{Ni_{met}}}{c_{Ni_{sil}}} = \frac{c_{Co_{met}}}{c_{Co_{sil}}} \Leftrightarrow \frac{c_{Ni_{met}}}{c_{Co_{met}}} = \frac{c_{Ni_{sil}}}{c_{Co_{sil}}} \quad (2)$$

Die Überschneidung der Austauschkoefizienten bedeutet, dass das unter diesem Druck bei Metall/Silikat-Equilibration im Silikat erzeugte Ni/Co-Verhältnis gleich dem Ni/Co-Verhältnis in der Metallphase ist, da die Ni- und Co-Verteilungskoeffizienten identisch sind. Da das Ni/Co-Verhältnis der Metallphase chondritisch ist, ist dementsprechend auch das Ni/Co-Verhältnis der Silikatphase chondritisch.

Das beinahe chondritische Ni/Co-Verhältnis im Erdmantel erklären LI&AGEE (1996 und 2001) durch einen vollständig aufgeschmolzenen, turbulent konvektierenden Magmaozean, an dessen Grund (etwa 750-1100 km) sich die Metallphase in großen „Seen“ sammelt. Unter dem dort herrschenden Druck sind Metall- und Silikatphase im chemischen Gleichgewicht, währenddessen sich das chondritische Ni/Co-Verhältnis einstellt (LI&AGEE 1996 und 2001). Nach einiger Zeit hat sich am Grund des Magmaozeans so viel Metall akkumuliert, dass sich Rayleigh-Taylor-Instabilitäten bilden und das Metall als „Metaldiapir“ durch den partiell aufgeschmolzenen, unteren Mantel zum Kern wandert. Dieser Abseigerungsprozess ist so

rasch und die Metalladiapire so ausgedehnt, dass sich kein Gleichgewicht zwischen Metall und Silikat des unteren Mantels einstellen kann.



**Abbildung 5:** Druckabhängigkeit von  $K_D^{Ni-Fe}$  und  $K_D^{Co-Fe}$  nach LI&AGEE 1996 (2-20 GPa, 2000 °C) und HOLZHEID ET AL. 1997 (1 atm.). Nach den von LI & AGE (1996) bestimmten Druckabhängigkeiten kommt es zu einer Überschneidung von  $K_D^{Ni-Fe}$  und  $K_D^{Co-Fe}$  bei ca. 28 GPa. Dies würde das chondritische Ni/Co-Verhältnis erzeugen. Die von HOLZHEID ET AL. (1997) bestimmten Werte für  $K_D^{Ni-Fe}$  und  $K_D^{Co-Fe}$  bei Atmosphärendruck liegen eine halbe Größenordnung über den aus Druckabhängigkeiten extrapolierten Werten für Atmosphärendruck.

Das Modell von LI&AGEE (1996) wirft weitere Fragen auf. So kann durch die Druckabhängigkeit das Ni/Co-Verhältnis, jedoch nicht das absolute Kern/Mantel-Verhältnis des jeweiligen Elementes erklärt werden. Auch die Gehalte der anderen siderophilen Elemente im Erdmantel können durch dieses Modell nur unzureichend erklärt werden. Es gibt allerdings nur wenige Elemente, deren Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten über größere Druck- und Temperaturbereiche bekannt sind. Fragwürdig ist auch, ob die von den Autoren für die Experimente gewählte Metallphase mit ca. 28 Gew. % Schwefel auf die Metallphase bei der Kernbildung übertragen werden kann. Ferner liegen die experimentell bestimmten Austauschkoefizienten für Atmosphärendruck (HOLZHEID ET AL. 1997) eine halbe Größenordnung höher als die, die man erhält, wenn man mittels der bestimmten Druckabhängigkeiten zurück zu Atmosphärendruck extrapoliert (Abbildung 5). RUBIE ET AL. (2003) zeigen, dass der Zeitraum, den eine am Boden des Magmaozeans befindliche Metallphase benötigt, um mit der überlagernden Silikatphase zu equilibrieren, 300 bis 800 mal höher ist als die benötigte Zeit um den

Magmaozean unter die Solidustemperatur der Silikatphase abzukühlen. Glaubt man diesen Autoren, so stellt sich das chemische Gleichgewicht zwischen Metall- und Silikatphase ein, wenn die geschmolzene Metallphase in Form von kleinen Tropfen durch den Magmaozean sinkt.

Aus den oben angegebenen Erläuterungen zu den jeweiligen Akkretions- und Kernbildungsmodellen ergeben sich folgende Fragen: Welchen Einfluss hat die Temperatur auf das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten von Nickel und Kobalt? Welchen Einfluss hat der Druck auf das temperaturabhängige Verteilungsverhalten von Nickel und Kobalt? Wie lässt sich die Differenz zwischen den hohen Werten der experimentell bestimmten Austauschkoefizienten von Nickel und Kobalt bei Atmosphärendruck im Vergleich zu den aus der Druckabhängigkeit extrapolierten Werten erklären? Kann das chondritische Ni/Co-Verhältnis und das Kern/Mantel-Verhältnis von Nickel und Kobalt tatsächlich durch einfaches Metall/Silikat-Gleichgewicht am Grund eines Magmaozeans erklärt werden? Wie ist das druck- und temperaturabhängige Metall/Silikat-Verteilungsverhalten anderer moderat siderophiler Elemente? Können deren Gehalte im Erdmantel durch Metall/Silikat-Gleichgewicht am Grund eines Magmaozeans erklärt werden?

Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten von Nickel und Kobalt über einen großen Druck- und Temperaturbereich zu untersuchen (Atmosphärendruck bis 25 GPa, 1300 bis 2300 °C), um den Einfluss von Temperatur und Druck auf das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten voneinander zu trennen und im Folgenden unabhängig voneinander betrachten zu können. Zusätzlich zu den Versuchen mit Nickel und Kobalt sind erste Versuche zum druckabhängigen Metall/Silikat-Verteilungsverhalten von Germanium als weiteren Vertreter der mäßig siderophilen Elemente durchgeführt worden.

Die aus den Experimenten gewonnenen Erkenntnisse erlauben es, die oben genannten Fragen besser als bisher zu beantworten. Anschließend werden die Ergebnisse mit den in der Literatur dargestellten Kernbildungsmodellen der Erde verglichen, um letztendlich abschätzen zu können, ob es sich bei den Prozessen, die zur Kernbildung geführt haben, um einfaches Metall/Silikat-Gleichgewicht unter hohem Druck, ineffiziente Kernbildung oder heterogene Akkretion gehandelt hat.

## 2 Methodik

### 2.1 Experimentelle Methoden

Wie bereits unter Punkt 1.2 erwähnt, ist der  $D^{\text{met/sil}}$  von Faktoren wie Temperatur (T), Druck (p), Sauerstoffugazität ( $fO_2$ ) und der Zusammensetzung der Silikat- sowie der Metallschmelze (X) abhängig. Um den Einfluss der einzelnen Faktoren auf das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten beschreiben und quantifizieren zu können, wurden verschiedene experimentelle Methoden genutzt, die im Folgenden beschrieben werden sollen.

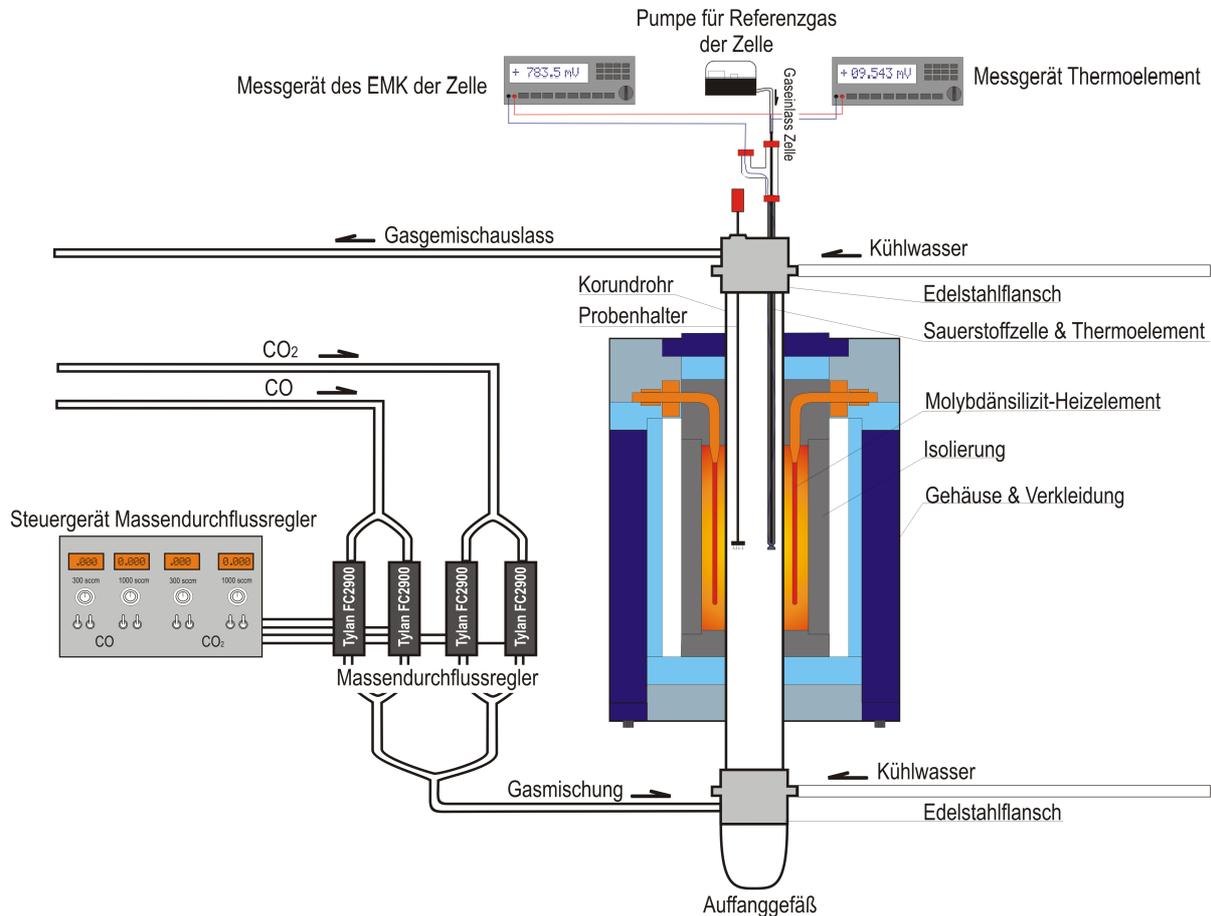
#### 2.1.1 Versuche bei Atmosphärendruck

Alle Versuche zur Feststellung des Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens unter Atmosphärendruck ( $10^{-5}$  GPa) wurden an der Universität Köln mit einem Hochtemperaturofen mit vertikal eingebautem Korundrohr des Typs HTRV70-250/17 der Firma Gero, Neuhausen, durchgeführt (Abbildung 6). Der Ofen besteht aus drei U-förmigen, hängend angeordneten Heizelementen aus Molybdänsilizid, die um ein hochreines Korundrohr mit 70.5 mm Außendurchmesser und 59.5 mm Innendurchmesser angeordnet sind. Vakuumgeformte Keramik-Faserplatten isolieren die Heizelemente nach außen. Die Heizelemente und die Isolierung sind von einem rechteckigen Gehäuse mit den Maßen 450·450·515 mm umgeben, aus dem oben und unten das Korundrohr ca. 20 cm herausragt. Auf dem oberen und unteren Ende des Korundrohrs ist jeweils ein wassergekühlter Edelstahlflansch aufgebracht und mittels Dichthül- sen gasdicht verschlossen. In beiden Edelstahlflanschen sind neben der Wasserkühlung noch Anschlüsse für das Einleiten (unten) bzw. Auslassen (oben) von Gasgemischen in das Korundrohr eingearbeitet. Der untere Flansch schließt mit einem Auffanggefäß aus Quarzglas ab. Der obere Flansch schließt mit einer Edelstahlscheibe ab, in die zwei Öffnungen eingearbeitet sind, durch die man einen Probenhalter und eine Messzelle zur Bestimmung der Temperatur und der Sauerstoffugazität in das Ofeninnere einbringen kann.

Die Konstruktion des Ofens erlaubt es, durch den unteren Flansch ein Gasgemisch in das gasdichte Korundrohr einzuleiten. Das Gas durchströmt das Rohr und tritt am oberen Flansch aus, an dessen Auslassöffnung eine Gasableitung angebracht ist, die mit dem Abzugssystem des Gebäudes verbunden ist.

Da die Temperatur im Ofen nicht über die ganze Länge des Rohres konstant ist, muss vor Beginn der Versuche das Temperaturprofil des Ofens bestimmt werden. Dafür wird ein

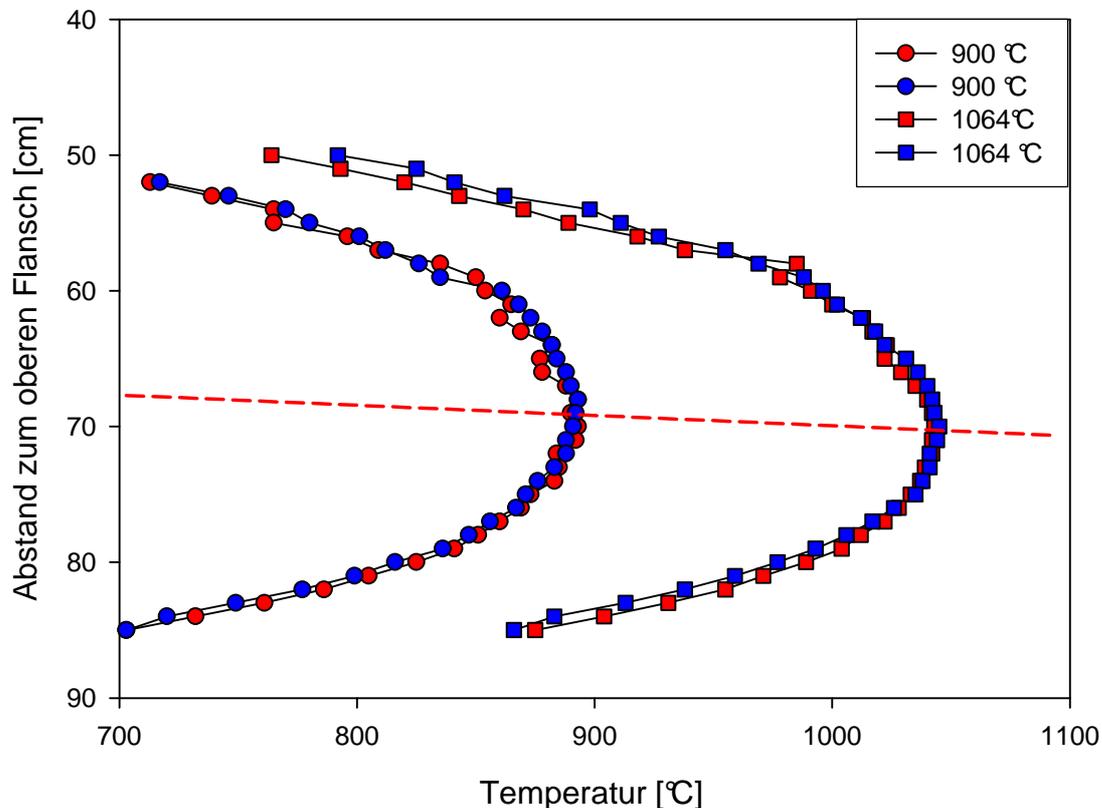
Thermoelement in Schritten von jeweils einem Zentimeter von oben nach unten und wieder nach oben bewegt und dabei die Temperatur gemessen. Dieses wird für mehrere Temperaturen durchgeführt, da sich die „heiße Zone“ abhängig von der Temperatur leicht verschieben kann (Abbildung 7).



**Abbildung 6:** Schemazeichnung des verwendeten Gasmischofens.

Die Kenntnis der exakten Versuchstemperatur ist zur Durchführung von Experimenten in Hochtemperaturöfen von entscheidender Wichtigkeit. Deshalb wird während der gesamten Versuchsdauer die Temperatur in der „heißen Zone“ durch ein Pt<sub>94</sub>Rh<sub>6</sub>/Pt<sub>70</sub>-Rh<sub>30</sub>-Thermoelement bestimmt. Um die Genauigkeit der Messung zu gewährleisten, muss das Thermoelement kalibriert werden. Dazu werden die Schmelzpunkte von Gold (1064 °C) und Nickel (1453 °C) genutzt. Die Temperaturkalibration mit Nickel muss unter stark reduzierten Bedingungen vorgenommen werden, um die Oxidation des Nickels zu Nickeloxid zu verhindern. An einem Probenhalter wird das jeweilige Metall in einem Quarzglas-Tiegel in die heiße Zone des Ofens gebracht. Schmilzt das Metall, ist die Temperatur im Ofen höher oder gleich dem Schmelzpunkt, ist es nicht geschmolzen, liegt die Temperatur unter dem Schmelzpunkt. Durch diese Vorgehensweise nähert man sich allmählich dem exakten Schmelzpunkt.

Hat man den genauen Schmelzpunkt erreicht, ist die Differenz zwischen Schmelzpunkt des Metalls und der angezeigten Temperatur des Thermoelements der auf die Messung anwendbare Korrekturwert.



**Abbildung 7:** Temperaturprofil des Hochtemperaturofens gemessen bei 900 °C und 1064 °C. Die roten Symbole stellen dabei die Messung von oben nach unten und die blauen Symbole die Messung von unten nach oben dar. Die gestrichelte Linie zeigt die Lage des Temperaturmaximums an.

Wie bereits oben erwähnt, ermöglicht es der Versuchsaufbau, in das Korundrohr des Ofens ein Gasgemisch einzuleiten. Das erlaubt neben der Temperatur auch andere Versuchsparameter wie z.B. die Sauerstoffugazität ( $f_{O_2}$ ) einzustellen. Der Gasdurchfluss des Ofens wird durch einen elektronischen Massendurchflussregler der Firma Mykrolis gesteuert (4 Stück Massendurchflussregler Tylan® FC2900, gesteuert über Mykrolis Ro7030/Ro7031). Die Regler erlauben es, ein Gasgemisch aus zwei verschiedenen Gasen herzustellen. Für jede Gasspezies stehen zwei Massendurchflussregler mit jeweils 300 ml/min und 1000 ml/min Maximaldurchfluss zur Verfügung. Dies erlaubt es, den Gasfluss pro Spezies über den Bereich von 1 ml/min bis 1300ml/min sehr genau einzustellen. Im Falle der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche bei Atmosphärendruck wurde ein  $CO/CO_2$  Gasgemisch in den Ofen eingeleitet.

Das erlaubt die Sauerstoffugazität im Ofen über die Reaktionen



einzustellen, wobei die zweite Reaktion erst bei sehr niedrigem  $f\text{O}_2$  ins Gewicht fällt. Nach der Einstellung des Gasgemisches über den Massendurchflussregler kann die Sauerstoffugazität in situ bestimmt werden. Dafür wird eine Messzelle aus Zirkoniumdioxid-Festkörperelektrolyten der Firma Ceramic Oxide Fabricators (SIRO<sub>2</sub>C700+, Victoria, Australien) verwendet. Die Zelle besteht aus einem hochreinen Korundrohr, an dessen Spitze der gasundurchlässige Zirkoniumdioxid-Festkörperelektrolyt angebracht ist, der zur Stabilitätserhöhung der ZrO<sub>2</sub>-Struktur und zur Verbesserung der Ionenleitfähigkeit zusätzlich mit CaO und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiert ist. Der Zirkoniumdioxid-Festkörperelektrolyt trennt das Gasgemisch im Ofen von einem durch einen Korund-Vierlochstab in das Innere der Zelle eingeleiteten Referenzgas mit bekanntem Sauerstoffpartialdruck (Raumluft). Durch zwei Löcher des Vierlochstabes werden die Drähte des Thermoelements in das Innere des Korundrohrs der Zelle geführt. Sie sind an der Spitze des Stabes zusammengeschweißt und stehen im Kontakt mit der Innenseite des Festkörperelektrolyten. An der Außenseite des Festkörperelektrolyten ist ein Platindraht befestigt, der aus dem Ofen geführt wird. Dieser Pt-Draht und ein Pol des Thermoelements werden mit einem Spannungsmessgerät verbunden. Durch die unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücke auf den beiden Seiten des Festkörperelektrolyten kommt es zum Transport von O<sup>2-</sup>-Ionen. Dadurch entsteht eine Spannung (EMK), die proportional der Differenz zwischen den Sauerstoffpartialdrücken der beiden Gase ist. Sind die Temperatur und der Sauerstoffpartialdruck des Referenzgases bekannt, kann der Sauerstoffpartialdruck im Ofen über den folgenden Ausdruck bestimmt werden:

$$U_{\text{Zelle}} = \frac{R \cdot T}{4F} \cdot \ln\left(\frac{pO_2^{\text{Referenzgas}}}{pO_2^{\text{Ofen}}}\right) \quad (3)$$

$U$  ist hierbei die gemessene Spannung der Zelle,  $R$  die allgemeine Gaskonstante (8.31441 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>),  $F$  die Faraday-Konstante (96.848 C),  $pO_2^{\text{Ofen}}$  ist der Sauerstoffpartialdruck im Ofen und  $pO_2^{\text{Raumluft}}$  der Sauerstoffpartialdruck des Referenzgases (in unserem Falle 0.21 bar, da der Anteil an Sauerstoff in der Raumluft 21 % beträgt).

In der Regel wird der Sauerstoffpartialdruck als dekadischer Logarithmus ausgedrückt. Nach entsprechendem Umformen von (3) ergibt sich:

$$\lg pO_2^{\text{Ofen}} = \lg pO_2^{\text{Referenzgas}} - \frac{U_{\text{Zelle}} \cdot 4F}{2.303 \cdot R \cdot T} \quad (4)$$

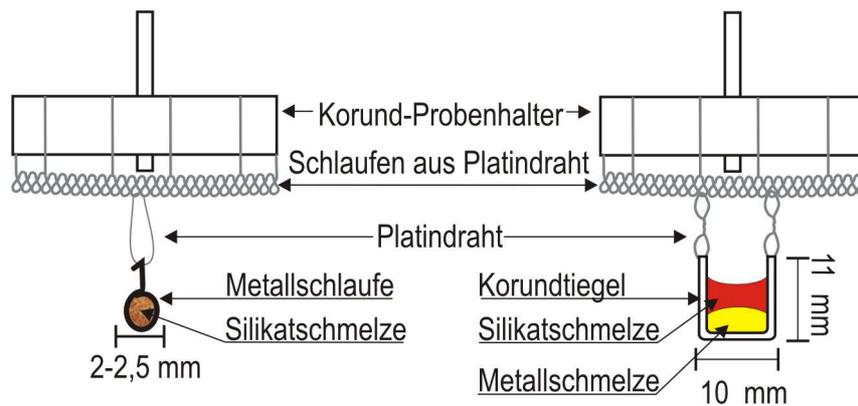
Die Genauigkeit der Messung des Sauerstoffpartialdrucks im Ofen wurde über die Gleichgewichtseinstellung des Co/CoO-Puffersystems überprüft. Dafür wurde ein Gemisch aus jeweils 50 Gewichtsprozent Co und CoO in einem Korundtiegel bei 1200 °C in den Ofen gebracht und bei einem mit Hilfe der Sauerstoffzelle eingestellten  $f_{O_2}$ , der in der Nähe der Gleichgewichtseinstellung des Puffersystems liegt, für zwei Tage equilibriert. Anschließend wurde der Inhalt des Tiegels im Mörser zerkleinert und mit einem Röntgenpulverdiffraktometer auf seinen Mineralbestand hin untersucht. Ist der Sauerstoffpartialdruck niedriger als die Gleichgewichtseinstellung des Puffersystems, wandelt sich CoO vollständig in Co-Metall um. Ist der Sauerstoffpartialdruck höher, läuft die Reaktion in die andere Richtung ab und es ist ausschließlich CoO im Tiegel. Durch Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks bei den verschiedenen Versuchen ist es möglich, sich allmählich mit der Sauerstoff fugazität an die Gleichgewichtslage des Puffersystems, bei der sowohl Co als auch CoO stabil sind, zu nähern und somit die Abweichung der Messung der Zelle von dem real herrschenden Sauerstoffpartialdruck zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens bei Atmosphärendruck wurden je nach Versuchstemperatur zwei verschiedene experimentelle Methoden angewendet (Abbildung 8). Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Metalls wurde die so genannte Schlaufentechnik genutzt. Wurde der Schmelzpunkt des untersuchten Metalls überschritten, wurde die Tiegeltechnik verwendet.

Bei der Schlaufentechnik wird aus einem Draht mit 0.1 bis 0.25 mm Durchmesser, der aus dem untersuchten Metall besteht, eine ca. 2 bis 2.5 mm große Schlaufe geformt. In diese Schlaufe wird mittels eines organischen Klebers die pulverisierte Silikatphase eingeklebt (Abbildung 8). Die Schlaufen werden mit einem 0.1 mm dicken Platindraht an einem Probenhalter aus Korund befestigt und dann durch die Öffnung im oberen Edelstahlflansch in den Ofen eingebracht. Dabei schmilzt die Silikatphase zu einem Tropfen, der aufgrund seiner Oberflächenspannung in der Metallschlaufe hängen bleibt. Der organische Kleber verbrennt rückstandslos beim Einbringen der Probe in den Ofen. Ein großer Vorteil der Schlaufentechnik ist, dass hierbei ausschließlich die untersuchten Materialien in Kontakt kommen, d.h. die Zusammensetzungen der Metall- und der Silikatphase werden nicht durch Tiegelmateriale kontaminiert. Der genaue Aufbau und die Dynamik der Metall/Silikat-Equilibrierung der Schlaufentechnik wird in BORISOV (2001) beschrieben.

Wenn die Versuchstemperatur den Schmelzpunkt der Metallphase überschreitet oder wenn der Schmelzpunkt der Silikatphase über dem Schmelzpunkt der Metallphase liegt, müssen die zu untersuchenden Phasen in einem Tiegel in den Ofen gebracht werden (Tiegeltechnik).

Hierfür wurden Tiegel aus hochreinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 10 mm Durchmesser und 11 mm Höhe verwendet.

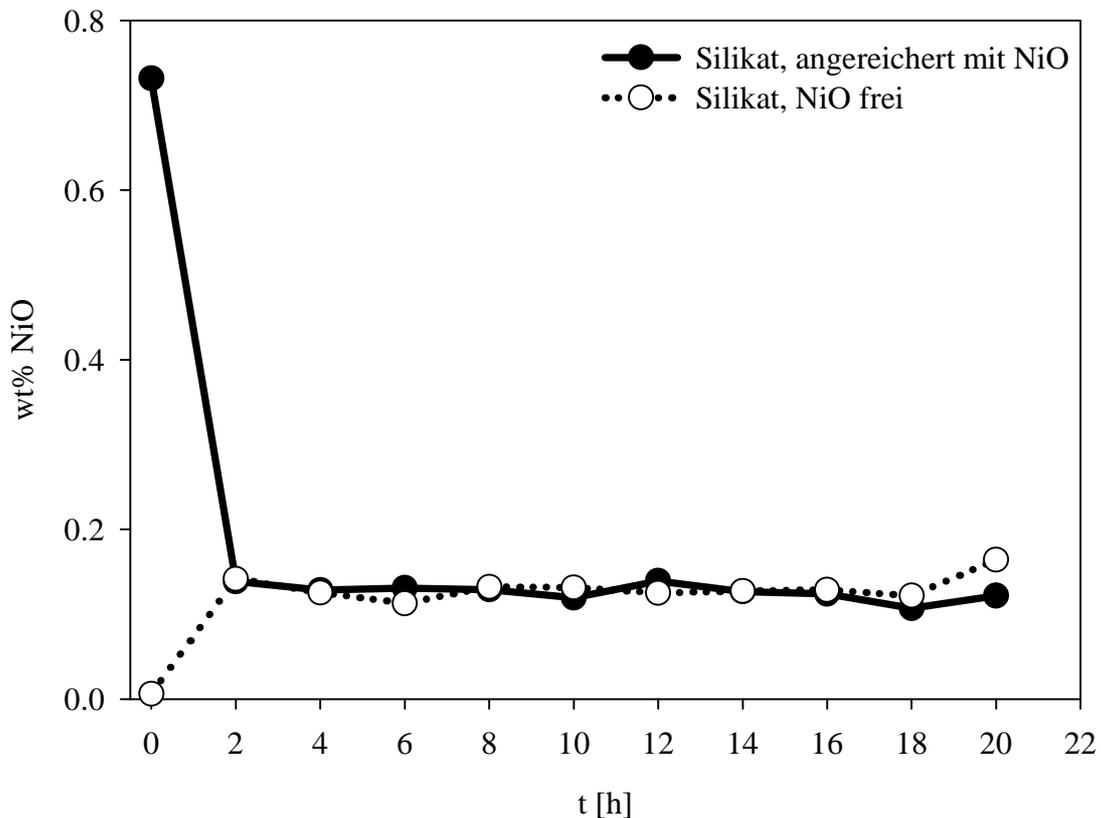


**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der Schlaufen- und der Tiegeltechnik.

Neben der Temperatur und der Sauerstoffugazität ist die Dauer des Versuches von entscheidender Bedeutung. Wird die Versuchsdauer zu kurz gewählt, befinden sich die Phasen nicht im chemischen Gleichgewicht. Wird die Versuchsdauer zu lange gewählt, können zumindest bei Versuchen in Tiegeln die Phasen z. B. durch das Tiegelmateriale kontaminiert werden. Um zu bestimmen, wie lange zwei koexistierende Phasen zur Gleichgewichtseinstellung brauchen, wurde eine Versuchsreihe mit Schlaufen aus reinem Nickel, in die jeweils eine NiO-freie und einer NiO-übersättigte Silikatphase gegeben worden sind, durchgeführt. Dabei wurden in einer Zeitserie von 0 bis 20 Stunden Versuchsdauer jeweils eine Schlaufe mit NiO-freiem und eine mit NiO-haltigem Silikat bei  $1400\text{ °C}$  und einer Sauerstoffugazität von  $10^{-10.1}$  equilibriert (Abbildung 9, siehe auch 8.1). Das Metall/Silikat-Gleichgewicht ist eingestellt, wenn die NiO-freie und die ursprünglich NiO-angereicherte Silikatphase nach dem Versuch innerhalb der analytischen Genauigkeit die gleiche NiO-Konzentration aufweisen. Abbildung 9 zeigt, dass unter den genutzten Versuchsbedingungen hierfür lediglich 2 Stunden benötigt werden. Für die Versuche mit gleichem Versuchsaufbau wurde deshalb ein Zeitrahmen zwischen 3-6 Stunden gewählt. Da es sich bei dieser Versuchsanordnung um eine Gleichgewichtseinstellung zwischen festem Metall und flüssigem Silikat handelt, kann man für Versuche, bei denen ein Gleichgewicht zwischen flüssigem Metall und flüssigem Silikat eingestellt wird, von deutlich kürzeren Zeiträumen für die Einstellung des chemischen Gleichgewichts ausgehen. In der Regel wurde bei Versuchen unter Atmosphärendruck und Flüssig/Flüssig-Equilibrierung ein Zeitrahmen von 30 bis 120 Minuten gewählt.

Nach der Durchführung der Versuche werden die Proben für die Analyse in der Mikrosonde (2.2) präpariert. Die Proben, die mittels Schlaufentechnik durchgeführt wurden, werden dafür in spezielle Probenhalter, die aus einer gelochten Plexiglasscheibe bestehen, gegeben. An-

schließlich wird der Probenhalter mit den Proben in Epoxydharz eingegossen. Nach dem Erstarren des Harzes wird der entstandene Epoxydharzzylinder soweit herunter geschliffen, dass von allen Proben die Silikat- und die Metallphase angeschnitten sind. Anschließend wird der „Probenzylinder“ poliert.



**Abbildung 9:** Zeitserie zur Bestimmung der Dauer bis zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen Nickelmetall und einem NiO-freien bzw. NiO-haltigem Silikat. Die Versuchsreihe wurde bei 1400 °C und einem  $f_{O_2}$  von ca.  $10^{-10}$  durchgeführt. Die Daten dieser Versuchsreihe sind im Anhang in Tabelle 1 zu finden.

Bei Versuchen, die in der Tiegeltechnik durchgeführt wurden, werden die Tiegel zunächst mit Epoxydharz aufgefüllt und nach dem Erstarren des Harzes mit einer Diamanttrennscheibe in Längsrichtung zersägt. Dabei soll das eingegossene Harz verhindern, dass die spröde Silikatphase beim Sägevorgang zersplittert und aus dem Tiegel fällt. Anschließend wird eine Tiegelhälfte in Epoxydharz eingebettet und nach dem Erstarren des Harzes für die Analyse in der Mikrosonde poliert.

## **2.1.2 Versuche bei hohen Drücken**

Neben Temperatur, Sauerstoff fugazität und Schmelzzusammensetzung, hat wie aus den Analysen von LI&AGEE (1996) hervorgeht, der Druck einen großen Einfluss auf das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten von Nickel und Kobalt. Deshalb wurden Versuche in einem Druckbereich von 0.3 bis 25 GPa durchgeführt. Dieser Druckbereich entspricht ~ 9 bis ~ 750 km Tiefe in der Erde, für den Mars werden 24 GPa als der Druck, der an der Kern/Mantel-Grenze herrscht, angenommen. Um diesen großen Druckbereich abzudecken wurden zwei experimentelle Anordnungen genutzt. Für den Druckbereich zwischen 0.3 bis 3.5 GPa wurden Stempelzylinderpressen (Universität Münster, Bayerisches Geoinstitut (BGI), Bayreuth) genutzt. Für Versuche bei höheren Drücken wurden Vielstempelpressen (BGI, Bayreuth) eingesetzt. Dabei wurde eine größtmögliche Überlappung der Druckbereiche angestrebt. Die Versuche in der Vielstempelpresse wurden in einem Druckbereich von 1.5 bis 25 GPa durchgeführt, was einem Überlappungsbereich von 1.5 bis 3.5 GPa entspricht.

### **2.1.2.1 Wahl des Kapselmaterials bei Hochdruck-/Hochtemperaturversuchen**

Im Gegensatz zu den Versuchen unter Atmosphärendruck muss bei Hochdruckexperimenten ein besonderes Augenmerk auf die Wahl des Tiegelmaterials gelegt werden. Bei Versuchen unter relativ geringem Druck (2.5 GPa) und Temperaturen  $<1450\text{ °C}$  bietet sich an, Tiegel aus der zu untersuchenden Metalllegierung (Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck  $1450\text{ °C}$ ) zu verwenden und die entsprechende Silikatphase (Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck ca.  $1300\text{ °C}$ ) einzufüllen.

Die druckabhängige Schmelzpunkterhöhung der untersuchten Metallphase ist unterschiedlich zu der der Silikatphase. Bei einer Druckerhöhung fällt die Erhöhung des Schmelzpunktes der Metallphase geringer aus als bei der Silikatphase. Bei einem Druck von ca. 2.5 GPa liegen der Schmelzpunkt der Silikatphase und der Metallphase bei ähnlichen Temperaturen (ca.  $1400\text{ °C}$ ). Bei weiterer Druckerhöhung schmilzt die Metallphase vor der Silikatphase und der oben beschriebene Versuchsaufbau ist nicht mehr möglich. Da eine Gleichgewichtseinstellung zwischen festem Silikat und flüssigem Metall sehr lange dauern würde, wurden bei Versuchen über 2.5 GPa Temperaturen, die über den Liquidustemperaturen beider Phasen liegen, gewählt. Eine der größten Schwierigkeiten bei Experimenten mit flüssigen Phasen unter hohem Druck ist die Wahl eines geeigneten Tiegelmaterials. Bestens dafür geeignet sind Tiegel aus chemisch möglichst inerten Materialien mit möglichst hohen Schmelzpunkten wie

$\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$ , aber auch hochsiderophile, refraktäre Metalle wie Platin, Rhenium oder Palladium. Bei den zuerst genannten Materialien kann es zur Auflösung und somit zur Anreicherung von Tiegelmateriale in der Silikatphase und somit zur Veränderung der Schmelzzusammensetzung kommen. Ein weiteres Problem ist die Herstellung des Tiegels. Einfach herzustellende Tiegel aus polykristallinem  $\text{MgO}$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  können während der Kompression der Probe leicht zerbrechen oder die Schmelzen können wegen der Porosität des Materials in den Tiegel eindringen. Dieses Problem kann durch den Einsatz von Tiegeln aus einkristallinem Material, die aber sehr aufwendig herzustellen sind, verhindert werden.

Da es sich in der vorliegenden Arbeit bei den Versuchen zur Feststellung des Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens unter hohen Drücken immer um Versuche mit einer Fe-haltigen Metallphase handelt, können die sonst oft genutzten Tiegel aus hochsiderophilen, refraktären Elementen (Pt, Re, Pd) nicht eingesetzt werden (RUBIE 1999). Einerseits wird die Zusammensetzung der untersuchten Metallphase durch das darin gelöste Tiegelmateriale stark verändert und andererseits formen die Eisenlegierungen dieser refraktären Edelmetalle ein eutektisches System mit relativ niedrigem Schmelzpunkt, was zur Zerstörung der Kapsel führt. So z.B. liegt der Schmelzpunkt einer Platin/Eisenlegierung mit nur wenigen Gew. % Fe bei nur  $1520\text{ }^\circ\text{C}$  (HULTGREN ET AL. 1973A).

Als alternatives Material für die Tiegel kann Graphit genutzt werden. Graphit ist sehr gut verarbeitbar, wodurch die Tiegel einfach und preisgünstig herzustellen sind. Die Wahl von Graphit bringt aber auch vielfältige Probleme mit sich. Da der Graphit vergleichsweise sehr weich ist, kann der Tiegel bei der Kompression der Probe stark verformt werden, was im schlimmsten Fall zur Zerstörung des Tiegels führt. Bei der Verwendung von Graphit in Hochdruck-/Hochtemperaturexperimenten muss die Umwandlung des Graphits in Diamant berücksichtigt werden. Graphittiegel können auch noch oberhalb des Druck- und Temperaturbereiches der Übergangzone von Graphit zu Diamant genutzt werden, da die Umwandlung nur sehr langsam abläuft. Trotzdem können Mikrodiamanten entstehen, was bei der Präparation der Proben berücksichtigt werden muss.

Ein weiterer Nachteil bei der Wahl von Graphit als Tiegelmateriale ist, dass Kohlenstoff bei hohen Temperaturen in Metall- und Silikatphasen gut löslich ist. Sein Einfluss auf das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten muss vor der Benutzung von Graphittiegeln bekannt sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden im Druck- und Temperaturbereich unter  $2.5\text{ GPa}$  und  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  Tiegel aus der zu untersuchenden  $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17}$  Legierung benutzt. Im Druckbereich darüber, sowie bei Versuchen bei niedrigeren Drücken, bei denen aber die Temperaturen über dem Liquidus beider Phasen liegen, wurden Tiegel aus einkristallinem  $\text{MgO}$  (Periklas) einge-

setzt. Bei Drücken über 15 GPa sind diese Tiegel bei der Kompression häufig zerbrochen, deshalb wurde bei 25 GPa zusätzlich Graphit als Tiegelmateriale erprobt.

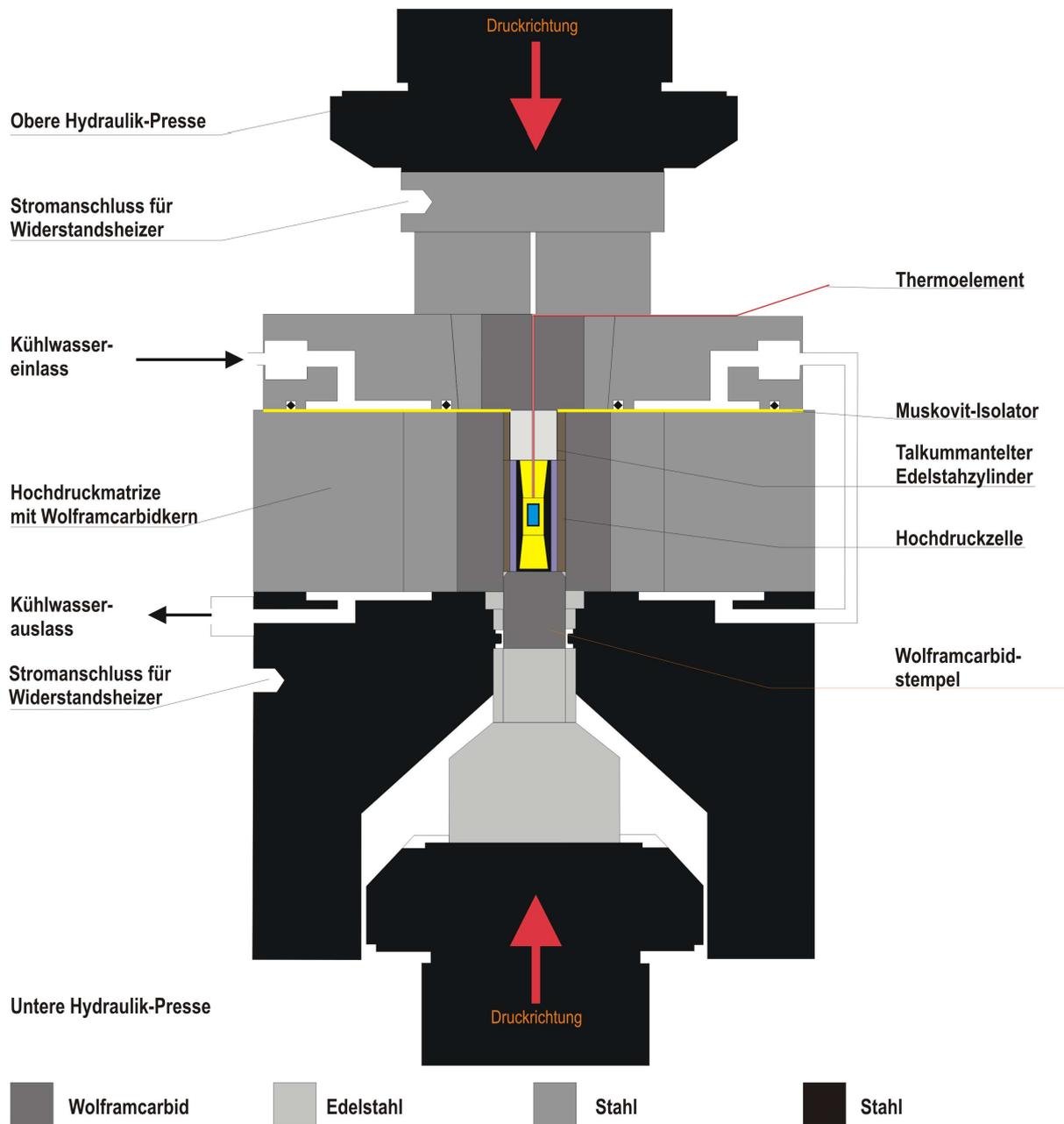
### 2.1.2.2 Stempelzylinderpresse

Ein weit verbreitetes Verfahren zur Durchführung von Experimenten unter hohen Drücken und Temperaturen ist die Stempelzylinderpresse, die auf dem erstmals von BOYD&ENGLAND (1960) beschriebenen Prinzip basiert. Abbildung 10 zeigt den schematischen Aufbau einer Stempelzylinderpresse. Je nach Anlage, Größe des Stempels ( $\frac{3}{4}$  Zoll oder  $\frac{1}{2}$  Zoll) und genutztem Druckmedium der Hochdruckzelle sind Drücke von 5 GPa und Temperaturen bis 1900 °C realisierbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche im Druckbereich von 0.3 bis 3.5 GPa und im Temperaturbereich von 1380 bis 1800 °C mit den Stempelzylinderpressen im Mineralogischen Institut der Universität Münster und im BGI, Bayreuth, durchgeführt.

Die Druckmatrize einer Stempelzylinderpresse besteht aus einem scheibenförmigen, stahlummantelten Kern aus Wolframcarbid (WC) mit einer zylindrischen Öffnung von  $\frac{3}{4}$  Zoll oder  $\frac{1}{2}$  Zoll im Zentrum. In diese Öffnung wird während des Versuchs die intern geheizte Hochdruckzelle, die die Probenkapsel enthält, eingebracht. Die Druckmatrize wird in eine hydraulische Presse gegeben, die während des Versuches auf die Oberseite der Druckmatrize einen Druck von einigen hundert Tonnen ausübt. Durch einen weiteren hydraulischen Kreislauf wird von unten her ein Wolframcarbid-Stempel in die Öffnung der Druckmatrize gepresst, um die Hochdruckzelle zu komprimieren. Die Hochdruckzelle besteht teilweise aus einem Druckmedium, das den gerichteten Druck des Stempels hydrostatisch auf die Probenkapsel überträgt. Das Druckmedium muss dabei nicht nur eine möglichst geringe Scherfestigkeit und einen möglichst hohen Schmelzpunkt aufweisen, sondern auch ein guter elektrischer und Wärmeisolator sein. Je nach Versuchsaufbau, benötigtem Druck und Temperatur werden NaCl, CaF oder Talk + Pyrex (Borosilikatglas) als Druckmedium genutzt. Ein interner Wasserkreislauf ermöglicht die effektive Kühlung der Druckmatrize. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Methodik bei Versuchen mit der Stempelzylinderpresse findet man bei DUNN (1993).

Die Hochdruckzelle besteht aus konzentrisch angeordneten Zylindern verschiedener Materialien (Abbildung 11). Im Inneren befindet sich ein Zylinder aus ungebranntem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder MgO, mit einer Öffnung. In diese Öffnung wird die Probenkapsel gegeben. Der Zylinder wird in ein konisch zur Mitte zulaufendes Graphitrohr eingeführt. Von oben und unten wird das Graphitrohr durch Einbringen von kegelstumpfförmigen Stücken aus dem Material des zent-

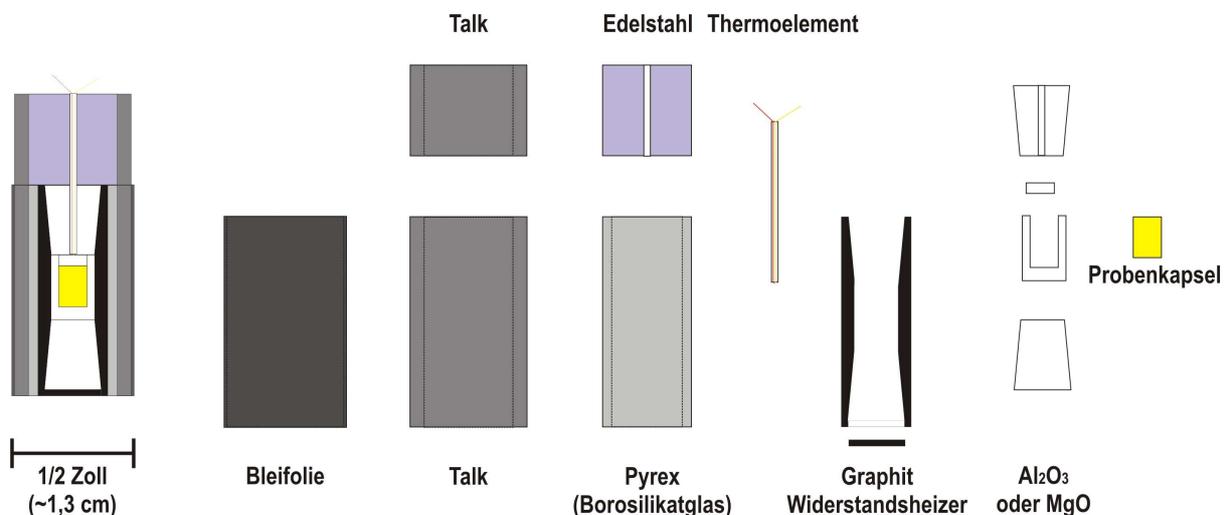
ralen Zylinders gefüllt. Die Unterseite des Graphitrohrs wird dann durch ein Graphitplättchen verschlossen. Das Graphitrohr dient während des Versuches als Widerstandsheizter. Der obere Kegelstumpf hat eine zentrale Bohrung, durch die das Thermoelement eingeführt wird.



**Abbildung 10:** Schematischer Aufbau einer Stempelzylinderpresse.

Das Graphitrohr wird nun in einen aus dem Druckmedium bestehenden Zylinder gegeben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Talk + Pyrex-Druckmedium genutzt. Es besteht aus einem inneren Zylinder aus Borosilikatglas (Pyrex), der von einem Zylinder aus Talk umgeben ist. Um die Außenseite der zusammengesetzten Hochdruckmatrize wird noch eine dünne (0.1 mm) Bleifolie gelegt. Sie dient während des Versuches als Schmiermittel, um die Rei-

bung zwischen WC-Druckmatrize und Hochdruckzelle zu minimieren. Ein mit Talk ummantelter Edelstahlzylinder mit einer zentralen Bohrung für das Thermoelement wird beim Einbau der Hochdruckzelle in die WC-Hochdruckmatrize auf die Oberseite der Hochdruckzelle gesetzt. Durch die Bohrung im Edelstahlzylinder und dem oberen Kegelstumpf wird das Thermoelement eingebracht, so dass es die Temperatur an der Oberseite der Probenkapsel misst. Es wurden Thermoelemente aus Pt/Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub> (BGI Bayreuth) und W<sub>25</sub>Re<sub>70</sub>/W<sub>3</sub>Re<sub>97</sub> (Institut für Mineralogie, Universität Münster) verwendet. Bei der Temperaturmessung wurde von einem Maximalfehler von  $\pm 5$  °C ausgegangen. Den schematischen Aufbau einer Hochdruckzelle zeigt Abbildung 11.



**Abbildung 11:** Schematischer Aufbau einer Hochdruckzelle mit Talk + Pyrex Druckmedium. Alle Teile haben den gleichen Maßstab wie der Querschnitt der gesamten Hochdruckzelle.

Die Druckkalibration der Stempelzylinderpresse wurde anhand von Gleichgewichtsreaktionen durchgeführt. Die verschiedenen Methoden zur Kalibration werden unter anderem bei BOYD&ENGLAND (1960), BOHLEN (1984) und HOLLAND (1980) beschrieben. Bei der Druckmessung wird von einem Maximalfehler von  $\pm 0.1$  GPa ausgegangen.

Um den Versuchsdruck und die Versuchstemperatur zu erreichen, wurden zwei unterschiedliche Methoden verwendet. An der Stempelzylinderpresse der Universität Münster wurde die so genannte „piston in“ Methode angewendet. Dabei wird die Probe erst unter einem geringen Druck ( $> 0.5$  GPa) auf 800 °C erhitzt. Danach werden die Temperatur und der Druck schrittweise erhöht, so dass die Versuchstemperatur und der Versuchsdruck gleichzeitig erreicht werden.

Am BGI Bayreuth wurde die Probe nach vollständigem Erreichen des Versuchsdruckes schrittweise auf die Versuchstemperatur gebracht.

Die Dauer der durchgeführten Versuche richtete sich danach, ob eine feste Metallphase (als Tiegel) mit einem flüssigen Silikat oder Metall- und Silikatphase flüssig in einem Tiegel aus

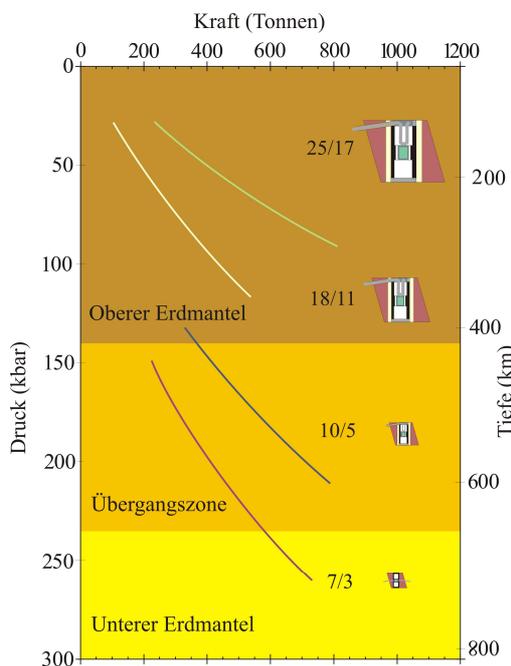
einkristallinem MgO (Periklas) equilibriert worden sind. Bei den zuerst genannten betrug die Versuchsdauer 24 Stunden, während die Versuchsdauer bei den zuletzt genannten Versuchen abhängig von der Versuchstemperatur zwischen 20 und 180 Minuten lag.

Beendet wurden die Versuche durch einfaches Abschalten der Stromversorgung des Widerstandsheizers, was das sofortige Abkühlen (ca. 800 °C/s) der Probe zur Folge hat. Dabei wurde der Versuchsdruck erst nach vollständigem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur reduziert.

Nach dem Versuch wurde die Probenkapsel entnommen und zur Analyse in der Mikrosonde (siehe 2.2) präpariert. Dafür wurde sie in Epoxidharz eingebettet und dann entlang der Längsachse zersägt. Anschließend wurde die Probe auf einer Pb-Sb-Polierscheibe poliert.

### 2.1.2.3 Vielstempelpresse (multi anvil press)

Im Druckbereich von 1.5 bis 25 GPa wurden Versuche mit drei verschiedenen Vielstempelpressen (multi anvil press) am BGI, Bayreuth, durchgeführt: Eine 1000-Tonnen-Pressen der Firma Hymag, eine 1200-Tonnen-Pressen der Firma Sumitomo und eine 5000-Tonnen-Pressen,



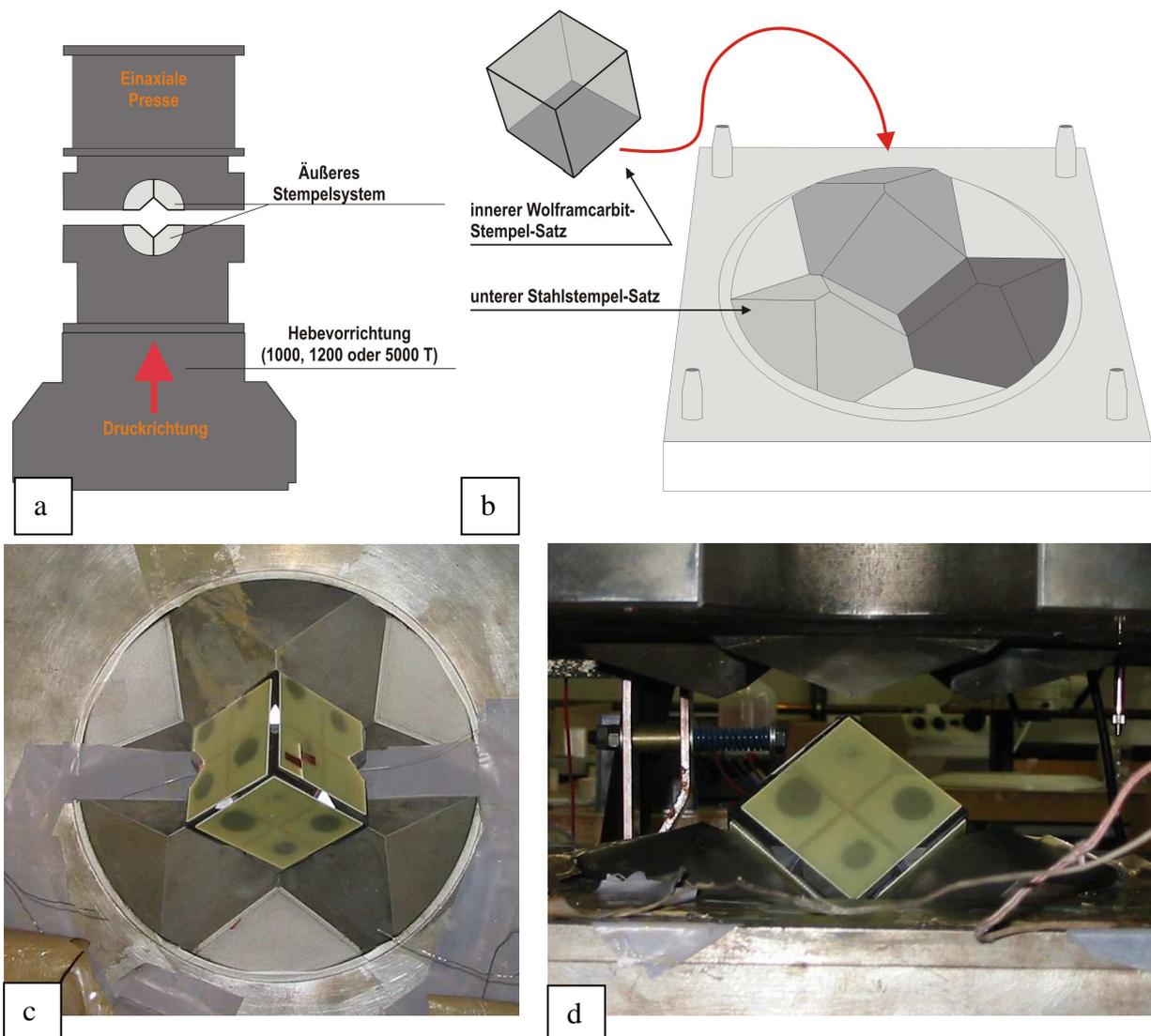
**Abbildung 12:** Erreichbarer Proben-Druck in Abhängigkeit zur Größe der Hochdruckzelle (Dr. D. Frost, Universität Bayreuth).

die als Sonderanfertigung für das BGI von der Firma Zwick hergestellt und von der Firma Vogenreiter erweitert worden ist.

Die Grundidee der Vielstempelpressen basiert auf der Beziehung  $p = f \cdot a^{-1}$ , wobei  $p$  dem Druck,  $f$  der Kraft und  $a$  der Fläche entspricht. Höhere Drücke können nach dieser Beziehung entweder durch Erhöhung der Kraft oder durch Verkleinerung der Fläche erreicht werden. Bei Vielstempelpressen werden höhere Drücke durch die Wahl einer kleineren Hochdruckzelle verwirklicht (Abbildung 12).

Die Vielstempelpresse basiert auf dem erstmals von HALL 1958 beschriebenen Apparat zur Erzeugung von hohen Versuchsdrücken und -temperaturen. HALL beschreibt eine tetraedrische Vielstempelpresse. Die heute weit verbreitete und im Rahmen dieser Arbeit genutzte oktaedrische Vielstempelpresse stellt eine Weiterentwicklung durch KAWAI&ENDO (1970) dar.

Vielstempelpressen bestehen aus einer einaxialen Presse, die einen hydraulischen Kolben bewegt. Der Kolben bewegt wiederum ein zweiteiliges Stempelsystem. Es besteht aus einem äußeren System aus 6 fest in der Presse installierten, gehärteten Stahlstempeln, wobei jeweils drei am Stahlrahmen der Presse befestigt sind und die drei weiteren durch den Kolben der Hydraulik bewegt werden. Die Einheit aus drei Stempeln ist jeweils so angeordnet, dass eine Hälfte eines auf der Ecke stehenden Würfels in die sich bildende Kavität passt. Werden die beiden Teile des äußeren Stempelsatzes zusammengebracht, bildet sich deshalb eine würfelförmige Kavität, in die der zweite Stempelsatz gelegt wird (Abbildung 13).

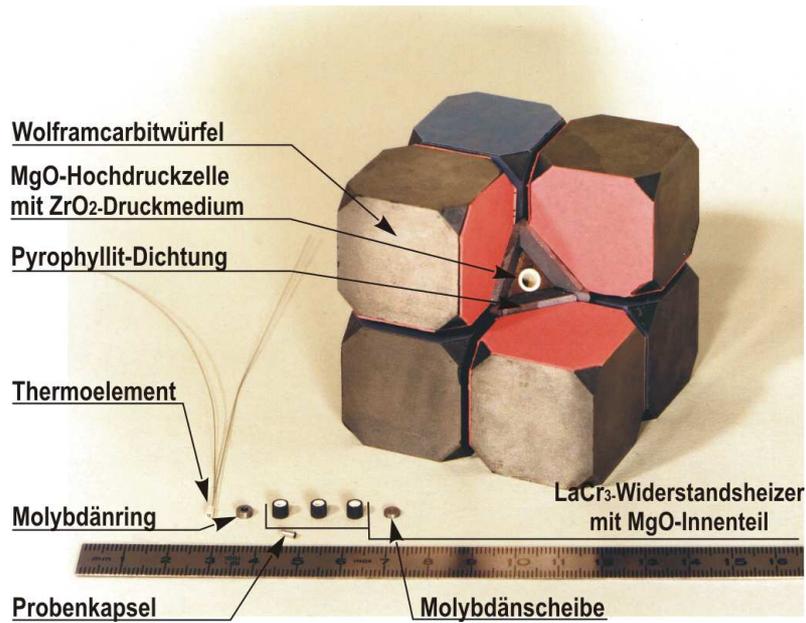


**Abbildung 13:** (a) Schemazeichnung einer Vielstempelpresse verändert nach LIEBERMANN ET AL. 1992. (b) Schemazeichnung des unteren Stahlstempelsatzes mit dem Würfel aus dem inneren Stempelsatz aus Wolframcarbid. (c) zeigt den in den Stahlstempelsatz eingesetzten inneren Stempelsatz aus Wolframcarbid. Zum Schutz der Wolframcarbidstempel sind diese mit dünnen Platten aus Epoxidharz beklebt. Die Wolframcarbidwürfel, die jeweils in Kontakt mit den Molybdänringen der Hochdruckzelle sind, haben einen elektrischen Kontakt aus Kupferblech, der durch die Epoxidharzplatte geführt wird. (d) zeigt den eingebauten inneren Stempelsatz. Von oben senkt sich der obere Stahlstempelsatz herab.

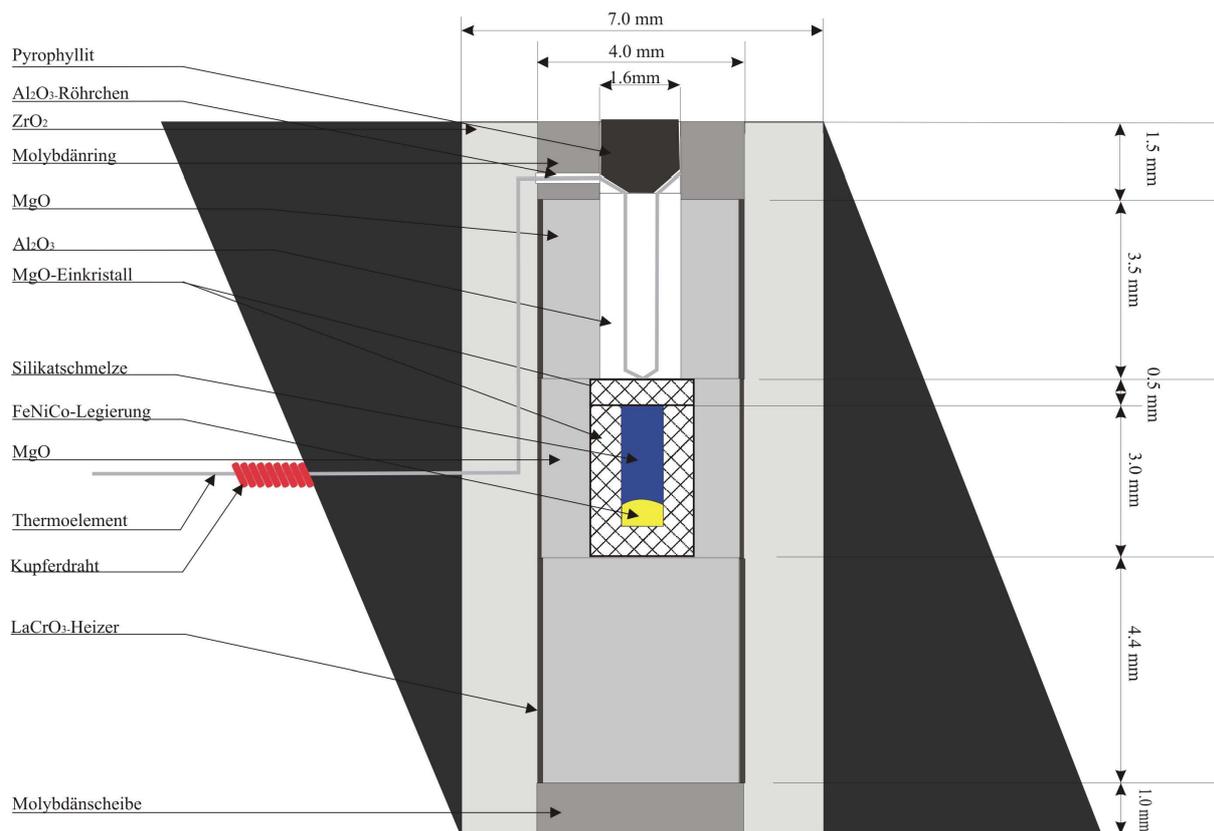
Er besteht aus 8 Würfeln aus Wolframcarbid, mit jeweils einer abgeschliffenen Ecke. Werden diese Würfel zusammengesetzt, bilden sie durch die abgetrennten Ecken einen Würfel mit einem oktaedrischen Hohlraum in der Mitte. In diesen Hohlraum wird die Hochdruckzelle eingebracht. Die Kantenlänge der abgetrennten Ecken und somit die Größe der Hochdruckzelle richtet sich nach dem angestrebten Versuchsdruck. Die Größe der Wolframcarbidwürfel ist von der verwendeten Presse abhängig. Während in der 1000-t (Hymag) und der 1200-t-Presse (Sumitomo) Wolframcarbidwürfel mit der Kantenlänge 32 mm benutzt wurden, haben die Würfel der 5000-t-Presse (Zwick) eine Kantenlänge von 54 mm.

Die Nomenklatur der Hochdruckzelle (siehe Abbildung 12) bezieht sich auf die Kantenlänge des Oktaeders (OEL: Octahedral edge length) und der Kantenlänge der abgeschliffenen Ecke des Wolframcarbidwürfels des inneren Stempelsatzes (TEL: Truncation edge length) nach dem Muster OEL/TEL. Eine 18/11-Hochdruckzelle besteht aus einem Oktaeder mit 18 mm Kantenlänge, in die einen Wolframcarbidwürfel-Satz mit abgeschliffenen Ecken von 11 mm Kantenlänge eingesetzt wird.

Die Hochdruckzelle besteht aus einem Oktaeder aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -dotiertem (5 Gew. %) MgO. Der Oktaeder ist in der Raumdiagonalen durchbohrt und in die Bohrung wird ein Hohlzylinder aus  $\text{ZrO}_2$  eingesetzt. Dieser  $\text{ZrO}_2$ -Hohlzylinder dient als Druckmedium und in diesen wird der vollständige innere Aufbau der Hochdruckzelle eingesetzt. Der innere Aufbau der Hochdruckzelle (Abbildung 14 b) besteht aus einem  $\text{LaCrO}_3$ -Röhrchen, das als Widerstandsheizler dient, in den ein dreigeteilter MgO-Stab eingesetzt wird. Dabei ist der obere Teil zum Einführen des Thermoelements durchbohrt. In den Mittelteil des MgO-Stabes ist eine Bohrung für die Probenkapsel eingebracht. Das  $\text{LaCrO}_3$ -Röhrchen mit dem MgO-Stab, der die Probe und das  $\text{W}_{25}\text{Re}_{70}/\text{W}_3\text{Re}_{97}$ -Thermoelement enthält, wird in das  $\text{ZrO}_2$ -Rohr des Oktaeders eingebracht und von unten mit einer Molybdänscheibe und von oben mit einem Molybdänring verschlossen. Der Molybdänring wird seitlich an zwei Stellen eingekerbt. Durch diese Einkerbungen wird der Thermoelementdraht geführt. An den Stellen, an denen der Thermoelementdraht mit dem Molybdän in Verbindung kommen könnte, wird er durch ein Röhrchen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geführt. Der Molybdänring wird anschließend mit einem Zylinder aus Pyrophyllit verschlossen. Damit das Thermoelement bei der Kompression der Hochdruckzelle nicht abschert, wird der Thermoelementdraht durch zwei Schlitze im Oktaeder zur Kante des Oktaeders geführt. Die Schlitze werden nach dem Durchführen des Drahtes mit Hochtemperaturzement verschlossen. Zum zusätzlichen Schutz des Thermoelementdrahtes wird dieser an der Stelle, an der er aus dem Oktaeder tritt, mit Kupferdraht umwickelt (Abbildung 14a+b).



**Abbildung 14a:** Foto des inneren Stempelsatzes aus Wolframcarbidwürfeln und den Einzelteilen der Hochdruckzelle (nach SEIFERT 2004).



**Abbildung 14b:** Schematischer Querschnitt durch eine Hochdruckzelle. Der Aufbau stellt eine 18/m Hochdruckzelle dar, mit der Versuchdrücke zwischen 5 und 10 GPa erreicht werden können.

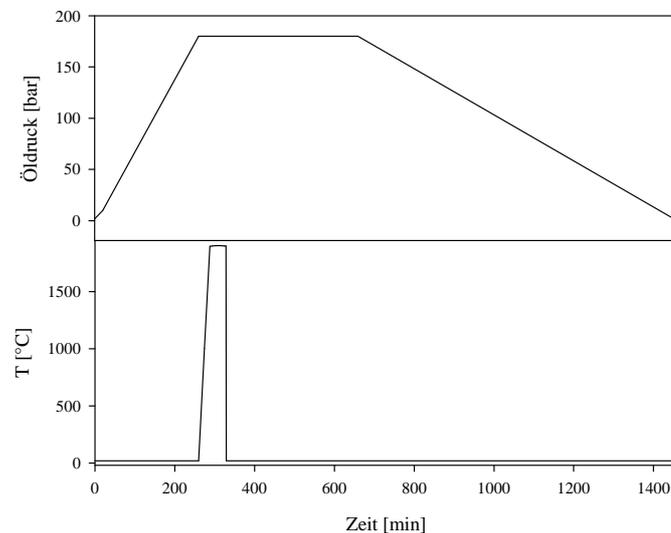
Vor dem Zusammenbau der Hochdruckzelle werden alle Teile, ausgenommen die Probenkapsel, das Thermoelement und die Molybdanteile, bei 1000 °C für mindestens eine Stunde in einem Muffelofen gegläht. Nach dem Zusammenbau der Hochdruckzelle wird diese für mindestens 12 Stunden in einem Vakuumofen bei 100 mbar und 250 °C getrocknet.

Vor dem Einsetzen der Hochdruckzelle in den inneren Stempelsatz aus Wolframcarbidwürfeln müssen diese entsprechend präpariert werden. Dafür werden an den abgeschliffenen Ecken der Würfel Dichtungen aus Pyrophyllit angebracht. Sie sorgen dafür, dass die einzelnen Wolframcarbidwürfel bei der Kompression nicht miteinander in Berührung kommen, denn sonst kann der korrekte Probendruck in der Hochdruckzelle nicht aufgebaut werden, und es kann sogar zur Zerstörung der Würfel kommen. Durch die beiden Würfel, die im Kontakt mit den Molybdänkontakten der Hochdruckzelle stehen, wird während des Versuchs der Strom zum Heizen des  $\text{LaCrO}_3$ -Widerstandsheizers geführt. Damit der Strom nur durch den Widerstandsheizer fließt, werden alle Flächen der Würfel, die mit den stromführenden Würfeln in Kontakt stehen könnten, mit Teflon-Klebeband abgeklebt. Die restlichen innen liegenden Flächen werden mit dünnem Karton beklebt.

Nach diesen Vorbereitungen kann der innere Stempelsatz aus Wolframcarbidwürfeln zusammengesetzt und die Hochdruckzelle eingesetzt werden. Vor dem Einsetzen in den äußeren Stempelsatz aus Stahl wird der Würfel aus den inneren Stempeln von allen Seiten mit dünnen Platten aus Epoxidharz beklebt. Durch die Epoxidharzplatten, die in Kontakt mit den Wolframcarbidwürfeln stehen, durch die der Strom für den Heizer der Hochdruckzelle läuft, werden dünne Kupferbleche als Kontakte geführt.

Ist das innere Stempelsystem in den unteren Teil des äußeren eingesetzt, wird das Thermoelement mittels Kupferdrähten mit dem Temperaturregler der Presse verbunden. Danach wird der obere Teil des äußeren Stempelsystems abgesenkt und der Probendruck kann aufgebaut werden. Je nach Versuchsdruck dauerte dies 4 bis 5 Stunden. Anschließend wurde der Versuchsdruck für 4 Stunden gehalten, um genügend Zeit zum Heizen des Versuches zu haben. Über die ganze Versuchsdauer wird der Druck durch eine Steuerelektronik kontrolliert und im Bedarfsfall korrigiert. Das Heizen des Versuchs wurde durch allmähliches Anheben der Ausgangsleistung eines Transformators, der durch ein Temperatursteuergerät der Presse die Temperatur regelt, ausgeführt. Dabei wurde mit ca. 100 °C/min geheizt. Die Versuchstemperatur wurde so lange wie möglich, in der Regel zwischen 10 und 120 min, gehalten. GEBMANN&RUBIE (1998) zeigen, dass bei Hochdruck/Hochtemperatur-Versuchen bereits Versuchsdauern von 2 Minuten zum Erreichen des Gleichgewichts ausreichen. Starke Schwankungen der Ausgangsleistung des Transformators deuten Instabilitäten an. In diesem Fall

werden die Versuche durch Abschalten der Stromzufuhr des Heizers beendet. Das Unterbrechen der Stromzufuhr ist die übliche Vorgehensweise zum Abschrecken eines Versuches. Die Abkühlrate liegt bei ca. 1000 °C/min. Nach dem Versuch wird der Druck allmählich entlastet. Dies dauerte je nach Versuchsdruck zwischen 800 und 1000 Minuten (Abbildung 15).



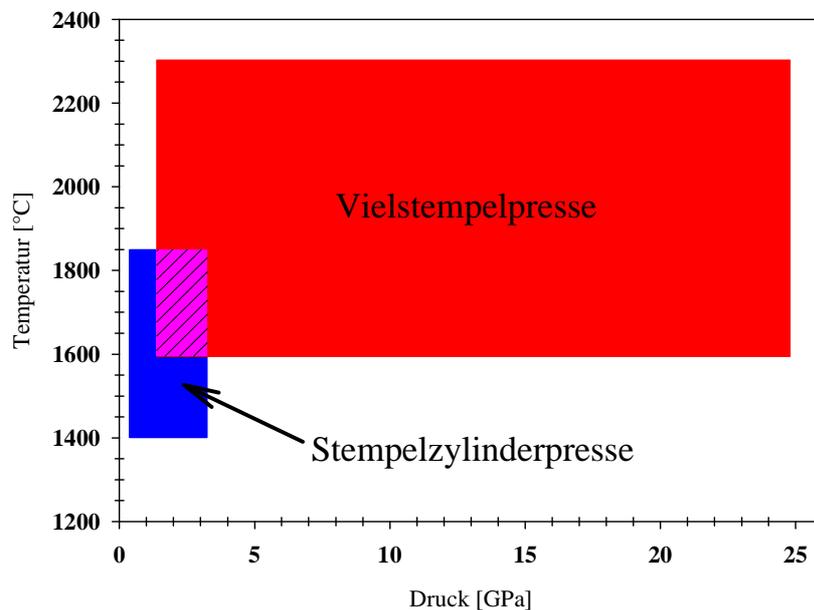
**Abbildung 15:** Beispielhafter Druck- und Temperaturverlauf eines Hochdruckversuchs an einer Vielstempelpresse. Die Abbildung zeigt den Versuch BKHP4, der mit einer 18/m-Hochdruckzelle bei 10 GPa und 1900 °C durchgeführt wurde.

Nach dem Versuch wird die Hochdruckzelle für die Analyse der Probenkapsel präpariert. Dafür wird sie mit einer Fadensäge äquatorial geteilt und anschließend in Epoxydharz eingebettet. Sodann wird die Probe für die weitere Analyse in der Mikrosonde (siehe 2.2) poliert.

Da die Vielstempelpressen am BGI in Bayreuth unter ständiger Aufsicht von Dr. D. Frost stehen und regelmäßig auf die Druckkalibration hin überprüft werden, wurde im Rahmen dieser Arbeit keine Druckkalibration durchgeführt.

Für die Druckkalibration der Vielstempelpresse werden üblicherweise Phasenübergänge benutzt. So werden bei Raumtemperatur die von LLOYD (1971) und GETTING (1998) beschriebenen Phasenübergänge von Bi-I zu Bi-II (2.52 GPa) und von Bi-III zu Bi-IV (7.7 GPa) zur Kalibration verwendet. Die Phasenübergänge zeigen sich durch die Änderung des elektrischen Widerstandes, der sich durch ein spezielles Design der Hochdruckzelle messen lässt. Druckkalibration bei hohen Temperaturen gestaltet sich ungleich schwieriger, da es zur thermischen Ausdehnung der Materialien der Hochdruckzelle, der Wolframcarbidwürfel und der Pyrophyllit-Dichtungen kommt. Um die Kalibration möglichst genau durchzuführen, werden verschiedene Temperaturen und unterschiedliche Systeme verwendet. Üblicherweise benutzt man die Phasenübergänge von Coesit zu Stishovit (ZHANG ET AL. 1996),  $\alpha$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> zu

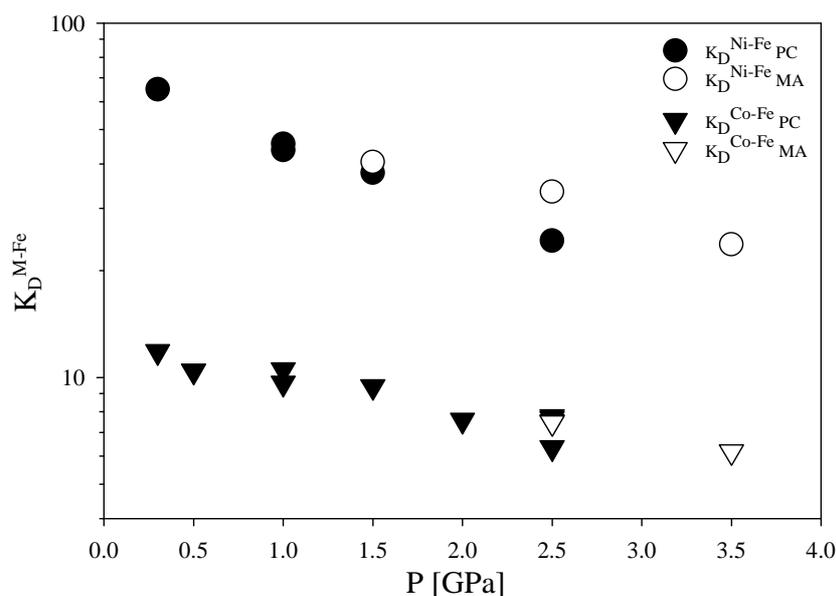
$\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (MORISHIMA ET AL. 1994) und  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> zu  $\gamma$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (SUZUKI ET AL. 2000). Für den Fehler in der Druckkalibration werden 0.5 GPa angenommen.



**Abbildung 16:** Druck- und Temperaturbereich der durchgeführten Versuche zur Feststellung der Druckabhängigkeit des Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens von Nickel und Kobalt. Es wurde darauf geachtet, zwischen den beiden apparativen Methoden eine größtmögliche Überschneidung zu erhalten, um eventuelle methodische Fehler erkennen zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Bestimmung der Druckabhängigkeit des Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens von Nickel und Kobalt mit der Stempel­zylinder­presse des Institutes für Mineralogie der Universität Münster sowie an den Stempel­zylinder­pressen und den Vielstempel­pressen des Bayerischen Geoinstituts der Universität Bayreuth Hochdruckversuche in einem Druckbereich von 0.5 bis 25 GPa und einem Temperaturbereich von 1400 bis 2300 °C durchgeführt (Abbildung 16).

Bei der Durchführung der Versuche wurde darauf geachtet, mögliche apparative Fehlerquellen zu erkennen. Deshalb wurde eine größtmögliche Überschneidung der Druckbereiche zwischen der Stempel­zylinder­presse und der Vielstempel­presse gewählt. Abbildung 17 zeigt die aus den Versuchen im Überschneidungsbereich ermittelten Austausch­koeffizienten als Funktion des Druckes. Wie man sieht, besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden apparativen Methoden.



**Abbildung 17:**  $K_D^{Ni-Fe}$  und  $K_D^{Co-Fe}$  als Funktion des Druckes im Druckbereich der Überschneidung zwischen Stempelzylinderpresse (PC, volle Symbole) und Vielstempelpresse (MA, offene Symbole).

### 2.1.3 Verwendete Materialien

Für die Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurden reine Metalle, Metalllegierungen und synthetisch hergestellte Silikatschmelzen eingesetzt.

Für die Versuche bei Atmosphärendruck im vertikalen Gasmischofen im Temperaturbereich unterhalb des Schmelzpunktes der Metallphase wurden die Metallschlaufen aus Draht mit einem Durchmesser von 0.25 mm bzw. 0.5 mm hergestellt. Dazu wurde Fe- und Ni-Draht von der Firma Chempur (Reinheit: 99.99 %, Durchmesser 0.25 mm) bezogen. Der verwendete Co-Draht stammt von der Firma Alfa Aesar und hat die Reinheit von 99.995 % und einen Durchmesser von 0.1 mm. Von der Firma Goodfellow wurde die verwendete  $Fe_{54}Ni_{29}Co_{17}$ -Legierung (KOVAR) als Draht (Durchmesser 0.5 mm) bezogen.

Bei Experimenten im  $Al_2O_3$ -Tiegel bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt der Metallphasen wurde das Metall in Form von Pulver (Ni und Co) oder als Metallstück ( $Fe_{54}Ni_{29}Co_{17}$ ) in den Tiegel gebracht. Die Pulver stammen von der Firma Heraeus und haben eine Reinheit von 99.99 %. Die  $Fe_{54}Ni_{29}Co_{17}$ -Legierung stammt von der Firma Goodfellow und wurde von einem Stab mit 2 mm Durchmesser abgetrennt.

Wie unter 2.1.2.1 bereits beschrieben, kann bei Hochdruckexperimenten im Druck- und Temperaturbereich, in dem die untersuchte Metallphase einen höheren Schmelzpunkt als die Sili-

katphase hat, die verwendete Probenkapsel aus dem untersuchten Metall gearbeitet werden. Für die Versuche zur Feststellung des Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens von Ni und Co im Druckbereich unter 2.5 GPa und im Temperaturbereich unter 1450 °C wurden Kapseln aus einem Fe<sub>54</sub>Ni<sub>29</sub>Co<sub>17</sub>-Stab mit 2 mm Durchmesser der Firma Goodfellow gedreht. Im höheren Druck- und Temperaturbereich wurde entweder ein aus dem gleichen Fe<sub>54</sub>Ni<sub>29</sub>Co<sub>17</sub>-Stab gedrehtes Stück mit den Maßen des Innendurchmessers der verwendeten Kapsel (1 mm) oder ein kleines Stück des für die 1-atm-Versuche genutzten Fe<sub>54</sub>Ni<sub>29</sub>Co<sub>17</sub>-Drahtes verwendet.

Für die Versuche zur Feststellung des Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens von Ge unter erhöhtem Druck wurde Fe-Pulver der Firma Heraeus (Reinheit 99.99 %) und Ge-Pulver der Firma Alfa Aesar (Reinheit 99.999 %) in Gewichtsanteilen von 75 % Ge und 25 % Fe gemischt und in Pulverform in die Kapsel eingebracht.

Es wurden Experimente mit drei unterschiedlich zusammengesetzten Silikatphasen durchgeführt. In den Versuchen bei Atmosphärendruck wurde eine Silikatschmelze mit der Zusammensetzung 42 Gew. % Anorthit und 58 Gew. % Diopsid, was dem eutektischen Punkt (1274 °C) dieses Zweistoffsystems An-Di entspricht, verwendet. Zur Herstellung der Silikatschmelze wurden die folgenden Oxide in Pulverform entsprechend der Zusammensetzung der Schmelze eingewogen und gemischt: SiO<sub>2</sub> der Firma Fluka mit der Reinheit pro analysi (p.a.), MgO (Merck, p.a.), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck, p.a.), CaCO<sub>3</sub> (Merck, reinst). Zusätzlich wurde die Reinheit der verwendeten Oxide mit einem Röntgendiffraktometer der Firma Philips (PHILIPS PW 1800) überprüft. Die Messungen zeigten keine weiteren Verunreinigungen der Chemikalien.

In einem Platintiegel wurde das Oxidgemisch im Muffelofen langsam auf 1300 °C erhitzt. Dabei kommt es zur Dekarbonatisierung des CaCO<sub>3</sub>. Um das CO<sub>2</sub> der Dekarbonisierungsreaktion vollständig aus der Silikatschmelze entweichen zu lassen, wurde die Temperatur im Ofen für 30 Minuten bei 1300 °C gehalten. Die Silikatschmelze erstarrt nach der Synthese zu einem Glas, das nach vollständigem Abkühlen in einer Kugelmühle zu einem feinen Pulver zermahlen wurde. Dieses Pulver wurde nochmalig in einem Platintiegel oberhalb der Liquidustemperatur der Silikatschmelze erhitzt und nach Abkühlung erneut gemahlen, um eine vollständige Homogenisierung zu gewährleisten.

Für die Versuche bei hohen Drücken wurde eine Silikatschmelze mit basaltischer Zusammensetzung (38.48 Gew. % Anorthit, 45.93 Gew. % Diopsid, 11.82 Gew. % Hypersten, 3.77 Gew. % Olivin) synthetisiert (BK-Silikat, siehe Tab. 2). Dabei wurden die gleichen Oxide wie bei der Synthese der Anorthit-Diopsid-Schmelze und zusätzlich noch Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Firma

Merck mit der Reinheit p.a. verwendet. Zur Synthese der Schmelze wurde die schon beschriebene Vorgehensweise gewählt.

[Gew. %]	Anorthit-Diopsid-Silikat	Basaltisches Silikat (BK)	Peridotitisches Silikat
SiO <sub>2</sub>	50.9	49.1	44.9
TiO <sub>2</sub>			0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.8	14.1	4.4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.4
CaO	24.9	19.2	3.5
MnO			0.1
MgO	10.4	10.6	37.7
Na <sub>2</sub> O			0.4
FeO		7.0	8.0
NiO			0.2
Σ	100.0	100.0	99.8

**Tabelle 2:** Zusammensetzungen der verwendeten Silikatschmelzen. Die peridotitische Schmelze wurde von Ch. Liebske, Universität Bayreuth, zur Verfügung gestellt.

Zur Einschätzung des Einflusses der Schmelzzusammensetzung auf das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten von Ni und Co bei hohen Drücken wurden Versuche mit einer peridotitischen Silikatschmelze durchgeführt. Ein Pulver entsprechender Zusammensetzung wurde von Dr. Chr. Liebske, Universität Bayreuth, zur Verfügung gestellt (H2026). Die genaue Synthese und Zusammensetzung ist unter LIEBSKE ET AL. (2005) beschrieben.

## 2.2 Analytische Methoden

Die chemische Zusammensetzungen der Silikat- und Metallphasen aller durchgeführten Experimente wurde auf ihren Haupt- und Spurenelementgehalt mit der Elektronenstahl-Mikrosonde der Firma JEOL (Superprobe JXA-8900RL) des Institutes für Geologie und Mineralogie der Universität zu Köln untersucht (Abbildung 18).

Die Elektronenstrahl-Mikrosonde ist ein Gerät zur ortsauflösenden Analyse von Haupt- und Spurenelementen in polierten Festkörperproben. Die Methode basiert auf der Erzeugung charakteristischer Röntgenstrahlung durch Anregung von Atomen mit einem beschleunigten Elektronenstrahl. Dazu werden durch Erhitzen eines Wolframfilaments freie Elektronen erzeugt, die mit einer Spannung, die in der Regel zwischen 15 und 30 kV liegt, beschleunigt und durch ein magnetisches Linsensystem zu einem dünnen Elektronenstrahl fokussiert werden. Durch Änderungen im magnetischen Linsensystem kann der Durchmesser des Elektronenstrahls zwischen weniger als 1 µm und mehr als 100 µm variiert werden. Trifft der Elekt-

ronenstrahl auf eine Probe, kommt es zu Wechselwirkungen zwischen der Probe und den Elektronen des Strahls, wie z. B. Rückstreuung der Elektronen des Strahls, Erzeugung von Sekundärelektronen, Erzeugung von kontinuierlicher Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung) und Erzeugung charakteristischer Röntgenstrahlung. Während die rückgestreuten und sekundären Elektronen zur Erzeugung hochauflösender Bilder dienen, wird die charakteristische Röntgenstrahlung für die qualitative und quantitative Analyse des Stoffbestandes der Probe genutzt. Sie entsteht durch Wechselwirkung zwischen den beschleunigten Elektronen des Strahls und den Atomen der Probe (POTTS 1987).



**Abbildung 18:** Elektronenstrahl-Mikrosonde am Institut für Geologie und Mineralogie an der Universität zu Köln.

Die charakteristische Röntgenstrahlung kann für energiedispersive Analytik mit einem SiLi-Halbleiterdetektor oder für wellenlängendispersive Analytik mit verschiedenen Kristallspektrometern genutzt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantitativen Analysen wurden ausschließlich mit Kristallspektrometern durchgeführt. Die Mikrosonde am Institut für Geologie und Mineralogie der Universität zu Köln verfügt über fünf Spektrometer, die jeweils mehrere wechselbare Analysatorkristalle haben. Zu jedem Spektrometer gehört ein Gasproportionalitätszählrohr zur Detektion der Röntgenstrahlung. Die Wahl des benutzten Spektrometers ist abhängig vom zu analysierenden Element. Tabelle 3a und 3b zeigen die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Spektrometer und Röntgenlinien.

Die quantitative, wellenlängendispersive Analyse erfolgt durch den Vergleich der anfallenden elementspezifischen Röntgenstrahlung eines Standards mit bekannten Elementkonzentrationen mit der anfallenden Röntgenstrahlung der Probe, durch den der Elementgehalt in der Probe errechnet wird. Zu Beginn jeder Messreihe wurde die Mikrosonde auf oxidische, silikatische und metallische Standards kalibriert.

Bei den Standards für die Silikatanalysen handelte es sich um von der Firma D & H Developments vertriebene Geostandards (Tabelle 3a). Die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls war bei allen Messungen 20 kV. Die Stromstärke des Elektronenstrahls betrug 200 nA. Da für die Analyse von Kobalt in Silikaten kein Standard zur Verfügung stand, wurde ein mit instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) gemessenes Silikatglas verwendet (HOLZHEID 1996). Zur Überprüfung der Analyse des Standards wurde er zusätzlich mit einem metallischen Kobaltstandard mit der Mikrosonde gemessen. Für die Analyse von Nickel in der Silikatphase wurde zusätzlich zu dem zertifizierten Olivinstandard (San Carlos-Olivin) noch ein Hausstandard (Dreiser Weiher-Olivin: DW2OL) verwendet. Dieser Standard wurde von Frau P.D. Dr. G. Witt-Eickschen am Institut für Mineralogie der Universität Frankfurt mit LA-ICP-MS (laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry) analysiert. Zusätzlich wurde der Nickelgehalt mit der auf den San Carlos-Olivin kalibrierten Mikrosonde überprüft.

Element	Kristall	Linie	Zählzeit [s] (peak/UG)	Standard
Si	TAP	K $\alpha$	60/30	Klinopyroxen
Mg	TAP	K $\alpha$	60/30	Olivin
Al	TAP	K $\alpha$	60/30	Korund
Ca	PETJ	K $\alpha$	60/30	Klinopyroxen
Fe	LiF	K $\alpha$	120/60	Olivin
Ni	LiFH	K $\alpha$	300/150	Olivin
Co	LiFH	K $\alpha$	300/150	Co-Metall/Silikatglas
Ge	TAP	K $\alpha$	120/60	Rubidium-Germanium-Glas

**Tabelle 3a:** Kristalle, charakteristische Röntgenlinien, Zählzeit (Peak / Untergrund) und Standard bei Messung der Silikatphase. Alle Messungen wurden bei 20 kV und 200 nA durchgeführt. TAP = Thallium-Phtalat-Säure, PETJ = Penta-Erythritol mit hoher Reflektivität, LiF(H)= Lithium-Fluorid (H=high resolution).

Element	Kristall	Linie	Zählzeit [s] (peak/UG)	Standard
Fe	LiF	K $\alpha$	60/30	Fe-Metall / FeNiCoLegierung
Ni	LiF	K $\alpha$	60/30	Ni-Metall / FeNiCoLegierung
Co	LiF	K $\alpha$	60/30	Co-Metall / FeNiCoLegierung
Ge	TAP	K $\alpha$	60/30	Ge-Metall

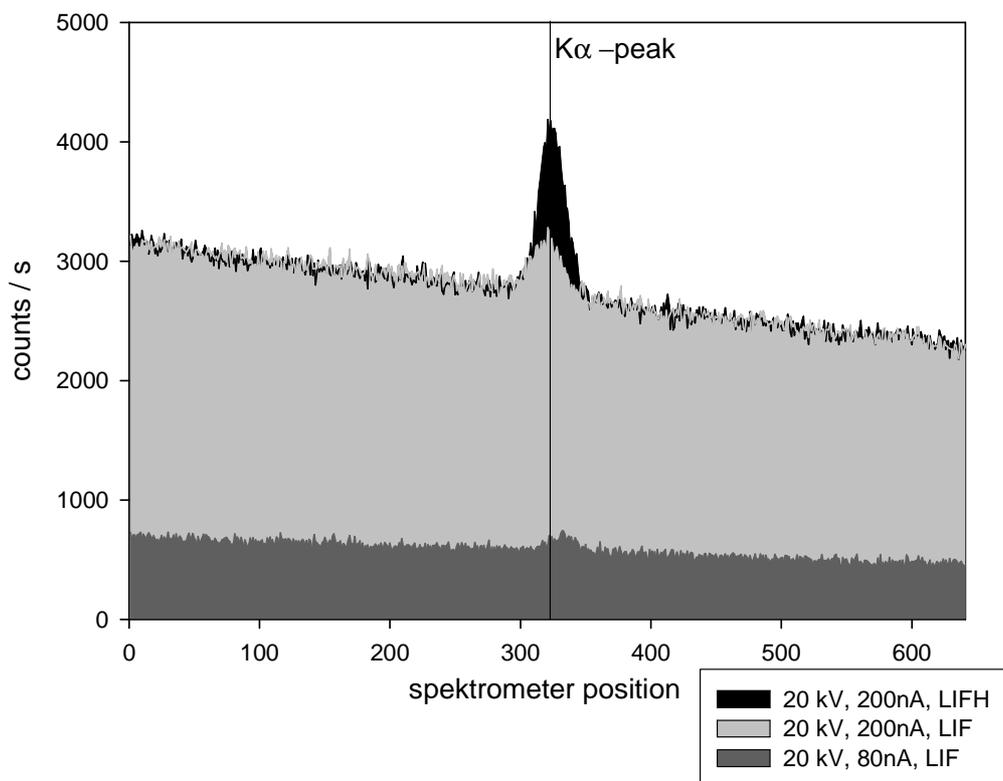
**Tabelle 3b:** Kristalle, charakteristische Röntgenlinien, Zählzeit (Peak / Untergrund) und Standard bei Messung der Metallphase. Alle Messungen wurden bei 20 kV und 25 nA durchgeführt.

Die Metallphase wurde bei 20 kV Beschleunigungsspannung und einer Stromstärke des Elektronenstrahls von 25 nA analysiert. Als Standards wurden Metallphasen sowie ein Stück der für die Versuche genutzten Fe<sub>54</sub>Ni<sub>29</sub>Co<sub>17</sub>-Legierung verwendet (Tabelle 3b). Vor der Be-

nutzung als Standard wurde das verwendete Stück in der Mikrosonde auf seine Zusammensetzung hin überprüft.

Die Güte einer Mikrosondenanalyse sowie die Nachweisgrenze eines Elementes bei einer Mikrosondenanalyse ist von mehreren Faktoren abhängig. Zum einen ist die Wahl der Beschleunigungsspannung und der Stromstärke des Elektronenstrahls wichtig, zum anderen muss die Position der Messung des Untergrundes sorgfältig gewählt werden, um eine Überlagerung mit einem Peak eines anderen Elementes zu verhindern.

Durch die Anhebung der Beschleunigungsspannung und der Stromstärke des Elektronenstrahls wird das angeregte Probenvolumen vergrößert (Anregungsbirne). Dadurch verbessert sich die Ausbeute an Röntgenstrahlung, das gilt aber in gleichen Teilen für den Peak wie auch für den Untergrund. Verbesserungen ergeben sich nur aus der Erhöhung der Zählzeiten. Das Peak/Untergrund-Verhältnis ändert sich nicht. In Betracht muss auch gezogen werden, dass sich dadurch das räumliche Auflösungsvermögen verringert. Zusätzlich erhöht sich der Effekt der sekundären Fluoreszenz.



**Abbildung 19:** Zählrate pro Sekunde um den K $\alpha$ -Peak von Ni bei einer Probe mit ca. 1000 ppm Nickel. Während sich der Peak bei einer Stromstärke des Elektronenstrahls von 80 nA kaum vom Untergrund anhebt (dunkelgrau), hebt er sich bei 200 nA schon deutlich vom Untergrund ab (hellgrau), der aber ebenfalls drastisch angehoben wird. Die Wahl des Spektrometers mit kleinerem Rowland-Kreis (LIFH) verbessert das Peak/Untergrund-Verhältnis signifikant.

Im Rahmen dieser Arbeit haben sich für die Messung von Ni und Co in der Silikatphase eine Beschleunigungsspannung von 20 kV und eine Stromstärke von 200 nA als optimal erwiesen. Zusätzlich konnte die Zählrate durch die Wahl eines speziellen hochauflösenden Spektrometers (LiFH mit kleinerem Rowland-Kreis) verbessert werden (siehe Abbildung 19).

Matrixeffekte wurden automatisch durch die entsprechende Software berücksichtigt und korrigiert. Dabei wurde bei der Messung der Silikate die ZAF-Korrektur (siehe POTTS 1987) und bei der Messung der Metalle die PRZ-Korrektur (siehe SCOTT&LOVE 1983) angewendet.

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurde aus einer Messreihe von 30 Einzelmessungen aus der Bruttozählrate des rechten und linken Untergrundes ein Mittelwert berechnet und die Standardabweichung der Messungen von diesem Mittelwert bestimmt. Aus der Standardabweichung kann nun eine Elementkonzentration berechnet werden. Das Dreifache dieser Konzentration gilt als Nachweisgrenze für die Messung bei den eingestellten Messparametern. Tabelle 4 zeigt die Nachweisgrenzen der gemessenen Elemente bei den Messbedingungen für die Analyse der Silikatphasen bei 20 kV Beschleunigungsspannung und 200 nA Stromstärke.

SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	NiO	CoO
430 ppm	230 ppm	520 ppm	38 ppm	400 ppm	44 ppm	33 ppm

**Tabelle 4:** Nachweisgrenzen der Mikrosondenanalysen bei 20kV und 200 nA.

Zur Analyse des Haupt- und Spurenelementgehaltes der Silikat- und Metallphase wurden pro Probe auf jeder Phase zwischen 25 und 30 Punkte gemessen, die gleichmäßig über die jeweilige Phase verteilt liegen. Bei der Analyse der Silikatphase wurde besonders darauf geachtet, dass die Messpunkte mindestens 20 µm von Metallphasen entfernt liegen, um einer eventuellen Verfälschung der Messdaten durch sekundäre Fluoreszenz, Kriechströme oder unbeabsichtigte Anregung durch eine große Anregungsbirne zuvorzukommen. Um eventuell auftretende Zonierungen erkennen zu können, wurden zusätzlich Analysen entlang einer Linie über die Probenlänge durchgeführt. Bei einigen Proben wurden halbquantitative Elementkartierungen durchgeführt.

### 2.3 Fehlerbetrachtung

Experimentell bestimmte Daten sind fehlerbehaftet. Bei der Auswertung dieser Daten müssen deshalb mögliche Fehlerquellen erkannt und bei der Auswertung und Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

### 2.3.1 Experimentelle Fehler

Alle im Rahmen dieser Arbeit genutzten experimentellen Methoden bringen spezifische Fehlerquellen mit sich. Bei Versuchen unter Atmosphärendruck sind die gravierendsten Fehlerquellen die Unsicherheiten in der Versuchstemperatur und der während des Versuchs herrschenden Sauerstoff fugazität. Unter 2.1.1 wurde die Kalibration der Temperatur- und Sauerstoff fugazität messung detailliert beschrieben. Für die Messung der Temperatur wird ein Maximalfehler von  $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  angenommen. Der Fehler bei der Messung der Sauerstoff fugazität wird auf maximal 0.5 log-Einheiten geschätzt. Genaue Abschätzungen über Fehlerquellen bei der Sauerstoff fugazität messung mittels eines  $\text{ZrO}_2$ -Sensors beschreibt CHOU (1987). Wird mit eisenhaltigen Legierungen bzw. reinem Eisen gearbeitet, kann die Sauerstoff fugazität aus dem FeO-Gehalt in der Silikatschmelze errechnet werden (siehe 3.1) und die Sensormessung dadurch zusätzlich kontrolliert werden.

Bei Versuchen unter hohen Drücken in der Stempelzylinderpresse und der Vielstempelpresse liegen die Fehlerquellen einerseits in Unsicherheiten im Versuchdruck und andererseits in der genauen Ermittlung der Versuchstemperatur. Durch die in den Kapiteln 2.1.2.2 und 2.1.2.3 ausführlich beschriebene Druckkalibration der Pressen kann für die Stempelzylinderpresse ein Maximalfehler von 0.1 GPa und für die Vielstempelpresse ein Maximalfehler von 0.5 GPa angenommen werden.

Bei der Bestimmung der Versuchstemperatur bei der Stempelzylinder- und der Vielstempelpresse wird ein Maximalfehler von  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  angenommen. Einerseits basiert dieser Fehler, genau wie bei den Versuchen bei Atmosphärendruck, auf den Temperaturschwankungen während des Versuches, andererseits auf kleineren Diskrepanzen beim Zusammenbau der Hochdruckzelle. So kann sich z. B. bei Versuchen in der Stempelzylinderpresse das Thermoelement bei Experimenten mit langer Versuchsdauer leicht bewegen, was ein plötzlich eintretendes Absinken der gemessenen Temperatur zur Folge hat, da sich das Thermoelement aus der „heißen Zone“ bewegt. Für den Temperaturgradienten innerhalb der Probenkapsel bei einem Versuch in der Stempelzylinderpresse nehmen HOLZHEID&GROVE (2005)  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  an. Für den Temperaturgradienten innerhalb der Probenkapsel eines Versuchs in der Vielstempelpresse geben AGEE ET AL. (1995)  $40 \text{ }^\circ\text{C/mm}$  an.

Zur zusätzlichen Kontrolle der Versuchstemperatur hat sich die Ausgangsleistung des Trafos für die Widerstandsheizer bewährt. Bei einem idealen Aufbau der Hochdruckzelle sollte bei gleichen Versuchsparametern (gleicher Versuchdruck, gleicher Aufbau und gleiche Größe der Hochdruckzelle, gleiche Presse) für eine bestimmte Temperatur immer die gleiche Aus-

gangsleistung des Trafos benötigt werden. Für die Genauigkeit dieser zusätzlichen Temperaturkontrolle werden  $\pm 50$  °C angenommen. Im Falle des Versagens eines Thermoelements wurde auf diese Methode zur alleinigen Temperaturbestimmung zurückgegriffen.

### **2.3.2 Analytische Fehler**

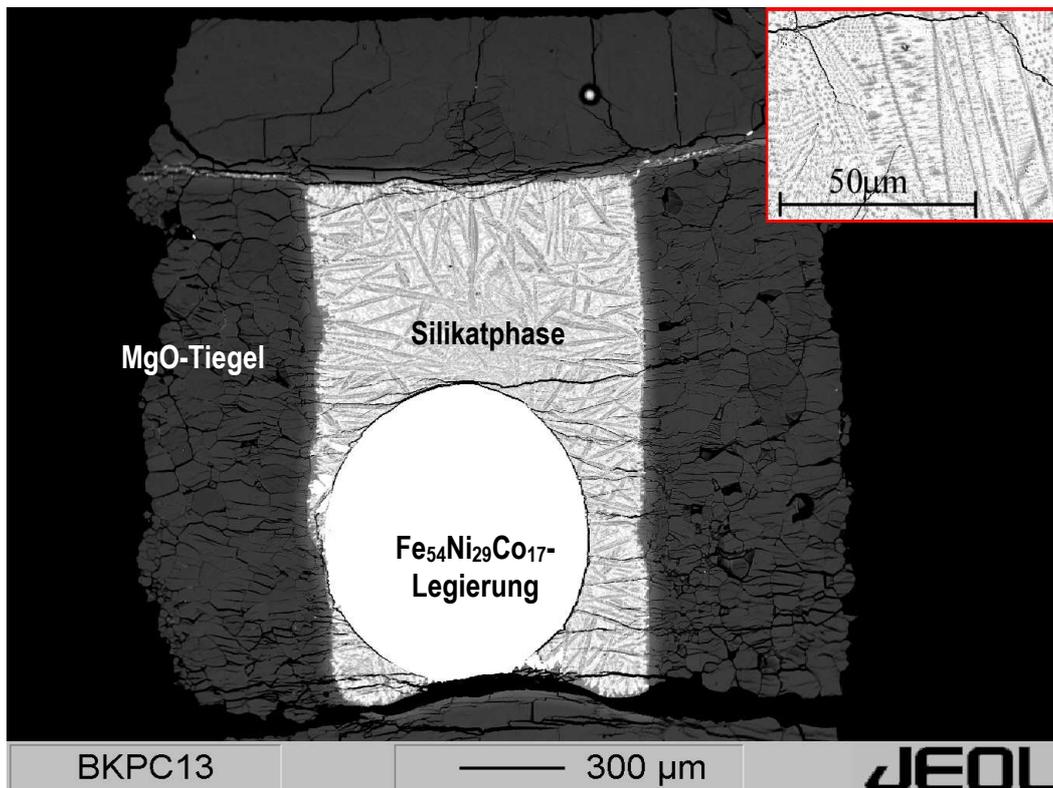
Der analytische Fehler setzt sich aus dem Fehler der Einzelmessung (zählstatistischer Fehler der Zählrate) und dem Messfehler zwischen den unterschiedlichen Messungen einer Phase zusammen.

Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen ist abhängig von der Intensität und der Zählzeit. Je höher die Intensität und die Messzeit für ein Element, desto geringer ist der Fehler der Einzelmessung. Die Messzeiten bei der Analyse sind so gewählt, dass der Fehler der Einzelmessung gegenüber den anderen Fehlern vernachlässigbar klein ist. Deutlich größer ist der Fehler der unterschiedlichen Messungen einer Phase. Dafür wurden auf einer Phase 25 – 30 Punkte gemessen. Die daraus ermittelte Standardabweichung des Mittelwertes wird als Fehler für die Konzentration eines Elementes in der gemessenen Phase angenommen. Bei der Analyse von Hauptelementen liegt der Fehler bei ca. 0.5 %, bei der Analyse der Spurenelemente zwischen 2 und 5 %.

### **2.3.3 Fehler der Gesamtanalyse durch Auftreten von Entmischungsstrukturen**

Ein Problem bei der Analyse der Hochdruckversuche ist das Auftreten von Entmischungsstrukturen, die während des Abschreckens des Versuchs entstehen. Dabei wird die Silikat-schmelze nicht, wie es bei den Versuchen unter Atmosphärendruck der Fall ist, zu einem homogenen Glas abgeschreckt, sondern während des Abschreckens wachsen in dem Zeitraum, in dem sich die Silikatphase oberhalb des Solidus befindet (maximal 1 Sekunde), feinästige Olivinkristalle, sodass das Gefüge dem Spinifexgefüge von komatiitischen Gesteinen gleicht. Das Metall/Silikat-Gleichgewicht wird durch das Auftreten der Abschreckstrukturen nicht beeinträchtigt. Abbildung 20 zeigt ein Rückstreuelektronenbild eines Hochdruckversuchs. Die dunklen Bereiche in der Silikatphase sind die während des Abschreckens aus der Schmelze gewachsenen Minerale, die hellen Bereiche sind die zurückgebliebenen Restschmelzen. Die geringe Größe und die intensive Verwachsung mit der Restschmelze erlauben keine genaue Analyse der Quenchkristalle. Die durchgeführten Analysen sowie die Analogien zu den Ko-

matiiten zeigen aber, dass es sich höchstwahrscheinlich um Olivin handelt. Dies ist auch auf Grund des niedrigen SiO<sub>2</sub> Gehalts zu erwarten.



**Abbildung 20:** Rückstreuelektronenbild eines Hochdruckversuchs bei 3.5 GPa und 1800 °C. In der Silikatphase sind die dunklen spinifexartigen Entmischungsstrukturen zu erkennen. Das kleine Bild oben rechts zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Silikatphase. Die Strukturen sind zu klein für die Analyse einzelner Phasen.

Der große Fehler bei der Analyse von Nickel und Kobalt in der entmischten Silikatphase erklärt sich durch den von BEATTIE (1994) und LEEMAN&LINDSTROM (1978) beschriebenen schmelzinkompatiblen Charakter von Nickel und Kobalt. Da beide Elemente bei dem Wachstum von Olivin aus der Schmelze bevorzugt in Olivin eingebaut werden, wird er im Vergleich zur Schmelze an Nickel und Kobalt angereichert.

Dementsprechend bringt das Auftreten der Entmischungsstrukturen mit sich, dass sich die Zusammensetzung des gemessenen Analysepunktes im Bezug auf die Haupt- und Spurenelemente je nach Anteilen an angeregter Phase (Olivin, Restschmelze) stark ändern kann. Um eine Gesamtanalyse der Silikatphase, die der Schmelze zum Zeitpunkt vor dem Abschrecken des Versuches entspricht, zu erhalten, müssen möglichst viele Einzelanalysen der Silikatphase gemacht werden, deren Mittelwert dem mittleren Gehalt der Elemente in der Silikatschmelze entspricht. Dies hat aber den Effekt, dass die aus den Messungen bestimmte Standardabweichung vom Mittelwert der Analysen deutlich größer ist, als es bei der Messung eines homogenen Silikatglases der Fall wäre. Die bei der Auswertung der Hochdruckversuche beobachte-

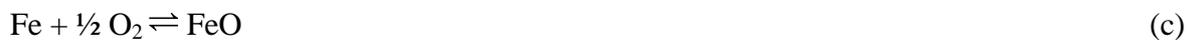
ten Variationen sind das Produkt der Entmischung während des Abschreckens des Versuches und keine analytischen Fehler. Das Metall/Silikat-Gleichgewicht hat sich vorher bei Temperaturen oberhalb der Liquidustemperatur eingestellt. Es wird in Hinsicht auf die Gesamtzusammensetzung durch das Auftreten der Entmischungsstrukturen nicht gestört. Um den Fehler möglichst klein zu halten wurden zwischen 25 und 30 Messpunkte analysiert. Zusätzlich wurde der Stahl der Mikrosonde auf 20µm aufgeweitet, um ein möglichst großes Probenvolumen anzuregen. Bewegt sich der relative Fehler bei der Messung von Gläsern bei Hauptelementen um 0.5 % und bei Spurenelementen zwischen 2 und 5 %, ist er hier trotz der oben geschilderten Methoden bei Hauptelementen ca. 5 bis 10 % und bei Spurenelementen bis zu 20 %.

### 3 Theoretische Grundlagen

#### 3.1 Bestimmung der Sauerstoffugazität aus dem FeO-Gehalt der Silikatschmelze

Bei Versuchen mit Eisen oder eisenhaltigen Legierungen kann die Sauerstoffugazität über den Gehalt an FeO in der Silikatschmelze bestimmt und mit der Sensormessung verglichen werden.

Bei einer Gleichgewichtsreaktion zwischen einer eisenhaltigen Legierung und einer Silikatphase gilt:



Die Gleichgewichtskonstante  $K_r$  ist dementsprechend:

$$K_r = \frac{a_{\text{FeO}}^{\text{Silikat}}}{a_{\text{Fe}}^{\text{Metall}} \cdot f_{\text{O}_2}^{0,5}} \quad (5)$$

Dabei ist  $a_{\text{FeO}}^{\text{Silikat}}$  die Aktivität von FeO im Silikat,  $a_{\text{Fe}}^{\text{Metall}}$  die Aktivität von Eisen in der Legierung und  $f_{\text{O}_2}$  die Sauerstoffugazität.

Löst man die Gleichung nach der Sauerstoffugazität auf und stellt diese in der üblichen Nomenklatur als dekadischen Logarithmus dar, erhält man:

$$\log f_{\text{O}_2} = 2 \log a_{\text{FeO}}^{\text{Silikat}} - 2 \log a_{\text{Fe}}^{\text{Metall}} - 2 \log K_r \quad (6)$$

Für die Aktivität gilt  $a = \gamma \cdot X$ . Dabei ist  $\gamma$  der Aktivitätskoeffizient und  $X$  der Molenbruch. Woraus folgt:

$$\log f_{\text{O}_2} = 2 \log X_{\text{FeO}}^{\text{Silikat}} + 2 \log \gamma_{\text{FeO}}^{\text{Silikat}} - 2 \log X_{\text{Fe}}^{\text{Metall}} - 2 \log a_{\text{Fe}}^{\text{Metall}} - 2 \log K_r \quad (7)$$

Wird als Metallphase reines Eisen angenommen, gilt  $a_{\text{Fe}}^{\text{Metall}} = 1$ . Daraus folgt:

$$\log f_{\text{O}_2} = 2 \log X_{\text{FeO}}^{\text{Silikat}} + 2 \log \gamma_{\text{FeO}}^{\text{Silikat}} - 2 \log K_r \quad (8)$$

Diese Methode wird auch bei Hochdruckversuchen zur Bestimmung der Sauerstoffugazität angewendet. Da bei den Hochdruckversuchen keine reinen Metalle eingesetzt wurden, muss die Sauerstoffugazität aus dem Fe-Gehalt des Metalls und dem FeO-Gehalt des Silikats berechnet werden. Die Bestimmung des dafür nötigen Aktivitätskoeffizienten von Eisen in der Legierung wird in Kapitel 3.3 beschrieben. Die Gleichgewichtskonstanten  $K_f$  wurden der Kompilation von HULTGREN ET AL. (1973B) entnommen.

### 3.2 Bestimmung der Wertigkeit der Metalloxide in der Silikatschmelze

Bei isothermen Versuchen bei unterschiedlichen Sauerstoffugazitäten ist es möglich, anhand der Löslichkeit der Metalloxide in der Silikatschmelze die Valenz der Metallionen in dieser Silikatschmelze zu bestimmen. Die allgemeine Reaktionsgleichung dafür lautet:



wobei M für das Metall steht und x der Valenz des Metallions entspricht. Die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion lautet:

$$K = \frac{aMO_{x/2}}{aM \cdot (fO_2)^{x/4}} \quad (9)$$

$aMO_{x/2}$  ist die Aktivität des Metalloxides in der Silikatschmelze,  $aM$  ist die Aktivität des Metalls in der Metallphase und  $fO_2$  ist die Sauerstoffugazität. Bei Versuchen mit reinen Metallphasen ist  $aM = 1$ .

Für die Aktivität des Metalloxids in der Silikatphase gilt:

$$aMO_{x/2} = X_{MO_{x/2}} \cdot \gamma_{MO_{x/2}} \quad (10)$$

Dabei ist  $X_{MO_{x/2}}$  der Molenbruch und  $\gamma_{MO_{x/2}}$  der Aktivitätskoeffizient des Metalloxides in der Silikatschmelze.

Bei Versuchen mit reinen Metallphasen gilt dann für die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{X_{MO_{x/2}} \cdot \gamma_{MO_{x/2}}}{(fO_2)^{x/4}} \quad (11)$$

Nach dem Umformen der Gleichung nach dem Molenbruch und anschließendem Logarithmieren erhält man:

$$\log X_{MO_{x/2}} = \frac{x}{4} \log fO_2 + \log K - \log \gamma_{MO_{x/2}} \quad (12)$$

Da man  $\log K$  und  $\log \gamma_{MO_{x/2}}$  als konstant annehmen kann, entspricht 12 einer einfach linearen Beziehung zwischen dem Logarithmus des Molenbruchs und dem Logarithmus der Sauerstoffugazität mit der Geradengleichung

$$y = mx + b, \quad (13)$$

wobei  $y = \log X_{MO_{x/2}}$ ,  $m = \frac{x}{4}$ ,  $x = \log fO_2$  und  $b = \log K - \log \gamma_{MO_{x/2}}$ .

Trägt man den Logarithmus der Sauerstoffugazität gegen den Logarithmus der Konzentration des Metalloxids in der Silikatschmelze auf, erhält man eine Gerade, deren Steigung derer aus der Geradengleichung von Term (13) entspricht. Sind isotherme Versuche bei unterschiedlichen Sauerstoffugazitäten durchgeführt worden, ist  $\log K - \log \gamma_{MO_{x/2}}$  konstant, wenn davon auszugehen ist, dass das Metalloxid in nur einer Wertigkeit in der Silikatschmelze vorliegt. Für Konzentrationen des Metalloxides in der Silikatschmelze, die im Henry'schen Bereich liegen, gilt:

$$X_{MO_{x/2}} = A \cdot c_{MO_{x/2}}$$

wobei  $c_{MO_{x/2}}$  die Konzentration des Metalloxides in der Silikatschmelze und A ein Konvertierungsfaktor zwischen Molenbruch und der Konzentration des Metalloxides in der Silikatschmelze ist. Im oben genannten Fall ist A konstant. Daraus ergibt sich für konstante Temperaturen, dass die Regressionsgerade des Logarithmus des Molenbruchs als Funktion des Logarithmus der Sauerstoffugazität die gleiche Steigung haben wie die Regressionsgerade des Logarithmus der Konzentration des Metalloxides in der Silikatschmelze als Funktion des Logarithmus der Sauerstoffugazität.

Die Steigung beider Regressionsgeraden lautet  $m = x/4$ . Für die Wertigkeit  $x$  des Metalloxyds in der Silikatschmelze gilt dann:

$$x = 4 \cdot m \quad (14)$$

In 4.1.1 bis 4.1.3 wird die Wertigkeit der Metalloxide in der Silikatschmelze auf die beschriebene Weise ermittelt.

### 3.3 Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten der Metalle in Metallegierungen

Bei den Versuchen zum Metall/Silikat-Verteilungsverhalten zwischen einem reinen Metall und einer Silikatschmelze ist die Aktivität des Metalls ( $a_M$ ) 1. Bei der Verwendung von Legierungen ist dies nicht mehr der Fall. Für die Aktivität einer Metallkomponente in einer Legierung gilt:

$$a_M = X_M \cdot \gamma_M \quad (15)$$

$X_M$  ist der Molenbruch und  $\gamma_M$  ist der Aktivitätskoeffizient der Metallkomponente in der Legierung.

Bei einer Legierung aus drei Komponenten, wie der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Fe<sub>54</sub>Ni<sub>29</sub>Co<sub>17</sub>-Legierung, gilt für den Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Komponenten in der Legierung folgende Beziehung:

$$R \cdot T \cdot \gamma_A = X_B^2 \cdot W_{AB} + X_C^2 \cdot W_{AC} + X_B \cdot X_C \cdot (W_{AB} + W_{AC} - W_{BC}) \quad (16a)$$

$$R \cdot T \cdot \gamma_B = X_C^2 \cdot W_{BC} + X_A^2 \cdot W_{AB} + X_A \cdot X_C \cdot (W_{BC} + W_{AB} - W_{AC}) \quad (16b)$$

$$R \cdot T \cdot \gamma_C = X_A^2 \cdot W_{AC} + X_B^2 \cdot W_{BC} + X_A \cdot X_B \cdot (W_{AC} + W_{BC} - W_{AB}) \quad (16c)$$

$R$  ist die allgemeine Gaskonstante ( $8.314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  die Temperatur in Kelvin,  $X_A$ ,  $X_B$  und  $X_C$  sind die Molenbrüche der Komponenten,  $W_{AB}$ ,  $W_{AC}$  und  $W_{BC}$  sind Wechselwirkungsparameter.

Die Aktivitätskoeffizienten wurden mittels der Wechselwirkungsparameter von GUILLERMET (1989) berechnet. HOLZHEID&PALME (1996A) und HOLZHEID (1996) haben diese Parameter für die gleiche Legierung verwendet.

### 3.4 Bestimmung des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten

Um die Löslichkeit eines Metalloxides in einer Silikatphase zu beschreiben, wird der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient ( $D_{\text{met/sil}}$ ) definiert. Im Falle von reinen Metallphasen oder von Komponenten, die in der verwendeten Legierung einen Aktivitätskoeffizienten von  $\gamma_M \approx 1$  haben, ist der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient gleich dem Quotienten der Konzentration des Elements (M) in der Metallphase ( $c_M$  Metall) zu der Konzentration in der Silikatphase ( $c_M$  Silikat).

$$D_M^{\text{met/sil}} = \frac{c_M^{\text{Metall}}}{c_M^{\text{Silikat}}} \quad (17)$$

Bei vielen Legierungen liegt keine ideale Mischung vor und der Aktivitätskoeffizient der untersuchten Komponente weicht deutlich von 1 ab. Dies muss bei der Berechnung der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten berücksichtigt werden. Dafür wird zunächst der molare Verteilungskoeffizient  $D_M^{\text{met/sil}^*}$  berechnet:

$$D_M^{\text{met/sil}^*} = \frac{X_{\text{met}}^M}{X_{\text{sil}}^M} \quad (18)$$

$X_{\text{met}}^M$  und  $X_{\text{sil}}^M$  sind die Molenbrüche von M im Metall und im Silikat.

Für den Molenbruch von M im Metall gilt:

$$X_{\text{met}}^M = \frac{a_{\text{met}}^M}{\gamma_{\text{met}}^M} \quad (19)$$

Wobei  $a_{\text{met}}^M$  die Aktivität und  $\gamma_{\text{met}}^M$  der Aktivitätskoeffizient ist. Für die Silikatphase kann der Molenbruch  $X_{\text{sil}}^M$  verwendet werden, da  $\gamma_{\text{sil}}^M$  als konstant anzunehmen ist. Den Aktivitätskoeffizienten von M in der Legierung erhält man aus der in 3.3 beschriebenen Rechnung. Für Term (18) gilt dementsprechend.

$$D_M^{\text{met/sil}^*} = \frac{a_{\text{met}}^M}{\gamma_{\text{met}}^M \cdot X_{\text{sil}}^M} \quad (20)$$

Da die Aktivität von M der reinen Metallphase entsprechen soll, ist  $a_{met}^M = 1$ . Löst man nach  $X_{sil}^M$  auf erhält man:

$$X_{sil}^M = \frac{1}{\gamma_{met}^M \cdot D_M^{met/sil*}} \quad (21)$$

Dieser Molenbruch entspricht der Löslichkeit  $X_{sol}^M$  von M im Silikat. Der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient zwischen reiner Metallphase und Silikat  $D_{sol}^{*M}$  lautet:

$$D_{sol}^{*M} = \frac{1}{X_{sol}^M} \quad (22)$$

Setzt man (21) in (22) ein, erhält man:

$$D_{sol}^{*M} = \gamma_{met}^M \cdot D_M^{met/sil*} = \gamma_{met}^M \cdot \frac{X_{met}^M}{X_{sil}^M} \quad (23)$$

Da der Molenbruch der Konzentration multipliziert mit einem konstanten Umrechnungsfaktor A entspricht, kann man (23) wie folgt umrechnen und erhält damit wieder ein Konzentrationsverhältnis:

$$D_{sol}^M = A \cdot \gamma_{met}^M \cdot \frac{C_{met}^M}{C_{sil}^M} = A \cdot \gamma_{met}^M \cdot D_M^{met/sil} \quad (24)$$

### 3.5 Bestimmung des Metall/Eisen-Austauschkoeffizienten

Der unter 3.4 beschriebene Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient ist von der Sauerstoffugazität abhängig. Dieses erschwert den Vergleich verschiedener Versuche bei unterschiedlichen Sauerstoffugazitäten. O'NEILL (1992) formuliert die Verteilung von siderophilen Elementen zwischen einem Fe-haltigem Metall und einer FeO-haltigen Schmelze als Austauschreaktion zu beschreiben:



x ist hierbei die Valenz des siderophilen Elements in der Silikatschmelze. Der aus (e) resultierende Austauschkoefizient lautet demzufolge:

$$K_D^{M-Fe} = \frac{\frac{c_{\text{met}}^M}{c_{\text{sil}}^M}}{\frac{c_{\text{met}}^{Fe}}{c_{\text{sil}}^{Fe}}} = \frac{D_M^{\text{met-sil}}}{D_{Fe}^{\text{met-sil}}} \quad (25)$$

Der Austauschkoefizient  $K_D$  ist unabhängig von der Sauerstoffugazität, setzt allerdings die gleiche Valenz von Eisen und des untersuchten Metalls voraus. Er eignet sich daher besonders zur Auswertung von Hochdruckexperimenten, bei denen die Sauerstoffugazität nicht in situ gemessen werden kann.

## 4 Ergebnisse

Wie unter 1.2 erwähnt ist der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient von der Sauerstoffugazität ( $f_{\text{O}_2}$ ), der Temperatur (T), dem Gesamtdruck (p) und der Zusammensetzung der Metall- und der Silikatphase (X) abhängig. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Eisen, Nickel, Kobalt und der für die Hochdruckversuche verwendeten  $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17}$ -Legierung wurden zunächst Versuche unter Atmosphärendruck in den vertikalen Gasmischöfen des Institutes für Geologie und Mineralogie an der Universität zu Köln durchgeführt. Der detaillierte Versuchsaufbau ist unter Punkt 2.1.1 beschrieben.

Anschließend wurden an der Stempelzylinderpresse des Instituts für Mineralogie an der Universität Münster sowie an den Stempelzylinder- und den Vielstempelpressen am Bayerischen Geoinstitut der Universität Bayreuth isobare Versuche zur Feststellung der Temperaturabhängigkeit bei erhöhtem Druck durchgeführt. Die Versuchsaufbauten der Hochdruckversuche sind unter Punkt 2.1.2 detailliert beschrieben.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit muss die Abhängigkeit des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von der Sauerstoffugazität bekannt sein. Deshalb wurden in den vertikalen Gasmischöfen isotherme Versuche bei verschiedenen Sauerstoffugazitäten durchgeführt. Dies erlaubt, die Löslichkeit von FeO, NiO und CoO in der Silikatschmelze in Abhängigkeit von der Sauerstoffugazität zu bestimmen. Das ermöglicht, den Einfluss der Sauerstoffugazität auf das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten zu berechnen und danach den genauen Effekt der Temperatur zu bestimmen.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit unter hohem Gesamtdruck wurden Versuche bei konstantem Druck und unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Wegen der druckabhängigen Schmelzpunkterhöhung der Metall- und Silikatphase waren die Temperaturbereiche, in denen diese Versuche durchgeführt werden konnten, z. T. relativ klein. Wie schon in Kapitel 2.1.3 erwähnt, ist ab einem Druck von ca. 2.5 GPa der Schmelzpunkt der Silikatschmelze höher als der der verwendeten FeNiCo-Legierung. Der Schmelzpunkt der Silikatphase bestimmt die Mindesttemperatur für die Versuche. Die Maximaltemperatur wird durch apparative Grenzen bestimmt. So ist die Maximaltemperatur bei der Stempelzylinderpresse 1850 °C. Bei der Vielstempelpresse ist die Maximaltemperatur 2300 °C.

Bei den Hochdruckversuchen wird die Sauerstoffugazität durch das Fe/FeO-Gleichgewicht zwischen der Fe-haltigen Legierung und der FeO-angereicherten Schmelze eingestellt. Die Bestimmung der Sauerstoffugazität erfolgt nach dem Versuch anhand des FeO-Gehaltes in der Silikatschmelze auf dem unter 3.1 beschriebenen Wege.

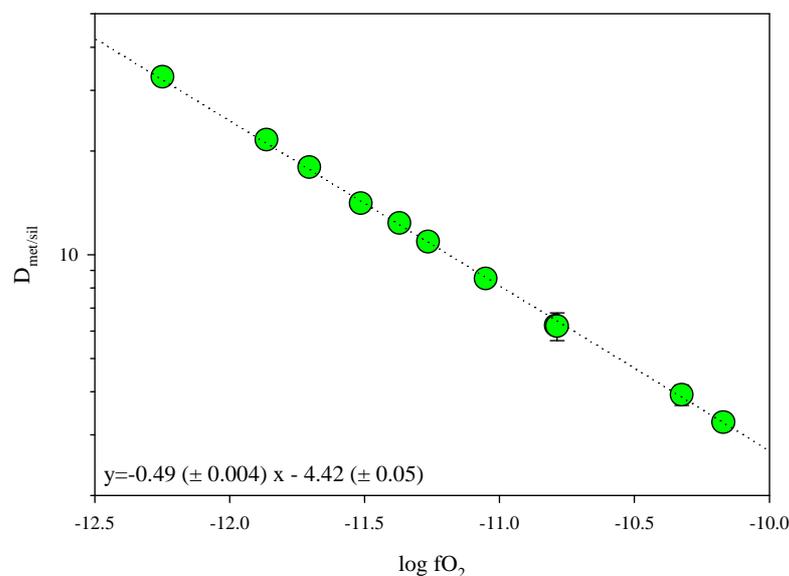
Alternativ zur Bestimmung der Sauerstoff fugazität aus dem FeO-Gehalt in der Silikatschmelze und anschließender Rückrechnung der Messwerte auf eine bestimmte Sauerstoff fugazität kann der Metall/Eisen-Austauschkoeffizient ( $K_D^{M-Fe}$ ) genutzt werden, dessen Bestimmung unter 3.5 beschrieben wird. Der  $K_D^{M-Fe}$  ist unabhängig von der Sauerstoff fugazität, was den direkten Vergleich verschiedener Datensätze und somit die direkte Beurteilung der Temperaturabhängigkeit erlaubt.

## 4.1 Versuche bei Atmosphärendruck

### 4.1.1. Eisen

Um den Einfluss der Sauerstoff fugazität auf das Löslichkeitsverhalten von FeO in Silikatschmelzen zu überprüfen, wurden Versuche bei 1400 °C und Sauerstoff fugazitäten zwischen  $10^{-12.25}$  und  $10^{-10.17}$  durchgeführt. Dies entspricht einem Sauerstoff fugazitätsbereich zwischen -2.55 und -0.47 logarithmischen Einheiten relativ zum Eisen-Wüstit-Puffer.

Dabei wurde mit der in 2.1.1 beschriebenen Schlaufentechnik reines Eisen mit einer Silikatschmelze, deren Zusammensetzung dem eutektischen Punkt des Zweistoffsystems Anorthit-Diopsid entspricht, equilibriert.



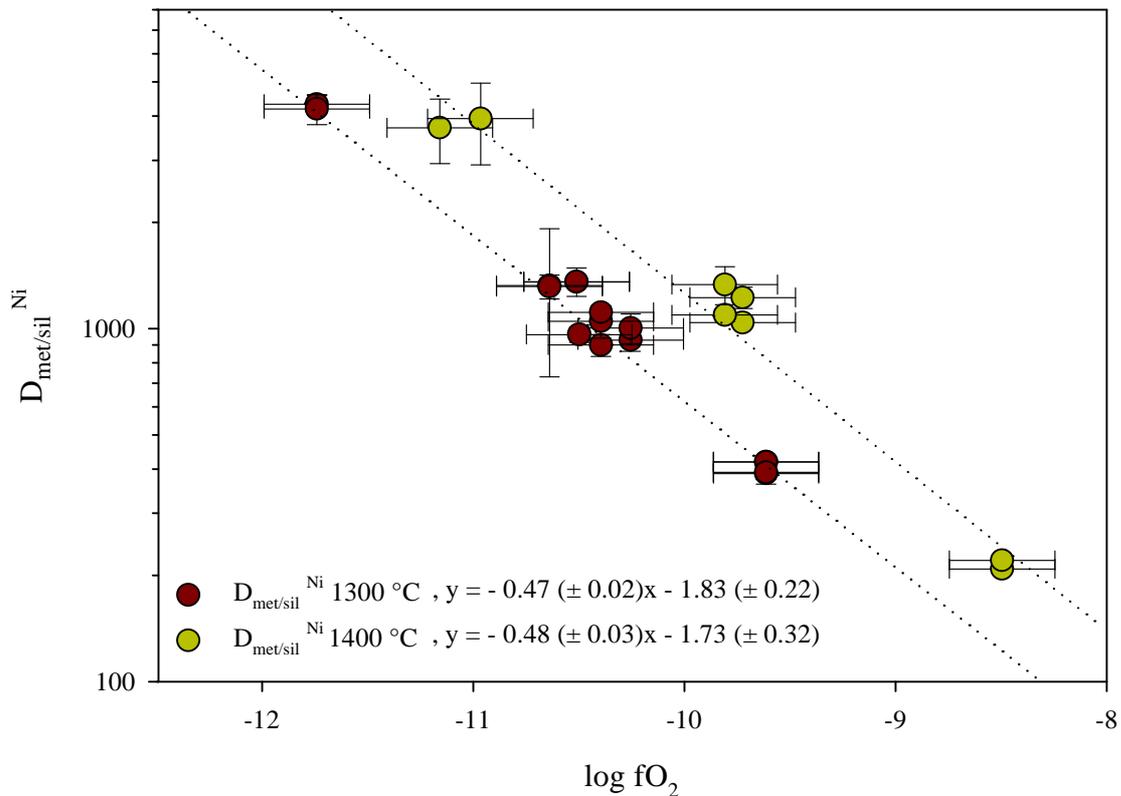
**Abbildung 21:** Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient von Eisen gegen den Logarithmus der Sauerstoff fugazität bei 1400 °C. Das Vierfache der Steigung der Geradengleichung der Regressionsgeraden entspricht der Wertigkeit. Dementsprechend liegt Eisen zweiwertig (ermittelte Wertigkeit ist  $1.96 \pm 0.01$ ) als FeO in der Schmelze vor.

Abbildung 21 zeigt eine deutliche lineare Abhängigkeit des Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens von der Sauerstoffugazität. Der ermittelte Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient liegt zwischen 32.81 ( $\log p_{\text{O}_2} = -12.25$ ) und 3.21 ( $\log p_{\text{O}_2} = -10.17$ ). Damit kann Eisen nach der Nomenklatur als moderat bis mäßig siderophiles Element bezeichnet werden. Außerdem zeigt Abbildung 21, dass Eisen mit zunehmender Sauerstoffugazität weniger siderophil wird. Zusätzlich kann man aus der Steigung der Regressionsgeraden die Wertigkeit von Eisen in der Silikatschmelze bestimmen. Sie ist  $1.96 \pm 0.01$ , was der erwarteten Valenz des Eisenions von 2 entspricht. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind im Anhang in Tabelle 2 zu finden.

#### 4.1.2 Nickel

Zur Bestimmung des Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens von Nickel bei Atmosphärendruck wurden Versuche bei 1300 und 1400 °C und Sauerstoffugazitäten zwischen  $10^{-9.6}$  und  $10^{-11.9}$  (1300 °C) und  $10^{-8.5}$  und  $10^{-11.2}$  (1400 °C) durchgeführt. Dies entspricht einem Sauerstoffugazitätsbereich zwischen +1.1 und -1.1 (1300 °C) und +1.2 und -1.5 (1400 °C) logarithmischen Einheiten relativ zum Eisen-Wüstit-Puffer. Dafür wurde die unter 2.1.1 beschriebene Schlaufentechnik genutzt. Die vollständigen Werte der durchgeführten Versuche sind im Anhang in Tabelle 3 dargestellt.

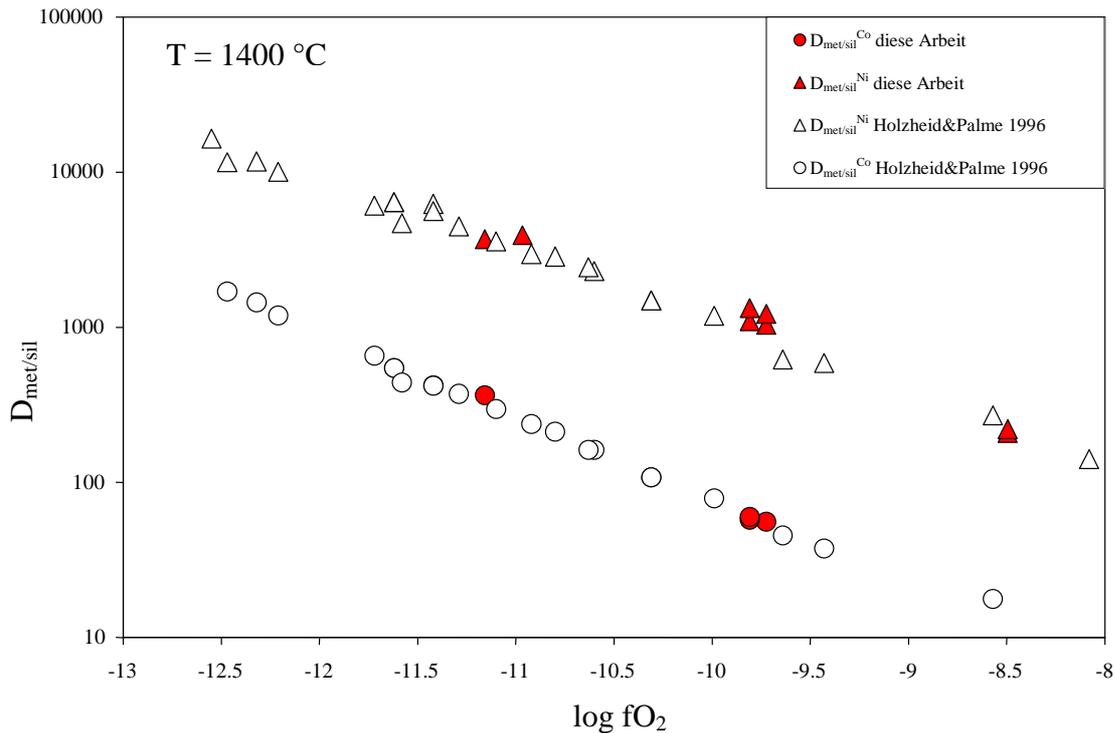
Abbildung 22 zeigt die Abhängigkeit des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von der Sauerstoffugazität bei 1300 und 1400 °C. Der ermittelte Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient im untersuchten Sauerstoffugazitätsbereich liegt bei 1300 °C zwischen 4318 und 388 und bei 1400 °C zwischen 1224 und 208. Nickel ist dementsprechend nach der Nomenklatur ein moderat siderophiles Element. Die Abbildung zeigt, dass Nickel mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck lithophiler wird. Aus der Steigung der Regressionsgeraden kann man die Valenz, mit der Nickel in der Silikatschmelze vorliegt, errechnen. Nach der in 3.2 gezeigten Rechnung entspricht die Valenz, mit der Nickel in der Silikatschmelze vorliegt dem Vierfachen der Steigung der ermittelten Regressionsgeraden. Die ermittelte Wertigkeit, mit der Nickel in der Silikatschmelze vorliegt, ist zwischen  $1.88 \pm 0.08$  (1300 °C) und  $1.92 \pm 0.12$  (1400 °C). Im Rahmen des Fehlers stimmen die Steigungen bei 1300 und 1400 °C überein (Abbildung 22).



**Abbildung 22:** Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient von Nickel bei 1300 und 1400 °C gegen den Logarithmus der Sauerstoffugazität. Die Geradengleichungen der Regressionsgeraden zeigen, dass Nickel zweiwertig als NiO in der Schmelze vorliegt. Die aus der Steigung der Geraden ermittelte Wertigkeit liegt zwischen  $1.88 \pm 0.08$  und  $1.92 \pm 0.12$ . Der Abstand der beiden Geraden repräsentiert die Abhängigkeit des  $D_{\text{met/sil}}$  von der Temperatur. Eine Erhöhung der Temperatur um 100 °C hat ungefähr eine Verdoppelung des  $D_{\text{met/sil}}$  zur Folge.

Der Abstand der beiden aufgetragenen Regressionsgeraden entspricht der Temperaturabhängigkeit von Nickel. Bei gleicher Sauerstoffugazität hat eine Erhöhung der Temperatur um 100 °C eine Verdopplung des Wertes von  $D_{\text{met/sil}}$  zur Folge.

Abbildung 23 vergleicht die Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel und Kobalt als Funktion des Logarithmus der Sauerstoffugazität von HOLZHEID&PALME (1996A) mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten. Abbildung 23 zeigt, dass die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten gut mit diesen Literaturdaten übereinstimmen.



**Abbildung 23:** Vergleich des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient von Nickel und Kobalt gegen den Logarithmus der Sauerstoffugazität aus HOLZHEID&PALME (1996B) mit den Daten dieser Arbeit.

Für praktische Anwendungen ist die Angabe der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten vom absoluten Sauerstoffpartialdruck nicht zweckmäßig, da der Verteilungskoeffizient bei gleicher Sauerstoffugazität stark von der Temperatur abhängt. Man normiert deshalb die Verteilungskoeffizienten auf denselben FeO-Gehalt im Silikat. Meistens bezieht man sich auf das Fe-FeO-Gleichgewicht und spricht vom Eisen-Wüstit-Puffer. Wüstit ist  $\text{Fe}_x\text{O}_{1-x}$ . Der Sauerstoffpartialdruck des Eisen-Wüstit-Gleichgewichts ist geringfügig niedriger als der von Fe und stöchiometrischem FeO (SATO 1978). Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurden die experimentellen Daten auf 2.3 logarithmische Einheiten unterhalb der Sauerstoffugazität des Eisen-Wüstit-Puffers bei der jeweiligen Temperatur umgerechnet. Dies ist die Sauerstoffugazität die vermutlich bei der Kernbildung der Erde geherrscht hat (siehe 8.9).

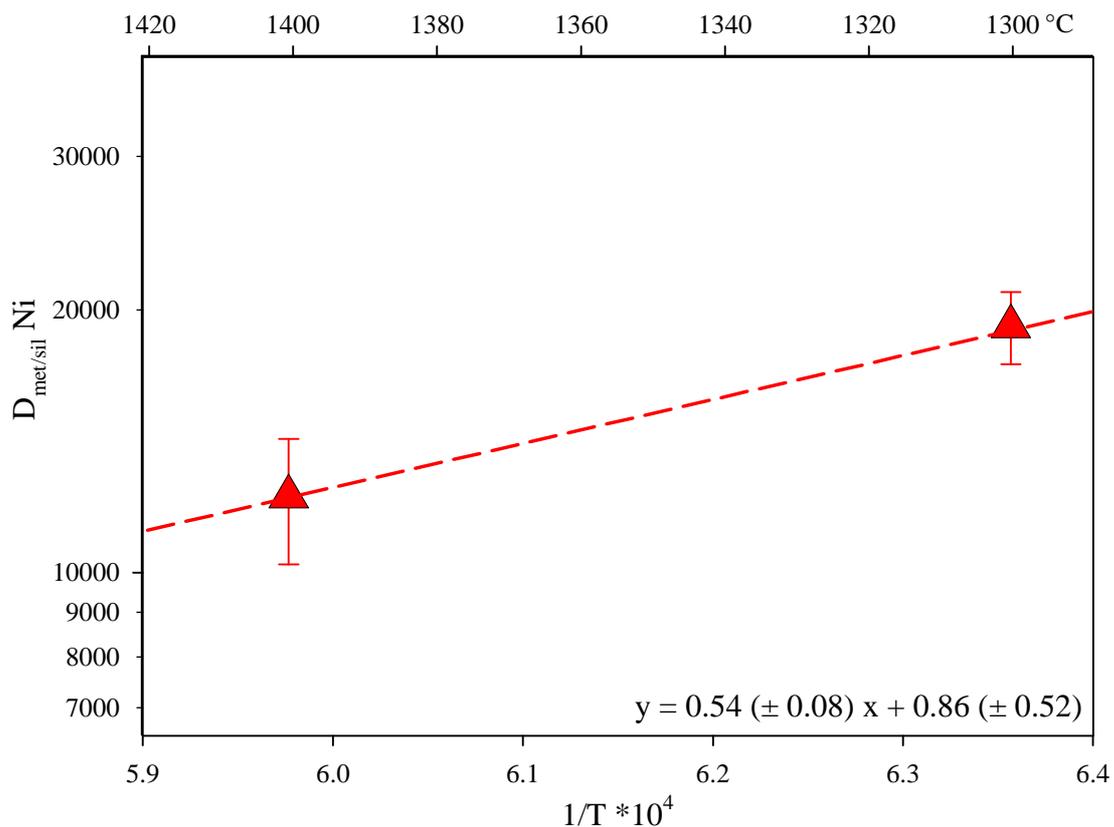
Abbildung 24 zeigt den Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten als Funktion der Temperatur in Kelvin, dargestellt als  $1/T \cdot 10^4$ . Die Steigung der aus den experimentellen Werten ermittelten Regressionsgeraden ( $y = 0.54 (\pm 0.08) x + 0.86 (\pm 0.52)$ ) entspricht der Temperaturabhängigkeit des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient von Nickel bei Atmosphärendruck. Die positive Steigung der Regressionsgeraden zeigt einen zunehmend lithophilen Charakter von Nickel mit zunehmender Temperatur. Trotz der Korrektur der Sauerstoffugazität ist eine Streuung der Werte bei gleicher Temperatur zu beobachten. Sie repräsentiert die Abweichung der

einzelnen Punkte von der für die Sauerstoffugazitätsabhängigkeit errechneten Regressionsgeraden (siehe Tabelle 5). Deshalb wurde in Abbildung 24 der Mittelwert der einzelnen Werte bei gleicher Temperatur eingetragen. Bei der Berechnung der Standardabweichung des Mittelwertes wurden die Fehler der einzelnen Werte nicht berücksichtigt.

Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten normiert auf $\log fO_2 = IW-2.3$ bei					
1300 °C			1400 °C		
20070	±	1441	12866	±	442
21690	±	2082	15155	±	1059
16617	±	1186	12322	±	493
15886	±	786	15016	±	1843
19409	±	2043	9356	±	1941
20561	±	956	12298	±	3209
22060	±	498	10075	±	81.4
22119	±	2045	10647	±	298
18702	±	1454			
18586	±	1057			
17985	±	1705			
17453	±	369			
18454	±	343			
18430	±	1441			
Mittelwert		19144			12217
Standardabweichung		± 1816			± 2005

**Tabelle 5:** Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel bei 1300 und 1400 °C. Die Sauerstoffugazität wurde auf 2.3 logarithmische Einheiten unterhalb des Eisen-Wüstit-Puffers umgerechnet.

Die Versuche bei Atmosphärendruck mit Nickel zeigen, dass eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks sowie eine Erhöhung der Temperatur eine größere Löslichkeit des zweiwertigen Nickeloxids in einer Silikatschmelze zur Folge hat.

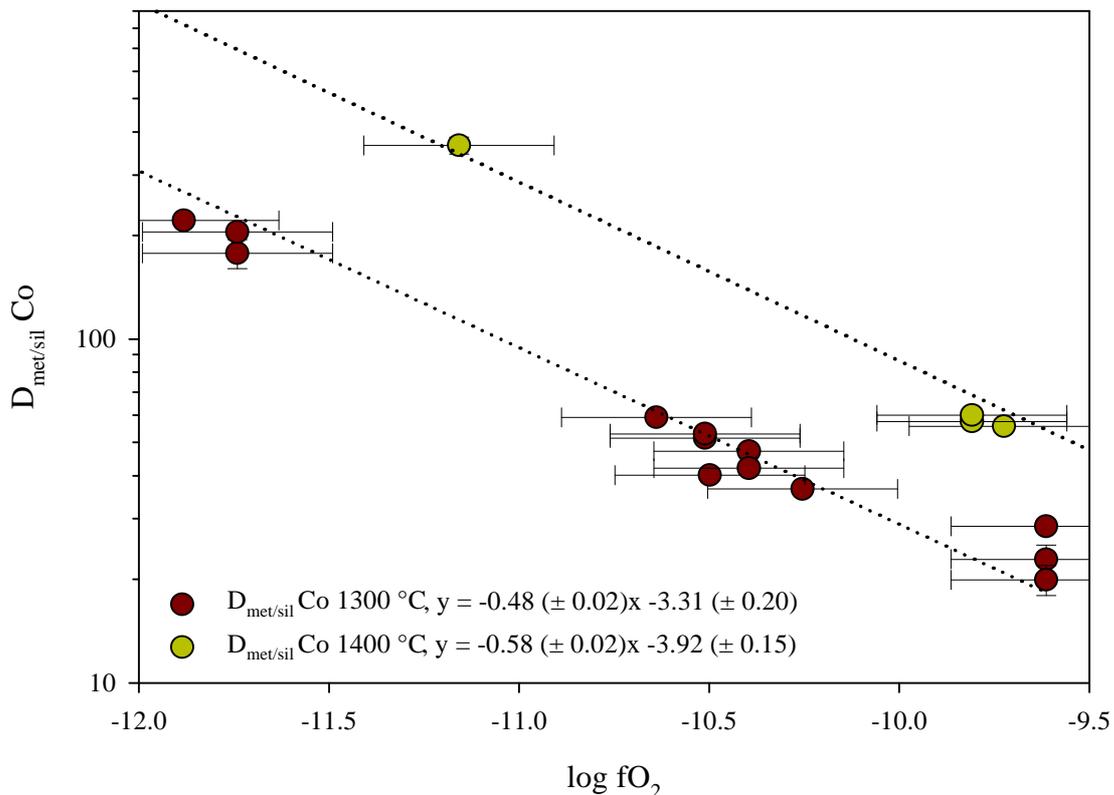


**Abbildung 24:** Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel gegen  $1/T \cdot 10^4$ . Die Werte wurden anhand der Geradensteigung aus Abbildung 22 auf 2.3 logarithmische Einheiten unter der Sauerstofffugazität des Eisen-Wüstit-Puffers zurückgerechnet. Die Geradengleichung der Regressionsgeraden ( $y = 0.54 (\pm 0.08) x + 0.86 (\pm 0.52)$ ) repräsentiert die Temperaturabhängigkeit. Die aufgetragenen Werte entsprechen dem aus den Werten für den  $D_{\text{met/sil}}$  bei einer Temperatur ermitteltem Mittelwert (siehe Tabelle 5).

#### 4.1.3 Kobalt

Zur Bestimmung des Metall/Silikat-Verhaltens von Kobalt bei Atmosphärendruck wurden Versuche bei 1300 und 1400 °C und Sauerstofffugazitäten zwischen -9.6 und -11.7 (1300 °C) und -9.7 und -11.2 (1400 °C) logarithmischen Einheiten durchgeführt. Dies entspricht einem Sauerstofffugazitätsbereich zwischen + 1.0 und -1.1 (1300 °C) und -0.1 und -1.5 (1400 °C) logarithmischen Einheiten relativ zum Eisen-Wüstit-Puffer. Dafür wurde mit der in 2.1.1 beschriebenen Schlaufentechnik Kobaltdraht mit einer eutektischen Anorthit-Diopsid-Schmelze equilibriert. Die vollständigen Werte der Versuche mit Kobalt unter Atmosphärendruck sind in Kapitel 8.4 aufgeführt.

Abbildung 25 zeigt den experimentell ermittelten Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Kobalt bei 1300 und 1400 °C, aufgetragen gegen den Logarithmus der Sauerstofffugazität.



**Abbildung 25:** Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient von Kobalt bei 1300 und 1400 °C gegen den Logarithmus der Sauerstoffugazität. Die eingezeichneten Geraden haben die Steigung 2, entsprechend der erwarteten Wertigkeit von Kobalt. Der Abstand der beiden Geraden repräsentiert die Abhängigkeit des  $D_{\text{met/sil}}$  von der Temperatur. Die eingetragenen Geradengleichungen repräsentieren die aus den Werten einer Temperatur ermittelte Abhängigkeit von der Sauerstoffugazität.

Der ermittelte Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient für den untersuchten Sauerstoffugazitätsbereich liegt bei 1300 °C zwischen 222 und 20 und bei 1400 °C zwischen 366 und 56. Die Abbildung zeigt, dass Kobalt mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck einen zunehmend lithophilen Charakter bekommt. Dementsprechend ist Kobalt nach der Nomenklatur ein moderat siderophiles Element.

Die Steigungen der errechneten Regressionsgeraden für die Abhängigkeit von der Sauerstoffugazität weichen mit  $1.92 \pm 0.08$  bei 1300 °C und  $2.32 \pm 0.08$  bei 1400 °C relativ stark von der erwarteten Steigung von 2 ab. Die in Abbildung 25 eingezeichnete Gerade mit der Steigung 2 zeigt aber, dass die Werte im Rahmen des Fehlers auf die erwartete Gerade passen, Kobalt also zweiwertig in der Silikatschmelze vorliegt. Der Abstand der beiden Regressionsgeraden spiegelt die Temperaturabhängigkeit des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Kobalt bei gleicher Sauerstoffugazität wider.

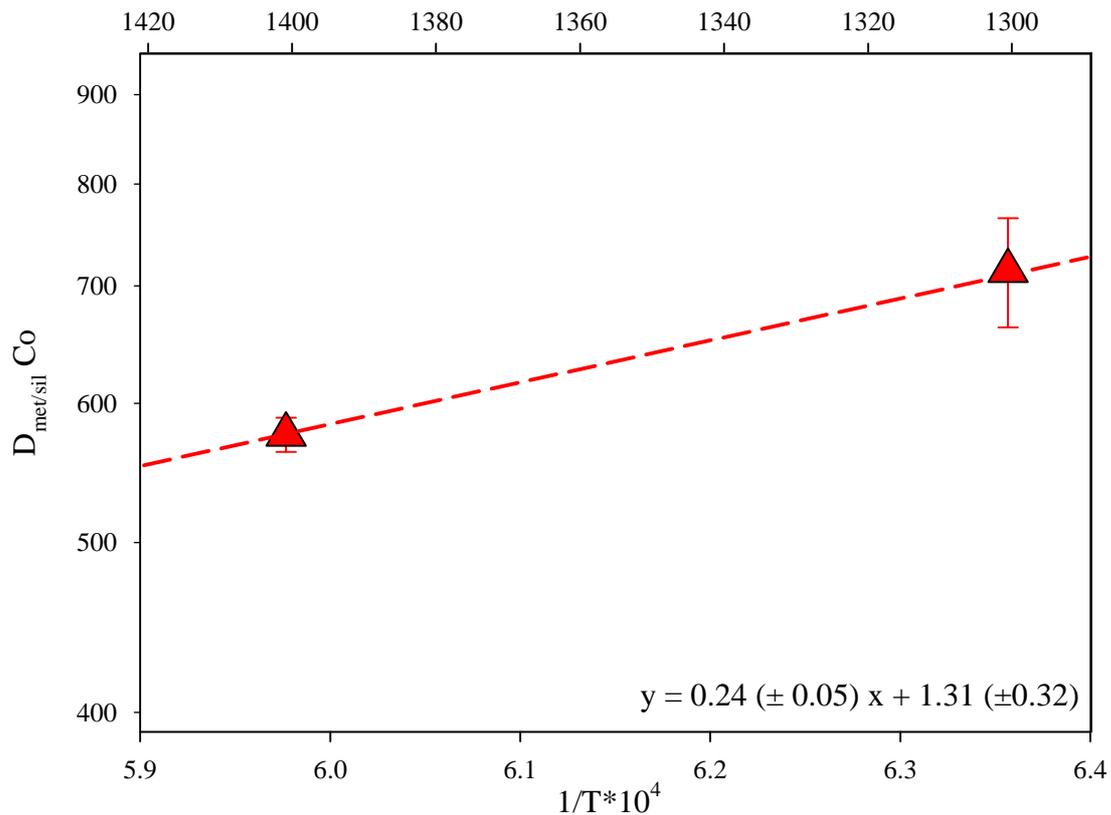
In Abbildung 23 sieht man den Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten mit denen aus HOLZHEID&PALME (1996B). Wie auch bei Nickel stimmen die Daten von Kobalt gut mit den Literaturdaten überein.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurden die experimentell ermittelten Daten unter Verwendung der bestimmten Abhängigkeit von der Sauerstoffugazität auf die Sauerstoffugazität 2.3 logarithmische Einheiten unterhalb des Eisen-Wüstit-Puffers bei der entsprechenden Temperatur umgerechnet. Abbildung 26 zeigt das Arrhenius-Diagramm für Kobalt. Trotz der Korrektur der Sauerstoffugazität ist eine Streuung der Werte bei gleicher Temperatur zu beobachten. Sie repräsentiert die Abweichung der einzelnen Punkte von der für die Sauerstoffugazitätsabhängigkeit errechneten Regressionsgeraden. Deshalb wurde in Abbildung 26 der Mittelwert der einzelnen Werte (siehe Tabelle 6) bei einer Temperatur aufgetragen. Bei der Berechnung der Standardabweichung des Mittelwertes wurden die Fehler der einzelnen Werte nicht berücksichtigt.

Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten normiert auf $\log f_{O_2} = IW-2.3$ bei		
	1300 °C	1400 °C
	643 ± 2.98	588 ± 4.69
	719 ± 1.83	558 ± 11.0
	643 ± 0.07	582 ± 12.0
	701 ± 0.57	
	721 ± 7.41	
	708 ± 6.46	
	709 ± 13.0	
	817 ± 62.3	
	768 ± 26.1	
	759 ± 2.98	
	662 ± 1.83	
Mittelwert	714	576
Standardabweichung	±51	±13

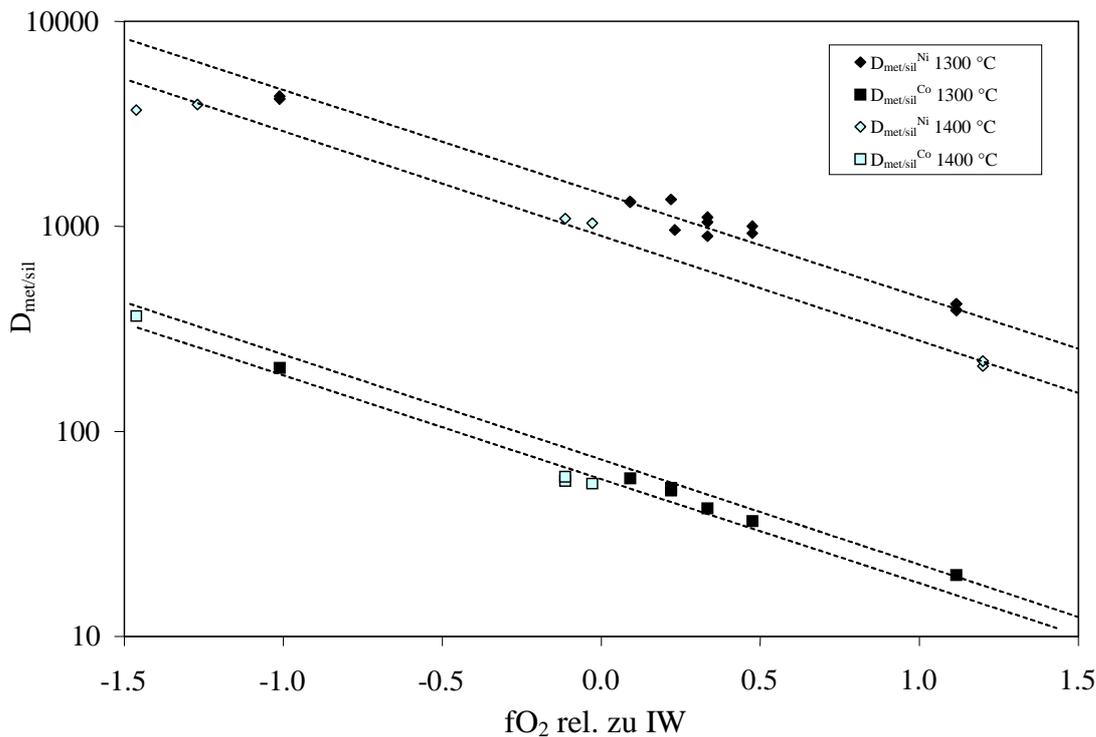
**Tabelle 6:** Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Kobalt bei 1300 und 1400 °C. Die Sauerstoffugazität wurde auf 2.3 logarithmische Einheiten unterhalb des Eisen-Wüstit-Puffers umgerechnet.

Die positive Steigung der errechneten Regressionsgeraden zeigt, dass Kobalt mit zunehmender Temperatur eine bessere Löslichkeit in der Silikatschmelze vorweist.



**Abbildung 26:** Logarithmus des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Kobalt gegen  $1/T \cdot 10^4$ . Die Werte wurden anhand der Geradensteigung aus Abbildung 25 auf 2.3 logarithmische Einheiten unterhalb der Sauerstofffugazität des Eisen-Wüstit-Puffers zurückgerechnet. Die Geradengleichung der Regressionsgeraden repräsentiert die Temperaturabhängigkeit. Die aufgetragenen Werte entsprechen dem aus den Werten für den  $D_{\text{met/sil}}$  bei gleicher Temperatur ermitteltem Mittelwert (siehe Tabelle 6).

Der Vergleich der Geradensteigung für die Temperaturabhängigkeit von Kobalt von  $0.24 \pm 0.05$  mit der Geradensteigung für die Temperaturabhängigkeit von Nickel ( $0.57 \pm 0.08$ ) zeigt, dass Nickel deutlich stärker von der Temperatur abhängig ist als Kobalt. Das zeigt auch Abbildung 27. Hier ist der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient von Nickel und Kobalt bei 1300 und 1400 °C gegen die Sauerstofffugazität relativ zum Eisen-Wüstit-Puffer aufgetragen. Die Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel und Kobalt weisen die gleiche Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck auf, was sich in den parallel verlaufenden Regressionsgeraden zeigt. Die unterschiedliche Abhängigkeit von der Temperatur zeigt sich in dem unterschiedlich großen Abstand der beiden Geraden für 1300 und 1400 °C.

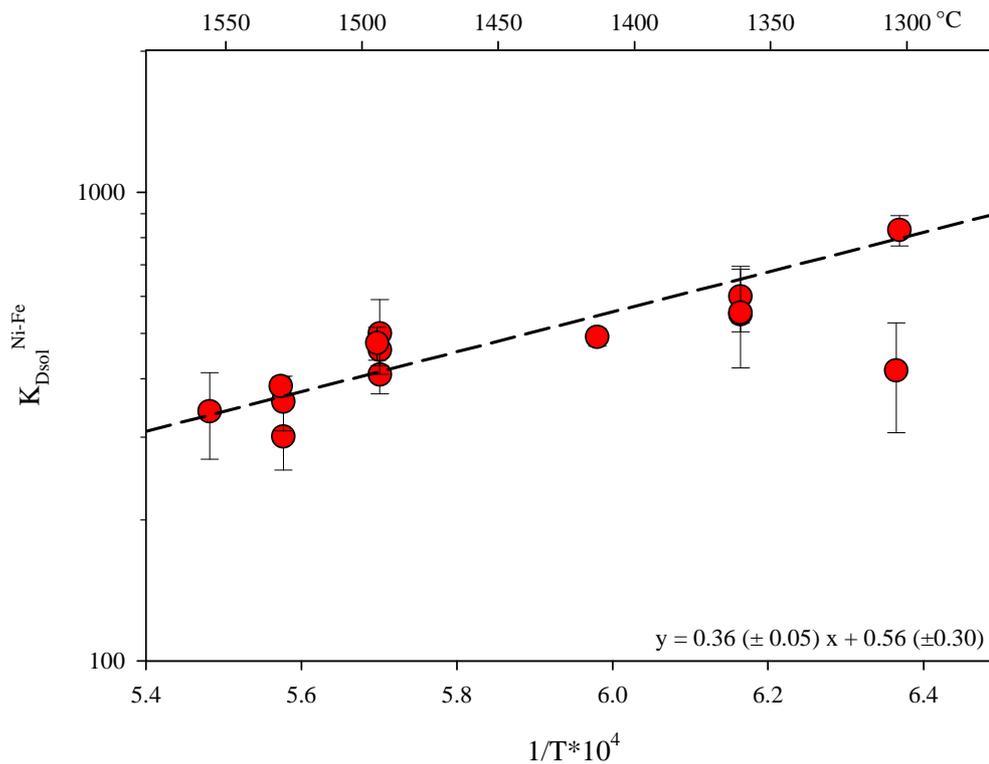


**Abbildung 27:** Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient von Nickel und Kobalt bei 1300 und 1400 °C gegen die Sauerstoff fugazität relativ zum Eisen-Wüstit-Puffer. Die verschiedenen Abstände der Geraden bei 1300 und 1400 °C bei Nickel und Kobalt zeigen die unterschiedliche Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Versuche bei Atmosphärendruck mit Kobalt zeigen, dass eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks sowie eine Erhöhung der Temperatur eine größere Löslichkeit des zweiwertigen Kobaltoxids in einer Silikatschmelze zur Folge hat. Kobalt zeigt die gleiche Abhängigkeit von der Sauerstoff fugazität wie Nickel, ist aber weniger stark von der Temperatur abhängig.

#### 4.1.4 KOVAR ( $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17}$ )

Zur Bestimmung des Metall/Silikat-Verhaltens von Eisen, Nickel und Kobalt in einer  $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17}$ -Legierung wurden in den vertikalen Gasmischöfen des Institutes für Geologie und Mineralogie an der Universität zu Köln Versuche von 1300 ° bis 1550 °C durchgeführt. Dabei wurden die Versuche unterhalb des Schmelzpunktes der Legierung (1450 °C) mit der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Schlaufentechnik und die Versuche oberhalb des Schmelzpunktes mit der ebenfalls unter 2.1.1 beschriebenen Tiegeltechnik durchgeführt. Bei den Versuchen wurde die Legierung zwischen 1 und 21 Stunden mit einer silikatischen Schmelze von basaltischer Zusammensetzung (siehe 2.1.3, Tabelle 2, basaltisches Silikat) equilibriert.

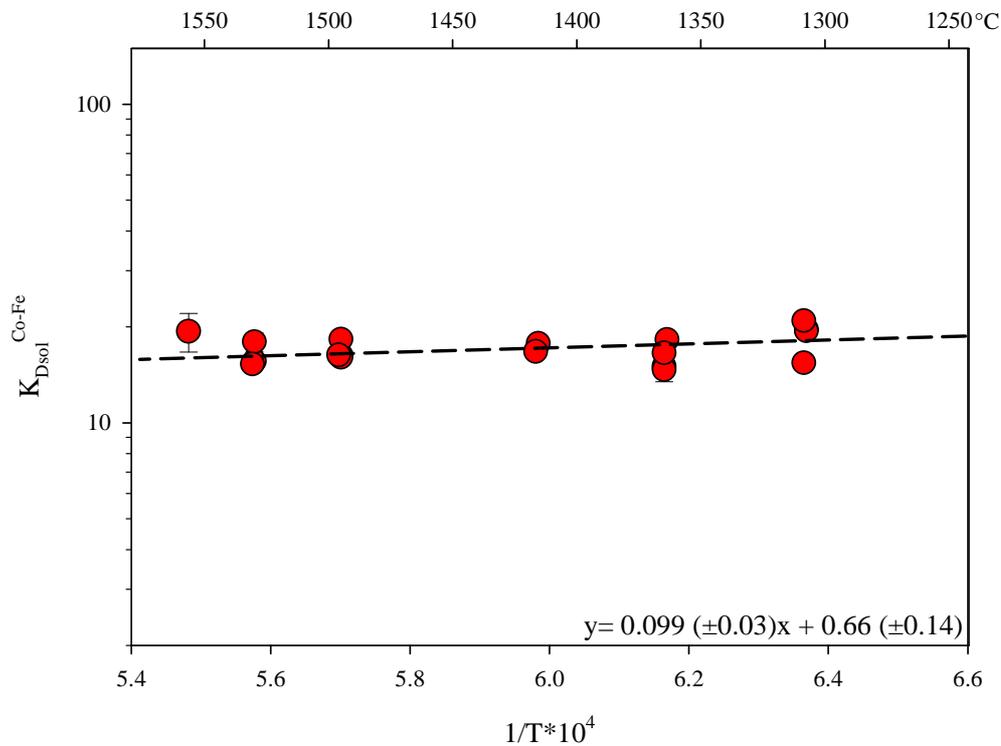


**Abbildung 28:** Temperaturabhängigkeit der Austauschkoefizienten von Nickel in der Arrhenius-Auftragung. Die angegebene Geradengleichung ist die der errechneten Regressionsgeraden, die die Temperaturabhängigkeit wiedergibt.

Abbildung 28 und Abbildung 29 zeigen die Temperaturabhängigkeiten von Nickel und Kobalt. Hierfür wurden zunächst die aus den Konzentrationen bestimmten Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten mit der unter 3.4 beschriebenen Methode auf eine Aktivität der Metalle in der Legierung von 1 korrigiert. Damit entspricht die Löslichkeit des Metalls der erwarteten Löslichkeit bei der Verwendung einer reinen Metallphase und man erhält  $D_{sol}^M$ . Um den Effekt der Sauerstoffugazität vernachlässigen zu können, wurde anschließend aus den korrigierten Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten der Eisen/Nickel- und Eisen/Kobalt-Austauschkoeffizient ( $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$ ,  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$ ) gebildet. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurde der Austauschkoefizient auf einer logarithmischen Skala gegen  $1/T \cdot 10^4$  (Temperatur in Kelvin) aufgetragen. Aus den Punkten wurde eine Regressionsgerade errechnet, deren Steigung die Temperaturabhängigkeit darstellt. Die Versuchsparameter, die gemessenen Metallkonzentrationen sowie die errechneten Verteilungs- und Austauschkoefizienten sind im Anhang 8.5 in Tabelle 5 a-5 d zu finden.

Anhand der Regressionsgeraden von Abbildung 28 sieht man eine deutliche Temperaturabhängigkeit des  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$ . Eine Erhöhung der Temperatur hat eine Erniedrigung des Austauschkoefizienten zur Folge, was einer Erhöhung der Konzentration von Nickel in der Schmelze

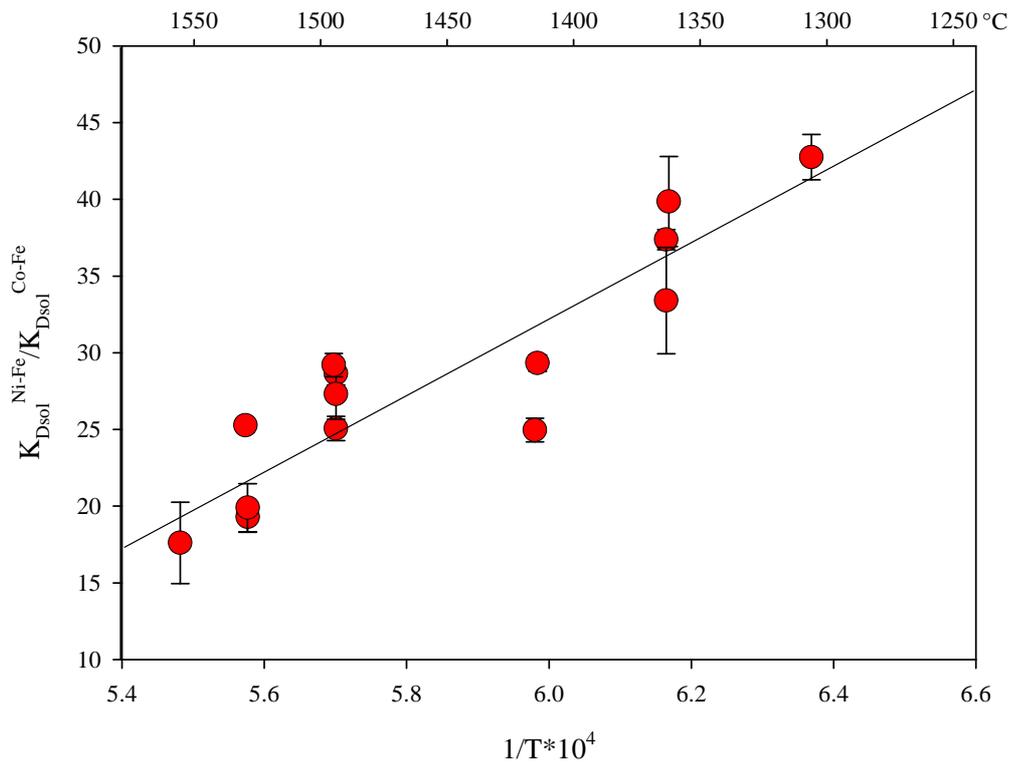
entspricht. Das entspricht den Ergebnissen der Versuche mit einer reinen Nickelphase von 4.1.2.



**Abbildung 29:** Temperaturabhängigkeit der Austauschkoefizienten von Kobalt in der Arrhenius-Auftragung. Die angegebene Geradengleichung ist die der errechneten Regressionsgeraden, die die Temperaturabhängigkeit wiedergibt.

Die Temperaturabhängigkeit von Kobalt ist wesentlich geringer als die von Nickel, wie die Regressionsgerade von Abbildung 29 zeigt. Eine Erhöhung der Temperatur hat eine wenn auch nur geringfügige Reduktion des Austauschkoefizienten und damit eine Erhöhung der Konzentration von Kobalt in der Silikatschmelze zur Folge. Der Unterschied der Temperaturabhängigkeit zwischen den Austauschkoefizienten von Nickel und Kobalt zeigt sich auch deutlich in der temperaturabhängigen Veränderung des Verhältnisses der beiden Austauschkoefizienten (Abbildung 30).

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Temperaturabhängigkeiten für Nickel und Kobalt zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von HOLZHEID&PALME (1996B) ermittelten Werten, obwohl die Steigung der daraus bestimmten Regressionsgeraden geringfügig größer ist als die hier gezeigten.



**Abbildung 30.** Der Unterschied der Temperaturabhängigkeiten der Austauschkoefizienten von Nickel und Kobalt zeigt sich deutlich durch das Verhältnis der beiden Austauschkoefizienten, das mit zunehmender Temperatur kleiner wird.

Tabelle 7 zeigt den Vergleich der ermittelten Temperaturabhängigkeiten des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten für Nickel und Kobalt für die Versuche mit reinen Metallen, die Versuche mit der  $Fe_{54}Ni_{29}Co_{17}$ -Legierung und die von HOLZHEID&PALME (1996A) durchgeführten Versuche.

Eine Erhöhung der Temperatur um 100 °C ändert den  $D_{met/sil}$  um den Faktor:

	Versuche mit reinen Metallphasen	Versuche mit $Fe_{54}Ni_{29}Co_{17}$ -Legierung	Versuche von HOLZHEID ET AL 1996
$D_{met/sil} Ni$	$y = 0.54 (\pm 0.08)x + 0.86 (\pm 0.52)$	$y = 0.36 (\pm 0.05)x + 0.56 (\pm 0.36)$	$y = 0.54 (\pm 0.04)x + 0.72 (\pm 0.20)$
Faktor	0.66	0.76	0.66
$D_{met/sil} Co$	$y = 0.24 (\pm 0.05)x + 1.31 (\pm 0.32)$	$y = 0.099 (\pm 0.03)x + 0.66 (\pm 0.14)$	$y = 0.11 (\pm 0.07)x + 2.15 (\pm 0.41)$
Faktor	0.83	0.97	0.92

**Tabelle 7:** Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten bei Atmosphärendruck. Für die Ermittlung der Temperatur abhängigkeit wurden die Werte auf eine Sauerstoff fugazität von 2.3 logarithmischen Einheiten unterhalb des Eisen-Wüstit-Puffers zurückgerechnet.

Der errechnete Faktor zeigt die Veränderung des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten bei einer Temperaturerhöhung von 100 °C. Die Steigungen der ermittelten Geradengleichung für die Temperaturabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten stimmen im Rahmen des Fehlers gut überein.

Die große Differenz zwischen den aus den Regressionsgeraden bestimmten absoluten Verteilungskoeffizienten für die Versuche mit reinen Metallen und den Versuchen mit der Fe<sub>54</sub>Ni<sub>29</sub>Co<sub>17</sub>-Legierung liegt eventuell an der Bestimmung von  $\gamma_{met}^M$  von Nickel und Kobalt nach GUILLERMET (1989).

## **4.2 Versuche bei hohen Drücken**

### **4.2.1 Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten bei hohen Drücken**

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel und Kobalt bei erhöhtem Druck wurden an den Stempelzylinderpressen des Instituts für Mineralogie der Universität Münster und des Bayerischen Geoinstitut der Universität Bayreuth Versuche bei 1 und 2.5 GPa, sowie an den Vielstempelpressen des Bayerischen Geoinstituts Versuche bei 5, 7 und 10 GPa durchgeführt. Dafür wurde eine silikatische Schmelze mit basaltischer Zusammensetzung (siehe Tabelle 2) mit einer Fe<sub>54</sub>Ni<sub>29</sub>Co<sub>17</sub>-Legierung equilibriert. Der genaue Versuchsaufbau wurde bereits 2.1.2.2 (Stempelzylinderpresse) und 2.1.2.3 (Vielstempelpresse) beschrieben. Die basaltische Schmelze sowie die Legierung wurden bereits bei Versuchen unter Atmosphärendruck verwendet (4.1.4), um die dort erhaltenen Ergebnisse direkt mit den Ergebnissen der Hochdruckversuche vergleichen zu können. Alle experimentell bestimmten Daten dieser Versuchsreihe sind im Anhang 8.6 in Tabelle 6 zu finden.

Wie schon unter 2.1.2 beschrieben, können die Versuche zur Temperaturabhängigkeit unter hohem Druck z. T. in nur einem sehr kleinen Temperaturbereich durchgeführt werden, da die Minimaltemperatur durch den Schmelzpunkt der Silikatschmelze bestimmt wird. Die Maximaltemperatur entspricht der in der Presse maximal durchführbaren Versuchstemperatur, die ebenfalls stark von dem Versuchsdruck abhängig ist. Bei den Versuchen zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurde versucht, möglichst den gesamten durchführbaren Temperaturbereich abzudecken (Tabelle 8). Bei Drücken über 10 GPa ist der Temperaturbereich zwi-

schen dem Schmelzpunkt der Silikatschmelze und der erreichbaren Maximaltemperatur so gering, dass eine genaue Bestimmung der Temperaturabhängigkeit nicht mehr möglich ist.

Druck	Temperaturbereich [°C]
1 atm	1300-1550
1 GPa	1400-1500
2.5 GPa	1440-1600
5 GPa	1600-2150
7 GPa	1720-2200
10 GPa	1950-2100

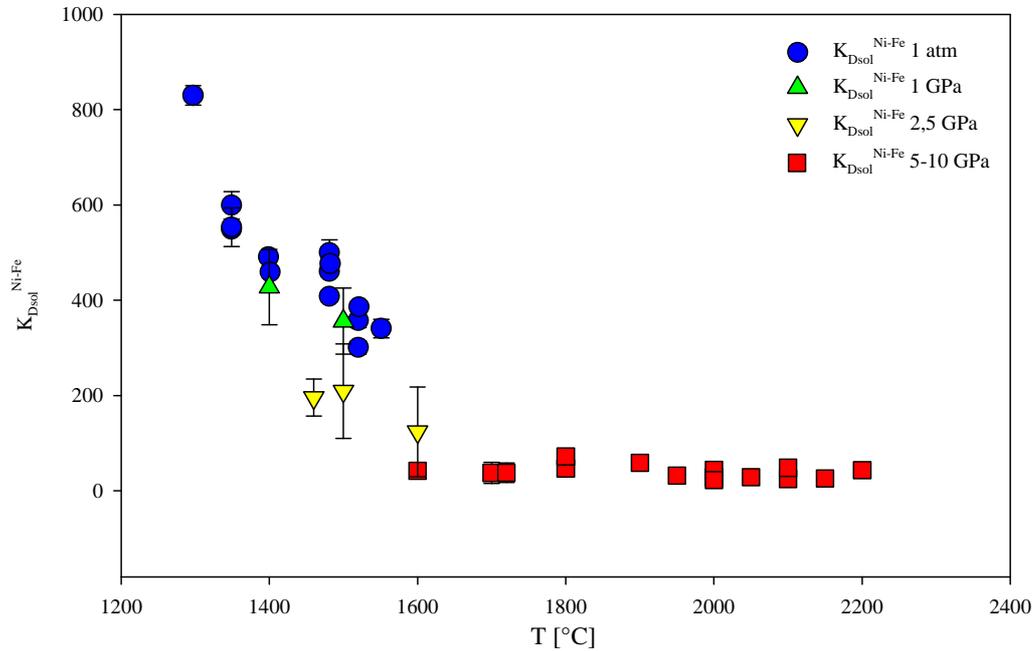
**Tabelle 8:** Temperaturbereiche der Versuche zur Feststellung der Temperaturabhängigkeit bei hohen Drücken.

Bei Hochdruckversuchen ist es nicht möglich, die Sauerstoffugazität die während des Versuchs herrscht, von außen zu beeinflussen. Der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient ist aber stark von der Sauerstoffugazität abhängig. Wie bereits unter 3.5 erwähnt, kann bei der Verwendung von eisenhaltigen Legierungen anstatt des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten auch der Austauschkoefizient  $K_D$  verwendet werden, wenn das untersuchte Element ebenfalls zweiwertig in der Schmelze vorliegt. Werden für die Versuche Legierungen anstatt reiner Metalle genutzt, muss die Aktivität des untersuchten Metalls in der Legierung vor der Berechnung des Austauschkoefizienten berücksichtigt werden (siehe 3.3 bis 3.5). Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse werden als auf die Aktivität der Komponenten in der Legierung hin korrigierte Nickel/Eisen- beziehungsweise Kobalt/Eisen-Austauschkoefizienten ( $K_{D_{\text{Sol}}}^{\text{Ni-Fe}}$ ,  $K_{D_{\text{Sol}}}^{\text{Co-Fe}}$ ) dargestellt.

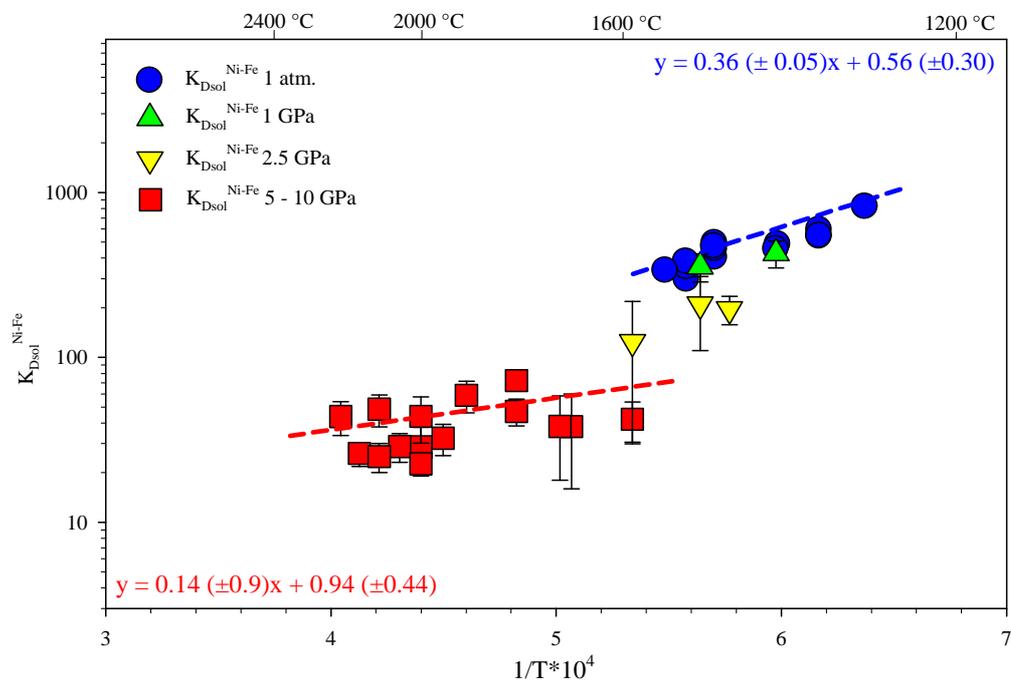
### *Nickel*

Abbildung 31 zeigt die aus den Experimenten ermittelte Temperaturabhängigkeiten des Nickel-Eisen-Austauschkoefizienten ( $K_D^{\text{Ni-Fe}}$ ) für Atmosphärendruck, 1 GPa, 2.5 GPa und den Bereich zwischen 5 und 10 GPa. In 31 a ist die Temperaturabhängigkeit des  $K_{D_{\text{Sol}}}^{\text{Ni-Fe}}$  gegen die Temperatur aufgetragen. Das Diagramm zeigt deutlich den Unterschied der Temperaturabhängigkeiten zwischen Atmosphärendruck, 1 GPa und 2.5 GPa auf der einen Seite und dem Bereich zwischen 5 und 10 GPa auf der anderen Seite. Im Bereich zwischen 5 und 10 GPa ist im Rahmen des Fehlers kein Unterschied der Temperaturabhängigkeiten zwischen den ver-

schiedenen Drücken zu erkennen. Es wurden deshalb alle Versuche dieses Bereiches zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit herangezogen.



a)



b)

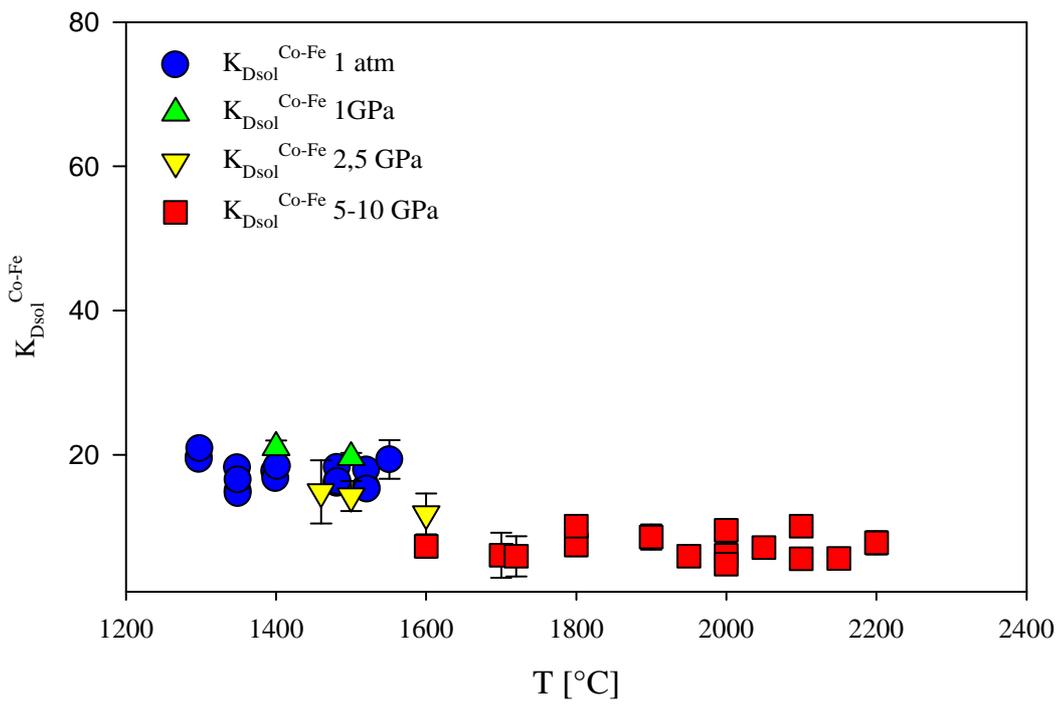
**Abbildung 31 a:**  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Ni-Fe}}$  für Atmosphärendruck, 1 GPa, 2.5 GPa und den Bereich zwischen 5 und 10 GPa. **b:**  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Ni-Fe}}$  als Funktion von  $1/T \cdot 10^4$ . Zwei Druckbereiche mit unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten sind deutlich zu erkennen: einen Druckbereich bis 2.5 GPa (blaue Kreise (1 atm.), grüne Dreiecke (1 GPa), gelbe umgedrehte Dreiecke (2.5 GPa) und einen Druckbereich über 5 GPa (rote Vierecke).

Abbildung 31 b zeigt die Daten von Abbildung 31a im Arrhenius-Diagramm. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Temperaturabhängigkeit von 1 GPa und 2.5 GPa die gleiche ist wie bei Atmosphärendruck, obwohl die Absolutwerte niedriger als bei Atmosphärendruck sind, was die Druckabhängigkeit widerspiegelt. Aus den Werten für Atmosphärendruck und den Bereich zwischen 5-10 GPa wurden Regressionsgeraden berechnet, deren Gleichung an der jeweiligen Geraden notiert worden ist.

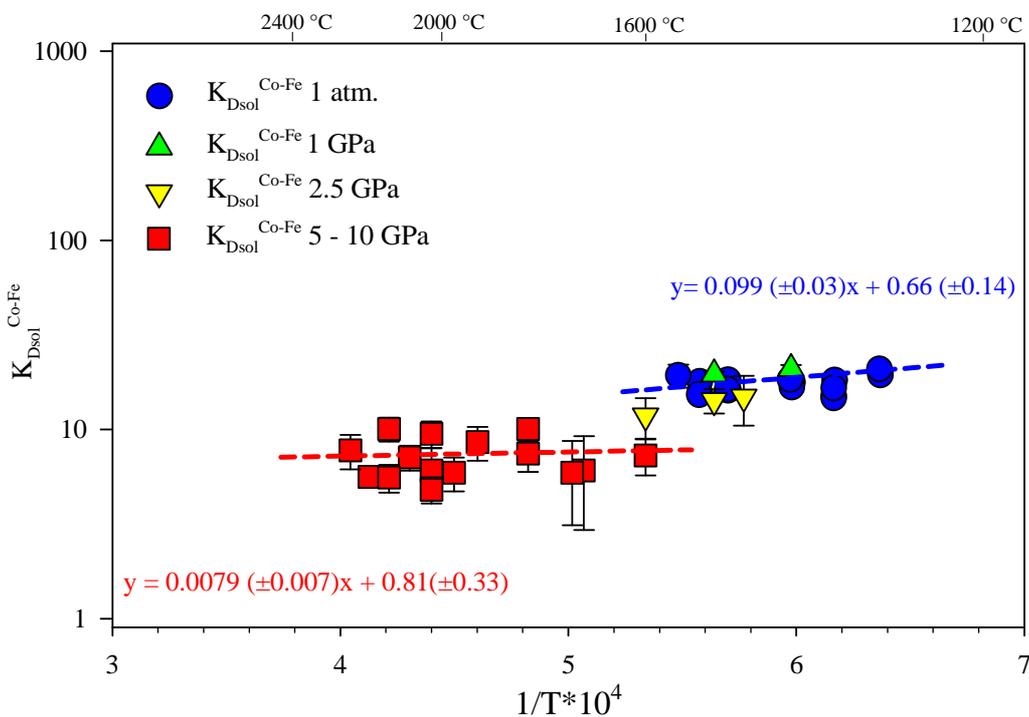
Die in Abbildung 31 dargestellten Temperaturabhängigkeiten für den  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Ni-Fe}}$  bei Atmosphärendruck und im Druckbereich zwischen 5 und 10 GPa deuten eine Änderung der Temperaturabhängigkeit mit zunehmendem Druck an. Die Ergebnisse bis 2.5 GPa wurden zu einem Niederdruckbereich zusammengefasst. Mögliche Unterschiede zwischen Atmosphärendruck und 2.5 GPa können nicht aufgelöst werden. Die sehr starke Temperaturabhängigkeit in diesem Bereich ist bei Drücken höher als 5 GPa nicht mehr vorhanden. Die Ergebnisse zeigen eine deutlich schwächere Abhängigkeit von der Temperatur. Zwar ist die Bestimmung der Regressionsgeraden der Hochdruckversuche durch den großen Fehler bei der Berechnung des  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Ni-Fe}}$  relativ ungenau, aber im in 31 b gezeigten Arrhenius-Diagramm sind die unterschiedlichen Druckbereiche zu erkennen. Eine Ursache für die großen Fehler bei höheren Drücken ist in dem Auftreten von Entmischungsstrukturen bei der Kristallisation der Silikatschmelze zu suchen (siehe auch 2.3.3). Die Temperaturabhängigkeit des Nickel/Eisen-Austauschkoeffizienten mit zunehmendem Druck ist wichtig für die Betrachtung der Druckabhängigkeit der Nickel/Eisen-Austauschkoeffizienten in Kapitel 4.2.2.

### *Kobalt*

In Abbildung 32 ist die Temperaturabhängigkeit des Kobalt-Eisen-Austauschkoeffizienten ( $K_{\text{Dsol}}^{\text{Co-Fe}}$ ) bei Atmosphärendruck, 1 GPa, 2.5 GPa und dem Bereich zwischen 5 und 10 GPa aufgetragen. In Abbildung 32 a sind die Ergebnisse der Versuche, analog zur Auftragung für den  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Ni-Fe}}$  (Abbildung 31 a), als Funktion der Temperatur dargestellt. Bereits in dieser Auftragung ist deutlich zu sehen, dass es keine starke Änderung der Temperaturabhängigkeit der Austauschkoeffizienten bei Atmosphärendruck und höheren Drücken gibt. Dennoch lassen sich zwei Druckbereiche mit geringfügig anderen Temperaturabhängigkeiten unterscheiden. Die Unterschiede in den Austauschkoeffizienten zwischen den zwei Druckbereichen scheinen geringer zu sein, als für den entsprechenden Nickel/Eisen-Austauschkoeffizienten.



a)



b)

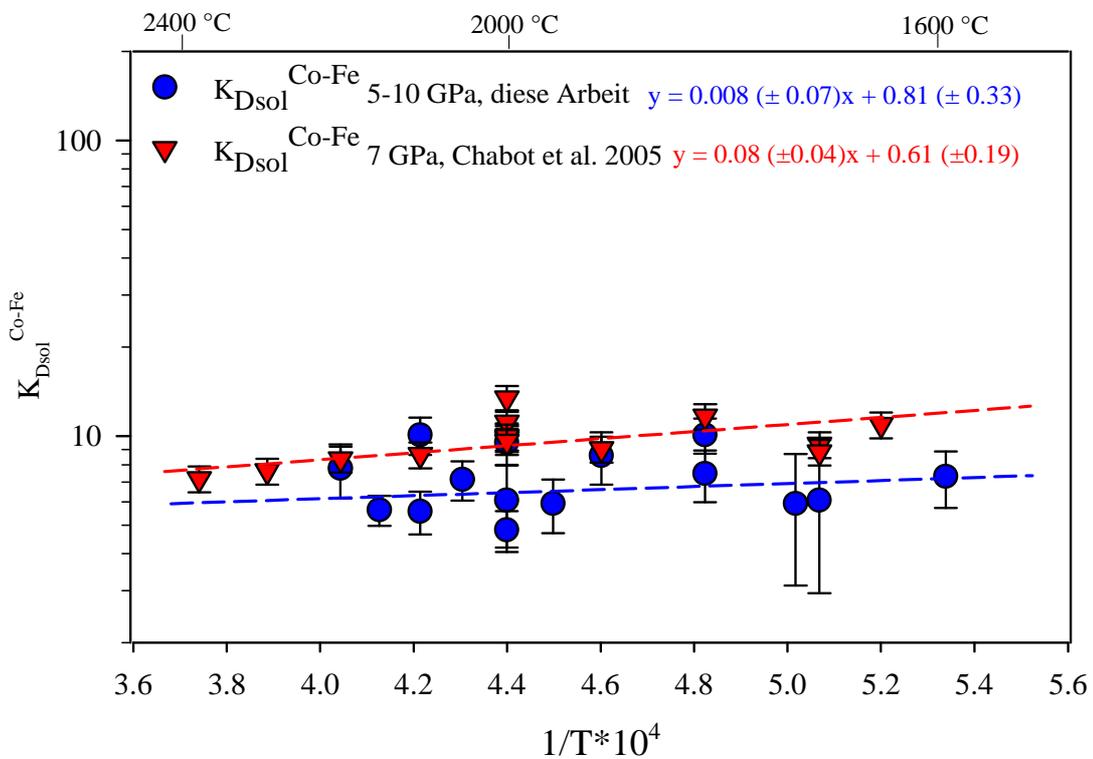
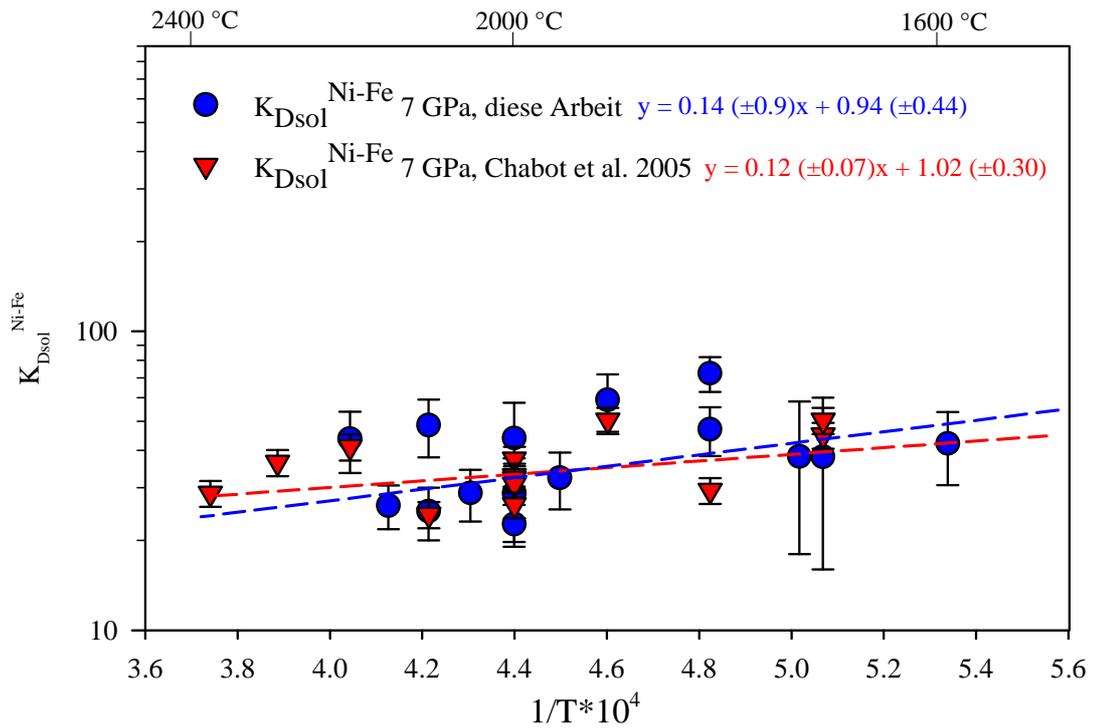
**Abbildung 32 a:**  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  für Atmosphärendruck, 1 GPa, 2.5 GPa und den Bereich zwischen 5 und 10 GPa. **b:**  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  als Funktion von  $1/T \cdot 10^4$ . Die Temperaturabhängigkeit ist hier sowohl bei niedrigen als auch bei erhöhten Drücken wesentlich geringer als für Nickel.

Die aus den Regressionsgeraden des in 32 b dargestellten Arrhenius-Diagramms bestimmten Temperaturabhängigkeiten sind im Vergleich zu denen von Nickel sehr gering. Zwar ist die Steigung der Regressionsgeraden für die Versuche bei Atmosphärendruck größer als die bei 5-10 GPa, der große Fehler bei der Bestimmung des Kobalt-Eisen Austauschkoeffizienten lässt aber keine eindeutige Aussage über die Temperaturabhängigkeiten zu. Eine deutliche Änderung der Temperaturabhängigkeit zwischen den zwei Druckbereichen, wie dies bei Nickel der Fall ist, kann hier nicht beobachtet werden.

Abbildung 33 zeigt den Vergleich zwischen den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Austauschkoeffizienten für Nickel und Kobalt und Literaturdaten von CHABOT ET AL. (2005). Um die Vergleichbarkeit der verschiedenen Datensätze zu gewährleisten wurden beide Datensätze mittels entsprechender Aktivitätskoeffizienten auf Reinmetalle umgerechnet.

Für den  $K_{D_{sol}}^{Ni-Fe}$  zeigt sich im Rahmen des Fehlers eine gute Übereinstimmung zwischen den Literaturdaten und den Daten dieser Arbeit, obwohl die aus den Daten von CHABOT ET AL. (2005) ermittelte Temperaturabhängigkeit geringfügig kleiner ist als diejenige dieser Arbeit.

Das gleiche zeigt sich für den  $K_{D_{sol}}^{Co-Fe}$ . Im Rahmen des Fehlers stimmen die Datensätze gut überein, obwohl die Daten von CHABOT ET AL. (2005) insgesamt etwas höhere Werte für den  $K_{D_{sol}}^{Co-Fe}$  haben und eine höhere Temperaturabhängigkeit für den Austauschkoeffizienten angeben. Der Vergleich mit den Datensätzen von CHABOT ET AL. (2005) zeigt auch, wie wenig das Verteilungsverhalten von Nickel und Kobalt von der Zusammensetzung der Silikatschmelzen abhängig ist. Bei den Versuchen von CHABOT ET AL. (2005) enthält die Silikatphase zwischen 1.2 und 4.3 Gew. % TiO, zwischen 1.2 und 12.7 Gew. % Na<sub>2</sub>O sowie zwischen 0.7 und 8.9 Gew. % K<sub>2</sub>O, Elemente, die in der Silikatschmelze, die in dieser Arbeit genutzt wurde, nicht vorhanden sind. Zusätzlich enthält die Metallphase bis zu 6.4 % Kohlenstoff. Die geringe Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von NiO und CoO von der Schmelzzusammensetzung wurde bereits von HOLZHEID ET AL. (1997) und anderen Autoren festgestellt.



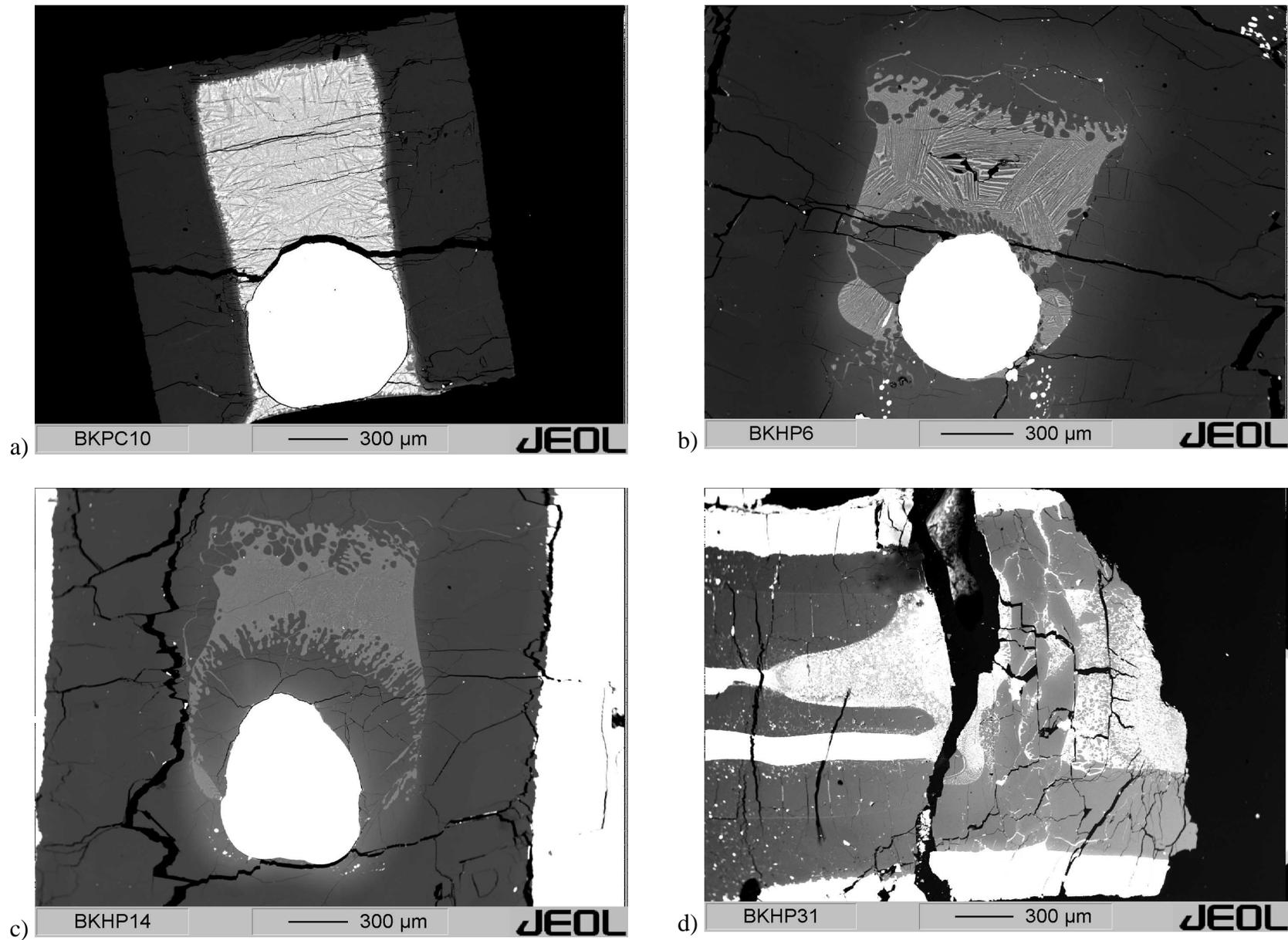
**Abbildung 33:** Vergleich der Temperaturabhängigkeiten von  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Ni-Fe}}$  und  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Co-Fe}}$  dieser Arbeit (5-10 GPa) mit den Daten von CHABOT ET AL. (2005) bei 7 GPa.

#### 4.2.2 Bestimmung der Druckabhängigkeit des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten

Zur Bestimmung der Druckabhängigkeit des Metall/Silikat-Verhaltens von Nickel und Kobalt wurden mit der Stempelzylinderpresse des Institutes für Mineralogie der Universität Münster sowie an den Stempelzylinderpressen und den Vielstempelpressen des Bayerischen Geoinstituts der Universität Bayreuth Hochdruckversuche in einem Druckbereich von 0.5 bis 25 GPa und einem Temperaturbereich von 1400 bis 2300 °C durchgeführt (Abbildung 16). Alle experimentell ermittelten Daten dieser Versuchsreihe sind im Anhang 8.6 angegeben.

Abbildung 34 zeigt eine Auswahl von Rückstreu-Elektronen-Bildern von Hochdruckversuchen in der Stempelzylinderpresse (BKPC 10) und in der Vielstempelpresse (BKHP 6, BKHP 14). Bei allen Versuchen hat sich die Metallphase als ein Tropfen am Boden des Tiegels gesammelt. Auf dem Metalltropfen hat sich bei den Versuchen in der Vielstempelpresse im Druckbereich ab 5 GPa eine Schicht Ferroperiklas abgelagert, die sich aus dem MgO des Tiegels, dem FeO in der Silikatschmelze und dem Fe der Metallschmelze gebildet hat. Diese Ferroperiklas-Phase wird in Kapitel 4.2.3 ausführlich besprochen. Die Dicke der Ferroperiklasschicht ist von der Versuchsdauer und der Versuchstemperatur abhängig. So ist die Ferroperiklasschicht in Abbildung 41 bei einer Versuchsdauer von 10 Minuten und 2050 °C deutlich dünner als die Schicht in 34 c (40 Minuten, 2100 °C). Das Auftreten der Ferroperiklasschicht hat keinen Einfluss auf das Metall/Silikat-Gleichgewicht, da die Silikatschmelze über kleine „Kanälchen“ mit der Metallphase in Kontakt steht.

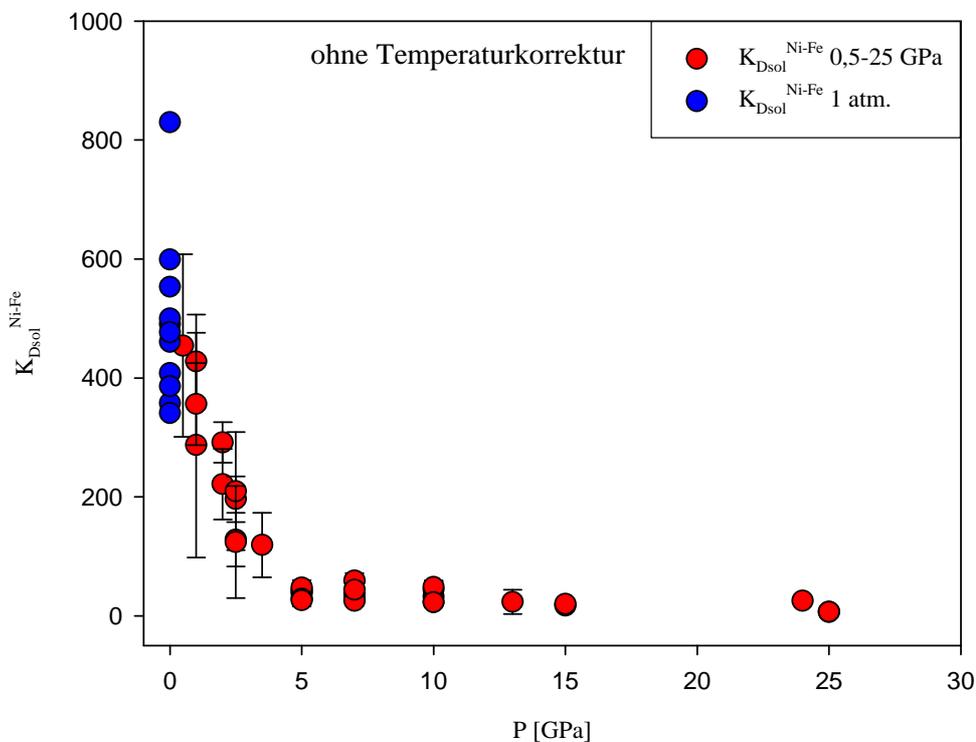
Abbildung 34 d zeigt einen misslungenen Versuch. Das Bild zeigt die beiden Drähte des Thermoelements und den oberen Teil der MgO-Kapsel. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Versuchstemperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Thermoelementdrahtes (ca. 2380 °C) gelegen haben muss.



**Abbildung 34:** Rückstreu-Elektronen-Bilder von Versuchen in der Stempelzylinderpresse (BKPC 10: 2.5 GPa, 1700 °C, 10 min) und in der Vielstempelpresse (BKHP6: 5 GPa, 1800 °C, 120 min; BKHP 14: 10 GPa, 2100 °C, 40 min.). Das Bild rechts unten zeigt einen misslungenen Versuch, bei dem die Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Thermoelements gelegen hat (BKHP 31).

## Nickel

In Abbildung 35 ist der  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Ni-Fe}}$  als Funktion des Druckes aufgetragen. Alle Werte wurden mit der in 3.4 beschriebenen Methode so korrigiert, dass die Aktivität von Nickel in der Legierung der Aktivität des reinen Metalls entspricht. Die Abbildung zeigt die unter 4.1.4 beschriebenen Versuche bei Atmosphärendruck sowie alle Hochdruckversuche. Da in dieser Abbildung der Effekt der Temperatur auf das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten nicht berücksichtigt worden ist, wirkt sich nicht nur der Einfluss des Druckes auf das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten aus, sondern auch die unterschiedlichen Versuchstemperaturen.

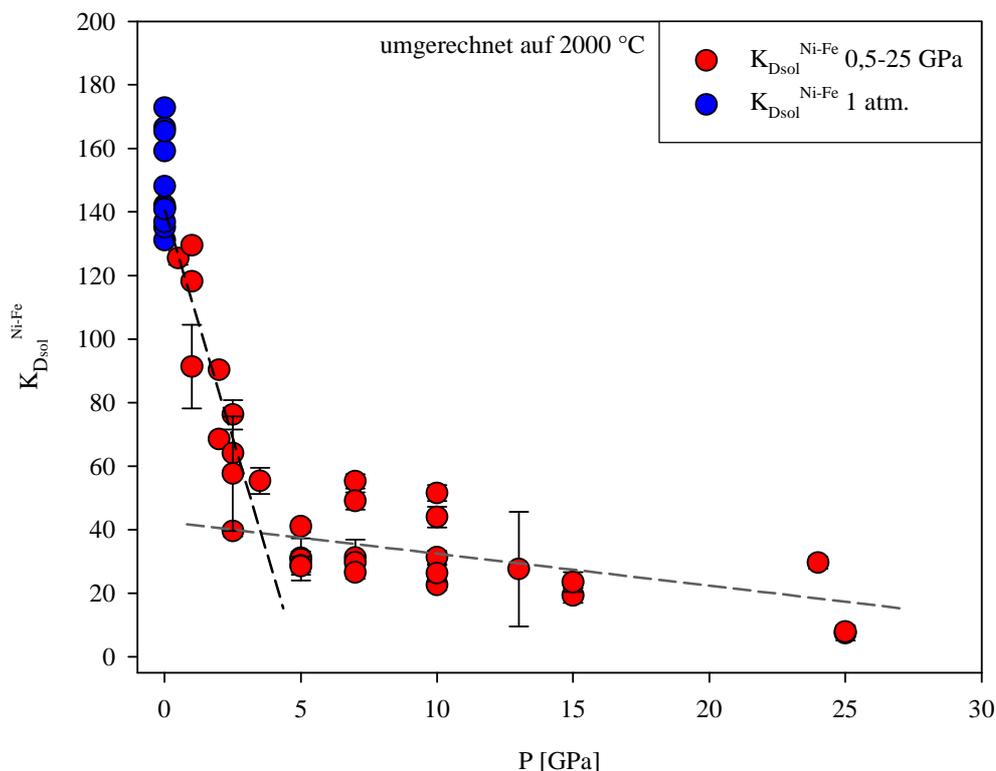


**Abbildung 35:**  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Ni-Fe}}$  bei Atmosphärendruck und im Bereich zwischen 0.5 bis 25 GPa als Funktion des Druckes. Die Daten sind nicht auf die Temperatur hin korrigiert, so dass hier ein Temperaturbereich von 1400 bis 2300 °C gezeigt wird.

In Abbildung 36 sind die  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Ni-Fe}}$  mittels der unter 4.2.1 ermittelten Temperaturabhängigkeiten auf eine Temperatur von 2000 °C umgerechnet worden, um den Einfluss des Druckes auf das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten besser beurteilen zu können. Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der beiden Druckregime wurden bei der Umrechnung berücksichtigt. So wurden alle Werte bis zu einem Druck von 3.5 GPa mit der Temperaturabhängigkeit der Versuche bei Atmosphärendruck korrigiert, die, wie in 4.2.1 beschrieben, innerhalb des Fehlers

der von 1 GPa und 2.5 GPa entspricht. Alle Versuche ab einem Druck von 5 GPa wurden mit der für den Druckbereich zwischen 5 und 10 GPa ermittelten Temperaturabhängigkeit korrigiert. Da keine Temperaturabhängigkeiten für Drücke höher als 10 GPa bekannt sind, wurden auch die Versuche oberhalb 10 GPa anhand der Temperaturabhängigkeit von 5 – 10 GPa auf eine Temperatur von 2000 °C korrigiert. Die Temperaturkorrektur bewirkt eine beträchtliche Reduzierung der Streuung der Daten, man beachte den unterschiedlichen Maßstab der y-Achse von Abbildung 35 und 36.

Trotz dieser Temperaturkorrektur bleibt aber das Muster, das sich schon in Abbildung 34 gezeigt hat, erhalten. Die Druckabhängigkeit des  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  kann in zwei Bereiche mit unterschiedlichen Druckabhängigkeiten unterteilt werden. Im Bereich zwischen Atmosphärendruck und 3.5 GPa gibt es eine starke Abhängigkeit des  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  vom Druck, d.h. bereits geringe Änderungen des Gesamtdrucks des Systems bringen eine beträchtliche Änderung des  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  mit sich. Ab einem Druck von 5 GPa befindet man sich im zweiten Druckbereich. Hier ist der Effekt des Gesamtdruckes auf den  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  deutlich geringer als im ersten Bereich.



**Abbildung 36:**  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  als Funktion des Druckes. Alle Daten sind auf eine einheitliche Temperatur von 2000 °C korrigiert.

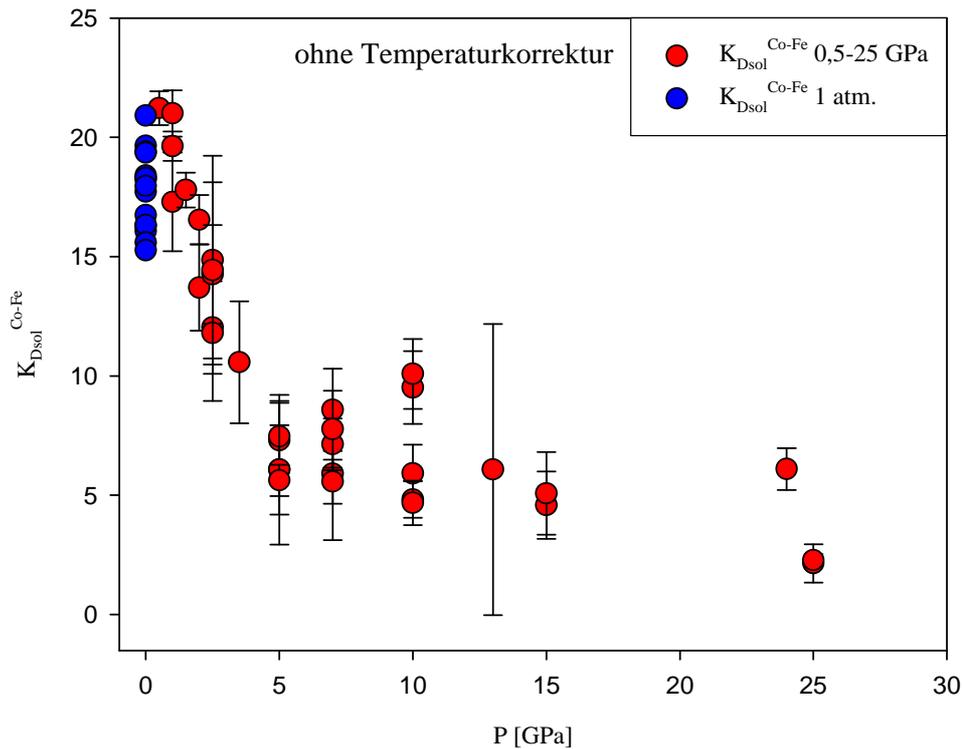
Trotz der Druckänderung von 5 auf 25 GPa entspricht der Betrag der Änderung des  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Ni-Fe}}$  nur einem Bruchteil der Änderung im ersten Bereich. Die Änderung der Druckabhängigkeit muss sich im Bereich zwischen 3.5 und 5 GPa ereignen.

Auffällig ist, dass die Änderung der Druckabhängigkeit im gleichen Druckbereich stattfindet, wie die Änderung der Temperaturabhängigkeit. Es stellt sich nun die Frage, ob nicht die ganze Variationsbreite auf einen Parameter Druck oder Temperatur zurückgeführt werden kann. Durch eine Serie von Experimenten bei konstantem Druck und variabler Temperatur (Abbildung 31 und 32) konnte gezeigt werden, dass eine starke Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten besteht. Das gilt insbesondere bei den Versuchen bei Atmosphärendruck. Andererseits wurde eine Reihe von Versuchen bei gleicher Temperatur und unterschiedlichem Druck durchgeführt. Hier zeigt sich ebenfalls eine Druckabhängigkeit, die weit über den analytisch bedingten Fehler geht.

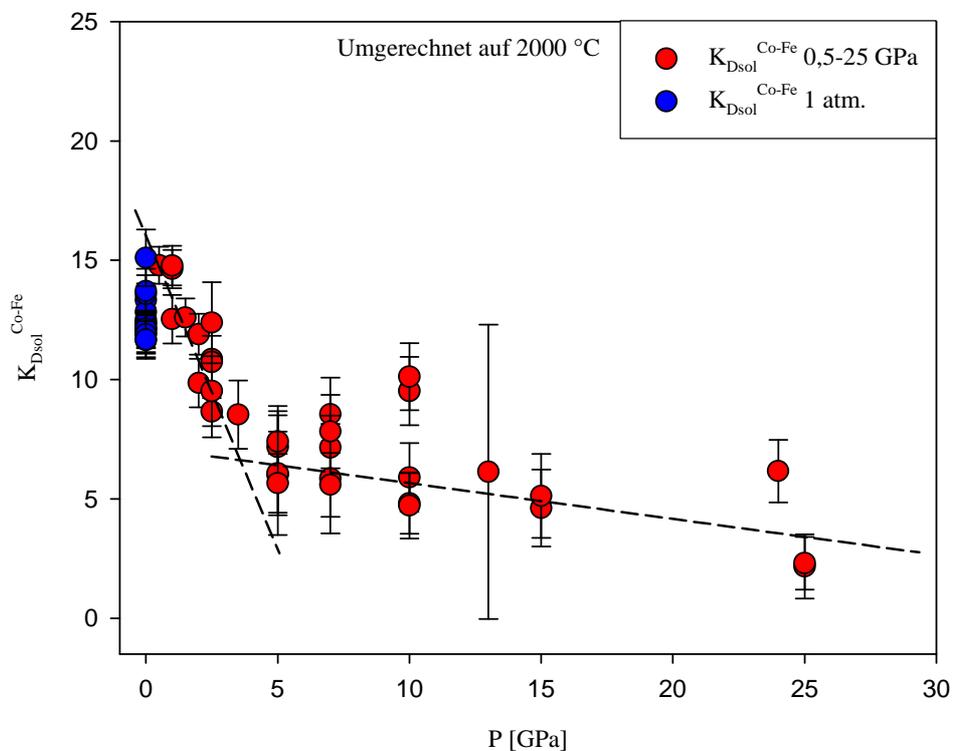
### *Kobalt*

Abbildung 37 zeigt den  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Co-Fe}}$  als Funktion des Druckes. Alle Werte sind mit der in 3.4 beschriebenen Methode dahingehend korrigiert worden, dass der Aktivitätskoeffizient von Kobalt in der Legierung dem des reinen Metalls entspricht. Das Diagramm zeigt den  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Co-Fe}}$  der bei Atmosphärendruck durchgeführten Versuche (4.1.4) sowie aller Hochdruckversuche. Analog zu Abbildung 35 ist hier der  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Co-Fe}}$  nicht temperaturkorrigiert, sodass hier der Einfluss vom Druck und den unterschiedlichen Versuchstemperaturen dargestellt ist.

Abbildung 38 zeigt die bereits in Abbildung 37 dargestellten Daten des  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Ni-Fe}}$ , die anhand der unter 4.2.1 ermittelten Temperaturabhängigkeit auf eine einheitliche Temperatur von 2000 °C korrigiert worden sind. Das ermöglicht, den Einfluss des Gesamtdruckes auf den  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Co-Fe}}$  beurteilen zu können. Da die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit in 4.2.1 zwei Druckbereiche mit unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten ergeben hat, wurden die Daten bis 3.5 GPa mit der für Atmosphärendruck ermittelten Temperaturabhängigkeit und alle Daten bei und größer 5 GPa mit der ermittelten Temperaturabhängigkeit für den Hochdruckbereich korrigiert. Da für den  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Co-Fe}}$  über den gesamten überprüften Druckbereich nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit festgestellt wurde, fällt die Temperaturkorrektur im Vergleich mit der bei  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Ni-Fe}}$  nur geringfügig ins Gewicht.



**Abbildung 37:**  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  bei Atmosphärendruck und im Bereich zwischen 0,5 bis 25 GPa als Funktion des Druckes. Die Daten sind nicht auf die Temperatur hin korrigiert, so dass hier ein Temperaturbereich von 1400 bis 2300 °C gezeigt wird.

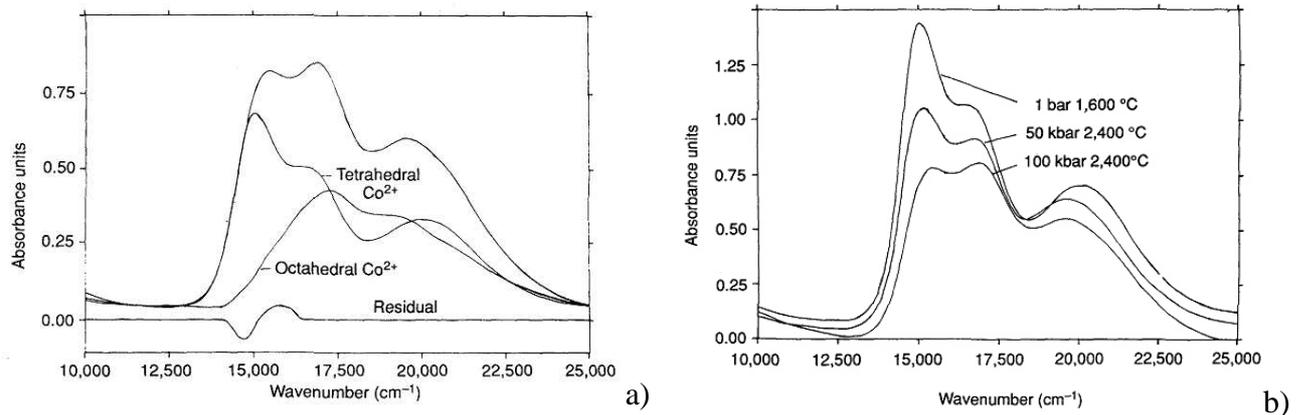


**Abbildung 38:**  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  als Funktion des Druckes. Alle Daten sind auf eine einheitliche Temperatur von 2000 °C korrigiert.

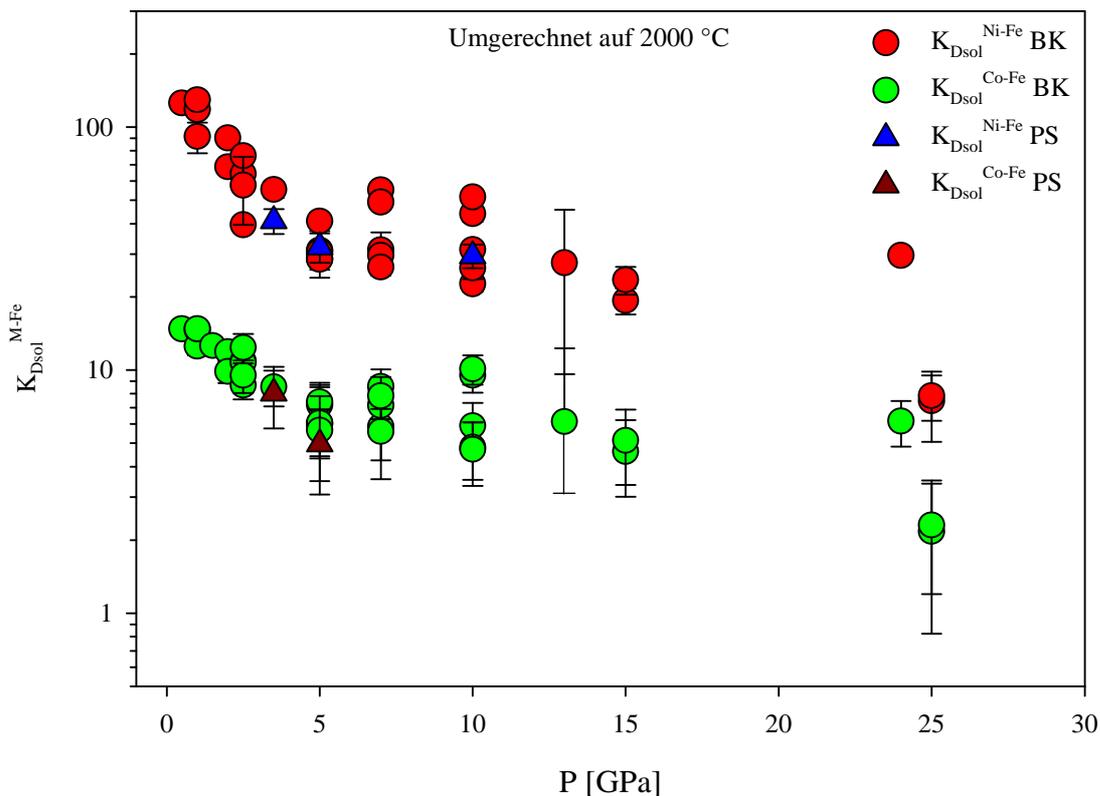
Ähnlich wie beim  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Ni-Fe}}$  ändert sich die Abhängigkeit des  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Co-Fe}}$  vom Druck von einer starken Abhängigkeit bei Drücken unterhalb 3.5 GPa zu einer schwachen Abhängigkeit bei Drücken bei und oberhalb 5 GPa. Dieser Wechsel der Druckabhängigkeiten findet, wie bei  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Ni-Fe}}$ , im Bereich zwischen 3.5 und 5 GPa statt.

Eine mögliche Erklärung für die beschriebene Änderung der Druck- und Temperaturabhängigkeiten findet sich in der Literatur bei KEPLER&RUBIE (1993) (siehe Abbildung 39). Diese Autoren beschreiben eine Änderung der Koordination von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  in einem mit NiO und CoO angereichertem Albitglas, das bei Atmosphärendruck, 5 GPa und 10 GPa abgeschreckt und anschließend mittels Absorptionsspektroskopie untersucht wurde. Dabei entsprechen die Strukturen innerhalb des Glases denen der Albitschmelze vor dem Abschrecken. Die Autoren beschreiben eine druckabhängige Änderung der Koordination von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  in der Silikatschmelze zu höher symmetrischen Koordinationen. Im untersuchten Druckbereich ändert sich die Koordination des  $\text{Ni}^{2+}$  in der Schmelze von oktaedrisch mit tetraedrischen Anteilen bei Atmosphärendruck zu einer rein oktaedrischen Koordination. Dabei fällt die tetraedrische Komponente bereits bei 5 GPa vollständig weg.

Die Koordination von  $\text{Co}^{2+}$  ändert sich ebenfalls von einer rein tetraedrischen zu einer zu gleichen Anteilen tetraedrischen und oktaedrischen Koordination. Auffällig ist, dass die Änderung der Koordinationen im gleichen Druckbereich stattfindet, in dem die Änderung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Austauschkoefizienten beobachtet wurde. Außerdem passt die Art der Veränderung der Koordination gut zu dem Verhalten von  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Ni-Fe}}$  und  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Co-Fe}}$ . Bei  $\text{Ni}^{2+}$  fällt bis zum Druck von 5 GPa die tetraedrische Koordination weg. Damit kann die große Änderung der Druck- und Temperaturabhängigkeit gut erklärt werden. Ab 5 GPa ist  $\text{Ni}^{2+}$  ausschließlich sechsfach koordiniert, weshalb eine weitere Druck- und Temperaturänderung eine nur geringe Wirkung zeigt. Bei  $\text{Co}^{2+}$  kommt mit ansteigendem Druck allmählich eine oktaedrische Komponente dazu, was eine Veränderung des druck- und temperaturabhängigen Verhaltens des  $K_{\text{Dsol}}^{\text{Co-Fe}}$  zur Folge hat. Da die oktaedrische Komponente nur langsam zunimmt, ist die Änderung des druck- und temperaturabhängigen Verhaltens geringer.



**Abbildung 39** a: Aufteilung eines Absorptionsspektrums eines bei 10 GPa abgeschreckten Albitglases, das mit 1 % CoO angereichert worden ist. Neben dem Residuum sind die Spektren von tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertem Co<sup>2+</sup> zu unterscheiden. b: Veränderung des Absorptionsspektrums eines mit 1 % CoO angereicherten Albitglases bei Atmosphärendruck, 5GPa und 10 GPa. Es ist deutlich zu sehen, dass das bei 1 bar stark ausgeprägte Maximum der tetraedrischen Koordination des Co<sup>2+</sup> bei höheren Drücken in den Hintergrund tritt, während das Muster der oktaedrischen Koordination des Co<sup>2+</sup> stärker hervor tritt. Beide Abbildungen stammen aus KEPPLER&RUBIE 1993.



**Abbildung 40:**  $K_D^{Ni-Fe}$  und  $K_D^{Co-Fe}$  in Abhängigkeit vom Gesamtdruck des Systems. Alle Daten sind auf 2000 °C umgerechnet. Die gute Übereinstimmung der Austauschkoefizienten von Nickel und Kobalt bei Versuchen mit basaltischer Schmelze (BK) und peridotitischer Schmelze (PS) zeigt, dass die Schmelzzusammensetzung auch bei hohen Drücken keinen Einfluss auf das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten hat.

Zusätzlich zu den Versuchen mit Silikat basaltischer Zusammensetzung wurden bei 3,5, 5 und 10 GPa Versuche mit einem peridotitischen Silikat durchgeführt, um den Einfluss der Schmelzzusammensetzung bei erhöhtem Druck auf das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten von Nickel und Kobalt zu bestimmen.

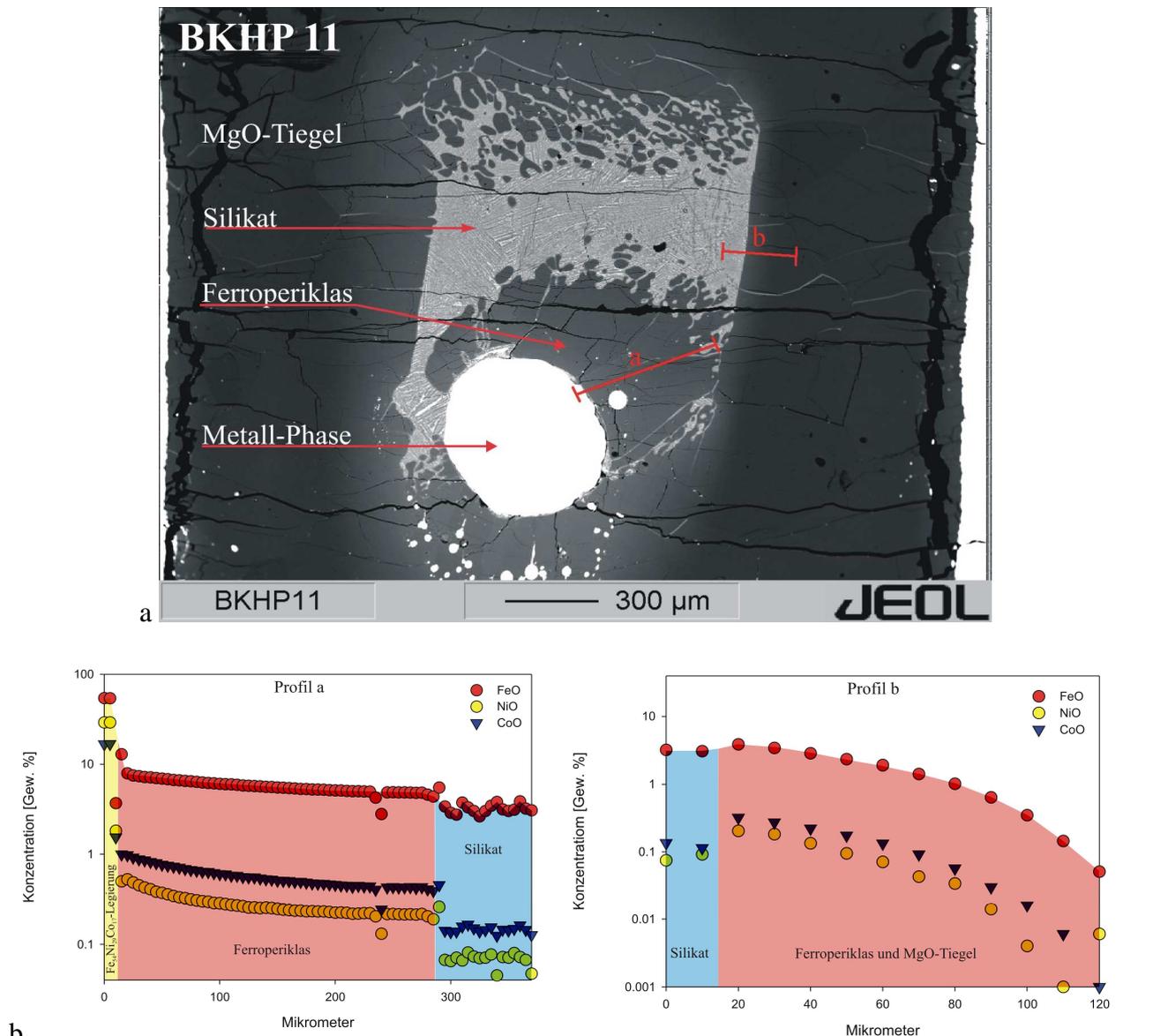
Abbildung 40 zeigt die auf 2000 °C umgerechneten Austauschkoefizienten von Nickel und Kobalt, aufgetragen gegen den Druck. Die aus den Versuchen mit peridotitischer Schmelze ermittelten Austauschkoefizienten (Dreiecke in Abbildung 40) stimmen sehr gut mit den für die basaltische Schmelzzusammensetzung bestimmten Austauschkoefizienten überein. Dies zeigt, dass die Schmelzzusammensetzung auch bei hohem Druck nur einen sehr geringen Einfluss auf das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten haben kann.

#### **4.2.3 Bestimmung der Temperatur- und Druckabhängigkeit des Metall/Ferroperiklas-Verteilungskoeffizienten bei hohen Drücken**

Ein in der Literatur bisher nicht beschriebenes Phänomen bei der Benutzung von MgO-Tiegeln für Hochdruckversuche mit FeO-haltigen Silikatschmelzen und Fe-haltigen Legierungen ist die Bildung von Ferroperiklas, ( $Mg,Fe$ )O mit etwa 6 Gew. % FeO (früher wurde diese Phase als Magnesiowüstit bezeichnet), aus dem MgO des Tiegels, dem FeO in der Silikatschmelze und dem Fe in der Legierung. Bei allen Versuchen ab einem Druck von 5 GPa hat sich ein Ferroperiklassaum auf den Tropfen der Metalllegierung abgelagert. Im Kontaktbereich zwischen Tiegel und Silikatschmelze bzw. zwischen Tiegel und Metalltropfen hat sich ebenfalls eine dünne Ferroperiklasschicht gebildet. Bei einer Linienanalyse, die aus dem Silikat in das Tiegelmaterial führt, nehmen die FeO-, CoO- und NiO-Konzentrationen aber nach wenigen Zehner Mikrometern ab, sodass man hier von einer Diffusion von Fe, Co und Ni in das MgO des Tiegels ausgehen kann (siehe Profil b, Abbildung 41 b). Der gesamte experimentell ermittelte Datensatz ist im Anhang 8.7 zu finden.

Abbildung 41 a zeigt ein Rückstreuelektronenbild eines typischen Hochdruckversuchs. Zwischen der Metallphase und der Silikatphase ist ein dunkelgrauer Rand zu erkennen. Er besteht aus Ferroperiklas, das sich während des Versuchs aus dem MgO des Tiegels, dem FeO in der Silikatschmelze und dem Fe der Legierung gebildet hat. Zum Zeitpunkt der Bildung des Ferroperiklases waren die Silikat- und die Metallphase vollständig aufgeschmolzen, während das MgO des Tiegels sowie die neu gebildete Ferroperiklasphase fest waren. Der Ferroperiklas sinkt nach der Bildung durch die flüssige Silikatschmelze nach unten und lagert sich auf der Oberfläche des flüssigen Metalltropfens ab. Der Ferroperiklas ist von mehreren dünnen „Ka-

nähen“ aus Silikat durchzogen, über die das Silikat immer noch im direkten Kontakt mit der Metallschmelze steht.



**Abbildung 41 a + b:** a Rückstreuelektronenbild eines Hochdruckversuches bei 7 GPa, 2050 °C mit 40 Minuten Dauer. An den roten Linien sind die Profile a und b (Abbildung 41a) gemessen worden.

Entlang der eingezeichneten roten Linien sind Reihenanalysen durchgeführt worden, die in Abbildung 41 b dargestellt sind. Die Konzentration von FeO, CoO und NiO in der Ferroperiklasphase nehmen vom Metall zum Silikat ab. Diese Abnahme ist typisch für alle Hochdruckversuche. Die Ursache könnte ein Temperaturgradient innerhalb der MgO-Kapsel (AGEE ET AL. 1995 nehmen einen Temperaturgradienten von 40 °C/mm bei Versuchen in der Vielstempelpresse an) oder Variationen in der Sauerstoff fugazität sein. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Mikrosondenanalysen von MgO, FeO, NiO und CoO des in Abbildung 41

dargestellten Profils a angegeben. Trotz einer Abnahme der Konzentrationen von FeO, NiO und CoO in der Ferroperiklasphase sind die Fe/Ni- und Fe/Co-Verhältnisse im wesentlichen konstant. Da in der Formulierung der Austauschkoefizienten nur Verhältnisse eingehen, sind auch die Metall/Ferroperiklas-Austauschkoefizienten konstant.

Position [µm]	MgO	FeO	NiO	CoO	Fe/Ni	Fe/Co	Phase	
0	0	54.3	29.1	16.7	1.87	3.25	Legierung	
5	0	54.1	29.1	16.8	1.86	3.22		
20	94.76	7.92	0.53	0.98	13.43	7.21	Ferro- periklas	
40	93.28	7.13	0.41	0.82	15.61	7.73		
60	93.48	6.67	0.34	0.73	17.38	8.15		
80	93.44	6.36	0.31	0.66	18.45	8.62		
100	93.07	6.05	0.29	0.60	18.89	8.93		
120	93.54	5.80	0.26	0.56	19.56	9.24		
140	93.57	5.60	0.26	0.53	19.54	9.44		
160	93.87	5.42	0.24	0.50	20.11	9.58		
180	93.86	5.24	0.23	0.47	19.92	9.82		
200	93.95	5.11	0.23	0.46	20.23	9.97		
220	94.17	5.01	0.22	0.45	20.29	10.00		
240	45.50	2.79	0.13	0.25	18.96	10.13		Riss
260	94.77	4.86	0.22	0.43	20.12	10.09		
280	90.38	4.59	0.21	0.41	19.94	10.03		
300	49.73	2.88	0.07	0.14	39.44	18.69	Silikat	
320	47.40	3.02	0.07	0.15	36.81	17.77		
340	42.13	3.15	0.07	0.15	38.92	19.17		
360	39.47	3.86	0.07	0.16	47.79	21.08		

**Tabelle 9:** Messdaten des in Abbildung 41 dargestellten Profils a. Das FeO/NiO- und das FeO/CoO-Verhältnis in dem 280 µm breiten Ferroperiklassaum ist, außer im direkten Kontakt mit der Metallphase, annähernd konstant.

Die Silikatphase hat geringere FeO-, NiO- und CoO-Konzentrationen als der Ferroperiklas. Die Schwankungen in den FeO-, NiO- und CoO-Konzentrationen sind durch die beim Abschrecken entstandene Entmischung zu erklären. Eisen, Nickel und Kobalt sind im Silikat- sowie die Metallphase homogen verteilt. Analysen über die ganze Fläche der Silikatphase zeigen keine Gradienten in den Konzentrationen dieser siderophilen Elemente, es gibt keine lokalen Anreicherungen von FeO, CoO und NiO in der Silikatschmelze. Der Vergleich mit der Startzusammensetzung der Silikatschmelze in Tabelle 2 mit den Analysen der Silikatphase in Tabelle 9 zeigen, dass die Silikatschmelze deutlich MgO-reicher wird.

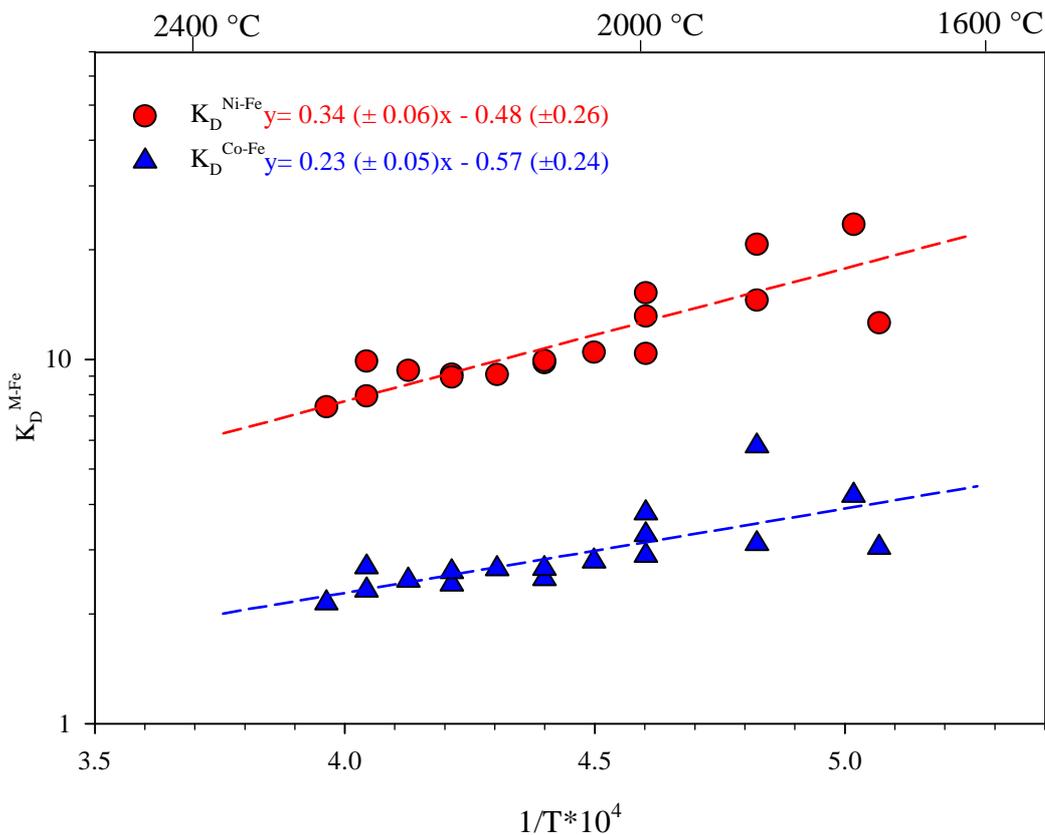
Wie in Abbildung 41 b und in Tabelle 9 gezeigt, sind die FeO/NiO- und FeO/CoO-Verhältnisse in der Silikatphase (abgesehen von den durch Entmischung erzeugten Variationen) recht konstant, aber unterschiedlich zu denen in der Ferroperiklasphase. Wie oben ge-

zeigt, kann man von einem thermodynamischen Gleichgewicht Metall-Ferroperiklas ausgehen. Die zwei Phasen, Ferroperiklas und Silikatschmelze, scheinen, legt man entsprechend definierte Austauschkoefizienten zugrunde, ebenfalls im thermodynamischen Gleichgewicht zu stehen. Daraus ergibt sich, dass zwischen Metall und Silikatschmelze Gleichgewicht angenommen werden kann.

Das Auftreten der Ferroperiklasphase erlaubt zusätzlich zu den Untersuchungen am Metall/Silikat-Gleichgewicht auch, das druck- und temperaturabhängige Verhalten des Metall/Ferroperiklas-Gleichgewichts zu ermitteln. Da bei der Messung der Ferroperiklasphase ausschließlich Analysen entlang einer Linie, ausgehend von der Metall- durch die Ferroperiklas- in die Silikatphase, durchgeführt wurden, wurden für die im Folgenden gezeigten Daten Werte des Ferroperiklases nahe dem Kontakt zum Metalltropfen gewählt. Um sekundäre Effekte ausschließen zu können, wurde immer die ca. 50-60  $\mu\text{m}$  vom Metalltropfen entfernt gelegene Analyse gewählt. Da dementsprechend pro Experiment nur eine Analyse der Ferroperiklasphase vorlag, werden die daraus ermittelten Austauschkoefizienten ohne Fehler angegeben. Aus den Konzentrationen von NiO, CoO und FeO wurde nach der in 3.5 beschriebenen Methode der von der Sauerstoffugazität unabhängige Austauschkoefizient gebildet.

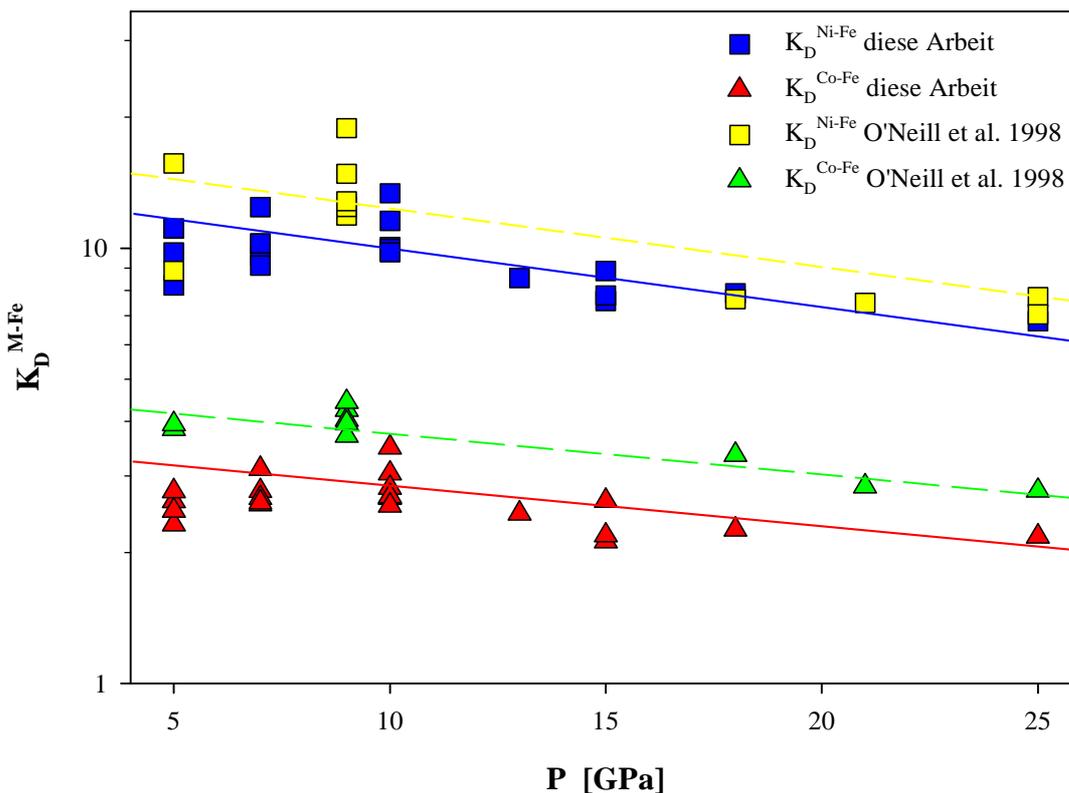
Die im Druckbereich von 5 bis 10 GPa gewonnenen Metall/Ferroperiklas-Austauschkoefizienten sind in Abbildung 42 gegen  $1/T \cdot 10^4$  aufgetragen. Es zeigt sich eine nicht unerhebliche Abnahme der  $K_D$ -Werte mit zunehmender Temperatur. So nimmt der Ni/Fe-Austauschkoefizient von etwa 20 bei 1700 °C auf 7 bei 2200 °C ab. Die Abnahme der  $K_D$ -Werte beim Co/Fe-Austauschkoefizienten fällt geringer aus. Nimmt man an, dass diese Temperaturabhängigkeit für alle Drücke oberhalb 5 GPa gilt, so können alle Werte auf eine Temperatur bezogen werden. Daraus ergibt sich dann die in Abbildung 43 dargestellte Druckabhängigkeit.

In einer Reihe von Versuchen hatten O'NEILL ET AL. (1998) Metall/Ferroperiklas-Verteilungskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken bestimmt. Dabei wurden verschiedene Startzusammensetzungen des MgO-Fe-Ni-Co-Cr-Ti-Si-O-Systems mit einer Metallphase aus ca. 80 Gew. % Fe, 18 Gew. % Ni, 1.5 Gew. % Co und 0.5 Gew. % Cr in einem MgO-Tiegel bei Drücken bis zu 25 GPa und Temperaturen bis zu 2500 °C für bis zu 30 Minuten equilibriert.



**Abbildung 42:** Temperaturabhängigkeit des  $K_D^{\text{Ni-Fe}}$  (rot) und  $K_D^{\text{Co-Fe}}$  (blau) bei Metall/Ferroperiklas-Gleichgewicht im Bereich zwischen 5 und 10 GPa. Wie beim Metall/Silikat-Gleichgewicht sind keine unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten bei den verschiedenen Drücken festzustellen.

Abbildung 43 zeigt den  $K_D^{\text{Ni-Fe}}$  und  $K_D^{\text{Co-Fe}}$  dieser Arbeit und von O'NEILL ET AL. (1998) als Funktion des Druckes. Alle Austauschkoefizienten wurden anhand der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Temperaturabhängigkeiten auf eine Temperatur von 2000 °C umgerechnet. Die Abbildung zeigt eine klare Druckabhängigkeiten des  $K_D^{\text{Ni-Fe}}$  und des  $K_D^{\text{Co-Fe}}$  vom Gesamtdruck des Systems. Mit steigendem Druck nehmen beide Austauschkoefizienten ab. Eine Erhöhung des Druckes verbessert also die Löslichkeit von Nickel und Kobalt in der Ferroperiklasphase. Die Druckabhängigkeit von Nickel und Kobalt verlaufen parallel.



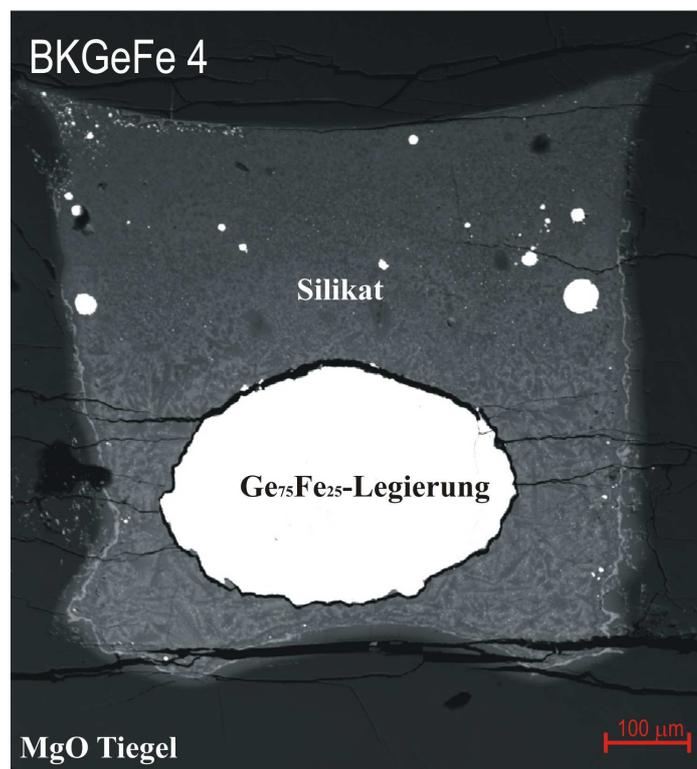
**Abbildung 43:** Druckabhängigkeit des  $K_D^{\text{Ni-Fe}}$  (blau) und  $K_D^{\text{Co-Fe}}$  (rot) dieser Arbeit und des  $K_D^{\text{Ni-Fe}}$  (gelb) und  $K_D^{\text{Co-Fe}}$  (grün) aus O'NEILL ET AL. 1998. Alle Werte sind unter Zuhilfenahme der hier ermittelten Temperaturabhängigkeiten auf 2000 °C zurückgerechnet worden. Die ermittelte Druckabhängigkeit für die Daten dieser Arbeit und der Literaturdaten stimmen gut überein. Der systematische Unterschied zwischen den Datensätzen, insbesondere für Kobalt, ist wahrscheinlich auf Unterschiede der Aktivitätskoeffizienten in der unterschiedlichen Legierung zurückzuführen.

Die Ergebnisse von O'NEILL ET AL. (1998) stimmen sehr gut mit den hier erhaltenen Austauschkoefizienten überein. Dies gilt insbesondere für die Druckabhängigkeit. Die Unterschiede in den absoluten Werten sind auf Unterschiede der Aktivitätskoeffizienten von Nickel und Kobalt in den verwendeten Legierungen zurückzuführen.

Die gute Übereinstimmung zwischen den Daten von O'NEILL ET AL. (1998) und denen dieser Arbeit für die Fe/Ni- und Co/Fe-Austauschkoefizienten bestärkt nochmals die Verlässlichkeit der Druck- und Temperaturbestimmung der Experimente und damit die Güte der in Kapitel 4.2.1 und 4.2.2 beschriebenen Versuche zum Metall/Silikat-Verteilungsverhalten.

#### 4.2.4 Bestimmung der Druckabhängigkeit des Verteilungsverhaltens zwischen Germanium-Eisen-Legierungen und Silikatschmelze

Zur Bestimmung der Druckabhängigkeit des Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens von Germanium wurden am Bayerischen Geoinstitut der Universität Bayreuth Versuche mit der Stempelzylinderpresse in einem Druckbereich von 0.5 bis 3.5 GPa bei 1400 °C (0.5 - 2.5 GPa) und 1500 °C (2.0 - 3.5 GPa) durchgeführt. Der genaue Versuchsaufbau ist unter 2.1.2.2 beschrieben.



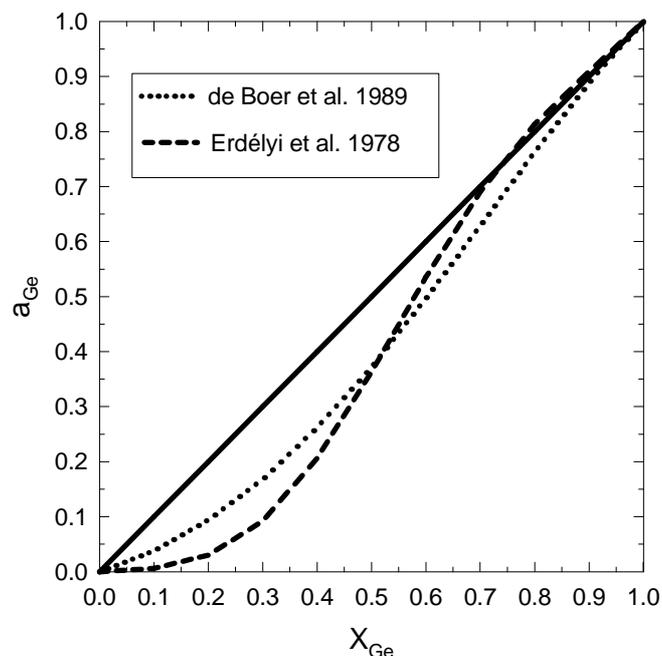
**Abbildung 44:** Rückstreuelektronenbild eines Hochdruckversuchs. Bei 2 GPa und 1400 °C wurde hier eine  $\text{Ge}_{75}\text{Fe}_{25}$ -Legierung mit einer basaltischen Schmelze für 10 min equilibriert. Deutlich sichtbar sind die in der Schmelze verteilten Metalltropfen.

In den Versuchen wurde eine basaltische Schmelze (siehe Tabelle 2) mit einer  $\text{Ge}_{75}\text{Fe}_{25}$ -Legierung equilibriert. Da der Schmelzpunkt der Silikatschmelze mit höherem Druck ansteigt, wurden die Versuche bis 2 GPa bei 1400 °C und die Versuche von zwei bis 3.5 GPa bei 1500 °C durchgeführt. Bei 2 GPa wurden Versuche bei 1400 und 1500 °C durchgeführt, um eine erste Abschätzung des Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens bei verschiedenen Temperaturen machen zu können. Die experimentell ermittelten Daten dieser Versuchsreihe sind im Anhang 8.8 angegeben. Abbildung 44 zeigt ein Rückstreuelektronenbild eines Versuches.

Neben der entmischten Silikatphase und der Hauptmasse der Legierung sieht man weitere fein verteilte Metalltropfen. Sie weisen auf unvollständige Separation der Metallphase hin. Bei der Messung in der Elektronenstrahl-Mikrosonde wurde darauf geachtet, die Messungen mit möglichst großem Abstand von den Metalltropfen durchzuführen.

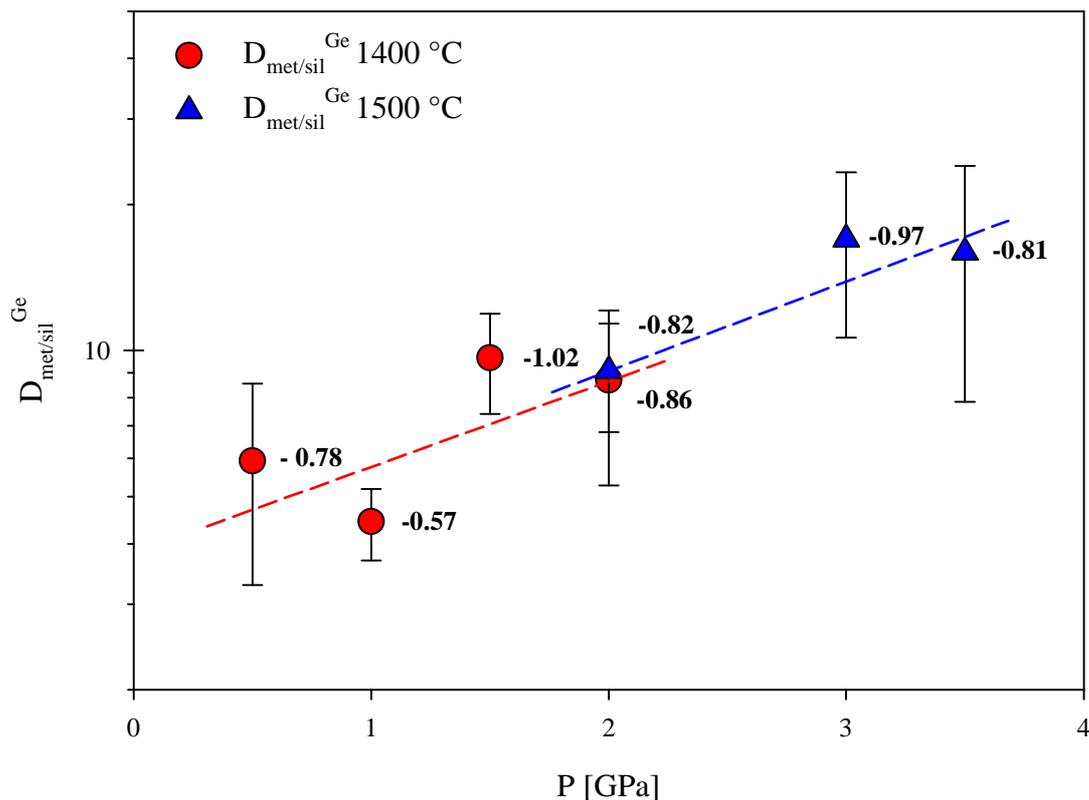
Ein Problem bei der Bestimmung des druckabhängigen Metall/Silikat-Verhaltens ist, dass die Valenz, mit der Germanium in der Schmelze vorliegt, nicht bekannt ist. Während SCHMITT ET AL. (1989) beschreiben, dass Germanium in Silikatschmelzen unterhalb des Eisen-Wüstit-Puffers zweiwertig vorliegt, liegt nach CAPOBIANCO ET AL. (1999) vierwertiges Germanium vor. Das Problem bei der Bestimmung der Wertigkeit in der Silikatschmelze liegt in dem volatilen Charakter des Germaniums. Ohne die Wertigkeit zu kennen, ist es aber nicht möglich, den sauerstoff fugazitätsunabhängigen  $K_D$  zu benutzen. Zur Abschätzung des Sauerstoffpartialdrucks relativ zum Eisen-Wüstit-Puffer wurde die von HOLZHEID (1996) beschriebene Methode zur Bestimmung der Sauerstoff fugazität genutzt.

Nicht nur für die Wertigkeit in einer Silikatschmelze, sondern auch für die Aktivität von Germanium in einer Germanium-Eisen-Legierung findet man verschiedene Angaben in der Literatur (DE BOER ET AL. 1989, ERDÉLYI ET AL. 1978). Die Aktivität von Germanium in der gewählten Legierung ( $\text{Ge}_{75}\text{Fe}_{25}$ ) liegt in beiden Fällen sehr dicht an dem Ideal von  $X_{\text{Fe}} = a_{\text{Fe}}$ , sodass keine weitere Korrektur für den Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten vorgenommen werden musste (Abbildung 45).



**Abbildung 45:** Aktivität  $a$  von Ge in Ge-Fe-Legierungen als Funktion des Molbruches  $X_{\text{Fe}}$  nach DE BOER ET AL. 1989 und ERDÉLYI ET AL. 1978 (HOLZHEID, unveröff. Manuskript).

Abbildung 46 zeigt den Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient von Germanium als Funktion des Gesamtdruckes. Da die Versuche, wie oben erwähnt, bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt worden sind, werden die beiden Temperaturbereiche voneinander getrennt. Im Rahmen des Fehlers konnte aber keine eindeutige Temperaturabhängigkeit bestimmt werden. Die Sauerstoffugazität der einzelnen Versuche bewegt sich in einem Bereich von 0.5 logarithmischen Einheiten ( $\Delta IW$  -0.57 bis  $\Delta IW$  -1.02).



**Abbildung 46:** Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient von Germanium als Funktion des Druckes. Die Versuche wurden bei 1400 °C (rot) und 1500 °C (blau) durchgeführt. Neben jedem Versuch ist die Sauerstoffugazität relativ zum Eisen-Wüstit-Puffer aufgeführt.

Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen zeigt Abbildung 46, dass der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient von Germanium mit steigendem Druck größer wird, d.h. die Löslichkeit von Germanium in der Silikatphase wird mit steigendem Druck kleiner. Allerdings zeigen die niedrigen Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten, dass Germanium unerwartet hohe Konzentrationen in der Silikatschmelze hat. Dieses ist durch die verwendete Legierung zu erklären. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den thermodynamischen Berechnungen von HOLZAPFEL ET AL. (2001) überein. Berücksichtigt werden muss dabei, dass wegen der hohen Konzentrationen des Germaniums in der Silikatschmelze das Henry'sche Gesetz der idealen Verdünnung eventuell nicht mehr gilt.

## 5 Diskussion

Das Metall/Silikat-Verteilungsverhalten der siderophilen Elemente ist der Schlüssel zum Verständnis der Kernbildungsprozesse terrestrischer Planeten. Wie bereits in 1.2 ausgeführt, stimmen die aus den experimentell bestimmten Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten bei Atmosphärendruck errechneten Konzentrationen mit den Konzentrationen sowie dem Verteilungsmuster der siderophilen Elemente im Erdmantel nicht überein (siderophile Elementanomalie). Als Erklärung für die siderophile Elementanomalie werden in der Literatur Veränderungen des geochemischen Verhaltens der siderophilen Elemente unter erhöhten Druck- und Temperaturbedingungen, Prozesse während der Metall/Silikat-Trennung (Segregation) oder der Akkretion der Erde genannt.

Das heute allgemein akzeptierte Modell für die Kernbildung der Erde und damit die Erklärung der siderophilen Elementanomalie ist eine Symbiose aus dem heterogenen Akkretionsmodell und der Veränderung des geochemischen Verhaltens der moderat siderophilen Elemente unter hohen Temperatur- und Druckbedingungen. Durch riesige Einschläge in der Frühgeschichte der Erde, kommt es zum partiellen oder vollständigen Aufschmelzen des Mantels und somit zur Bildung eines Magmaozeans. In dem Zeitraum, in dem der Magmaocean existiert, sinkt die Metallphase des weiterhin akkretierten Materials in Form kleiner Tropfen durch den Magmaocean. Dabei stellt sich chemisches Gleichgewicht mit dem Mantelsilikat ein (RUBIE ET AL. 2003). Am Grund des Magmaozeans sammeln sich die Metalltröpfchen in großen „Seen“ und unter den dort herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen kann sich zwischen der Metallphase und dem Mantelsilikat ein chemisches Gleichgewicht einstellen. Nach LI&AGEE (1996 und 2001) ist die Druckabhängigkeit der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel und Kobalt unterschiedlich. Das hat zur Folge, dass Nickel und Kobalt in einem Druckbereich von ca. 28 GPa den selben Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten haben. Da die akkretierte Metallphase vermutlich ein chondritisches Ni/Co-Verhältnis hat, wird im Fall, dass der  $D_{\text{Ni}}^{\text{met-sil}}$  gleich dem  $D_{\text{Co}}^{\text{met-sil}}$  ist, im Silikat ebenfalls ein chondritisches Ni/Co-Verhältnis erzeugt (siehe auch 1.2). Die Tiefe des Magmaozeans wird nach diesem Modell durch den Druck definiert, an dem die Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel und Kobalt gleich sind. In z.B. LI&AGEE (1996), ITO ET AL. (1998), TSCHAUNER ET AL. (1999), BOUHIFD&JEPHCOAT (2003) und CHABOT ET AL. (2005) werden unterschiedliche Druckabhängigkeiten des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten beschrieben, wodurch unterschiedliche Drücke zur Überkreuzung der Druckabhängigkeiten benötigt würden. Die Tiefe des Magmaozeans würde dementspre-

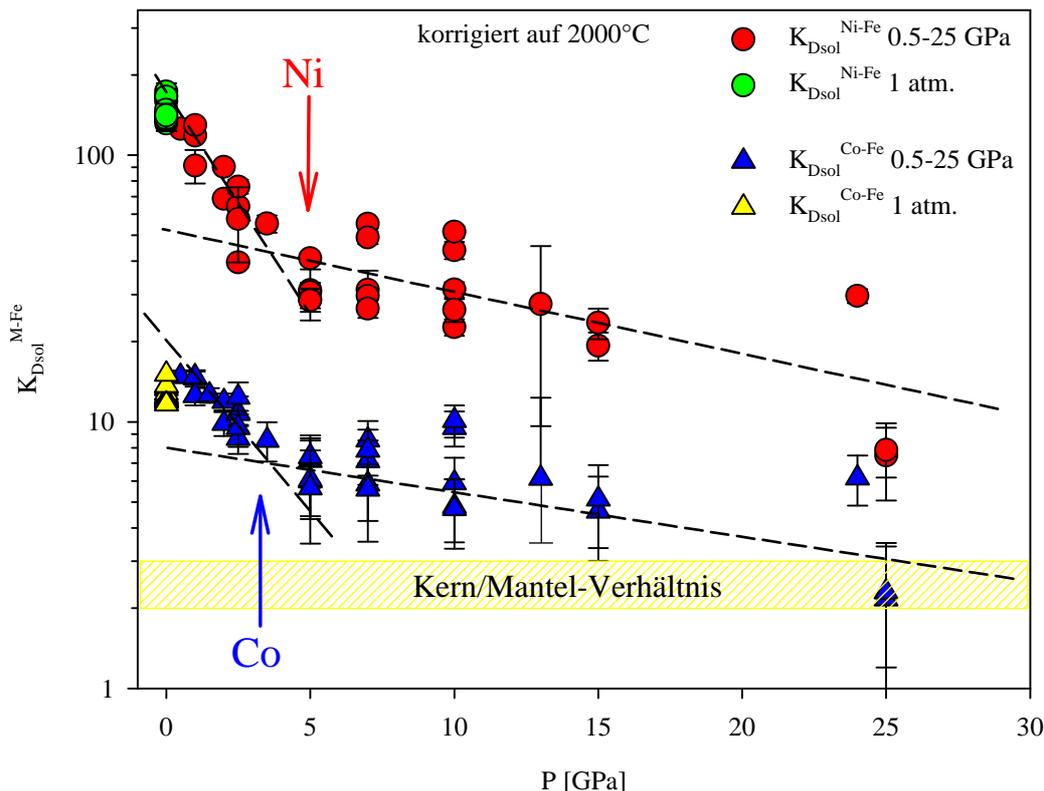
chend zwischen 750 und 1500 km variieren. Entsprechend der Druckabhängigkeit gibt es einen Gradienten der Nickel- und Kobalt-Konzentrationen im Magmaozean. Da der Erdmantel durch Konvektion und Diffusion homogenisiert wurde, hat das am Grund des Magmaozeans erzeugte chondritische Ni/Co-Verhältnis den gesamten Mantel überprägt. Das am Grund des Magmaozeans akkumulierte Metall wandert in Form von „Metalladipiren“ durch den unteren Mantel zum Kern. Dieser Vorgang geht so schnell und die Diapiere sind so groß, dass dabei kein Metall/Silikat-Gleichgewicht mehr eingestellt werden kann.

Nach dem Einstellen des chondritischen Ni/Co-Verhältnisses sind Erdkern und Erdmantel nicht mehr im chemischen Gleichgewicht. In einer letzten Akkretionsphase werden dem Erdmantel ca. 0.7 Gew. % chondritische Materie zugefügt (*late veneer*) (z.B. KIMURA ET AL. 1974, JAGOUTZ ET AL. 1979, WALKER ET AL. 2001, HOLZHEID ET AL. 2000). Da Kern und Mantel nicht mehr im Gleichgewicht stehen, verbleiben die durch den Impakt zugeführten moderat- und hochsiderophilen Elemente im Erdmantel und überprägen das ursprünglich durch Metall/Silikat-Gleichgewicht erzeugte Verteilungsmuster mit dem chondritischen. Für eine deutliche Erhöhung der Konzentrationen der moderat siderophilen Elemente im Erdmantel reicht die Masse des *late veneer* aber bei weitem nicht aus.

In dem oben beschriebenen Modell wird das chondritische Ni/Co-Verhältnis im heutigen Erdmantel durch Metall/Silikat-Gleichgewicht am Grund eines Magmaozeans erklärt. Für die Extrapolation der Druckabhängigkeiten der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel und Kobalt zum Druckbereich der postulierten Überkreuzung wurde über den gesamten Druckbereich eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Verteilungskoeffizienten vom Druck angenommen. Die hohen Konzentrationen von Nickel und Kobalt im Erdmantel erklären LI&AGEE (2001) durch höhere Temperaturen. Auch für die Extrapolation zu höheren Temperaturen werden lineare Abhängigkeiten von der Temperatur angenommen. Ein möglicher Einfluss des Druckes auf die Temperaturabhängigkeit der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel und Kobalt wird in der Literatur nicht erwähnt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass es eine Änderung der Temperaturabhängigkeit der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel und Kobalt mit steigendem Druck gibt. So zeigen Nickel und Kobalt in einem Druckbereich zwischen Atmosphärendruck und 3.5 GPa eine deutlich stärkere Abhängigkeit von der Temperatur als bei Drücken größer und gleich 5 GPa. Im Rahmen des Fehlers konnte im Bereich zwischen 5 und 10 GPa keine weitere Änderung der Temperaturabhängigkeit beobachtet werden (siehe 4.2.1). Bei der Temperaturkorrektur bzw. der Extrapolation der experimentellen Daten zu höheren Temperaturen muss diese Änderung der Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden.

Viel stärker als die Änderung der Temperaturabhängigkeit bei hohem Druck fällt die im Rahmen dieser Arbeit gezeigte Änderung der Druckabhängigkeit ins Gewicht (4.2.2). Die Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel und Kobalt zeigen eine Änderung von einer starken Druckabhängigkeit im Druckbereich von Atmosphärendruck bis 3.5 GPa zu einer deutlich schwächeren bei Drücken größer und gleich 5 GPa.



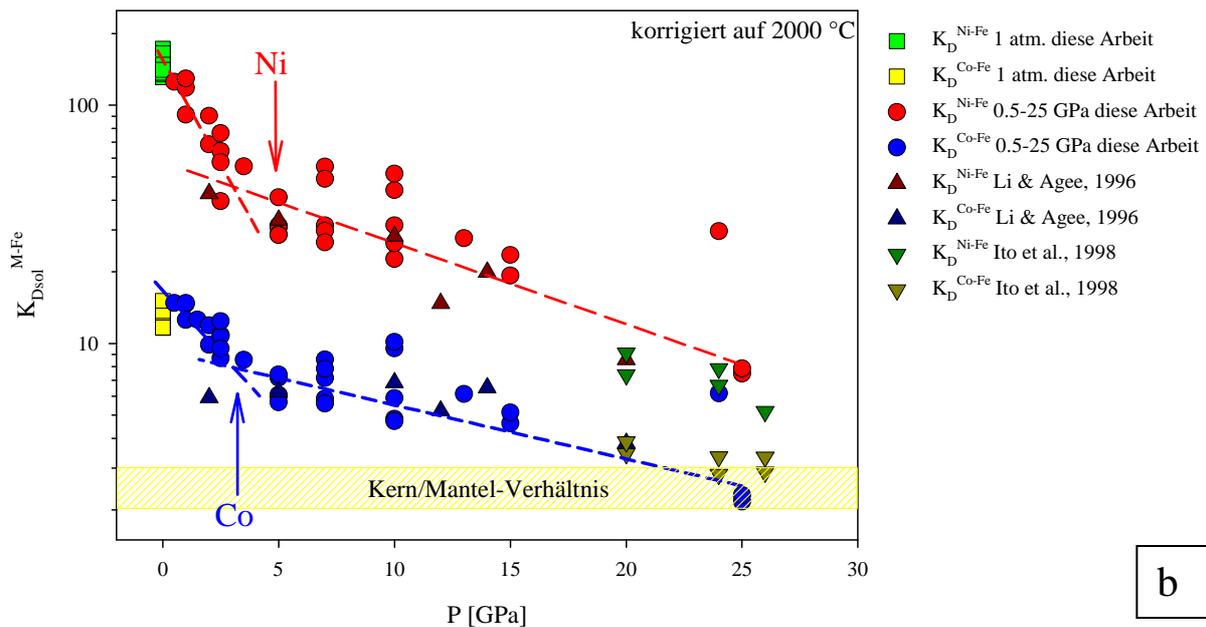
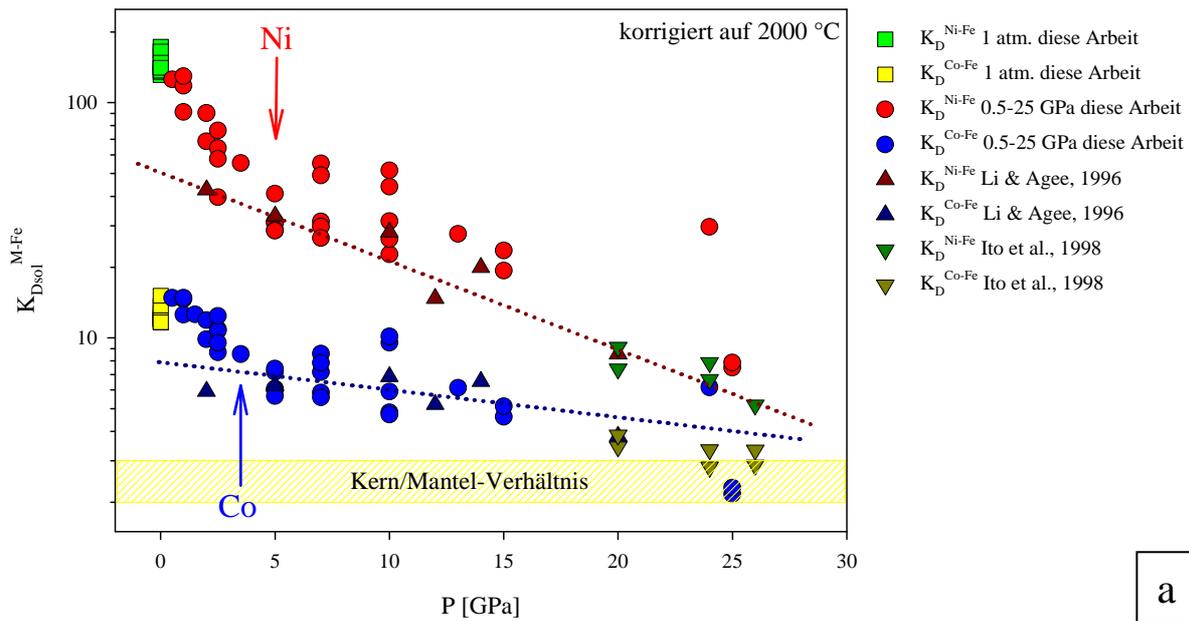
**Abbildung 47:**  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  und  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  als Funktion des Druckes. Aufgetragen sind die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte für  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  bei Atmosphärendruck (grüne Kreise),  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  für Atmosphärendruck (gelbe Dreiecke),  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  der Hochdruckversuche zwischen 0.5 und 25 GPa (rote Kreise) und  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  der Hochdruckversuche zwischen 0.5 und 25 GPa (blaue Dreiecke). Als gelber Balken ist das Kern/Mantel-Verhältnis eingetragen. Alle Werte sind auf die Aktivität von Fe, Ni und Co in der verwendeten Legierung hin korrigiert. Alle Werte sind anhand der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Temperaturabhängigkeiten auf 2000 °C umgerechnet worden.

Abbildung 47 zeigt den Nickel/Eisen- und Kobalt/Eisen-Austauschkoeffizienten als Funktion des Druckes. Alle Werte wurden mittels der unter 3.4 beschriebenen Methode in Hinblick auf die Aktivität der Komponenten der Legierung korrigiert. Anschließend wurden die Werte anhand der in 4.2.1 ermittelten Temperaturabhängigkeiten auf 2000 °C umgerechnet. Die Ab-

bildung zeigt, dass  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  und  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  zwei Druckregime haben: ein Niedrigdruckregime ( $\leq 3.5$  GPa) mit starken Druckabhängigkeiten und ein Hochdruckregime ( $\geq 5$  GPa) mit vergleichbar schwachen Druckabhängigkeiten. Durch die Änderung der Druckabhängigkeit von  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  im Bereich zwischen 3.5 und 5 GPa kann der  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  bei Atmosphärendruck durch Extrapolation der Druckabhängigkeit des Niedrigdruckregimes erreicht werden. Dieses ist mit der Druckabhängigkeit von LI&AGEE (1996) nicht möglich (siehe Abbildung 5). Der  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  bei Atmosphärendruck liegt ebenfalls eine halbe Größenordnung höher als der aus der von LI&AGEE beschriebenen Druckabhängigkeit extrapolierte. Auch hier zeigt sich, dass der  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  bei Atmosphärendruck durch die stärkere Druckabhängigkeit im Niedrigdruckregime erklärt werden kann. Es scheint sogar, dass der Druck erst ab ca. 1 GPa einen Effekt auf den  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  hat.

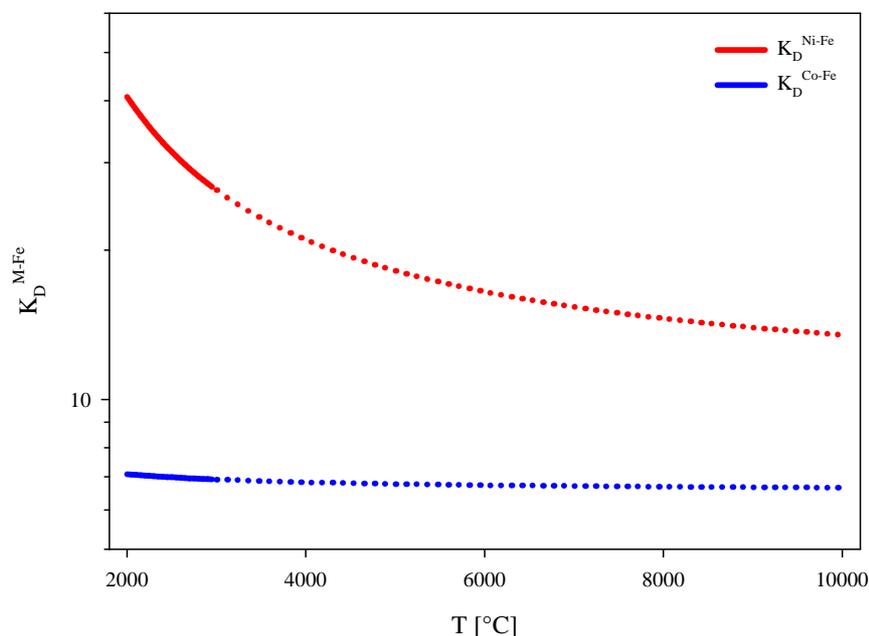
Das Hochdruckregime ( $\geq 5$  GPa) zeigt deutlich schwächere Druckabhängigkeiten als das Niedrigdruckregime und auch im Vergleich zur von LI&AGEE (1996) beschriebenen Druckabhängigkeit. Dabei verlaufen die Druckabhängigkeiten von  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  und  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  beinahe parallel. Das bedeutet, dass die von LI&AGEE beschriebene Überkreuzung der Druckabhängigkeiten bei 28 GPa nicht erfolgen kann.

Abbildung 48 a und b zeigen die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte für  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  und  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  im Vergleich zu den Daten von LI&AGEE (1996) und ITO ET AL. (1998). Alle Werte sind mittels der in Kapitel 4.2.1 bestimmten Temperaturabhängigkeiten auf 2000 °C umgerechnet (die Experimente von LI&AGEE (1996) wurden bei 2000 °C durchgeführt). In Abbildung 48 a wurde die von LI&AGEE postulierte Druckabhängigkeit eingetragen (gepunktete Linie). Im Druckbereich von ca. 28 GPa kommt es zu einer Überkreuzung der Austauschkoefizienten von Nickel und Kobalt. Diese Überkreuzung erzeugt im Falle von Metall/Silikat-Gleichgewicht das chondritische Ni/Co-Verhältnis. In Abbildung 48 b werden die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Druckabhängigkeiten für  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  und  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  dargestellt. Obwohl die Werte von LI&AGEE (1996) und ITO ET AL. (1998) zu den Regressionen für das Hochdruckregime einbezogen wurden, kommt es nicht zu der von LI&AGEE postulierten Überkreuzung der Druckabhängigkeiten. Das hat gravierende Konsequenzen für das oben geschilderte Kernbildungsmodell. Um das chondritische Ni/Co-Verhältnis im Erdmantel durch chemisches Gleichgewicht zwischen Metall- und Silikatphase am Grund eines Magmaozeans zu erklären, muss  $K_D^{Ni-Fe}$  gleich  $K_D^{Co-Fe}$  sein. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Druckabhängigkeiten zeigen aber, dass dies im Druckbereich des Mantels nicht möglich ist.



**Abbildung 48 a + b:**  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  und  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  als Funktion des Druckes. Neben den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Austauschkoeffizienten (Vierecke (1 atm.) und Kreise (0.5 – 25 GPa)) sind noch die Werte von LI&AGEE 1996 (Dreiecke) und ITO ET AL. 1998 (umgedrehte Dreiecke) eingetragen. Alle Werte wurden unter Zuhilfenahme der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Temperaturabhängigkeiten auf 2000 °C umgerechnet. Die gestrichelten Linien in der oberen Abbildung zeigen die von LI&AGEE ermittelten Druckabhängigkeiten, bei denen es bei etwa 28 GPa zur Überkreuzung kommt. Die gestrichelten Linien in b stellen die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Druckabhängigkeiten dar. Die Steigungen des  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  und des  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  verlaufen im Hochdruckregime ( $\geq 5$  GPa) beinahe parallel. Die von LI&AGEE postulierte Überkreuzung des  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  und des  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  ist im Druckbereich des Erdmantels nicht realisierbar.

Als weitere Möglichkeit, die Überkreuzung der Austauschkoefizienten zu erreichen, muss eine Temperaturerhöhung in Betracht gezogen werden. In Kapitel 4.2.1 wird gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeiten von  $K_{D_{\text{Sol}}}^{\text{Ni-Fe}}$  und  $K_{D_{\text{Sol}}}^{\text{Co-Fe}}$  im Hochdruckregime ( $\geq 5$  GPa) unterschiedlich sind. Die Temperaturabhängigkeit des  $K_{D_{\text{Sol}}}^{\text{Ni-Fe}}$  ist deutlich größer als die des  $K_{D_{\text{Sol}}}^{\text{Co-Fe}}$ . Abbildung 49 zeigt den Verlauf von  $K_{D_{\text{Sol}}}^{\text{Ni-Fe}}$  und  $K_{D_{\text{Sol}}}^{\text{Co-Fe}}$  zwischen 2000 und 10000 °C. Diese Extrapolation geht weit über den Temperaturbereich hinaus, der durch die Versuche abgedeckt wurden. Eine Extrapolation zu solch hohen Temperaturen ist deshalb nicht mehr zuverlässig. Unter diesen Einschränkungen zeigt die Abbildung, dass bei den ermittelten Temperaturabhängigkeiten auch eine Temperatur von 10000 °C nicht ausreicht, um eine Überkreuzung der  $K_D$ -Werte zu erzeugen. Auch bei einer Verdopplung der Temperaturabhängigkeit von Nickel bei gleichbleibender Temperaturabhängigkeit von Kobalt liegt der Kreuzungspunkt bei über 6000 °C, einer Temperatur, die für einen silikatischen Magmaozean deutlich zu hoch ist, wie z.B. JONES ET AL. (1992) und O'NEILL (1992) zeigen. Das heißt, dass das chondritische Ni/Co-Verhältnis durch Metall/Silikat-Gleichgewicht auch bei sehr hohen Temperaturen nicht erreicht werden kann.



**Abbildung 49:**  $K_D^{\text{Ni-Fe}}$  (rot) und  $K_D^{\text{Co-Fe}}$  (blau) als Funktion der Temperatur. Die  $K_D$  Werte sind aus den Temperaturabhängigkeiten im Hochdruckregime ( $\geq 5$  GPa) errechnet. Die gepunkteten Linien zeigen den Bereich an, in dem eine Extrapolation aus den anhand der Versuche abgedeckten Temperaturen nicht mehr zuverlässig durchgeführt werden kann.

Ein weiteres Argument gegen Metall/Silikat-Gleichgewicht am Grund eines Magmaozeans als Erklärung für die siderophile Elementanomalie findet sich in den ersten Ergebnissen der

im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Hochdruckversuche zum Metall/Silikat-Verteilungsverhalten von Germanium (siehe Kapitel 4.2.4). Wie Abbildung 3 zeigt, ist der Gehalt von Germanium im Erdmantel (1.1 ppm nach MCDONOUGH&SUN 1995) beinahe zwei Größenordnungen höher als der aus den experimentell bestimmten Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten für Atmosphärendruck errechnete.

Die aus den im Druckbereich zwischen 0.5 und 3.5 GPa durchgeführten Versuchen ermittelte Druckabhängigkeit zeigt, dass Germanium mit zunehmendem Druck siderophiler wird. Um die im Erdmantel nachgewiesenen Konzentrationen durch Metall/Silikat-Gleichgewicht am Grund eines Magmaozeans zu erklären, müsste Germanium jedoch mit steigendem Druck lithophiler werden. HOLZAPFEL ET AL. (2001) beschreiben nach der Durchführung von numerischen Simulationen zum Metall/Silikat-Verteilungsverhalten von Germanium den gleichen Trend für die Druckabhängigkeit, wie ihn die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zeigen.

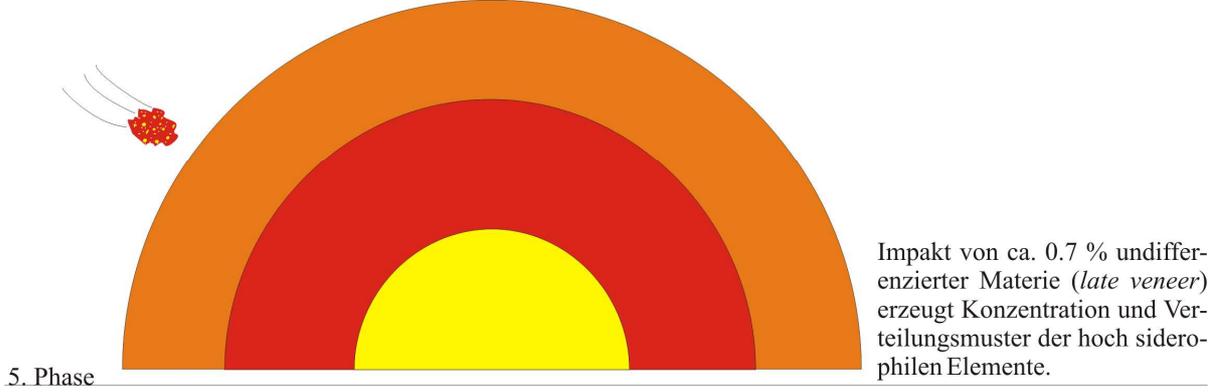
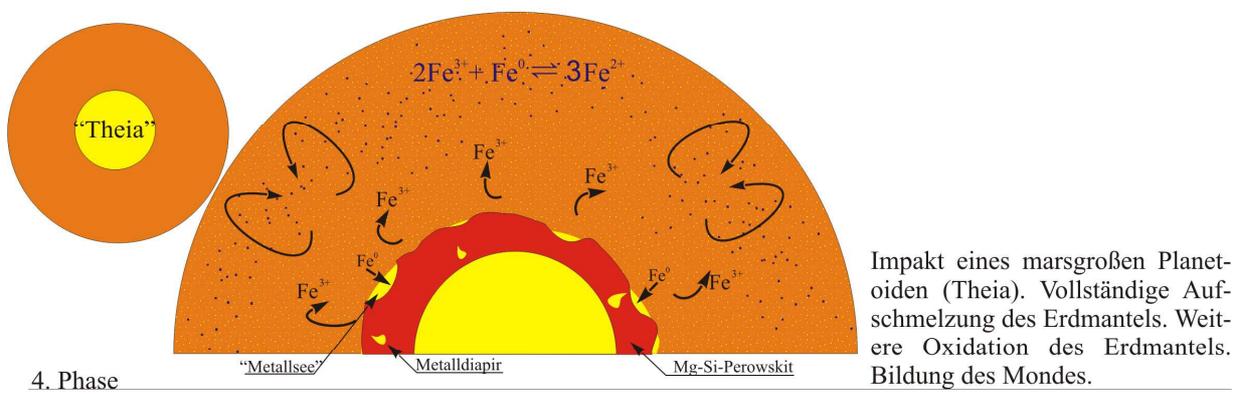
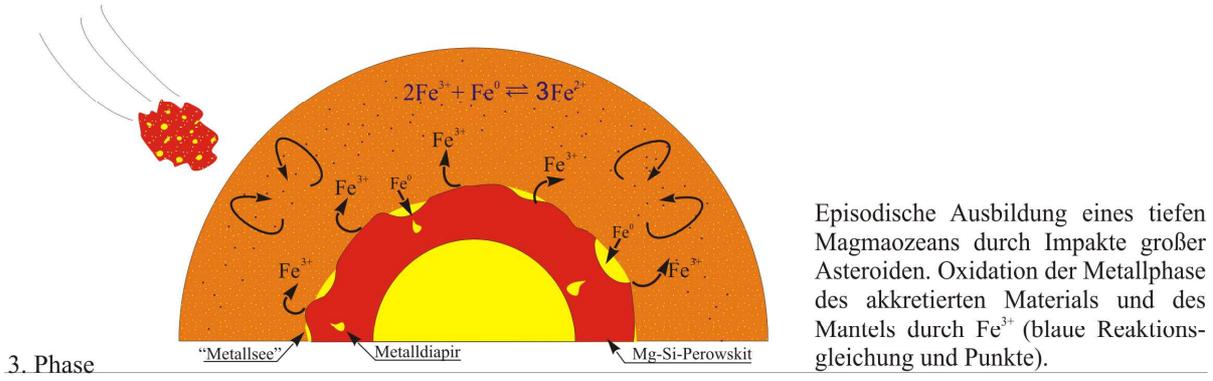
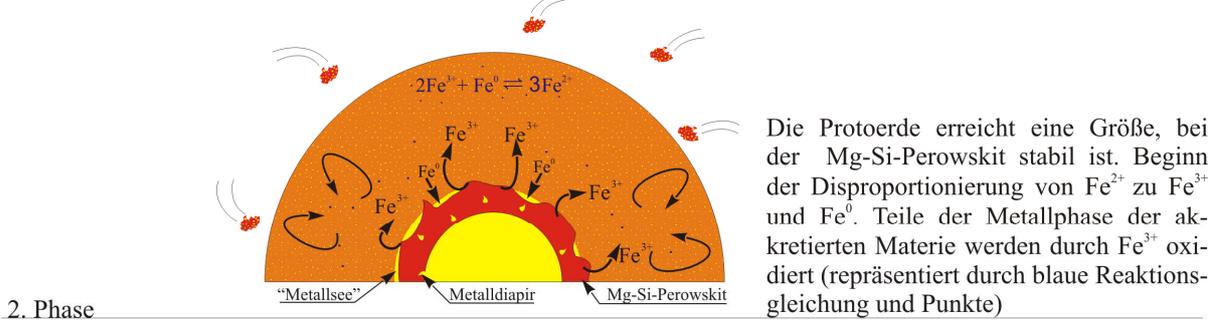
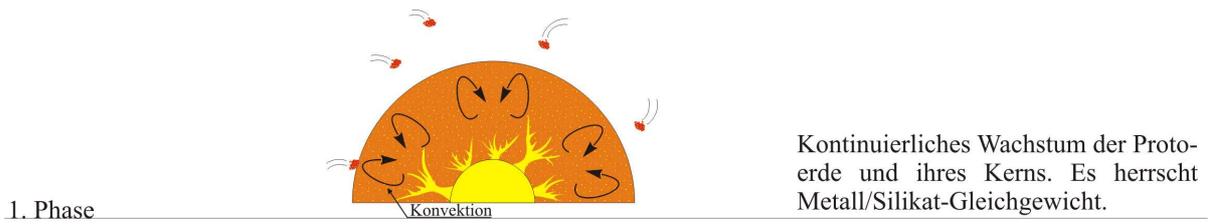
## 5.1 Modell zur Erklärung der siderophilen Elementanomalie

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass das beinahe chondritische Ni/Co-Verhältnis sowie die Konzentrationen von Nickel, Kobalt und Germanium im Erdmantel nicht durch Metall/Silikat-Gleichgewicht am Grund eines Magmaozeans erzeugt werden können. Das heißt, dass andere Prozesse benötigt werden, um das chondritische Ni/Co-Verhältnis und die hohen Konzentrationen der moderat und hoch siderophilen Elemente im Erdmantel zu erklären. Das im Folgenden vorgestellte Modell geht von einer kontinuierlichen Kernbildung über den gesamten Zeitraum der Akkretion (z.B. WOOD&HALLIDAY 2005) aus. Ihm liegt ein inhomogenes Modell, in dem ab einem gewissen Zeitpunkt Erdkern und Erdmantel nicht mehr im Gleichgewicht stehen, zu Grunde. Ab etwa 24 GPa ist im Inneren der Erde Magnesium-Silizium-Perowskit stabil. Der Einbau dreiwertiger Ionen, wie  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  in den Magnesium-Silizium-Perowskit ist energetisch günstig. FROST&LANGENHORST (2002), und FROST ET AL. (2004) konnten experimentell zeigen, dass  $\text{Fe}^{2+}$  unter Anwesenheit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  und elementarem Eisen disproportionieren kann. Durch Bildung und Zerfall des Magnesium-Silizium-Perowskits, z.B. durch die episodische Bildung eines tiefen Magmaozeans, könnte dann der obere Erdmantel allmählich durch dreiwertiges Eisen oxidiert werden (WADE&WOOD 2005). Durch diese „Selbstoxidation“ wird ein Teil der Metallphase (ca. 20 %) der akkretierten Materie zu  $\text{Fe}^{2+}$  oxidiert und verbleibt im Erdmantel. Dadurch ist das Hinzufügen einer oxidierten Komponente, wie es z.B. von WÄNKE&DREIBUS (1988) und O'NEILL (1991) beschrieben wurde, nicht mehr nötig, um die hohen Konzentrationen der mäßig siderophilen Elemente im heutigen Erdmantel zu erklären.

Im vorgestellten Modell (Abbildung 50) können die Konzentrationen der moderat und hoch siderophilen Elemente sowie das chondritische Ni/Co-Verhältnis im Erdmantel erklärt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Konzentrationen von Nickel, Kobalt und Germanium sowie das chondritische Ni/Co-Verhältnis im Erdmantel nicht durch Metall/Silikat-Gleichgewicht unter hohen Drücken erzeugt werden kann. Die von WADE&WOOD (2005) und WOOD&HALLIDAY (2005) beschriebene „Selbstoxidation“ des Erdmantels durch die Disproportionierung von zweiwertigem Eisen kann ursprünglich als Metalle vorhandene siderophile Elemente in Oxide überführen, die dann im Erdmantel verbleiben.

### *Erste Phase: Kontinuierliche Kernbildung während der Akkretion*

Die erste für dieses Modell wichtige Phase umfasst das kontinuierliche Wachstum von planetaren Embryos, die die Bausteine der Erde sind, durch Akkumulation von kilometergroßen Planetesimalen. Schon während des von KORTENKAMP ET AL. (2000) als „runaway growth“ bezeichneten Vorgangs kommt es durch die frei werdende Akkretionsenergie und durch den Zerfall von kurzlebigen radioaktiven Isotopen (z.B.  $^{26}\text{Al}$ ) zur effizienten Aufheizung und somit zur Aufschmelzung in den mond- bis marsgroßen Planetesimalen, durch deren Zusammenstoß die Erde entsteht. Bereits hier kommt es zur Trennung von Metall- und Silikatphase und somit zu einer ersten Kernbildungsphase (z.B. STEVENSON 1981). Untersuchungen an Eisenmeteoriten, die die Kerne von differenzierten Asteroiden repräsentieren, sowie an differenzierten Meteoriten von KLEINE ET AL. (2002) zeigen, dass die ersten Differentiationsprozesse bereits sehr früh im Sonnensystem stattgefunden haben. Bei der Trennung von Metall- und Silikatphase und damit bei der Kernbildung befinden sich Silikat- und Metallphase im chemischen Gleichgewicht. Wegen der durch weitere Akkretion zugeführten Energie bleibt der planetare Embryo geschmolzen und die Metallphase der akkretierten Materie kann ungehindert in den Kern wandern. In dieser Phase wachsen das Planetesimal und sein Kern kontinuierlich. Metall- und Silikatphase stehen dabei im chemischen Gleichgewicht. Demzufolge wird die Verteilung der siderophilen Elemente zwischen Erdmantel und Kern durch ihre Affinität zur Metallphase und ihrer Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Sauerstoff fugazität bestimmt. Die erste Phase dieses Modells durchlaufen alle Planetesimale im frühen Sonnensystem. Erst ab der zweiten Phase kann zwischen der Protoerde und den anderen mond- bis marsgroßen Planetesimalen unterschieden werden.



**Abbildung 50:** Schematische Darstellung des vorgestellten Kernbildungsmodells.

*Zweite Phase: Bildung von Magnesium-Silizium-Perowskit, Einsetzen der Disproportionierungsreaktion von Fe<sup>2+</sup>*

Die zweite Phase beginnt, wenn die Protoerde eine Größe erreicht hat, bei der im Erdmantel die entsprechenden Druckbedingungen herrschen, um Magnesium-Silizium-Perowskit zu bilden (ca. 24 GPa). Das ist dann der Fall, wenn die Erde ca. 40 % ihrer heutigen Masse erreicht hat. Magnesium-Silizium-Perowskit (im Folgenden nur noch als Perowskit bezeichnet) wird durch den Zerfall von Ringwoodit gebildet, der ab einem Druck von etwa 24 GPa nicht mehr stabil ist.



Wie FROST&LANGENHORST (2002) und FROST ET AL. (2004) zeigen, kommt es bei der Bildung von Perowskit unter der Anwesenheit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu einer Substitution von Silizium durch Aluminium. Zum Ladungsausgleich erfolgt eine Disproportionierungsreaktion von Fe<sup>2+</sup> zu Fe<sup>3+</sup> und elementarem Eisen.



FROST&LANGENHORST (2002) zeigen, dass die Anwesenheit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für das Abfließen der Disproportionierungsreaktion von Fe<sup>2+</sup> zwingend nötig ist. Nach WOOD&RUBIE (1996) und MCCAMMON (1997) befinden sich bis zu 5 Gew. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den Gesteinen des Erdmantels, so dass die oben genannte Reaktion ab dem Zeitpunkt der Bildung von Perowskit ablaufen kann.

Ist die Protoerde zu diesem Zeitpunkt noch aufgeschmolzen oder kommt es durch große Impakte zur Bildung eines Magmaozeans, wird das durch die Disproportionierungsreaktion gebildete elementare Eisen zusammen mit der Metallphase der akkretierten Materie in den Erdkern wandern. Dadurch kommt es zur Bildung einer im Vergleich zum oberen Erdmantel oxidierten Magnesium-Silizium-Perowskit-Lage.

*Dritte Phase: Akkretion großer Asteroide, Bildung eines Magmaozeans*

Je nach Einsetzen der dritten Phase reicht der Zerfall von kurzlebigen radioaktiven Isotopen nicht mehr aus, um die Protoerde so effizient zu heizen, dass ein Magmaozean bestehen bleibt, der eine Voraussetzung für die effektive Trennung von Metall- und Silikatphase der akkretierten Materie ist. In dieser Phase kommt es durch Akkretionsenergie sowie durch die Impakte großer Asteroide zur Bildung eines Magmaozeans. Da RUBIE ET AL. (2003) je nach Temperatur und Viskosität für das Abkühlen eines Magmaozeans unter die Solidustemperatur einen Zeitraum von ca. 3000 Jahren annehmen, ist es sehr wahrscheinlich, dass es in dieser

Phase mehrfach zur Ausbildung eines Magmaozeans gekommen ist. WOOD&HALLIDAY (2005) vermuten, dass es in dieser Phase zu mehreren Ereignissen gekommen ist, bei denen es einen bis zu 1000 km tiefen Magmaozean gegeben hat.

Durch Konvektion wird das durch Reaktion (g) erzeugte dreiwertige Eisen in den oberen Erdmantel gebracht, wodurch dieser oxidiert. Da die Disproportionierungsreaktion bei der erneuten Bildung von Perowskit weiter abläuft, wird der Erdmantel, solange das dabei entstehende metallische Eisen in den Kern abgeführt wird, weiter oxidiert. Diesen Vorgang bezeichnen WADE&WOOD (2005) als „Sauerstoffpumpe“. Gut vorstellbar ist, dass sich das bei der Disproportionierungsreaktion gebildete elementare Eisen in den aus der Metallphase des akkretierten Materials bestehenden „Seen“ aus flüssigem Metall am Grund des Magmaozeans sammelt, da die Bildungsreaktion des Perowskit im Bereich zwischen flüssigem oberem Mantel und festem oder teilgeschmolzenem unteren Erdmantel stattfindet (vorausgesetzt es herrscht ein Druck von mindestens 24 GPa). Dadurch kann das bei der Disproportionierung entstandene metallische Eisen effektiv aus dem Mantel abgeführt werden. Das hat zur Folge, dass die kernbildende Metallphase und der silikatische Erdmantel nicht mehr im chemischen Gleichgewicht stehen.

Im oberen Erdmantel werden Teile (ca. 20 %) der Metallphase der akkretierten Materie durch die Rückreaktion von g vom dreiwertigen Eisen oxidiert. Dadurch wird der FeO-Gehalt, aber auch der Gehalt der anderen siderophilen Elemente im oberen Erdmantel erhöht, z.B.:



Da Nickel und Kobalt die gleiche Abhängigkeit von der Sauerstoff fugazität haben, werden sie mit dem gleichen Verhältnis, in dem sie in der Metallphase vorliegen, oxidiert. Das dadurch erzeugte chondritische Ni/Co-Verhältnis überprägt das ursprünglich durch Metall/Silikat-Gleichgewicht eingestellte subchondritische Verhältnis. Da aber nicht die gesamte akkretierte Metallphase oxidiert wird (ca. 20 %), werden die hochoxidophilen Elemente, zusammen mit der restlichen Metallphase, in den Kern gebracht. Die Akkretion einer oxidierten meteoritischen Komponente, wie von WÄNKE&DREIBUS (1988), O'NEILL (1991) beschrieben (inhomogene Akkretion), ist nach diesem Modell nicht mehr erforderlich. Ebenso ist eine unterschiedliche Druckabhängigkeit der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel und Kobalt, die zur Überkreuzung der Druckabhängigkeiten und somit zur Erzeugung des chondritischen Ni/Co-Verhältnisses führen würde (homogene Akkretion), nicht mehr notwendig. Da aber weiterhin eine metallische Komponente durch Metall diapire oder durch Perkolations durch den unteren Mantel (siehe RUSHMER ET AL. 2000) in den Kern abgeführt wird,

können nach dieser Phase die Verteilungsmuster und die Konzentration der hochsiderophilen Elemente im heutigen Erdmantel noch nicht erklärt werden.

#### *Vierte Phase: Gigantischer Impakt*

Es ist inzwischen allgemein akzeptiert, dass der Mond durch einen gigantischen Impakt eines ca. marsgroßen Planetoiden (*Theia*) auf die Erde entstanden ist (z.B. CANUP&ASPHAUG 2001), bei dem noch ca. 9 % der heutigen Erdmasse akkumuliert worden sind. Da es sich bei einem Impaktor dieser Größe um einen differenzierten Planetesimal handeln muss, wird durch die Addition von Mantelmaterial des Impaktors der durch die Selbstoxidation entstandene Gehalt an mäßig siderophilen Elementen im Mantel der Protoerde verdünnt. Das Mantelmaterial eines Impaktors dieser Größe enthält die siderophilen Elementkonzentrationen, die durch Metall/Silikat-Gleichgewicht unter den Druck- und Temperaturbedingungen im Mantel des Impaktors entstanden sind. Nach CANUP (2004) bewirkt der Impakt, dass der Großteil des Erdmantels aufschmilzt. In Folge dessen ist der Perowskit im unteren Erdmantel nicht mehr stabil und eine erneute Phase der „Selbstoxidation“ der Erde wird eingeleitet. Nach HALLIDAY (2004) kommt es durch den Impakt zu keiner vollständigen Reequilibrierung zwischen dem Erdmantel und dem Kern des Impaktors. Abhängig von der Hf-W-Isotopie des Impaktors (also je nach Alter der letzten Metall/Silikat-Equilibrierung im Impaktor) haben nur 4 bis 26 % des Impaktorkerns mit dem Erdmantel im Gleichgewicht gestanden. Dadurch kann die geringe Abweichung des Ni/Co-Verhältnisses des Erdmantels (18.2) von dem chondritischen Ni/Co-Verhältnis (21.2) erklärt werden. Auch die Konzentrationen der anderen siderophilen Elemente sind durch die teilweise Reequilibrierung und Verdünnung durch Impaktormaterial beeinflusst.

Das stimmt gut mit den Annahmen dieser Arbeit überein, denn eine vollständige Gleichgewichtseinstellung hätte entsprechend der experimentell ermittelten Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten die Konzentration der mäßig siderophilen Elemente im Erdmantel drastisch erniedrigt.

#### *Fünfte Phase: Late veneer*

In der letzten Phase werden noch ca. 0.7 % der Erdmasse durch einen oder mehrere Impakte von undifferenzierter, chondritischer Materie hinzugefügt (*late veneer*, z.B. KIMURA ET AL. 1974, JAGOUTZ ET AL. 1979, WALKER ET AL. 2001, HOLZHEID ET AL. 2000). Durch diese letzte Akkretionsphase werden der Gehalt und das Verteilungsmuster der hoch siderophilen Elemente im Erdmantel erklärt. Die geringe Masse der akkretierten Materie hat aber keinen Ein-

fluss auf die Konzentrationen der mäßig siderophilen Elemente. Das Material des „*late veneer*“ steht nicht mehr im chemischen Gleichgewicht mit dem Kern und wird durch Konvektion und Diffusion allmählich im Erdmantel homogenisiert. WADE&WOOD (2005) halten es für möglich, dass zu dem Zeitpunkt des *late veneer* der obere Erdmantel durch die Bildung des beim Zerfall des Perowskit erzeugten  $\text{Fe}^{3+}$  so oxidierend ist, dass die gesamte Metallphase der akkretierte Materie oxidiert wird und deshalb im Mantel verbleibt. Nach Erkalten des Magmaozeans kommt es nicht mehr zur kontinuierlichen Bildung von Perowskit. Damit stoppt auch die Selbstoxidation der Erde.

Durch die oben geschilderten Vorgänge sind auch die im Vergleich zur Erde geringen Konzentrationen an moderat siderophilen Elementen im Mantel des Mars zu erklären DREIBUS&WÄNKE (1989). Die Konzentrationen von Nickel und Kobalt ( $\text{Ni} = 400 \text{ ppm}$ ,  $\text{Co} = 68 \text{ ppm}$ ) und das Ni/Co-Verhältnis von  $\sim 5.9$  (NEWSOM 1995) können durch Metall/Silikat-Gleichgewicht unter erhöhten Druck- und Temperaturbedingungen erklärt werden.

Da der zur Bildung von Magnesium-Silizium-Perowskit benötigte Druck nur an der Kern-Mantel-Grenze realisiert ist, kann die „Selbstoxidation“ durch die Disproportionierungsreaktion nicht oder nur in sehr kleinem Maße ablaufen. Es kommt also nicht oder nur in sehr geringem Maße zur Oxidation der Metallphase des akkretierten Materials durch  $\text{Fe}^{3+}$  und damit nicht zur Anreicherung der moderat siderophilen Elemente im Mantel.

## 6 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Metall/Silikat-Verteilungsverhalten von Nickel und Kobalt eine deutliche Abhängigkeit von Druck und Temperatur aufweisen. Es wurde gezeigt, dass es einen Wechsel der Temperaturabhängigkeit von einer starken Abhängigkeit bei Drücken  $\leq 3.5$  GPa zu einer deutlich schwächeren bei Drücken  $\geq 5$  GPa gibt. Ferner verhält sich die Druckabhängigkeit nicht, wie LI&AGEE (1996 und 2001) beschreiben. Auch hier gibt es einen Wechsel der Druckabhängigkeit der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel und Kobalt von einer starken Abhängigkeit bei Drücken  $\leq 3.5$  GPa zu einer schwächeren Abhängigkeit bei Drücken  $\geq 5$  GPa. Dies hat zur Folge, dass die Druckabhängigkeiten der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Kobalt und Nickel im Hochdruckregime nicht, wie von LI&AGEE (1996 und 2001) beschrieben konvergieren, sondern die Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Nickel und Kobalt verlaufen parallel. Das chondritische Ni/Co-Verhältnis im Erdmantel kann dementsprechend nicht durch ein Metall/Silikat-Gleichgewicht am Grund eines Magmaozeans erzeugt werden. Die Ergebnisse der ersten Metall/Silikat-Verteilungsversuche unter hohem Druck unterstützen diese Beobachtung. In Kapitel 5 wurde ein alternatives Modell, dass auf der Oxidation des Erdmantels durch die von FROST ET AL. (2004) beschriebene Disproportionierungsreaktion von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  und Fe basiert, beschrieben.

Die hier geschilderten Erkenntnisse könnten durch weitere Arbeiten untermauert werden. Der Verlauf der Druckabhängigkeit kann im Bereich zwischen 15 und 25 GPa durch weitere Hochdruckversuche besser beschrieben werden. Wegen der besseren Handhabbarkeit empfiehlt es sich, dabei auf Graphit als Tiegelmaterial zurückzugreifen (siehe 2.1.2.1).

In dieser Arbeit sind Versuche bis zu einem Druck von 25 GPa, dem mit der Vielstempelpresse maximal erreichbaren Versuchsdruck, durchgeführt worden. Weitere Versuche mit einer lasergeheizten Diamantstempelpresse würden den Druckbereich für die Versuche erweitern. Allerdings ist das Probenvolumen bei der Diamantstempelpresse sehr gering und der Fehler bei der Bestimmung der Versuchstemperatur von ca.  $\pm 200$  °C erheblich.

Die ersten Ergebnisse der Hochdruckversuche zum Metall/Silikat-Verteilungsverhalten von Germanium sind sehr vielversprechend. Weitere Versuche in der Stempelzylinderpresse und der Vielstempelpresse mit anderen Legierungen (z.B.  $\text{Fe}_{97}\text{Ge}_3$ ) würden erlauben, die Vorgänge, die zu den hohen Konzentrationen der moderat siderophilen Elemente im Erdmantel geführt haben, noch besser zu verstehen. Das Gleiche gilt für andere moderat siderophile Ele-

mente wie z.B. Kupfer und Wolfram, die ebenfalls deutlich höhere Konzentrationen im Erdmantel vorweisen als erwartet.

Die Auswertung dieser Versuche benötigt eine verbesserte Analytik, da die erwarteten Konzentrationen der oben genannten Elemente in Silikatschmelzen sehr nahe an oder unter der Nachweisgrenze der Elektronenstrahl-Mikrosonde liegen. Die Laser-Ablations-ICP-Massenspektrometrie als hochpräzise und ortsauflösende Analysemethode könnte hierbei das Mittel der Wahl sein. Die genaue Kenntnis des druck- und temperaturabhängigen Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens der moderat siderophilen Elemente kann einen zusätzlichen Stein im Mosaik der Kernbildungsgeschichte der Erde liefern. Aber erst das Einbringen dieser experimentellen Ergebnisse in die Modelle anderer Disziplinen wie Geophysik, Thermodynamik oder computergestützte numerische Simulation erlaubt einen Blick auf den gesamten Prozess der Kernbildung zu werfen.

## 7 Literatur

- AGEE, C. B., LI, J., CHANNON, M. C. & CIRONE, S. (1995): Pressure-temperature diagram for the Allende meteorite. *Journal of Geophysical Research*, **100**, 17725-17740.
- BEATTIE, P. (1994): Systematics and energetics of trace-element partitioning between olivine and silicate melts: Implications for the nature of mineral/melt partitioning. *Chemical Geology*, **117**, 57-71.
- BENZ, W. & CAMERON, G. W. (1990): Terrestrial effects of the giant impact. In: H. E. Newsom & J. H. Jones (Editors): *Origin of the Earth*. pp 61-68, Oxford University Press, New York.
- BISCHOFF, A (2001). Meteorite classification and the definition of new chondrite classes as a result of successful meteorite search in hot and cold deserts. *Planetary and Space Science*, **49**, 769-776.
- BOHLEN, ST. R, (1984): Equilibria for precise pressure calibration and a frictionless furnace assembly for the piston cylinder-apparatus. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 404-412.
- BORISOV, A. (2001): Loop technique: Dynamics of metal/melt equilibration. *Mineralogy and petrology*, **71**, 87-94.
- BOUHIFD, M. A. & JEPHCOAT, A. P. 2003 (2003): The effect of pressure on partitioning of Ni and Co between silicate and iron-rich metal liquids. A diamond anvil study. *Earth and Planetary Science Letters*, **209**, 245-255.
- BOYD, F. R. & ENGLAND, J. D. (1960): Apparatus for Phase-Equilibrium Measurements at pressures up to 50 Kilobars and Temperatures up to 1750°C. *Journal of Geophysical Research*, **65**, 741-748.
- BRETT, R. (1984): Chemical equilibration of the Earth's core and upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 1183-1188.
- CANUP, R. M. & AGNOR, C. B. (2000): Accretion of the terrestrial planets and the earth-moon system. In: R. M. Canup & K. Righter (Editors): *Origin of the Earth and Moon*. pp 113-133, University of Arizona Press, Tucson.
- CANUP, R. M. & ASPHAUG, E. (2001): Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature*, **412**, 708-712.
- Canup, R. M. (2004): Simulations of a late lunar-forming impact. *Icarus*, **168**, 433-456.
- CAPOBIANCO, C. J., JONES, J. H. & DRAKE, M. J. (1993): Metal-silicate thermochemistry at high temperatures: Magma ocean and the "excess siderophile element" problem of the Earth upper mantle. *Journal of Geophysical Research*, **98**, 5433-5443.
- CAPOBIANCO, C.J., DRAKE, M.J. & DE'ARO, J. (1999): Siderophile geochemistry of Ga, Ge and Sn: Cationic oxidation states in silicate melts and the effect of composition in iron-

- nickel alloys. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 2667-2677.
- CHABOT, N. L., DRAPER, D. S. & AGEE, C. B. (2005). Conditions of core formation in the earth: Constraints from Nickel and Cobalt partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 2141-2151.
- CHAMBERS, J. E. (2004): Planet formation. In: A. M. Davis & H. D. Holland (Editors): *Meteorites, Comets and Planets*. pp 461-475, Elsevier, San Diego.
- CHOU, I. M. (1987): Oxygen buffer and hydrogen sensor techniques at elevated pressures and temperatures. In: G. C. Ulmer & R. L. Barnes (Editors): *Hydrothermal experimental Techniques*. Pp 61-99, John Wiley & Sons, New York.
- DE BOER, F.R., BOOM, R., MATTENS, W.C.M., MIEDEMA, A.R. & NIESSEN, A.K. (1989): Cohesion in Metal; Cohesion and Structure. North-Holland, Amsterdam.
- DREIBUS, G. & WÄNKE, H. (1989): Supply and loss of volatile constituents during the accretion of the terrestrial planets. In: J. B. Atreya, J. Pollack & M. S. Matthews (Editors): *Origin and evolution of planetary and satellite atmospheres*. pp 268-288, University of Arizona press, Tucson.
- DUNN, T. (1993): The piston cylinder apparatus. In: R. Luth (Editor): *Short course handbook on experiments at high pressure and applications to the earth mantle*. pp 39-91, Mineralogical Association of Canada, Edmonton, Alberta.
- ERDÉLYI, L., TOMISKA, J., NECKEL, A. & NOWOTNY, H. (1978): Bestimmung thermodynamischer Mischungseffekte flüssiger Eisen-Germanium-Legierungen aufgrund von massenspektrometrischen Messungen. *Zeitschrift für Metallkunde*, **69**, 506-510.
- FAURE, G. (1991): Principles and applications of inorganic geochemistry. MacMillan, New York.
- FROST, D. J., LIEBSKE, CH., LANGENHORST, F., MCCAMMON, C. A., TRØNNES, R. G. & RUBIE, D. C. (2004): Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle. *Nature*, **428**, 409-412.
- FROST, D.J. & LANGENHORST, F. (2002): The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Fe-Mg partitioning between magnesiowuestite and Magnesium silicate perovskite. *Earth and Planetary Science Letters*, **199**, 227-241.
- GETTING, I. C. (1998): New determination of the bismuth I-II equilibrium pressure: A proposed modification to the practical pressure scale. *Metrologica*, **35**, 119-135.
- GEBMANN, CH. K. & RUBIE, D. C. (1998): The Effect of Temperature on the Partitioning of Nickel, Cobalt, Manganese, Chromium, and Vanadium at 9 GPa and Constraints on Formation of the Earth's Core. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 867-882.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1937): The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *Journal of Chemical Society*, 655-673.

- GOODMAN, J. & PINDOR, B. (2000): Secular instability and planetesimal formation in the dust layer. *Icarus*, **148**, 537-549.
- GUILLERMET, A. F. (1989): Assessing the thermodynamics of the Fe-Co-Ni system using a calphad predictive technique. *Calphad*, **13**, 1-22.
- HALL, H. T. (1958): Some high pressure, high temperature apparatus design considerations, equipment for use at 200,000 atmospheres and 3,000 deg. *Review of Scientific Instruments*, **29**, 267-275.
- HALLIDAY, A. N. (2004): The origin and earliest history of the Earth. In: A. M. Davis & H. Holland (Editors): *Meteorites, Comets and Planets*. pp 509-557, Elsevier, San Diego.
- HILLGREN, V. J., DRAKE, M. J. & RUBIE, D. C. (1996): High Pressure and high temperature metal-silicate partitioning of siderophile elements: The importance of silicate liquid composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 2257-2263.
- HILLGREN, V. J., DRAKE, M. J. & RUBIE, D. C. (1994): High-pressure and high-temperature experiments on core-mantle segregation in the accreting Earth. *Science*, **264**, 1442-1445.
- HOLLAND, T. J. B. (1980): The reaction Albite= Jadeite + Quartz determined experimentally in the range 600-1200°C. *American Mineralogist*, **65**, 129-134.
- HOLZAPFEL, C., COURTIAL, P., DINGWELL, D. B., CHAKRABORTY, S. & PALME, H. (2001): Experimental determination of partial molar volumes of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and GeO<sub>2</sub> in silicate melts: Implications for the pressure dependence of metal-silicate partition coefficients. *Chemical Geology*, **174**, 33-49.
- HOLZHEID, A. & GROVE, T. L. (2005): The effect of metal composition on Fe-Ni partition behavior between olivine and Fe-Ni-metal, Fe-Ni-carbide, Fe-Ni-sulfide at elevated pressure. *Chemical Geology*, **221**, 207-224.
- HOLZHEID, A. & PALME, H. (1996): Accretion and early history of the Earth: Constraints imposed by Ni and Co abundances in the Earth's mantle. *Lunar and Planetary Science*, **27**, 559. (b)
- HOLZHEID, A. & PALME, H. (1996): The influence of FeO on the solubilities of cobalt and nickel in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 1181-1193. (a)
- HOLZHEID, A., PALME, H. & CHAKRABORTY, (1997): The activities of NiO, CoO and FeO in silicate melts. *Chemical geology*, **139**, 21-38.
- HOLZHEID, A., SYLVESTER, P., O'NEILL, H.St.C., RUBIE, D.C. & PALME, H. (2000): Evidence for a late veneer in the Earth's mantle from high-pressure partitioning of palladium and platinum. *Nature*, **406**, 396-406.
- HOLZHEID, A. (1996): Aktivitäten von Metalloxiden geochemisch relevanter Elemente in silikatischen Schmelzen und deren Implikationen für die Kernbildung der Erde. Inaugural-Dissertation. Universität zu Köln, Köln.

- HULTGREN, R., DESAI, P. D., HAWKINS, D. T., GLEISER, M. & KELLEY, K. K. WAGMAN, D. D. (1973): Selected Values of the thermodynamic properties of the Elements. American Society for Metals, Ohio. (b)
- HULTGREN, R., DESAI, P. D., HAWKINS, D. T., GLEISER, M. & KELLEY, K. K. (1973): Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. American Society for Metals, Ohio. (a)
- ITO, E., KATSURA, T. & SUZUKI, T. (1998): Metal/silicate partitioning of Mn, Co and Ni at high pressures and high temperatures and implications for core formation in a deep magma ocean. In: M. Manghnani & T. Yagi (Editors): *Properties of Earth and planetary materials at high pressures and temperatures*. pp 215-225, Washington.
- JAGOUTZ, E., PALME, H., BADDENHAUSEN, H., BLUM, K., CENDALES, M., DREIBUS, G., SPETTEL, B., LORENZ, V. & WÄNKE, H. (1979): The abundances of major, minor and trace elements in the Earth mantle as derived from ultramafic nodules. *Proceedings of the lunar and planetary conference 10th*. pp 2031-2050.
- JONES, J. H. & DRAKE, M. J. (1986): Geochemical constraints on core formation in the earth. *Nature*, **322**, 221-228.
- JONES, J. H., CAPOBIANCO, C. J., DRAKE, M. J. & O'NEILL, HUGH (1992): Siderophile elements and the earth's formation. *Science*, **257**, 1281-1282.
- KAWAI, N. & ENDO, S. (1970): Generation of ultrahigh hydrostatic pressures by a split sphere apparatus. *Review of Scientific Instruments*, **41**, 1178-1181.
- KEPPLER, HANS & RUBIE, DAVID C. (1993): Pressure-induced coordination changes of transition-metal ions in silicate melts. *Nature*, **364**, 54-56.
- KIMURA, K., LEWIS, R. S. & ANDERS, E. (1974): Distribution of gold and rhenium between nickel-iron and silicate melts: implications for the abundances of siderophile elements on the Earth and Moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**, 683-701.
- KLEINE, T., MÜNKER, C., MEZGER, K. & PALME, H. (2002): Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry. *Nature*, **418**, 952-955.
- KORTENKAMP, S. J., KOKUBO, E. & WEIDENSCHILLING, S. J. (2000): Formation of planetary embryos. In: R. M. R. K. Canup (Editors): *Origin of the Earth and Moon*. pp 85-100, Tucson.
- LEEMAN, WILLIAM P. & LINDSTROM, DAVID J. (1978): Partitioning of Ni<sup>2+</sup> between basaltic and synthetic melts and olivines: an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 801-816.
- LI, J. & AGEE, C. B. (2001): The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition on partitioning of nickel and cobalt between liquid Fe-Ni-S alloy and liquid silicate: implications for the earth's core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 1821-1832.

- LI, J. & AGEE, C. B (1996): Geochemistry of mantle-core differentiation at high pressures. *Nature*, **381**, 686-689.
- LIEBERMANN; R. C.; WANG, Y. (1992): Characterization of sample environment in an uniaxial split-sphere. In: Y. Syono & M. H. Manghnani (Editors): *High pressure research: Applications to Earth and planetary science*. pp 19-31, Terrapub.
- LIEBSKE, CH., CORGNE, A., FROST, D. J., RUBIE, D. C. & WOOD, B. J. (2005): Compositional effect on element partitioning between Mg-silicate perovskite and melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **149**, 113-128.
- LLOYD, E. C. (ed.) (1971): Accurate characterization of the high pressure environment. US Department of Commerce, Washington D.C..
- LODDERS, K. (2003): Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal*, **591**, 1220-1247.
- MCCAMMON, C (1997): Perovskite as a possible sink for ferric iron in the lower mantle. *Nature*, **387**, 694-696.
- MCDONOUGH, W. F. & SUN, S. -S. (1995): The composition of the Earth. *Chemical Geology*, **120**, 223-253.
- MORISHIMA, H., KATO, T., SUTO, M., OHTANI, E., URAKAWA, S., UTSUMI, W., SHIMOMURA, O. & KIKEGAWA, T (1994): The phase boundary between  $\alpha$ - and  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> determined by in situ X-ray observation. *Science*, **265**, 1202-1208.
- MURTHY, V. R. (1991): Early differentiation of the earth and the problem of mantle siderophile elements - A new approach. *Science*, **253**, 303-306.
- NEWSOM, H.E. (1995): Composition of the solar system, meteorites and major terrestrial reservoirs. In: T. J. Ahrens (Editors): *Global Earth physics: a handbook of physical constants*. pp 159-189, American Geophysical Union, Washington.
- OHTANI, E. & YURIMOTO, H. (1996): Element partitioning between metallic liquid, magnesiowuestite and silicate liquid at 20 GPa and 2500 °C; A secondary ion mass spectrometric study. *Geophysical Research Letters*, **23**, 1993-1996.
- OHTANI, E., YURIMOTO, H. & SETO, S. (1997): Element partitioning between metallic liquid, silicate liquid and lower mantle minerals: Implications for core formation of the Earth. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **100**, 97-114.
- O'NEILL, H. ST. C. & PALME, H. (1997): Composition of the silicate Earth: Implications for accretion and core formation. In: Ian Jackson (Editors): *The Earth's mantle: Structure, composition and evolution - The Ringwood volume*. pp 3-126, Cambridge University Press, New York.
- O'NEILL, H. ST. C., CANIL, D. & RUBIE, D. C. (1998): Oxide-metal equilibria to 2500°C and 25 GPa: Implications for core formation and the light element in the Earth's core. *Journal of Geophysical Research*, **103**, 12239-12260.

- O'NEILL, H. ST. C. (1991): The origin of the Moon and the history of the early Earth. A chemical model. Part 2: The Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1159-1172.
- O'NEILL, H. ST. C. (1992): Siderophile elements and the Earth's formation. *Science*, **257**, 1282-1284.
- PEACH, C. L. & MATHEZ, E. A. (1993): Sulfide melt-silicate melt distribution for Nickel and Iron and implications for the distribution of other chalcophile elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 3013-3021.
- POTTS, P. J. (1987): A handbook of silicate rock analysis. Blackie & Son Ltd, London.
- RIGHTER, K., DRAKE, M. J. & YAXLEY, G. (1997): Prediction of siderophile element metal/silicate partition coefficients to 20 GPa and 2800 °C: The effects of pressure, temperature, oxygen fugacity and silicate and metallic composition. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **100**, 115-134.
- RIGHTER, K. (2003): Metal-Silicate partitioning of siderophile elements and core formation in the early Earth. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **31**, 135-174.
- RINGWOOD, A. E. (1966): Chemical Evolution of the terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **30**, 41-104.
- RINGWOOD, A. E. (1984): The Earth core: It's composition, formation and bearing upon the origin of the Earth. *Proceedings of the Royal Society of London*, **A395**, 1-46.
- RUBIE, D. C., MELOSH, H. J., REID, J. E., LIEBSKE, C. & RIGHTER, KEVIN (2003): Mechanisms of metal-silicate equilibration in the terrestrial magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **205**, 239-255.
- RUBIE, D. C. (1999): Characterising the sample environment in multianvil high-pressure experiments. *Phase Transitions*, **68**, 431-451.
- RUSHMER, T, MINARIK, W. G. & TAYLOR, G.J. (2000): Physical processes of core formation. In: R. M. Canup & K. Righter (Editors): *Origin of Earth and Moon*. pp 227-244, The University of Arizona Press, Tucson.
- SATO, M. (1978): A possible role of carbon in characterizing the oxidation state of a planetary interior and originating a metallic core. *Lunar and Planetary Science IX, Houston*, 990-992.
- SCHMITT, W., PALME, H. & WÄNKE, H. (1989): Experimental determination of metal/silicate partition coefficients for P, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, Mo, and W and some implications for the early evolution of the earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 173-185.
- SCOTT, V.D. & LOVE, G. (1983): Quantitative electron-probe microanalysis. Halsted Press, New York.
- SEIFERT, F., (ed.) (2004): From the crust to the core and back. Geomaterials research at Bayerisches Geoinstitut. Universität Bayreuth, Bayreuth.

- STEVENSON, D. J. (1981): Models of the Earth's core. *Science*, **214**, 611-619.
- SUZUKI, T., AKIMOTO, S. & YAGI, T. (1992): Metal-silicate-water reaction under high pressure. II. Partition of Fe, Ni, and Co between metal and silicate. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **69**, 163-175.
- SUZUKI, A., OHTANI, E., MORISHIMA, H., KUBO, T., KANBE, Y. & KONDO, T. (2000): In situ determination of the phase boundary between wadsleyite and ringwoodite in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. *Geophysical Research Letters*, **27**, 303-306.
- THIBAUT, Y & WALTER, M. J. (1995): The influence of pressure and temperature on the metal-silicate partition coefficients of nickel and cobalt in a model C1 chondrite and implications for metal segregation in a deep magma ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 991-1002.
- TSCHAUNER, O, ZERR, A., SPECHT, S., ROCHOLL, A., BOEHLER, R. & PALME, H. (1999): Partitioning of nickel and cobalt between silicate perovskite and metal up to 80 GPa. *Nature*, **398**, 604-607.
- URAKAWA, SATORU (1991): Partitioning of Ni between magnesiowuestite and metal at high pressure - Implications for core-mantle equilibrium. *Earth and Planetary Science Letters*, **105**, 293-313.
- WADE, J. & WOOD, B. J. (2005): Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, **236**, 78-95.
- WALKER, D., NORBY, L. & JONES, J.H. (1993): Superheating effects on metal-silicate partitioning of siderophile elements. *Science*, **262**, 1858-1861.
- WALKER, R. J., HORAN, M. F. & MORGAN, J. W. (2001): The Fingerprint of the Late Veneer: Evidence from the Highly Siderophile Elements and Osmium Isotopes. *11. Annual V. M. Goldschmidt Conference*, Abstract # 3093.
- WALTER, M. J., NEWSOM, H.E., ERTEL, W. & HOLZHEID, A. (2000): Siderophile elements in the Earth and Moon: Metal/silicate partitioning and implications for core formation. In: R. M. Canup & K. Righter (Editors): *Origin of the Earth and Moon*. pp 265-290, The University of Arizona Press, Tucson.
- WEIDENSCHILLING, S. J. & CUZZI, J.N. (1993): Formation of planetesimals in the solar nebular. In: E. Levy & J. Lumine (Editors): *Protostars and Planets III*. Pp 1031-160, University of Arizona Press, Tucson.
- WETHERILL, G. W. (1994): Provenance of the terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 4513-4520.
- WOOD, B. J. & HALLIDAY, A. N. (2005): Cooling of the Earth and core formation after the giant impact. *Nature*, **437**, 1345-1348.
- WOOD, B. J. & RUBIE, D. C. (1996): The effect of Alumina on phase transformations at the 660-kilometer discontinuity from Fe-Mg partitioning experiments. *Science*, **273**, 1522-1524.

- WÄNKE, H. & DREIBUS, G. (1988): Chemical composition and accretion history of terrestrial planets. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **A325**, 545-557.
- WÄNKE, H., DREIBUS, G. & JAGOUTZ, E. (1984): Mantle chemistry and accretion history of the Earth.. In: A. Kröner (Editors): *Archean geochemistry*. pp 1-24, Springer, Berlin.
- ZHANG, J., LI, B., UTSUMI, W. & LIEBERMANN, R.C. (1996): In situ X-Ray observations of the coesite-stishovite transition: Reversed phase boundary and kinetics. *Physics and Chemistry of Minerals*, **23**, 1-10.

## 8 Anhang

8.1 Versuche zur Zeitdauer der Metall/Silikat-Gleichgewichtseinstellung	121
8.2 Versuche mit Eisen unter Atmosphärendruck	122
8.3 Versuche mit Nickel unter Atmosphärendruck	123
8.4 Versuche mit Kobalt unter Atmosphärendruck	124
8.5 Versuche mit Fe <sub>54</sub> Ni <sub>29</sub> Co <sub>17</sub> -Legierung (KOVAR) unter Atmosphärendruck	125
8.6 Versuche bei Hochdruck	129
8.7 Versuche mit Ferroperiklas	137
8.8 Versuche mit Germanium	138
8.9 Berechnung der Sauerstoffugazität bei Kern/Mantel-Gleichgewicht	139

## 8.1 Versuche zur Zeitdauer der Metall/Silikat-Gleichgewichtseinstellung

Versuch	T [°C]	Dauer [h]	log fO <sub>2</sub> [tot]	log fO <sub>2</sub> [ΔIW]	wt% NiO	wt.% Fehler	X Ni	D <sub>met/sil</sub>	Fehler	log D <sub>met/sil</sub>	Fehler
NiO dotiert GG0	1390	0	-10.1	-9.81	0.73	0.06	0.594	174	13.5	2.24	0.03
NiO dotiert GG2	1388	2	-10.1	-9.81	0.13	0.01	0.112	974	105	2.99	0.05
NiO dotiert GG4	1387	4	-10.1	-9.82	0.13	0.00	0.103	992	13.0	2.99	0.02
NiO dotiert GG6	1391	6	-10.0	-9.78	0.13	0.01	0.109	974	86.9	2.99	0.04
NiO dotiert GG8	1391	8	-10.0	-9.78	0.13	0.01	0.112	969	36.4	2.99	0.02
NiO dotiert GG10	1400	10	-9.93	-9.70	0.13	0.01	0.105	986	41.4	2.99	0.02
NiO dotiert GG12	1400	12	-9.93	-9.70	0.14	0.01	0.112	915	61.8	2.96	0.03
NiO dotiert GG14	1390	14	-10.0	-9.79	0.13	0.00	0.101	1005	15.0	3.00	0.01
NiO dotiert GG16	1391	16	-10.0	-9.78	0.13	0.01	0.102	992	88.3	3.00	0.04
NiO dotiert GG18	1387	18	-10.1	-9.82	0.11	0.01	0.086	1188	90.7	3.10	0.03
NiO dotiert GG20	1401	20	-9.92	-9.69	0.12	0.01	0.097	1046	60.2	3.10	0.03
NiO dotiert GG22	1397	22	-9.94	-9.72	0.12	0.01	0.094	1078	49.8	3.03	0.02
NiO dotiert GG24	1396	24	-9.97	-9.73	0.12	0.01	0.095	1069	79.6	3.03	0.03
NiO frei GG0	1390	0	-10.1	-9.81	u. N.						
NiO frei GG2	1388	2	-10.1	-9.81	0.13	0.02	0.117	974	179	2.99	0.08
NiO frei GG4	1387	4	-10.1	-9.82	0.13	0.01	0.101	1015	58.6	3.01	0.03
NiO frei GG6	1391	6	-10.0	-9.78	0.19	0.01	0.152	644	46.2	2.81	0.03
NiO frei GG10	1400	10	-9.93	-9.70	0.13	0.01	0.106	969	40.0	2.99	0.02
NiO frei GG12	1400	12	-9.93	-9.70	0.13	0.03	0.106	969	208	2.99	0.09
NiO frei GG14	1390	14	-10.0	-9.79	0.13	0.01	0.101	1001	75.5	3.00	0.03
NiO frei GG16	1391	16	-10.0	-9.78	0.14	0.01	0.107	941	41.9	2.97	0.02
NiO frei GG18	1387	18	-10.1	-9.82	0.11	0.01	0.085	1196	78.2	3.08	0.03
NiO frei GG20	1401	20	-9.92	-9.69	0.15	0.03	0.110	844	167	2.93	0.09

**Tabelle 1:** Versuche zur Bestimmung des Zeitraums zum Einstellen des Metall/Silikat-Gleichgewichts. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um  $2\sigma$ -Fehler. Die Fehler von  $D_{\text{met/sil}}$  und  $\log D_{\text{met/sil}}$  sind Absolutfehler. Die Versuche „NiO dotiert GG0“ und „NiO frei GG0“ wurden lediglich für wenige Sekunden in den Ofen eingebracht, um das Silikat aufzuschmelzen, wt.% = Gewichtsprozent, u.N. = unterhalb der Nachweisgrenze.

## 8.2 Versuche mit Eisen unter Atmosphärendruck

Versuch	T [°C]	Dauer [h]	log fO <sub>2</sub> [tot]	log fO <sub>2</sub> [ΔIW]	wt% FeO	wt.% Fehler	X Fe	D <sub>met/sil</sub>	Fehler	log D <sub>met/sil</sub>	Fehler
FeNi1	1400	1	-12.25	-2.55	3.92	0.03	3.28	32.8	0.25	1.52	0.003
FeNi2	1400	17	-11.26	-1.57	11.8	0.02	10.2	10.9	0.02	1.04	0.001
FeNi3	1400	3	-11.86	-2.17	5.97	0.04	5.11	21.6	0.14	1.33	0.003
FeNi4	1400	3	-11.70	-2.01	7.17	0.01	6.14	17.9	0.02	1.25	0.000
FeNi5b	1400	3	-11.37	-1.67	10.4	0.02	9.01	12.4	0.02	1.09	0.001
FeNi6	1400	3	-11.05	-1.36	15.1	0.02	13.0	8.51	0.01	0.93	0.001
FeNi7	1400	3	-10.79	-1.09	20.7	0.02	17.6	6.23	0.01	0.79	0.000
FeNi8	1400	3	-11.51	-1.82	9.12	0.05	4.22	14.1	0.07	1.15	0.002
FeNi9	1400	3	-10.79	-1.09	20.7	0.44	17.6	6.21	0.13	0.79	0.009
FeNi10	1400	3	-10.32	-0.63	32.8	0.85	30.0	3.92	0.10	0.59	0.011
FeNi11	1400	3	-10.17	-0.47	39.4	0.06	35.9	3.27	0.01	0.51	0.001

Tabelle 2: Ergebnisse der Experimente mit Eisen unter Atmosphärendruck. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um 2σ-Fehler. Die Fehler von D<sub>met/sil</sub> und log D<sub>met/sil</sub> sind Absolutfehler, wt. % = Gewichtsprozent.

### 8.3 Versuche mit Nickel unter Atmosphärendruck

Probe	T [°C]	Dauer [h]	log fO <sub>2</sub> [tot]	log fO <sub>2</sub> [Δ IW]	wt% NiO	wt.% Fehler	X Ni	D <sub>met/sil</sub>	Fehler	log D <sub>met/sil</sub>	Fehler
130-0	1300	24	-10.3	0.48	0.14	0.01	0.11	928	66.6	2.97	0.03
130-0-2	1300	24	-10.3	0.48	0.13	0.01	0.11	1003	96.3	3.00	0.04
130-0-a	1300	24	-10.4	0.33	0.14	0.01	0.12	898	64.1	2.95	0.03
130-0-b	1300	48	-10.5	0.23	0.13	0.01	0.11	962	47.6	2.98	0.02
130-0-c	1300	72	-10.4	0.33	0.12	0.01	0.10	1049	110	3.02	0.05
130-0-c2	1300	72	-10.4	0.33	0.12	0.01	0.09	1112	51.7	3.05	0.02
130-0-d	1300	96	-10.5	0.22	0.09	0.01	0.08	1355	30.6	3.13	0.01
130-0-d2	1300	96	-10.5	0.22	0.09	0.01	0.08	1359	125	3.13	0.04
130-IW-0	1300	24	-10.6	0.09	0.10	0.04	0.08	1324	593	3.12	0.20
130-IW-0-1	1300	24	-10.6	0.09	0.10	0.01	0.08	1316	103	3.12	0.03
130-IW-1	1300	24	-11.7	-1.01	0.03	0.01	0.02	4318	254	3.64	0.03
130-IW-1-1	1300	24	-11.7	-1.01	0.03	0.01	0.02	4190	409	3.62	0.04
130-IW+1	1300	24	-9.61	1.12	0.30	0.01	0.24	419	8.39	2.62	0.01
130-IW+1-1	1300	24	-9.61	1.12	0.30	0.01	0.25	419	7.81	2.62	0.01
130-IW-1a	1300	24	-11.9	-1.15	0.04	0.01	0.03	3138	689	3.50	0.10
130-IW-1a-1	1300	24	-11.9	-1.15	0.04	0.01	0.03	3138	653	3.50	0.09
130-IW+1a	1300	24	-9.61	1.12	0.33	0.02	0.26	389	25.5	2.59	0.03
130-IW+1a-1	1300	24	-9.61	1.12	0.33	0.01	0.26	391	17.0	2.59	0.02
140-IW-0	1400	24	-9.72	-0.03	0.12	0.01	0.10	1040	35.7	3.02	0.02
140-IW-0-1	1400	24	-9.72	-0.03	0.10	0.01	0.08	1225	85.6	3.09	0.03
1400-IW-0b	1400	24	-9.81	-0.11	0.12	0.01	0.09	1093	43.7	3.04	0.02
1400-IW-0b-1	1400	24	-9.81	-0.11	0.10	0.01	0.08	1333	164	3.13	0.05
140-IW-1a	1400	24	-11.2	-1.46	0.03	0.01	0.03	3703	768	3.60	0.09
140-IW-1b	1400	24	-10.9	-1.27	0.03	0.01	0.03	3932	1026	3.60	0.11
140-IW+1b	1400	24	-8.50	1.20	0.61	0.01	0.49	209	1.69	2.32	0.01
140-IW+1b-1	1400	24	-8.50	1.20	0.58	0.02	0.47	220	6.17	2.34	0.01

**Tabelle 3:** Ergebnisse der Experimente mit Nickel unter Atmosphärendruck. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um  $2\sigma$ -Fehler. Die Fehler von  $D_{\text{met/sil}}$  und  $\log D_{\text{met/sil}}$  sind Absolutfehler.

## 8.4 Versuche mit Kobalt unter Atmosphärendruck

Versuch	T [°C]	Dauer [h]	log fO <sub>2</sub> [tot]	log fO <sub>2</sub> [Δ IW]	wt% CoO	wt.% Fehler	X Co	D <sub>met/sil</sub>	Fehler	log D <sub>met/sil</sub>	Fehler
130-0	1300	24	-10.3	0.48	3.48	0.02	2.77	36.6	0.18	1.56	0.002
130-0-a	1300	24	-10.4	0.33	2.70	0.01	2.38	47.1	0.13	1.67	0.001
130-0-b	1300	48	-10.5	0.23	3.17	0.01	2.54	40.2	0.07	1.60	0.001
130-0-c	1300	72	-10.4	0.33	3.02	0.01	2.42	42.1	0.04	1.62	0.000
130-0-d	1300	96	-10.5	0.22	2.47	0.03	1.98	51.5	0.59	1.71	0.005
130-0-d2	1300	24	-10.5	0.22	2.40	0.02	1.91	53.0	0.52	1.72	0.004
130-IW-0	1300	24	-10.6	0.09	2.15	0.04	1.73	59.1	1.18	1.77	0.009
130-IW-1	1300	24	-11.7	-1.01	0.72	0.07	0.58	177	17.1	2.25	0.042
130-IW-1-1	1300	24	-11.7	-1.01	0.62	0.02	0.50	204	7.17	2.31	0.015
130-IW+1	1300	24	-9.61	1.12	4.47	0.13	3.80	28.5	0.85	1.46	0.013
130-IW-1a	1300	24	-11.8	-1.15	0.58	0.01	0.46	221	3.89	2.35	0.008
130-IW+1a	1300	24	-9.61	1.12	5.57	0.56	4.44	22.8	2.28	1.37	0.043
130-IW+1a-1	1300	24	-9.61	1.12	6.39	0.64	5.10	19.9	1.99	1.30	0.043
140-IW-0	1400	24	-9.72	-0.03	2.28	0.02	1.82	55.7	0.48	1.75	0.004
1400-IW-0b	1400	24	-9.81	-0.11	2.21	0.05	1.79	57.5	1.22	1.76	0.009
1400-IW-0b-1	1400	24	-9.81	-0.11	2.12	0.05	1.70	60.0	1.33	1.78	0.010
140-IW-1a	1400	24	-11.2	-1.46	0.35	0.02	0.30	366	20.4	2.56	0.024

**Tabelle 4:** Ergebnisse der Experimente mit Kobalt unter Atmosphärendruck. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um 2σ-Fehler. Die Fehler von D<sub>met/sil</sub> und log D<sub>met/sil</sub> sind Absolutfehler, wt. % = Gewichtsprozent.

## 8.5 Versuche mit Fe<sub>54</sub>Ni<sub>29</sub>Co<sub>17</sub>-Legierung (KOVAR) unter Atmosphärendruck

Versuch	T [°C]	Dauer [h]	fO <sub>2</sub> [tot]	fO <sub>2</sub> [ $\Delta$ IW]	wt% FeO <sub>sil</sub>	wt.% Fehler	X Fe <sub>sil</sub>	A Fe <sub>sil</sub>	wt% Fe <sub>met</sub>	wt.% Fehler	X Fe <sub>met</sub>	$\gamma$ Fe <sub>met</sub>	A Fe <sub>met</sub>	D <sub>met/sil</sub> <sup>Fe</sup>	Fehler	D <sub>sol</sub> <sup>Fe</sup>	Fehler
p01 (1300-IW-2)	1297	3	-14.02	-3.26	6.52	0.01	5.54	1.18	54.9	0.10	55.6	0.89	0.99	10.8	0.03	11.4	0.03
P04 (1300-IW-0)	1297	12	-12.19	-1.43	36.0	0.54	32.2	1.12	44.8	0.50	45.3	0.84	0.99	1.60	0.03	1.50	0.03
P02 (1300-IW-1)	1298	2	-13.79	-3.04	8.16	0.09	6.98	1.17	54.5	0.23	55.6	0.89	0.98	8.59	0.10	8.99	0.10
p07 (1350-IW-1)	1348	2	-13.31	-3.10	8.59	0.02	7.20	1.20	54.8	0.15	55.6	0.89	0.99	8.21	0.03	8.80	0.03
P08 (1350-IW-0.5)	1349	2	-12.72	-2.51	16.0	0.61	13.8	1.16	54.3	0.23	55.3	0.90	0.98	4.36	0.17	4.53	0.17
p09 (1350-IW-0)	1349	5.5	-11.99	-1.78	34.6	0.15	31.0	1.12	52.5	0.40	53.6	0.90	0.98	1.95	0.02	1.94	0.02
P10 (1350-IW+0.5)	1349	2	-12.75	-2.54	14.4	0.64	12.4	1.17	50.3	0.72	52.3	0.88	0.96	4.49	0.21	4.62	0.22
P11 (1400-IW-2)	1398	2	-13.06	-3.35	6.98	0.02	5.84	1.20	54.4	0.15	55.6	0.90	0.98	10.0	0.04	10.8	0.05
p14 (1400-IW-0)	1399	4	-11.24	-1.53	43.1	0.14	39.6	1.10	47.9	0.36	49.4	0.87	0.97	1.43	0.01	1.36	0.01
p15 (1400-IW+0.5)	1401	2	-10.84	-1.16	50.5	0.77	46.6	1.08	36.6	0.39	37.8	0.81	0.97	0.93	0.02	0.82	0.02
P16 (1480-IW-1)	1481	1	-11.91	-2.97	10.2	0.07	9.52	1.07	52.5	0.29	53.7	0.90	0.98	6.65	0.06	6.39	0.05
P17 (1480-IW-0.5)	1481	1	-11.44	-2.49	17.3	0.13	16.2	1.07	52.2	0.26	53.0	0.90	0.99	3.89	0.03	3.72	0.03
P19 (1480-IW+0.5)	1481	1	-10.21	-1.26	54.3	1.05	52.5	1.03	43.6	0.16	45.0	0.86	0.97	1.03	0.02	0.92	0.02
P18 (1480-IW-0)	1482	1	-10.80	-1.86	31.9	0.12	30.4	1.05	48.2	0.18	49.6	0.88	0.97	1.95	0.01	1.80	0.01
P20 /1520-IW-1)	1520	1	-12.12	-3.51	6.04	0.06	5.67	1.07	54.1	0.19	55.3	0.91	0.98	11.5	0.11	11.2	0.11
P21 (1520-IW-0.5)	1520	1	-11.84	-3.23	8.31	0.22	7.52	1.11	52.7	0.24	53.8	0.90	0.98	8.17	0.22	8.16	0.22
P23 (1520-IW+0.5)	1521	1	-10.78	-2.18	22.4	0.08	21.4	1.05	47.42	0.21	48.3	0.88	0.98	2.72	0.02	2.51	0.01
155-IW-1.5	1551	18	-11.85	-3.50	5.15	0.16	4.99	1.03	48.8	0.38	50.4	0.89	0.97	12.2	0.39	11.2	0.36

**Tabelle 5a:** Ergebnisse der Experimente mit Fe<sub>54</sub>Ni<sub>29</sub>Co<sub>17</sub>-Legierung unter Atmosphärendruck. Ergebnisse von Fe. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um 2 $\sigma$ -Fehler. Die Fehler von D<sub>met/sil</sub> und log D<sub>met/sil</sub> sind Absolutfehler, wt. % = Gewichtsprozent.

Versuch	T [°C]	Dauer [h]	fO <sub>2</sub> [tot]	fO <sub>2</sub> [Δ IW]	wt% NiO <sub>sil</sub>	wt.% Fehler	X Ni <sub>sil</sub>	A Ni <sub>sil</sub>	wt% Ni <sub>met</sub>	wt.% Fehler	X Ni <sub>met</sub>	γ Ni <sub>met</sub>	A Ni <sub>met</sub>	D <sub>met/sil</sub> <sup>Ni</sup>	Fehler	D <sub>sol</sub> <sup>Ni</sup>	Fehler
p01 (1300-IW-2)	1297	3	-14.02	-3.26	<b>u.N.</b>				29.1	0.03	28.03	0.97	1.04				
P04 (1300-IW-0)	1297	12	-12.19	-1.43	0.044	0.001	0.038	1.16	35.9	0.37	34.62	1.02	1.04	1050	17.1	1247	20.3
P02 (1300-IW-1)	1298	2	-13.79	-3.04	<b>u.N.</b>				28.7	0.07	28.04	0.97	1.03				
p07 (1350-IW-1)	1348	2	-13.31	-3.10	<b>u.N.</b>	0.000	0.006		29.2	0.04	28.13	0.98	1.04				
P08 (1350-IW-0.5)	1349	2	-12.72	-2.51	0.016	0.000	0.013	1.20	29.07	0.15	28.19	0.98	1.03	2301	66.3	2715	78.2
p09 (1350-IW-0)	1349	6	-11.99	-1.78	0.041	0.000	0.036	1.16	30.15	0.18	29.27	0.99	1.03	926	9.36	1066	10.8
P10 (1350-IW+0.5)	1349	2	-12.75	-2.54	0.018	0.001	0.015	1.21	30.5	1.08	30.22	0.99	1.01	2121	119	2555	144
P11 (1400-IW-2)	1398	2	-13.06	-3.35	<b>u.N.</b>				28.9	0.31	28.12	0.98	1.03				
p14 (1400-IW-0)	1399	4	-11.24	-1.53	0.071	0.001	0.063	1.13	32.6	0.26	32.02	1.01	1.02	583	6.56	668	7.51
p15 (1400-IW+0.5)	1401	2	-10.84	-1.16	0.162	0.002	0.144	1.13	40.4	0.26	39.67	1.05	1.02	317	4.11	377	4.88
P16 (1480-IW-1)	1481	1	-11.91	-2.97	0.016	0.000	0.015	1.11	29.6	0.28	28.86	1.00	1.03	2342	60.6	2608	67.5
P17 (1480-IW-0.5)	1481	1	-11.44	-2.49	0.025	0.000	0.023	1.11	30.1	0.23	29.08	1.01	1.04	1529	31.5	1713	35.3
P19 (1480-IW+0.5)	1481	1	-10.21	-1.26	0.108	0.005	0.101	1.08	34.9	0.22	34.22	1.04	1.02	410	20.9	459	23.4
P18 (1480-IW-0)	1482	1	-10.80	-1.86	0.053	0.001	0.049	1.09	32.2	0.19	31.46	1.02	1.02	770	18.3	856	20.4
P20 /1520-IW-1)	1520	1	-12.12	-3.51	0.012	0.001	0.011	1.11	29.1	0.30	28.28	0.99	1.03	3044	135.6	3362	149
P21 (1520-IW-0.5)	1520	1	-11.84	-3.23	0.015	0.000	0.013	1.15	29.5	0.28	28.64	1.01	1.03	2518	77.3	2918	89.5
P23 (1520-IW+0.5)	1521	1	-10.78	-2.18	0.050	0.000	0.046	1.09	34.1	0.28	33.08	1.03	1.03	869	11.2	967	12.5
155-IW-1.5	1551	18	-11.85	-3.50	0.011	0.001	0.011	1.07	30.9	0.52	30.39	1.03	1.02	3465	164	3823	181

**Tabelle 5b:** Ergebnisse der Experimente mit Fe<sub>54</sub>Ni<sub>29</sub>Co<sub>17</sub>-Legierung unter Atmosphärendruck. Ergebnisse von Ni. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um 2σ-Fehler. Die Fehler von D<sub>met/sil</sub> und log D<sub>met/sil</sub> sind Absolutfehler, wt. % = Gewichtsprozent, u.N. = unterhalb Nachweisgrenze.

Versuch	T [°C]	Dauer [h]	fO <sub>2</sub> [tot]	fO <sub>2</sub> [Δ IW]	wt% CoO <sub>sil</sub>	wt.% Fehler	X Co <sub>sil</sub>	A Co <sub>sil</sub>	wt% Co <sub>met</sub>	wt.% Fehler	X Co <sub>met</sub>	γ Co <sub>met</sub>	A Co <sub>met</sub>	D <sub>met/sil</sub> <sup>Co</sup>	Fehler	D <sub>sol</sub> <sup>Co</sup>	Fehler
p01 (1300-IW-2)	1297	3	-14.02	-3.26	0.093	0.004	0.075	1.23	17.0	0.05	16.3	0.78	1.04	234	9.71	224	9.30
P04 (1300-IW-0)	1297	12	-12.19	-1.43	0.873	0.010	0.750	1.12	20.9	0.21	20.0	0.82	1.04	30.5	0.46	29.2	0.44
P02 (1300-IW-1)	1298	2	-13.79	-3.04	0.109	0.003	0.089	1.22	16.9	0.06	16.4	0.78	1.03	198	5.86	188	5.58
p07 (1350-IW-1)	1348	2	-13.31	-3.10	0.132	0.001	0.106	1.25	16.9	0.05	16.3	0.79	1.04	164	1.30	160	1.27
P08 (1350-IW-0.5)	1349	2	-12.72	-2.51	0.304	0.012	0.252	1.21	17.1	0.10	16.5	0.79	1.04	71.5	2.87	68.1	2.73
p09 (1350-IW-0)	1349	6	-11.99	-1.78	0.734	0.001	0.629	1.17	17.7	0.13	17.1	0.80	1.03	30.7	0.23	28.5	0.21
P10 (1350-IW+0.5)	1349	2	-12.75	-2.54	0.287	0.013	0.236	1.22	17.8	0.60	17.5	0.80	1.01	78.6	4.45	76.5	4.33
P11 (1400-IW-2)	1398	2	-13.06	-3.35	0.111	0.001	0.089	1.25	16.8	0.05	16.3	0.80	1.03	194	1.16	192	1.15
p14 (1400-IW-0)	1399	4	-11.24	-1.53	0.986	0.005	0.869	1.13	19.0	0.13	18.6	0.82	1.02	24.5	0.20	22.8	0.19
p15 (1400-IW+0.5)	1401	2	-10.84	-1.16	1.906	0.011	1.688	1.13	23.1	0.17	22.6	0.87	1.02	15.4	0.15	15.1	0.14
P16 (1480-IW-1)	1481	1	-11.91	-2.97	0.199	0.002	0.179	1.11	17.9	0.14	17.4	0.82	1.03	115	1.50	104	1.36
P17 (1480-IW-0.5)	1481	1	-11.44	-2.49	0.362	0.003	0.325	1.11	18.7	0.11	17.9	0.82	1.04	65.7	0.70	59.8	0.63
P19 (1480-IW+0.5)	1481	1	-10.21	-1.26	1.495	0.022	1.369	1.09	21.3	0.08	20.8	0.85	1.02	18.1	0.28	16.8	0.26
P18 (1480-IW-0)	1482	1	-10.80	-1.86	0.766	0.002	0.703	1.09	19.5	0.12	19.0	0.83	1.02	32.4	0.22	29.3	0.20
P20 /1520-IW-1)	1520	1	-12.12	-3.51	0.112	0.002	0.101	1.11	17.0	0.11	16.5	0.81	1.03	193	3.94	174	3.56
P21 (1520-IW-0.5)	1520	1	-11.84	-3.23	0.149	0.009	0.129	1.15	18.1	0.11	17.5	0.82	1.03	155	9.65	147	9.12
P23 (1520-IW+0.5)	1521	1	-10.78	-2.18	0.586	0.003	0.538	1.09	19.3	0.15	18.6	0.84	1.04	41.8	0.40	38.3	0.37
155-IW-1.5	1551	18	-11.85	-3.50	0.103	0.014	0.096	1.08	19.6	0.24	19.2	0.84	1.02	241	32.7	217	29.5

**Tabelle 5c:** Ergebnisse der Experimente mit Fe<sub>54</sub>Ni<sub>29</sub>Co<sub>17</sub>-Legierung unter Atmosphärendruck. Ergebnisse von Co. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um 2σ-Fehler. Die Fehler von D<sub>met/sil</sub> und log D<sub>met/sil</sub> sind Absolutfehler, wt. % = Gewichtsprozent.

Versuch	T [°C]	Dauer [h]	fO <sub>2</sub> [tot]	fO <sub>2</sub> [Δ IW]	K <sub>D</sub> <sup>Ni-Fe</sup>	Fehler	K <sub>D</sub> <sup>Co-Fe</sup>	Fehler	K <sub>Dsol</sub> <sup>Ni-Fe</sup>	Fehler	K <sub>Dsol</sub> <sup>Co-Fe</sup>	Fehler
p01 (1300-IW-2)	1297	3	-14.02	-3.26			21.6	0.90			19.6	0.82
P04 (1300-IW-0)	1297	12	-12.19	-1.43	655	16.3	19.0	0.46	830	20.6	19.4	0.47
P02 (1300-IW-1)	1298	2	-13.79	-3.04			23.0	0.73			20.9	0.66
p07 (1350-IW-1)	1348	2	-13.31	-3.10			19.9	0.18			18.2	0.16
P08 (1350-IW-0.5)	1349	2	-12.72	-2.51	528	25.4	16.4	0.91	599	28.8	15.0	0.84
p09 (1350-IW-0)	1349	6	-11.99	-1.78	475	6.3	15.7	0.18	548	7.30	14.7	0.17
P10 (1350-IW+0.5)	1349	2	-12.75	-2.54	472	34.6	17.5	1.29	553	40.6	16.6	1.22
P11 (1400-IW-2)	1398	2	-13.06	-3.35			19.3	0.14			17.7	0.13
p14 (1400-IW-0)	1399	4	-11.24	-1.53	407	5.65	17.1	0.20	491	6.81	16.7	0.19
p15 (1400-IW+0.5)	1401	2	-10.84	-1.16	340	7.68	16.5	0.34	459	10.4	18.4	0.38
P16 (1480-IW-1)	1481	1	-11.91	-2.97	352	9.61	17.3	0.27	408	11.1	16.3	0.25
P17 (1480-IW-0.5)	1481	1	-11.44	-2.49	394	8.85	16.9	0.23	460	10.3	16.1	0.22
P19 (1480-IW+0.5)	1481	1	-10.21	-1.26	397	21.7	17.5	0.44	500	27.3	18.3	0.46
P18 (1480-IW-0)	1482	1	-10.80	-1.86	396	9.65	16.6	0.14	477	11.6	16.3	0.14
P20 /1520-IW-1)	1520	1	-12.12	-3.51	264	12.0	16.8	0.38	301	13.7	15.6	0.35
P21 (1520-IW-0.5)	1520	1	-11.84	-3.23	308	12.5	19.0	1.29	357	14.5	18.0	1.21
P23 (1520-IW+0.5)	1521	1	-10.78	-2.18	319	4.5	15.4	0.17	386	5.43	15.3	0.17
155-IW-1.5	1551	18	-11.85	-3.50	284	16.2	19.8	2.76	341	19.4	19.4	2.70

**Tabelle 5d:** Ergebnisse der Experimente mit Fe<sub>54</sub>Ni<sub>29</sub>Co<sub>17</sub>-Legierung unter Atmosphärendruck. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um 2σ-Fehler. Die Fehler von K<sub>D</sub><sup>Ni-Fe</sup>, K<sub>D</sub><sup>Co-Fe</sup>, K<sub>Dsol</sub><sup>Ni-Fe</sup> und K<sub>Dsol</sub><sup>Co-Fe</sup> sind Absolutfehler, wt. % = Gewichtsprozent.

## 8.6 Versuche bei Hochdruck

Versuch	T [°C]	p [Gpa]	Dauer [min]	fO <sub>2</sub> [tot]	fO <sub>2</sub> [rel IW]	wt.% FeO <sub>sil</sub>	wt.% Fehler	X Fe <sub>sil</sub>	A Fe <sub>sil</sub>	wt% Fe <sub>met</sub>	wt.% Fehler	X Fe <sub>met</sub>	γ Fe <sub>met</sub>	A Fe <sub>met</sub>	D <sub>met/sil</sub> <sup>Fe</sup>	Fehler	D <sub>sol</sub> <sup>Fe</sup>	Fehler
BKPCT1	1400	0.5	360	-11.1	-1.4	7.06	0.04	5.90	1.20	53.4	0.22	54.04	0.90	0.98	9.67	0.07	10.4	0.07
BKPCT4	1400	1.0	1200	-11.1	-1.4	7.19	0.30	5.98	1.20	53.2	0.30	54.02	0.90	0.98	9.52	0.40	10.3	0.43
BKPC6	1450	1.0	140	-10.9	-1.7	5.50	0.04	4.48	1.23	53.6	0.24	54.35	0.90	0.99	12.53	0.10	13.9	0.11
BKPC7	1500	1.0	120	-10.5	-1.7	5.89	0.02	4.73	1.25	53.2	0.18	54.01	0.90	0.98	11.62	0.06	13.1	0.07
BKPCT5	1420	1.5	1440	-11.4	-1.9	4.07	0.02	3.40	1.20	51.9	0.75	53.75	0.90	0.97	16.38	0.25	17.6	0.26
BKPCT11	1440	2.0	1210	-10.5	-1.2	8.40	0.21	7.97	1.05	52.1	1.41	53.21	0.90	0.98	7.99	0.29	7.54	0.27
BKPC5	1440	2.0	1080	-11.0	-1.7	5.40	0.63	4.49	1.20	54.1	0.37	54.80	0.90	0.99	12.90	1.51	14.0	1.64
BKPCT8	1440	2.5	1140	-10.7	-1.4	7.42	0.57	6.05	1.23	51.5	1.80	52.86	0.89	0.97	8.93	0.75	9.79	0.82
BKPC3a	1460	2.5	170	-10.7	-1.5	8.35	1.34	5.88	1.42	53.1	0.09	55.64	0.91	0.95	8.19	1.32	10.6	1.70
BKHP34	1500	2.5	10	-9.9	-1.2	7.64	0.34	6.55	1.17	53.9	0.47	40.44	0.91	1.33	9.09	0.41	9.63	0.44
BKPC8	1600	2.5	20	-9.3	-1.3	10.4	1.29	8.30	1.25	52.6	0.36	53.67	0.91	0.98	6.53	0.81	7.41	0.92
BKPC10	1700	2.5	10	-9.0	-1.8	7.04	1.72	5.51	1.28	52.8	0.26	53.96	0.92	0.98	9.65	2.36	11.3	2.77
BKHP35	1600	3.5	10	-9.4	-1.4	8.72	0.94	7.58	1.15	53.7	0.35	54.70	0.91	0.98	7.92	0.86	8.32	0.90
BKHP1	1600	5.0	180	-10.7	-2.8	2.10	0.22	1.55	1.35	51.4	0.45	52.79	0.91	0.97	31.49	3.24	38.6	3.98
BKHP5	1700	5.0	120	-9.9	-2.7	2.93	1.13	1.97	1.49	52.5	0.22	53.80	0.92	0.98	23.06	8.87	31.5	12.1
BKHP6	1800	5.0	120	-8.9	-2.4	3.61	0.32	2.57	1.41	46.9	0.30	48.56	0.90	0.97	16.72	1.47	21.3	1.87
BKHP15	2000	5.0	35	-7.9	-2.5	4.33	0.74	3.10	1.40	48.5	0.40	50.09	0.92	0.97	14.40	2.45	18.6	3.16
BKHP17	2150	5.0	5	-7.2	-2.5	4.83	0.35	3.47	1.39	50.8	0.29	51.73	0.93	0.98	13.53	0.99	17.6	1.29
BKHP7	1720	7.0	120	-9.5	-2.5	3.66	1.34	2.63	1.39	51.6	0.47	53.59	0.92	0.97	18.24	6.67	23.3	8.51
BKHP20	1900	7.0	15	-8.7	-2.8	3.14	0.57	2.23	1.41	53.6	0.54	53.99	0.93	0.99	21.97	4.02	28.7	5.24
BKHP11	2050	7.0	40	-7.9	-2.8	2.96	0.26	2.06	1.44	48.1	0.30	49.21	0.92	0.98	20.94	1.83	27.7	2.43

Fortsetzung auf nächster Seite

Versuch	T [°C]	p [Gpa]	Dauer [min]	fO <sub>2</sub> [tot]	fO <sub>2</sub> [rel IW]	wt.% FeO <sub>sil</sub>	wt.% Fehler	X Fe <sub>sil</sub>	A Fe <sub>sil</sub>	wt% Fe <sub>met</sub>	wt.% Fehler	X Fe <sub>met</sub>	γ Fe <sub>met</sub>	A Fe <sub>met</sub>	D <sub>met/sil</sub> <sup>Fe</sup>	Fehler	D <sub>sol</sub> <sup>Fe</sup>	Fehler
BKHP21	2100	7.0	10	-7.5	-2.6	4.12	0.61	2.93	1.41	51.9	0.53	52.41	0.93	0.99	16.20	2.41	21.3	3.16
BKHP22	2200	7.0	5	-7.3	-2.9	3.39	0.62	2.40	1.41	53.5	0.42	53.64	0.94	1.00	20.30	3.70	26.9	4.92
BKHP24	1950	10.0	20	-8.3	-2.6	3.60	0.71	2.65	1.36	51.8	0.43	52.72	0.93	0.98	18.54	3.66	23.4	4.61
BKHP13	2000	10.0	40	-8.5	-3.1	2.28	0.11	1.62	1.40	51.1	0.43	52.39	0.93	0.98	28.93	1.46	37.7	1.90
BKHP29	2000	10.0	10	-8.0	-2.6	3.65	0.51	2.74	1.33	51.7	0.32	53.13	0.93	0.97	18.23	2.56	22.7	3.18
BKHP14	2100	10.0	40	-8.1	-3.2	2.08	0.17	1.51	1.38	49.9	0.45	51.23	0.93	0.97	30.83	2.56	39.5	3.27
BKHP26	2250	10.0	5	-6.9	-2.7	4.17	0.54	3.12	1.34	48.2	0.98	51.25	0.94	0.94	14.90	1.97	18.7	2.47
BKHP36	2300	13.0	3	-6.3	-2.3	3.21	2.44	4.35	0.74	46.4	0.41	47.34	0.93	0.98	18.64	14.17	12.8	9.70
BKHP39	2200	15.0	5	-7.1	-2.7	3.88	0.72	2.88	1.35	47.4	0.49	50.59	0.93	0.94	15.73	2.92	19.8	3.68
BKHP40	2300	15.0	3	-6.9	-2.9	3.29	0.73	2.35	1.40	51.5	0.30	53.14	0.94	0.97	20.16	4.47	26.7	5.92
BKHP43	2300	24.0	1	-6.7	-2.7	3.60	0.22	3.12	1.15	47.9	0.36	50.69	0.94	0.95	17.15	1.08	18.6	1.17
BKHP12	2300	25.0	2	-6.9	-2.9	3.37	0.90	2.40	1.41	52.8	0.66	54.37	0.95	0.97	20.19	5.42	26.9	7.21
S3575	2300	25.0	1	-6.2	-2.2	6.98	0.39	5.93	1.18	49.4	2.40	55.40	0.95	0.89	9.11	0.67	10.2	0.75

**Tabelle 6a:** Versuche zur Bestimmung des druck- und temperaturabhängigen Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens von Eisen, Nickel und Kobalt. Versuche mit Eisen. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um 2σ-Fehler. Die Fehler sind Absolutfehler, wt. % = Gewichtsprozent.

Versuch	T [°C]	p [Gpa]	Dauer [min]	wt% NiOsil	wt.% Fehler	X Ni <sub>sil</sub>	A Ni <sub>sil</sub>	wt% Ni <sub>met</sub>	wt.% Fehler	X Ni <sub>met</sub>	γ Ni <sub>met</sub>	A Ni <sub>met</sub>	D <sub>met/sil</sub> <sup>Ni</sup>	Fehler	D <sup>solNi</sup>	Fehler
BKPCT1	1400	0.5	360	0.010	0.003	0.008	1.25	29.98	0.23	29.04	0.99	1.03	3819	1292	4717	1595
BKPCT4	1400	1.0	1200	0.011	0.002	0.009	1.25	30.09	0.18	29.09	0.99	1.03	3538	634	4388	787
BKPC6	1450	1.0	140	0.012	0.008	0.010	1.28	29.86	0.16	28.83	1.00	1.04	3132	2061	3983	2620
BKPC7	1500	1.0	120	0.011	0.002	0.008	1.30	30.11	0.05	29.09	1.00	1.04	3591	698	4661	906
BKPCT5	1420	1.5	1440	<b>u. N.</b>		0.007		29.66	0.61	29.24	1.00	1.01				
BKPCT11	1440	2.0	1210	0.019	0.002	0.018	1.10	30.53	0.78	29.65	1.00	1.03	2008	223	2197	244
BKPC5	1440	2.0	1080	0.015	0.004	0.012	1.25	29.65	0.16	28.56	0.99	1.04	2499	600	3097	744
BKPCT8	1440	2.5	1140	0.039	0.013	0.031	1.27	30.55	1.17	29.85	1.00	1.02	986	337	1252	428
BKPC3a	1460	2.5	170	0.025	0.003	0.017	1.48	27.68	0.07	27.58	0.99	1.00	1410	161	2070	234
BKHP34	1500	2.5	10	0.022	0.011	0.018	1.21	29.43	0.26	39.97	1.00	0.74	1670	789	2018	953
BKPC8	1600	2.5	20	0.055	0.041	0.042	1.30	30.04	0.50	29.19	1.01	1.03	699	523	919	688
BKPC10	1700	2.5	10	<b>u. N.</b>		0.011		29.91	0.25	29.09	1.02	1.03				
BKHP35	1600	3.5	10	0.046	0.020	0.038	1.20	29.60	0.11	28.70	1.01	1.03	823	365	991	439
BKHP1	1600	5.0	180	0.034	0.009	0.024	1.41	30.80	0.53	30.07	1.01	1.02	1141	290	1627	414
BKHP5	1700	5.0	120	0.050	0.022	0.032	1.55	29.65	0.12	28.93	1.02	1.02	757	328	1196	518
BKHP6	1800	5.0	120	0.065	0.011	0.045	1.46	33.69	0.57	33.16	1.04	1.02	658	108	1001	164
BKHP15	2000	5.0	35	0.119	0.031	0.082	1.45	32.66	0.60	32.12	1.05	1.02	350	91.7	532	139
BKHP17	2150	5.0	5	0.134	0.020	0.092	1.45	31.76	0.38	30.78	1.05	1.03	302	45.2	460	68.7
BKHP7	1720	7.0	120	0.063	0.024	0.044	1.45	29.84	0.58	29.30	1.02	1.02	601	229	887	339
BKHP20	1900	7.0	15	0.035	0.004	0.024	1.46	30.48	0.69	29.23	1.03	1.04	1123	130	1690	196
BKHP11	2050	7.0	40	0.084	0.015	0.056	1.49	33.47	0.48	32.56	1.05	1.03	509	89.9	798	141
BKHP21	2100	7.0	10	0.116	0.016	0.079	1.46	31.65	0.66	30.42	1.05	1.04	348	47.3	532	72.2
BKHP22	2200	7.0	5	0.051	0.007	0.035	1.47	30.92	0.60	29.53	1.05	1.05	768	111	1180	171

Fortsetzung auf nächster Seite

Versuch	T [°C]	p [Gpa]	Dauer [min]	wt% NiOsil	wt.% Fehler	X Ni <sub>sil</sub>	A Ni <sub>sil</sub>	wt% Ni <sub>met</sub>	wt.% Fehler	X Ni <sub>met</sub>	$\gamma$ Ni <sub>met</sub>	A Ni <sub>met</sub>	D <sub>met/sil</sub> <sup>Ni</sup>	Fehler	D <sup>solNi</sup>	Fehler
BKHP24	1950	10.0	20	0.077	0.007	0.055	1.41	31.39	0.45	30.39	1.04	1.03	517	44.8	756	65.5
BKHP13	2000	10.0	40	0.036	0.011	0.025	1.46	30.55	0.39	29.78	1.04	1.03	1088	336.	1655	512
BKHP29	2000	10.0	10	0.110	0.008	0.079	1.39	30.62	0.15	29.95	1.04	1.02	356	27.4	513	39.4
BKHP14	2100	10.0	40	0.031	0.006	0.022	1.43	31.32	0.69	30.60	1.05	1.02	1270	259.4	1917	391
BKHP26	2250	10.0	5	0.138	0.030	0.099	1.39	31.60	0.44	31.94	1.05	0.99	293	64.9	427	94.7
BKHP36	2300	13.0	3	0.121	0.050	0.158	0.77	34.87	0.52	33.84	1.06	1.03	367	150.8	299	123
BKHP39	2200	15.0	5	0.172	0.031	0.123	1.40	31.18	0.24	31.68	1.05	0.98	234	40.9	340	60.4
BKHP40	2300	15.0	3	0.112	0.026	0.077	1.46	30.61	0.29	30.07	1.05	1.02	347	81.1	532	124
BKHP43	2300	24.0	1	0.109	0.012	0.091	1.20	31.56	1.36	31.74	1.06	0.99	368	43.8	467	55.7
BKHP12	2300	25.0	2	0.336	0.088	0.230	1.46	29.15	2.28	28.55	1.05	1.02	111	30.3	170	46.7
S3575	2300	25.0	1	0.644	0.074	0.526	1.22	26.71	3.13	28.51	1.05	0.94	52.3	8.7	67.7	11.1

**Tabelle 6b:** Versuche zur Bestimmung des druck- und temperaturabhängigen Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens von Eisen, Nickel und Kobalt. Versuche mit Nickel. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um 2 $\sigma$ -Fehler. Die Fehler sind Absolutfehler, wt. % = Gewichtsprozent, u. N. = unterhalb der Nachweisgrenze.

Versuch	T [°C]	p [Gpa]	Dauer [min]	wt% CoO <sub>sil</sub>	wt.% Fehler	X Co <sub>sil</sub>	A Co <sub>sil</sub>	wt% Co <sub>met</sub>	wt.% Fehler	X Co <sub>met</sub>	γ Co <sub>met</sub>	A Co <sub>met</sub>	D <sub>met/sil</sub> <sup>Co</sup>	Fehler	D <sub>sol</sub> <sup>Co</sup>	Fehler
BKPCT1	1400	0.5	360	0.101	0.003	0.081	1.25	17.53	0.07	16.91	0.80	1.04	220	7.20	220	7.21
BKPCT4	1400	1.0	1200	0.104	0.002	0.083	1.25	17.54	0.11	16.89	0.80	1.04	214	3.78	215	3.80
BKPC6	1450	1.0	140	0.096	0.011	0.075	1.28	17.50	0.12	16.82	0.81	1.04	232	27.6	240	28.6
BKPC7	1500	1.0	120	0.092	0.003	0.071	1.30	17.57	0.09	16.91	0.82	1.04	242	7.50	257	7.95
BKPCT5	1420	1.5	1440	0.071	0.003	0.057	1.25	17.33	0.22	17.01	0.81	1.02	311	11.8	313	11.9
BKPCT11	1440	2.0	1210	0.161	0.006	0.147	1.10	17.73	0.60	17.14	0.81	1.03	140	7.04	125	6.27
BKPC5	1440	2.0	1080	0.116	0.007	0.093	1.25	17.35	0.15	16.64	0.80	1.04	190	11.5	192	11.6
BKPCT8	1440	2.5	1140	0.198	0.026	0.156	1.27	17.77	0.60	17.29	0.81	1.03	114	15.7	118	16.1
BKPC3a	1460	2.5	170	0.164	0.040	0.110	1.48	16.91	0.03	16.78	0.80	1.01	132	32.4	157	38.7
BKHP34	1500	2.5	10	0.155	0.021	0.128	1.22	16.97	0.13	19.60	0.81	0.87	139	19.2	137	18.9
BKPC8	1600	2.5	20	0.278	0.057	0.213	1.30	17.70	0.26	17.13	0.83	1.03	81	16.7	87.5	18.0
BKPC10	1700	2.5	10	0.153	0.011	0.114	1.33	17.50	0.24	16.95	0.84	1.03	146	10.8	163	12.0
BKHP35	1600	3.5	10	0.246	0.053	0.205	1.20	17.18	0.14	16.60	0.82	1.04	88.9	19.3	88.1	19.1
BKHP1	1600	5.0	180	0.093	0.018	0.066	1.41	17.63	0.19	17.14	0.83	1.03	240	45.7	281	53.6
BKHP5	1700	5.0	120	0.154	0.053	0.099	1.55	17.76	0.11	17.26	0.84	1.03	147	50.3	191	65.6
BKHP6	1800	5.0	120	0.191	0.034	0.130	1.47	18.66	0.28	18.29	0.87	1.02	125	22.3	159	28.5
BKHP15	2000	5.0	35	0.263	0.068	0.181	1.46	18.16	0.44	17.79	0.88	1.02	87.8	22.6	113	29.0
BKHP17	2150	5.0	5	0.299	0.027	0.206	1.45	18.11	0.20	17.49	0.89	1.04	77.0	7.00	99.2	9.02
BKHP7	1720	7.0	120	0.198	0.059	0.136	1.45	17.50	0.20	17.11	0.84	1.02	113	33.7	138	41.2
BKHP20	1900	7.0	15	0.114	0.009	0.078	1.47	17.57	0.29	16.78	0.86	1.05	196	16.5	246	20.8
BKHP11	2050	7.0	40	0.161	0.020	0.107	1.50	18.82	0.40	18.23	0.89	1.03	149	18.5	198	24.6
BKHP21	2100	7.0	10	0.249	0.018	0.169	1.47	17.94	0.34	17.17	0.88	1.04	91.8	6.87	119	8.9
BKHP22	2200	7.0	5	0.140	0.014	0.095	1.47	17.69	0.24	16.82	0.88	1.05	161	16.2	210	21.1

Fortsetzung auf nächster Seite

Versuch	T [°C]	p [Gpa]	Dauer [min]	wt% CoO <sub>sil</sub>	wt.% Fehler	X Co <sub>sil</sub>	A Co <sub>sil</sub>	wt% Co <sub>met</sub>	wt.% Fehler	X Co <sub>met</sub>	$\gamma$ Co <sub>met</sub>	A Co <sub>met</sub>	D <sub>met/sil</sub> <sup>Co</sup>	Fehler	D <sub>sol</sub> <sup>Co</sup>	Fehler
BKHP24	1950	10.0	20	0.198	0.011	0.140	1.42	17.52	0.17	16.89	0.87	1.04	112	6.22	138	7.65
BKHP13	2000	10.0	40	0.083	0.013	0.057	1.46	18.37	0.34	17.83	0.87	1.03	281	42.6	358	54.4
BKHP29	2000	10.0	10	0.245	0.018	0.176	1.39	17.37	0.19	16.92	0.87	1.03	90.2	6.53	109	7.91
BKHP14	2100	10.0	40	0.076	0.009	0.053	1.44	18.67	0.29	18.17	0.88	1.03	314	37.4	398	47.5
BKHP26	2250	10.0	5	0.303	0.044	0.217	1.39	16.70	0.47	16.81	0.89	0.99	70.1	10.5	87.4	13.1
BKHP36	2300	13.0	3	0.223	0.143	0.291	0.77	19.47	2.34	18.81	0.91	1.03	111	72.6	77.6	50.7
BKHP39	2200	15.0	5	0.309	0.075	0.219	1.41	17.53	0.39	17.74	0.89	0.99	72.3	17.7	90.8	22.3
BKHP40	2300	15.0	3	0.210	0.055	0.144	1.46	17.17	0.13	16.79	0.89	1.02	104	27.1	136	35.3
BKHP43	2300	24.0	1	0.213	0.026	0.177	1.20	17.54	0.79	17.57	0.90	1.00	105	13.5	113	14.6
BKHP12	2300	25.0	2	0.503	0.132	0.343	1.47	17.51	0.22	17.08	0.89	1.03	44.3	11.7	57.7	15.2
S3575	2300	25.0	1	0.900	0.072	0.734	1.23	15.15	0.36	16.10	0.89	0.94	21.4	1.79	23.2	1.95

**Tabelle 6c:** Versuche zur Bestimmung des druck- und temperaturabhängigen Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens von Eisen, Nickel und Kobalt. Versuche mit Kobalt. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um  $2\sigma$ -Fehler. Die Fehler sind Absolutfehler, wt. % = Gewichtsprozent.

Versuch	T [°C]	p [Gpa]	Dauer [min]	$K_D^{Ni-Fe}$	Fehler	$K_D^{Co-Fe}$	Fehler	$K_{Dsol}^{Ni-Fe}$	Fehler	$K_{Dsol}^{Co-Fe}$	Fehler	$K_{Dsol}^{Ni-Fe}$ 2000 °C	Fehler	$K_{Dsol}^{Co-Fe}$ 2000 °C	Fehler
BKPCT1	1400	0.5	360	395	134	22.7	0.76	454	154	21.2	0.71	125	2.19	14.8	0.77
BKPCT4	1400	1.0	1200	372	68.5	22.5	1.03	428	78.8	21.0	0.96	118	0.84	14.6	0.80
BKPC6	1450	1.0	140	250	165	18.5	2.21	287	189	17.3	2.07	91.3	13.2	12.5	1.02
BKPC7	1500	1.0	120	309	60.1	20.9	0.65	356	69.2	19.6	0.62	129	1.14	14.8	0.83
BKPCT5	1420	1.5	1440			19.0	0.78			17.8	0.73			12.6	0.80
BKPCT11	1440	2.0	1210	251	29.4	17.5	1.09	292	34.1	16.6	1.03	90.3	0.60	11.9	0.86
BKPC5	1440	2.0	1080	194	51.8	14.7	1.95	221	59.2	13.7	1.81	68.5	1.31	9.86	1.02
BKPCT8	1440	2.5	1140	111	38.9	12.8	2.06	128	45.0	12.0	1.94	39.6	1.71	8.66	1.07
BKPC3a	1460	2.5	170	173	33.9	16.1	4.73	196	38.6	14.9	4.37	64.1	0.92	10.9	1.62
BKHP34	1500	2.5	10	184	87.3	15.3	2.22	209	99.4	14.3	2.07	76.2	4.60	10.7	1.11
BKPC8	1600	2.5	20	107	81.3	12.4	2.99	124	94.0	11.8	2.84	57.6	18.0	9.52	1.46
BKPC10	1700	2.5	10			15.1	3.87			14.4	3.69			12.4	1.70
BKHP35	1600	3.5	10	104	47.5	11.2	2.72	119	54.3	10.6	2.56	55.3	4.12	8.53	1.43
BKHP1	1600	5.0	180	36.3	9.95	7.62	1.65	42.2	11.6	7.30	1.58	31.2	2.06	7.18	1.51
BKHP5	1700	5.0	120	32.8	19.0	6.36	3.28	38.0	22.0	6.07	3.13	30.7	6.64	6.00	2.51
BKHP6	1800	5.0	120	39.4	7.31	7.45	1.49	47.0	8.73	7.46	1.49	41.0	1.78	7.41	1.48
BKHP15	2000	5.0	35	24.4	7.60	6.10	1.88	28.7	8.95	6.07	1.87	28.7	2.85	6.07	1.75
BKHP17	2150	5.0	5	22.4	3.72	5.69	0.66	26.1	4.35	5.63	0.66	28.5	1.88	5.66	1.23
BKHP7	1720	7.0	120	32.9	17.4	6.17	2.92	38.1	20.2	5.91	2.79	31.3	5.62	5.85	2.29
BKHP20	1900	7.0	15	51.1	11.1	8.90	1.79	59.0	12.8	8.58	1.73	55.2	2.27	8.55	1.54
BKHP11	2050	7.0	40	24.3	4.79	7.11	1.08	28.8	5.68	7.14	1.08	29.7	2.00	7.15	1.35
BKHP21	2100	7.0	10	21.5	4.32	5.67	0.94	25.0	5.03	5.57	0.93	26.5	2.03	5.59	1.33
BKHP22	2200	7.0	5	37.8	8.81	7.94	1.65	43.7	10.2	7.77	1.62	49.1	2.70	7.82	1.54

Fortsetzung auf nächster Seite

Versuch	T [°C]	p [Gpa]	Dauer [min]	$K_D^{Ni-Fe}$	Fehler	$K_D^{Co-Fe}$	Fehler	$K_{Dsol}^{Ni-Fe}$	Fehler	$K_{Dsol}^{Co-Fe}$	Fehler	$K_{Dsol}^{Ni-Fe}$ 2000 °C	Fehler	$K_{Dsol}^{Co-Fe}$ 2000 °C	Fehler
BKHP24	1950	10.0	20	27.9	6.01	6.07	1.24	32.4	6.97	5.91	1.21	31.3	2.05	5.90	1.44
BKHP13	2000	10.0	40	37.6	11.8	9.71	1.55	44.0	13.8	9.52	1.52	44.0	3.27	9.52	1.43
BKHP29	2000	10.0	10	19.5	3.12	4.95	0.78	22.6	3.62	4.82	0.76	22.6	1.65	4.82	1.28
BKHP14	2100	10.0	40	41.3	9.08	10.2	1.48	48.6	10.7	10.1	1.46	51.5	2.49	10.1	1.40
BKHP26	2250	10.0	5	19.6	5.07	4.71	0.94	22.8	5.90	4.68	0.93	26.3	2.58	4.72	1.37
BKHP36	2300	13.0	3	19.7	17.0	5.95	5.97	23.4	20.2	6.08	6.10	27.6	18.0	6.14	6.17
BKHP39	2200	15.0	5	14.7	3.77	4.60	1.41	17.2	4.42	4.59	1.41	19.3	2.33	4.62	1.61
BKHP40	2300	15.0	3	17.2	5.54	5.16	1.76	19.9	6.42	5.08	1.74	23.5	3.09	5.13	1.76
BKHP43	2300	24.0	1	21.5	2.89	6.11	0.88	25.1	3.39	6.11	0.88	29.6	1.82	6.16	1.31
BKHP12	2300	25.0	2	5.47	2.10	2.19	0.82	6.33	2.43	2.15	0.81	7.47	2.40	2.17	1.34
S3575	2300	25.0	1	5.80	1.04	2.35	0.26	6.65	1.20	2.28	0.26	7.85	1.66	2.30	1.11

**Tabelle 6d:** Versuche zur Bestimmung des druck- und temperaturabhängigen Metall/Silikat-Verteilungsverhaltens von Eisen, Nickel und Kobalt.. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um  $2\sigma$ -Fehler. Die Fehler von  $K_D^{Ni-Fe}$ ,  $K_D^{Co-Fe}$ ,  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$ ,  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$ ,  $K_{Dsol}^{Ni-Fe}$  2000 °C und  $K_{Dsol}^{Co-Fe}$  2000 °C sind Absolutfehler, wt. % = Gewichtsprozent.

## 8.7 Versuche mit Ferroperiklas

Versuch	p [GPa]	T [°C]	wt.% FeO <sub>ox</sub>	Fe <sub>met</sub>	wt.% NiO <sub>ox</sub>	Ni <sub>met</sub>	wt.% CoO <sub>ox</sub>	Co <sub>met</sub>	D <sub>met/ox</sub> <sup>Fe</sup>	D <sub>met/ox</sub> <sup>Ni</sup>	D <sub>met/ox</sub> <sup>Co</sup>	K <sub>D</sub> <sup>Ni-Fe</sup>	K <sub>D</sub> <sup>Co-Fe</sup>	K <sub>D</sub> <sup>Ni-Fe</sup> 2000 °C	K <sub>D</sub> <sup>Co-Fe</sup> 2000 °C
BKHP05	5	1700	6.47	52.46	0.26	29.7	0.64	17.76	11.6	146.2	35.36	12.6	3.05	7.43	2.13
BKHP06	5	1800	7.02	46.94	0.31	33.7	0.80	18.66	9.56	139.2	29.82	14.6	3.12	10.4	2.48
BKHP15	5	2000	7.40	48.46	0.45	32.7	0.99	18.16	9.37	91.71	23.38	9.79	2.50	9.79	2.50
BKHP17	5	2150	5.83	50.78	0.35	31.8	0.75	18.11	12.5	116.4	30.85	9.34	2.47	11.6	2.86
BKHP07	7	1720	4.37	51.93	0.10	29.8	0.31	17.50	17.0	399.6	72.04	23.5	4.24	14.4	3.04
BKHP23	7	1800	7.56	53.71	0.18	30.1	0.38	17.45	10.2	210.4	58.74	20.7	5.78	14.8	4.61
BKHP20	7	1900	7.82	53.55	0.38	30.5	0.79	17.57	9.80	101.8	28.40	10.4	2.90	8.85	2.60
BKHP11	7	2050	7.58	48.13	0.52	33.5	0.99	18.82	9.09	82.53	24.18	9.08	2.66	9.79	2.80
BKHP21	7	2100	7.71	51.88	0.46	31.7	0.98	17.94	9.63	87.72	23.26	9.11	2.42	10.6	2.67
BKHP22	7	2200	7.98	53.45	0.42	30.9	0.87	17.69	9.58	94.81	25.78	9.90	2.69	13.1	3.26
BKHP03	10	1900	12.1	52.98	0.45	29.3	1.06	17.19	6.25	82.21	20.64	13.6	3.30	11.2	2.96
BKHP04	10	1900	6.29	51.66	0.22	30.4	0.50	17.53	11.8	179.0	44.52	15.2	3.79	13.0	3.40
BKHP24	10	1950	6.80	51.81	0.35	31.4	0.73	17.52	10.9	114.1	30.44	10.5	2.79	9.68	2.65
BKHP13	10	2000	11.1	51.14	0.60	30.6	1.34	18.37	6.57	65.22	17.51	9.93	2.67	9.93	2.67
BKHP14	10	2100	12.0	49.89	0.75	31.3	1.53	18.67	5.93	53.07	15.49	8.94	2.61	10.4	2.88
BKHP25	10	2200	8.69	50.48	0.62	32.1	1.16	17.69	8.31	65.95	19.33	7.93	2.33	10.5	2.81
BKHP26	10	2250	7.53	48.24	0.59	31.6	1.08	16.70	9.16	67.91	19.67	7.41	2.15	10.5	2.71
BKHP36	13	2300	8.32	53.96	0.65	29.0	1.16	16.82	9.27	57.05	18.46	6.15	1.99	9.23	2.62
BKHP30	15	2150	6.92	51.44	0.48	29.7	0.88	17.33	10.6	79.16	25.00	7.45	2.35	9.23	2.72
BKHP39	15	2200	9.08	53.96	0.72	29.0	1.38	16.82	8.50	51.20	15.56	6.03	1.83	7.98	2.22

Fortsetzung auf nächster Seite

Versuch	p [GPa]	T [°C]	wt.% FeO <sub>ox</sub>	Fe <sub>met</sub>	wt.% NiO <sub>ox</sub>	Ni <sub>met</sub>	wt.% CoO <sub>ox</sub>	Co <sub>met</sub>	D <sub>met/ox</sub> <sup>Fe</sup>	D <sub>met/ox</sub> <sup>Ni</sup>	D <sub>met/ox</sub> <sup>Co</sup>	K <sub>D</sub> <sup>Ni-Fe</sup>	K <sub>D</sub> <sup>Co-Fe</sup>	K <sub>D</sub> <sup>Ni-Fe</sup> 2000 °C	K <sub>D</sub> <sup>Co-Fe</sup> 2000 °C
BKHP40	15	2300	6.65	53.96	0.57	29.0	1.04	16.82	11.6	65.10	20.57	5.61	1.77	8.41	2.33
BKHP38	18	2200	8.06	53.96	0.61	29.0	1.15	16.82	9.58	60.12	18.69	6.28	1.95	8.32	2.36
BKHP12	25	2300	8.15	52.83	0.82	29.1	1.36	17.51	9.27	45.39	16.35	4.90	1.76	7.34	2.32

**Tabelle 7:** Ergebnisse der Ferroperiklasphase bei den Hochdruckversuchen zwischen 5 und 25 GPa, wt.%= Gewichtsprozent.

## 8.8 Versuche mit Germanium

Vesuch	Zeit [min]	T [°C]	p[Gpa]	log pO <sub>2</sub> [rel IW]	wt% GeO <sub>sil</sub>	wt.% Fehler	X Ge <sub>sil</sub> wt% Ge <sub>met</sub>	wt% Fehler	wt.% Fehler	X Ge <sub>met</sub> wt% FeO <sub>sil</sub>	wt% Fehler	wt.% Fehler	X Fe <sub>sil</sub> wt% Fe <sub>met</sub>	wt% Fehler	wt.% Fehler	X Fe <sub>met</sub>	D <sub>met/sil</sub> <sup>Ge</sup>	Fehler
GeFe1	10.00	1400	0.5	-0.78	18.2	9.23	11.5	88.3	9.92	83.1	5.64	0.85	4.40	13.8	8.94	16.9	4.85	3.11
GeFe2	10.00	1400	1.0	-0.57	23.9	3.88	15.6	87.2	8.51	83.8	6.71	0.93	5.39	13.0	8.21	16.2	3.64	2.40
GeFe3	10.00	1400	1.5	-1.03	9.72	2.66	6.14	76.9	2.39	69.0	8.13	0.80	6.34	26.6	2.18	31.0	7.91	5.01
GeFe4	10.00	1400	2.0	-0.86	9.52	4.22	6.55	67.8	7.73	60.4	12.6	2.65	10.7	34.2	7.61	39.6	7.12	4.96
GeFe5	10.00	1500	2.0	-0.81	10.7	2.33	7.08	79.4	13.7	75.0	7.97	0.47	6.52	20.4	5.72	25.0	7.44	5.10
GeFe6	10.00	1500	2.5	-0.78	14.1	5.61	9.34	72.7	3.49	67.4	11.0	1.39	8.97	27.0	1.80	32.6	5.17	3.44
GeFe8	10.00	1500	3.5	-0.81	5.26	2.99	3.58	68.7	11.1	66.9	10.3	2.34	8.64	26.1	4.40	33.1	13.1	9.12

**Tabelle 8:** Hochdruckversuche zur Bestimmung der Druckabhängigkeit des Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von Germanium. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um 2σ-Fehler. Die Fehler sind Absolutfehler, wt. % = Gewichtsprozent.

## 8.9 Berechnung der Sauerstoffugazität bei Kern/Mantel-Gleichgewicht

Bei chemischem Gleichgewicht zwischen Kern und Mantel gilt die Reaktionsgleichung:



Dabei ist Fe das Eisen in der kernbildenden Metallphase und FeO das oxidierte Eisen im Erdmantel. Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion lautet:

$$K = \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}} \cdot f_{\text{O}_2}^{0.5}} \quad (1)$$

Nach Logarithmieren folgt:

$$\log K = \log a_{\text{FeO}} - \log a_{\text{Fe}} - \frac{1}{2} \log f_{\text{O}_2} \quad (2)$$

Die Aktivität ist das Produkt aus dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  und dem Molenbruch  $X$ . Unter der Annahme der idealen Löslichkeit ( $\gamma=1$ ) für FeO in der Silikatphase und Fe in der Metallphase, kann Gleichung 2 wie folgt formuliert werden:

$$\begin{aligned} \log K &= \log X_{\text{FeO}} - \log X_{\text{Fe}} - \frac{1}{2} \log f_{\text{O}_2} \Leftrightarrow \\ \log K &= \log \left( \frac{X_{\text{FeO}}}{X_{\text{Fe}}} \right) - \frac{1}{2} \log f_{\text{O}_2} \end{aligned} \quad (3)$$

Bei chemischen Gleichgewicht zwischen Fe und FeO, was der Sauerstoffugazität des Eisen-Wüstit-Puffers entspricht, sind die Molenbrüche von FeO und Fe gleich ( $X_{\text{Fe}}=X_{\text{FeO}}$ ). Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion r1 lautet dann

$$\log K = -\frac{1}{2} f_{\text{O}_2(\text{IW})} \quad (4)$$

Um die Sauerstoffugazität, die bei Kern/Mantel-Gleichgewicht herrscht, relativ zum Eisen-Wüstit-Puffer auszudrücken, wird die Gleichgewichtskonstante von Gleichung 4 durch den Ausdruck in 3 ersetzt. Dies ist möglich, da die Gleichgewichtskonstante der Gleichung 3 bei

einer dem  $\frac{X_{FeO}}{X_{Fe}}$  Verhältnis entsprechenden Sauerstoffugazität gleich der Gleichgewichtskonstante von 4 ist, wenn eine dem Fe-FeO-Puffer entsprechende Sauerstoffugazität herrscht.

$$\log \left( \frac{X_{FeO}}{X_{Fe}} \right) - \frac{1}{2} f_{O_2} = -\frac{1}{2} f_{O_2(IW)} \quad (5)$$

Nach Umformen von Gleichung 5 erhält man:

$$\log f_{O_2} = \log f_{O_2(IW)} - 2 \log \left( \frac{X_{FeO}}{X_{Fe}} \right) \quad (6)$$

Nach MCDONOUGH&SUN (1995) ist der Fe-Gehalt im Erdmantel 6.26 Gew. % (entspricht 8.05 Gew. % FeO  $\Rightarrow X_{FeO} \approx 0.058$ ) und der Fe-Gehalt im Erdkern 84 Gew. % ( $X_{Fe} = 0.84$ ).

Nach einsetzen in Gleichung 6 erhält man:

$$\log f_{O_2} = \log f_{O_2(IW)} - 2.32 \quad (7)$$

Bei chemischem Gleichgewicht zwischen kernbildendem Metall und Mantelsilikat herrscht dementsprechend eine Sauerstoffugazität 2.3 logarithmische Einheiten unter dem Eisen-Wüstit-Puffer.

## Danksagung

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. H. Palme für die Vergabe der Arbeit, seine intensive Betreuung und seine stete Diskussionsbereitschaft danken.

Frau P.D. Dr. Astrid Holzheid danke ich für die Einführung in alle in dieser Arbeit genutzten experimentellen Methoden. Sie hat mit immerwährender Diskussionsbereitschaft, unzähligen Hilfestellungen und auch mit berechtigter Kritik wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen. Dr. D. Frost hat mir bei den Versuchen mit den Vielstempelpressen am BGI sehr geholfen. Er hat immer ein freundliches Wort gefunden und notfalls auch hilfreich eingegriffen wenn ich beim Zusammensetzen einer Hochdruckzelle wieder einmal an den winzigen Teilen verzweifelt bin. Dr. G. Bromiley danke ich für seine Hilfe bei den Versuchen mit den Stempelzylinderpressen am BGI Bayreuth. Dr. Thorbjörn Schönbeck danke ich für seine lange Freundschaft sowie seine Diskussionsbereitschaft und Hilfe. Die Gespräche mit ihm haben mir für so manches Problem der Kosmochemie die Augen geöffnet. Ingo Vogel möchte ich für seine Kollegialität und seine Hilfe bei mathematischen Problemen danken. Meinem Zimmerkollegen Christoph Burkhardt danke ich für seine Geduld, wenn ich mal wieder lauthals über dieser Arbeit verzweifelt bin. Dr. A. Borisov danke ich für die Hilfe mit den vertikalen Gasmischöfen. Frau P.D. Dr. G. Witt-Eickschen danke ich für ihre, oft zwischen Tür und Angel gesprochenen, aufmunternden Worte. H. Schulze (BGI Bayreuth) hat mir mit der Anfertigung der MgO-Einkristall-Tiegel und hervorragenden Anschliffen für die Mikrosonde sehr geholfen. P. Garcia und M. Maas danke ich für die Anfertigung von Präparaten außergewöhnlich guter Qualität. Frau A. Gölden danke ich für ihre Hilfe im Labor. K. Schlösser danke ich dafür, dass er alles im Institut am Laufen hält. Ohne die Hilfe und das ständige Babysitten meiner Schwiegereltern Hildegard und Adi Graiewski hätte ich diese Arbeit nie schreiben können. Meiner Schwester Hella Kegler danke ich ebenfalls für ihre Bereitschaft, mir durch Babysitten Zeit zum Schreiben zu verschaffen. Meiner Mutter St.D.i.K.i.R. Adelheid Kegler und meinem Vater Dr. Nikolaus Kegler danke ich für ihre Unterstützung während des gesamten Studiums.

Besonders möchte ich meiner Tochter Nina danken. Ein Lächeln von ihr hat mich aus so manchem Tal der Verzweiflung geholt. Ganz besonders möchte ich meiner Frau Nicole Kegler-Graiewski danken. Nur durch ihre Geduld, Liebe, ihr Mutzusprechen und ihr Korrekturlesen konnte ich diese Arbeit überhaupt anfertigen. Danke!

Diese Arbeit wurde im Rahmen des DFG SPP 1115 *Mars und die terrestrischen Planeten* finanziell unterstützt.

## Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. H. Palme betreut worden.

### Teilpublikationen

KEGLER, PH., HOLZHEID, A. & PALME, H. (2003): Reinvestigation of the Ni and Co metal-silicate partition behavior and implications for planetary differentiation processes. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. 38, Supplement, abstract no.5259.

KEGLER, PH., HOLZHEID, A., RUBIE, D. C., FROST, D. & PALME, H. (2004): Reinvestigation of the Ni and Co metal/silicate partitioning. *35th Lunar and Planetary Science Conference*, abstract no.1632.

KEGLER P, HOLZHEID A, FROST D, RUBIE, D.C. & PALME, H. (2004): Reinvestigation of the metal/silicate partition behaviour of Ni and Co. *LITHOS* 73 (1-2), Suppl., S55,.

KEGLER, PH., HOLZHEID, A., RUBIE, D. C., FROST, D. & PALME, H. (2004): Influence of pressure and temperature on metal/silicate partitioning of Ni and Co: Implications for planetary differentiation processes. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft*, Beih. z. Eur. J. Mineral. 16, 65.

KEGLER, PH., HOLZHEID, A., RUBIE, D. C., FROST, D. & PALME, H. (2005): New results of metal/silicate partitioning of Ni and Co at elevated pressures and temperatures. *36th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, abstract no.2030.

## Lebenslauf

Philip Kegler  
Melatengürtel 86  
50823 Köln

Geboren: 21.12.1973 in Köln als viertes Kind der Eheleute Dr. Klaus Kegler und Adelheid Kegler, geb. Hocker  
Familienstand: Verheiratet, 1 Kind

1980-1984	Besuch der kath. Grundschule Friesenstrasse, Köln
1984-1993	Besuch des städtischen Hansa-Gymnasiums Köln, Abschluss Abitur
Oktober 1993-September 1994	Studium der Chemie an der Universität zu Köln
Oktober 1994 – April 2002	Studium der Geologie und Paläontologie an der Universität zu Köln
24.04.2002	Abschluss als Diplomgeologe, Note: sehr gut. Titel der Diplomarbeit: Faziesdifferenzierung ausgesuchter Karbonatprofile im tiefen Oberdevon (Frasne/tiefes Famenne) des Westfrankenwaldes.
September 2002	Beginn der Doktorarbeit bei Prof. H. Dr. Palme am Institut für Geologie und Mineralogie der Universität zu Köln.
September 2002 – November 2003	Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Mineralogie der Universität Münster
Februar 2003 – Juli 2003	Mehrere Aufenthalte am Institut für Mineralogie der Universität Münster zur Durchführung von Hochdruckexperimenten
Dezember 2003 – November 2005	Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mineralogie der Universität Münster im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1115: <i>“Mars und die terrestrischen Planeten“</i>
November 2003 – Januar 2005	Mehrere Aufenthalte am Bayerischen Geoinstitut der Universität Bayreuth zur Durchführung von Hochdruckexperimenten