

Phasenpetrologische Untersuchungen im System Lazulith-Scorzalith

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften

vorgelegt am Institut für Geowissenschaften – Mineralogie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

von
Dipl.Min. Regina Selke

Kiel, 2004

Referent: Prof. Dr. L. Cemič

Korreferent: Dr. habil. P. Schmid-Beurmann

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2004

Zum Druck genehmigt: 15.12.2004

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielsetzung	2
2. Überblick über die bisherige Forschung	4
2.1 Historische Aspekte und natürliche Vorkommen	4
2.1.1 Historie	4
2.1.2 Vorkommen	5
2.2 Kristallchemische Eigenschaften — Struktur und Fe ³⁺ -Gehalt	7
2.2.1 Lazulith-Scorzalith	7
2.2.2 MgAl(PO ₄)O-FeAl(PO ₄)O	11
2.3 Thermodynamische Stabilität	14
2.3.1 Stabilität der Endglieder Lazulith-Scorzalith	14
2.3.2 Stabilität der Mischglieder der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe	16
2.3.3 Thermodynamische Daten und Modelle	18
3. Experimentelle Methoden	19
3.1 Hydrothermalsynthese	19
3.1.1 Hydrothermal-Ofenkonstruktion	19
3.1.2 Kalibrierung unter Druck	22
3.1.3 Präparation	25
3.2 Stempel-Zylinder-Pressen	26
3.2.1 Aufbau	26
3.2.2 Proben-Präparation	28
3.3 Viel-Stempel-Hochdruck-Apparatur	29
3.4 Automatisches Einkristalldiffraktometer (AED) mit Diamantstempelzelle	31
3.4.1 Diamantstempelzelle	31
3.4.2 Automatisches Einkristalldiffraktometer (AED)	34
3.5 Auflicht- und Polarisationsmikroskopie	34
3.6 Röntgenpulverdiffraktometrie	35
3.7 Elektronenstrahlmikrosonde (EPMA)	36
3.8 Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)	36
3.9 Mössbauerspektroskopie	37

4. Synthesen und Charakterisierung	38
4.1 γ -Al ₂ O ₃	38
4.2 AlPO ₄ -T	39
4.3 Fayalit	39
4.4 MgO	40
4.5 Berlinit	40
4.6 MgAl(PO ₄)O, FeAl(PO ₄)O und (Mg, Fe)Al(PO ₄)O-Mischkristalle	41
4.6.1 Synthesen bei Normaldruck	41
4.6.2 Hydrothermalsynthesen	42
4.7 Lazulith, Scorzalith und Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle	44
4.8 Zusammenfassung der Synthese-Ergebnisse	46
4.8.1 Vorsynthesen	46
4.8.2 (Mg,Fe)Al(PO ₄)O-Mischkristallreihe	46
4.8.3 Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe	47
5. Stabilität von Lazulith, Scorzalith, MgAl(PO₄)O und FeAl(PO₄)O	47
5.1 p,T-Stabilität von Lazulith und Scorzalith	47
5.1.1 In-situ-Röntgenpulverdiffraktionsexperimente	47
5.1.2 p,T-Stabilität von Lazulith und Scorzalith unter QFI-Pufferung	48
5.1.2.1 Klammer-Technik	48
5.1.2.2 Versuchsdurchführung	49
5.1.2.3 Ergebnisse	50
5.2 p,T-Stabilität von MgAl(PO ₄)O, FeAl(PO ₄)O und (Mg, Fe)Al(PO ₄)O-Mischkristallen	52
5.2.1 Untersuchungen der Phasenumwandlungen von MgAl(PO ₄)O und FeAl(PO ₄)O	52
5.2.1.1 Versuchsdurchführung	52
5.2.1.2 Ergebnisse	52
5.2.2 Untersuchungen an FeAl(PO ₄)O in der Diamantstempelzelle am AED	53
5.2.2.1 Versuchsdurchführung	53
5.2.2.2 Ergebnisse	54
5.2.3 Phasenumwandlungen in der (Mg,Fe)Al(PO ₄)O-Mischkristallreihe	55
5.2.3.1 Versuchsdurchführung	55
5.2.3.2 Ergebnisse	56
5.2.4 Das System MgAl(PO ₄)O-FeAl(PO ₄)O	57
5.2.5 Hochdruck-Experimente	57
5.2.6 Phasendiagramm von FeAl(PO ₄)O	58
5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse	61

6. Kristallchemische Eigenschaften im System Lazulith-Scorzalith bei QFI-Pufferung	62
6.1 Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe	62
6.1.1 Mischbarkeit	62
6.1.2 Chemische Zusammensetzung	63
6.1.3 Molvolumina und Exzessvolumina	65
6.1.3.1 Allgemein	65
6.1.3.2 Lazulith-Scorzalith	66
6.1.4 OH-Gehalt	66
6.1.5 Zellparameter	70
6.1.6 Fe ³⁺ -Gehalt als Funktion des Sauerstoff-Partialdrucks	71
6.1.7 Strukturelle Parameter	76
6.2 Eigenschaften der (Mg,Fe)Al(PO ₄)O-Mischkristallreihe	77
6.2.1 Mischbarkeit	78
6.2.2 Chemische Zusammensetzung	78
6.2.3 Mittlere Molvolumina	80
6.2.4 Zellparameter	82
6.2.5 Fe ³⁺ -Gehalt als Funktion des Sauerstoff-Partialdrucks	82
6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse	83
6.3.1 Lazulith-Scorzalith	83
6.3.2 (Mg,Fe)Al(PO ₄)O-Mischkristallreihe	84
7. Bestimmung der thermischen Ausdehnung und der Kompressibilität	86
7.1 p,T- Abhängigkeit der Molvolumina	86
7.1.1 Allgemeines	86
7.1.1.1 Kompressionsmodul $K_{T,0}$	86
7.1.1.2 Thermischer Ausdehnungskoeffizient α	87
7.1.2 p,T-abhängige Verhalten der Molvolumina von Lazulith und Scorzalith	87
7.1.3 MgAl(PO ₄)O, FeAl(PO ₄)O und ihre Mischkristalle	88
7.1.3.1 MgAl(PO ₄)O und FeAl(PO ₄)O	88
7.1.3.2 (Mg,Fe)Al(PO ₄)O-Mischkristalle	90
7.2 Zusammenfassung der Ergebnisse	93
8. Bestimmung von thermodynamischen Daten aus geklammerten Stabilitätsversuchen	95
8.1 Das thermodynamische Modell	96
8.2 Klammerung der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe	101
8.2.1 Klammerexperimente	101
8.2.2 Präparation	103
8.2.3 Ergebnisse der Klammerversuche	103

8.3	Hochdruckexperimente im System Lazulith-Scorzalith	106
8.3.1	Präparation und Durchführung	106
8.3.2	Ergebnisse der Hochdruckexperimente	107
8.4	Auswertung der Ergebnisse der Hydrothermal- und Hochdruckversuche	109
8.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	111
9.	Schlussbetrachtungen	113
9.1	Diskussion	113
9.1.1	Mischbarkeit	113
9.1.2	Fe ³⁺ -Gehalt und der Einfluss auf die <i>p, T</i> -Stabilität	114
9.1.2.1	Fe ³⁺ -Gehalt	114
9.1.2.2	Abhängigkeit des Fe ³⁺ -Gehalts von der Zusammensetzung	115
9.1.2.3	<i>p, T</i> - Stabilität des Scorzaliths unter QFI-Pufferung	118
9.1.2.4	Zerfall des Scorzaliths in Abhängigkeit von der <i>f</i> _{O₂}	119
9.1.3	Phasenumwandlungen im System Lazulith-Scorzalith	120
9.1.3.1	Phasendiagramme des FeAl(PO ₄)O und MgAl(PO ₄)O	121
9.1.4	Thermodynamische Daten des Systems Lazulith-Scorzalith	124
9.1.4.1	Mittlere Molvolumina und Mischungsverhalten	124
9.1.4.2	Zellparameter der Mischkristallreihen	126
9.1.4.3	Kompressionsmodul und thermische Ausdehnung	127
9.1.4.4	Kompressibilitäten	127
9.1.4.5	Thermische Ausdehnung	130
9.1.4.6	Reaktionsenthalpie, Reaktionsentropien und Wechselwirkungsparameter	131
9.1.4.7	Vergleich thermodynamische Daten unter QFI- und Ni/NiO-Pufferung	132
9.2	Zusammenfassung	133
9.3	Ausblick	136
10.	Anhang	138
10.1	Anhang: Kapitel 4	138
10.2	Anhang: Kapitel 5	141
10.3	Anhang: Kapitel 6	144
10.4	Anhang: Kapitel 7	150
10.5	Anhang: Kapitel 8	152
10.6	Anhang: Kapitel 4 Abbildungen	156
11.	Literatur	160

Zusammenfassung

Ein erweiterter Satz thermodynamischer Daten steht für das System Lazulith unter Berücksichtigung der Mischkristallbildung mit Scorzalith und der Abhängigkeit von der Sauerstoffugazität zur Verfügung, der somit die thermodynamischen Datensätze der Phosphatminerale ergänzt.

Die p, T -Stabilität des Vier-Phasen-Feldes, in dem Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle mit $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallen neben Berlinit und H_2O koexistieren, wurde bei der f_{O_2} des QFI-Puffers bestimmt. Dabei konnten Werte von $\Delta H^0_{R1}=110(7)$ kJ/mol und $\Delta S^0_{R1}=200(10)$ J/mol·K für die Zerfallsreaktion des Lazuliths und von $\Delta H^0_{R2}=110(7)$ kJ/mol und $\Delta S^0_{R2}=210(10)$ J/mol·K für Scorzalith unter QFI-Pufferung bestimmt werden. Dies entspricht im Rahmen der Fehler den schon bekannten Werten bei Ni/NiO-Pufferung. Unter den Bedingungen des QFI-Puffers betragen bei 0.2 und 0.3 GPa die Werte für die Wechselwirkungsparameter der beiden Mischkristallreihen $W^G_{(\text{Mg,Fe})\text{AlPO}_4\text{O}}=2.3(0.9)$ kJ/mol und $W^G_{\text{Laz-Sco}}=-2.5(1.3)$ kJ/mol. Beide Mischkristallreihen können daher näherungsweise mit einem symmetrischen Mischungsmodell beschrieben werden.

Für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe ist der berechnete Wert für den Wechselwirkungsparameter deutlich kleiner als der unter Ni/NiO-Pufferung ermittelte Wert. Berücksichtigt man auch die Hochdruckexperimente bei 0.8 GPa unter QFI-Pufferung, dann steigen die Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien nur geringfügig auf $\Delta H^0_{R1}=150(4)$ kJ/mol und $\Delta S^0_{R1}=250(4)$ J/mol·K für die Zerfallsreaktion des Lazuliths und $\Delta H^0_{R2}=110(4)$ kJ/mol und $\Delta S^0_{R2}=220(4)$ J/mol·K für Scorzalith unter QFI-Pufferung an. Auffällig ist in diesem Fall der Wechsel der Vorzeichen zwischen den Wechselwirkungsparametern $W^G_{(\text{Mg,Fe})\text{AlPO}_4\text{O}}=-4.2(1.3)$ kJ/mol und $W^G_{\text{Laz-Sco}}=3.5(1.5)$ kJ/mol.

Die p, T -Stabilität des Scorzaliths bei QFI-Pufferung wird gegenüber den Bedingungen ohne Pufferung zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Beim Lazulith konnte bei keinem Versuch ein Unterschied zwischen den Produkten der QFI-gepufferten und denen der ungepufferten Versuche nachgewiesen werden.

Über die p, T -Stabilität von Lazulith und Scorzalith bei hohen Drücken lässt sich aussagen, dass bei Drücken bis zu 5.3 GPa weder eine Phasenumwandlung noch ein Zerfall in andere Phasen beobachtet werden konnte. Dabei nehmen die Molvolumina der reinen Endglieder Lazulith und Scorzalith linear ab. Identisches Verhalten der Molvolumina zeigt sich bei einem konstanten Druck von 5.3 GPa und Temperaturen von 873 K (Lazulith) respektive 973 K (Scorzalith).

Diese Untersuchungen der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Molvolumina ergaben ein Kompressionsmodul κ für Lazulith von 119.8(3) GPa (aus Messungen von Schmid-Beurmann, 2001) und für Scorzalith von 95(3) GPa. Damit ist Scorzalith geringfügig stärker komprimierbar. Die thermische Ausdehnung α von $4.0(2)\cdot 10^{-5}$ K⁻¹ und $4.0(2)\cdot 10^{-5}$ K⁻¹ zeigt dagegen keine signifikanten Unterschiede unter Berücksichtigung der Messfehler.

Die Mischbarkeit wurde bei Standardbedingungen untersucht, und für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe konnte unter den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers vollständige Mischbarkeit nachgewiesen werden. Hierbei liegt ideales Mischungsverhalten bezüglich der Molvolumina vor.

Im Gegensatz zu den Molvolumina, die ideales Mischungsverhalten zeigen, ändern sich die Zellparameter a_0 , b_0 , c_0 , und β_0 , der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe gemessen bei Standardbedingungen und unter QFI-Pufferung nicht linear. Daraus konnte auf den Wechsel des vorherrschenden Substitutionsmechanismus bei ungefähr $x_{Fe} = 0.125$ geschlossen werden.

Dies zeigt sich auch in der hyperbolischen Abhängigkeit des Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnisses von der Zusammensetzung, das im Mg-reichen Teil stark ansteigt. Der Anstieg des Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnisses kann quantitativ mittels einer oxidativen Entwässerungsreaktion beschrieben werden.

Untersuchungen der Zerfallsprodukte $MgAl(PO_4)O$ und $FeAl(PO_4)O$, die oberhalb des Vier-Phasenfeldes des Systems Lazulith-Scorzalith stabil sind, zeigten, dass zwischen Normaldruck und einem Druck von 1.0 GPa in beiden Fällen eine isomorphe Phasenumwandlung stattgefunden hat. Diese β'' - α' -Phasenumwandlung, die für das Mg-Endglied bereits bekannt war, ist reversibel. Auch die untersuchten $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristalle zeigten diese β'' - α' -Phasenumwandlung. Für α' - $FeAl(PO_4)O$ wurden aus *In-situ*-Einkristalluntersuchungen in einer Diamant-Stempel-Zelle die Zellparameter zu $a = 7.151(9) \text{ \AA}$, $b = 10.481(8) \text{ \AA}$, $c = 5.235(6) \text{ \AA}$ und $\beta = 91.1(2)^\circ$ bei 1.95 GPa bestimmt. Da das druckabhängige Verhalten der Zellparameter der α' -Modifikationen analog ist, sind sie möglicherweise auch isotyp.

Aufgrund der zu höheren Drücken verschobenen Stabilitätsgrenze für die β'' - α' -Phasenumwandlung von $FeAl(PO_4)O$ gegenüber $MgAl(PO_4)O$, liegt für die $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristallreihe eine Mischungslücke in Form eines Zweiphasenfeldes von koexistierenden Fe-reichen β'' -Mischkristallen und Mg-reichen α' -Mischkristallen vor. In allen weiteren Untersuchungen konnten allerdings keine Hinweise auf diese Mischungslücke gefunden werden. Unter anderem zeigten die Zellparameter a_0 , b_0 , c_0 , und β_0 der $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristallreihe bei Standardbedingungen und unter QFI-Pufferung einen linearen Verlauf in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt.

Ebenso konnte für die $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristallreihe bei Standardbedingungen und unter den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers vollständige Mischbarkeit nachgewiesen werden. Auch hier ist kein Hinweis auf die Mischungslücke zu erkennen. Hierbei liegt ideales Mischungsverhalten bezüglich der Molvolumina vor. Zudem ist wahrscheinlich, dass dies auch für die Hochdruckmodifikation α' der $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristallreihe gilt.

Aus diesen Molvolumina wurden das Kompressionsmodul und die thermische Ausdehnung für die α' -Modifikationen berechnet, deren Molvolumina in Abhängigkeit vom Druck linear zu- und abhängig von der Temperatur ebenfalls linear abnehmen.

Für α' - $FeAl(PO_4)O$ ergaben sich je nach der Methode der Molvoluminabestimmung Kompressionsmodule von 126.1 ± 0.2 und 119 ± 4.0 GPa, für α' - $MgAl(PO_4)O$ dagegen stark streuende und vom Wert des Eisenendglieds extrem abweichende Werte von 25.3 ± 0.5 , 32.3 ± 2.5 und 62.0 ± 2.0 GPa. Die

Werte für die Kompressionsmodule der Mischkristalle, deren Molvolumina nur mit der LeBail-Methode bestimmt wurden, lagen mit 31.8 ± 0.4 , 40.9 ± 0.4 und 61.9 ± 0.4 GPa mit steigenden Werten bei steigendem Eisengehalt zwischen den Werten der Endglieder. Im Vergleich zu anderen (Mg,Fe)-Mineralen deuten diese Daten stark darauf hin, dass die Werte des Kompressionsmoduls für α' -MgAl(PO₄)O und die untersuchten Mischkristalle zu klein sind und näher an denen des α' -FeAl(PO₄)O liegen sollten.

Die Werte für die thermische Ausdehnung α von α' -MgAl(PO₄)O, α' -FeAl(PO₄)O und den untersuchten Mischkristallen streuen zwischen $0.4(9) \cdot 10^{-5}$ und $5.0(1) \cdot 10^{-5}$ K⁻¹, da bei unterschiedlichen Drücken gemessen wurde. Ein Trend für die thermische Ausdehnung lässt sich nicht nachweisen.

Abstract

For the system lazulite and the solid solution with scorzalite an extended set of thermodynamic data were determined considering the dependence from the oxygen fugacity. This data set enhances the thermodynamic data of the phosphate minerals. The p, T -stability of a four-phases-field, in which the lazulite-scorzalite solid solution series coexists with a (Mg,Fe)Al(PO₄)O solid solution, berlinite and H₂O, was determined at the oxygen fugacity of the QFI-buffer. The reaction enthalpy and standard entropy for the dehydration reaction of lazulite as well as for scorzalite were determined with $\Delta H^0_{R1}=110(7)$ kJ/mol and $\Delta S^0_{R1}=200(10)$ J/mol·K and with $\Delta H^0_{R2}=110(7)$ kJ/mol und $\Delta S^0_{R2}=210(10)$ J/mol·K, respectively. These values are within the standard deviation of those already determined at the oxygen fugacity of the NNO-buffer. Under the conditions of the QFI-buffer at $p=0.2$ and 0.3 GPa the interaction parameters can be calculated as $W^G_{\text{Laz-Sco}} = -2.5 (1.3)$ kJ/mol for the lazulite-scorzalite solid solution and as $W^G_{(\text{Mg,Fe})\text{AlPO}_4\text{O}} = 2.3(0.9)$ kJ/mol for the (Mg,Fe)Al(PO₄)O solid solution. Both solid solutions can be approximated by a symmetric mixing-model. The calculated value for the interaction parameter of the lazulite-scorzalite solid solution under the conditions of QFI-buffer is significantly lower than under the conditions of NNO-buffer. Taking the piston-cylinder experiments (0.8 GPa, QFI) into account the reaction enthalpy and reaction entropy for the dehydration reaction of lazulite as well as for scorzalite were determined with $\Delta H^0_{R1}=150(4)$ kJ/mol and $\Delta S^0_{R1}=250(4)$ J/mol·K $\Delta H^0_{R2}=110(4)$ kJ/mol and $\Delta S^0_{R2}=220(4)$ J/mol·K, respectively. Noticeable is the fact that the algebraic sign of the interaction parameters changes: $W^G_{\text{Laz-Sco}} = 3.5(1.5)$ kJ/mol and $W^G_{(\text{Mg,Fe})\text{AlPO}_4\text{O}} = -4.2(1.3)$ kJ/mol.

The p, T -stability of scorzalite at the conditions of the QFI-buffer shifts to lower temperatures compared to unbuffered hydrothermal experiments. No differences were found between the products of QFI buffered and unbuffered hydrothermal experiments of lazulite.

Neither a phase transition nor a decomposition to other phases were found for both, lazulite and scorzalite, in high pressure experiments up to 5.3 GPa. Under high pressure conditions the mole volumes decrease linearly with increasing pressure for both end members, lazulite as well as scorzalite. The mole volumes showed identical behaviour at constant pressure of 5.3 GPa and temperature up to 873 K for lazulite and 973 K for scorzalite.

For standard conditions and the f_{O_2} of the QFI-buffer the complete solution of the lazulite-scorzalite solid solution was verified. The mixing behaviour of the mole volumes was found to be ideal.

The investigations of the pressure and temperature dependence of the mole volume resulted in a bulk modulus of $\kappa = 119.8(3)$ GPa for lazulite (Schmid-Beurmann, 2001) and of $\kappa = 95(3)$ GPa for scorzalite. Therefore scorzalite is slightly more compressible. The thermal expansion of $\alpha = 4.0(2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ for both lazulite and scorzalite showed no significant difference within the range of experimental error.

In contrast to the mole volumes which show ideal mixing behaviour, the lattice parameters a_0 , b_0 , c_0 , und β_0 of the lazulite-scorzalite solid solution at the f_{O_2} of the QFI-buffer measured under standard conditions do not change linearly. Due to this nonlinear shift a change of the dominant substitution mechanism was found to take place at $x_{Fe}=0.125$.

This is also reflected in the hyperbolic dependence of the Fe^{3+}/Fe^{2+} -ratio from the chemical composition, which is strongly increasing with increasing Mg-content of the solid solution. The increasing Fe^{3+}/Fe^{2+} -ratio can be described quantitatively by an oxidative dehydrogenation reaction.

Investigations of the decomposition products $MgAl(PO_4)O$ and $FeAl(PO_4)O$, which are stable above the four-phases-field of the lazulite-scorzalite system, showed that an isomorphic phase transition had occurred for both products between standard pressure and 1.0 GPa. This $\beta''-\alpha'$ - phase transition, which was already known for the Mg-end member, is reversible. The investigated members of the (Mg, Fe)Al(PO₄)O-solid solution also showed this $\beta''-\alpha'$ - phase transition. The following lattice parameter of α' -FeAl(PO₄)O were determined at 1.95 GPa by in-situ single crystal investigations in a diamond anvil cell: $a = 7.151(9) \text{ \AA}$, $b = 10.481(8) \text{ \AA}$, $c = 5.235(6) \text{ \AA}$ und $\beta = 91.1(2)^\circ$. The analogous behaviour of the pressure dependence of the lattice parameter of α' -MgAl(PO₄)O and α' -FeAl(PO₄)O leads to the conclusion that both structures are possibly isotypic.

Because of a shifting to higher pressures of the stability limit for the phase transition of FeAl(PO₄)O, in opposite to the stability limit of $\beta''-\alpha'$ -MgAl(PO₄)O, a miscibility gap exists for the (Mg,Fe)Al(PO₄)O solid-solution series. The miscibility gap consists as a two-phase-field of coexisting Fe-rich β'' -solid solution and Mg-rich α' -solid solution.

In contrast to these results no hints for this miscibility gap were found in all further investigations. For example the lattice parameters a_0 , b_0 , c_0 , und β_0 of the (Mg,Fe)Al(PO₄)O-solid solution series synthesized at the f_{O_2} of the QFI-buffer and measured at standard conditions showed a linear dependence on the iron content. The complete solid solution was also verified at standard conditions for the (Mg,Fe)Al(PO₄)O-solid solution synthesized at the f_{O_2} of the QFI-buffer. No hint for a miscibility gap was found likewise. In this case ideal mixing behaviour exists with respect to the mole volume. Furthermore these results can be probably transferred to the high pressure modification α' of the (Mg,Fe)Al(PO₄)O-solid solution series. The bulk moduli and the thermal expansion for the α' -modifications were calculated from the obtained mole volumes. The mole volumes decreased linearly with pressure and increased with temperature.

The bulk moduli for α' -FeAl(PO₄)O were calculated as 126.1 ± 0.2 und 119 ± 4.0 GPa depending on the method of determining the mole volumes (Rietveld method or LeBail method). For α' -MgAl(PO₄)O the bulk moduli scatter from 25.3 ± 0.5 , 32.3 ± 2.5 to 62.0 ± 2.0 GPa and were extremely different to the value of the iron end member. The bulk moduli for the solid solution, for which the mole volumes were determined by the LeBail method, were 31.8 ± 0.4 , 40.9 ± 0.4 und 61.9 ± 0.4 GPa. These values of the bulk moduli increase with increasing iron content and the values are in good agreement with the values of the end members. Compared with other (Mg,Fe)-minerals these values

pointed out significantly, that the values for the bulk moduli of α' -MgAl(PO₄)O and the solid solutions are too small and should be closer to the value of α' -FeAl(PO₄)O.

The values of the thermal expansion α for α' -MgAl(PO₄)O, α' -FeAl(PO₄)O and the investigated solid solution scatter between $0.4(9)\cdot 10^{-5}$ and $5.0(1)\cdot 10^{-5}$ K⁻¹ measured at different pressures. Therefore it is impossible to see a trend for the thermal expansion.

Tabellenverzeichnis

Tabellen im Text

3-1	Temperaturgradienten ($\Delta T/\Delta s$ [K/mm]) im Probenbereich eines Hydrothermalautoklaven	25
7-2	Isobarer thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{T,p=const}$ und isothermes Kompressionsmodul $\kappa_{T,0}$ für Scorzalith, Lazulith, $MgAl(PO_4)O$, $FeAl(PO_4)O$ und drei Proben der $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristallreihe	93
8-6	Darstellung der thermodynamischen Größen ΔH^0_R , ΔS^0_R , $W^G_{(Mg,Fe)AlPO_4O}$ und W^G_{Laz} - sco für die f_{O_2} des QFI-Puffers im Vergleich zu denen unter Ni/NiO-Pufferung extrahierten Größen	111

Tabellen im Anhang

4-1	Versuchsbedingungen der Vorsynthesen	138
4-2	Versuchsbedingungen der Hydrothermal-Synthesen	138-139
4-3	Phasenbestand der Proben für die $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristallreihe	140
5-1	Ergebnisse der Klammerversuche für reinen Scorzalith	141
5-2	Ergebnisse der Klammerversuche für reinen Lazuliths	142
5-3	Gitterkonstanten des $FeAl(PO_4)O$ aus Einkristallmessungen am AED in einer Diamant-Stempel-Zelle bei verschiedenen Drücken	143
6-1	Chemische Zusammensetzung für Proben der Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe aus EPMA Untersuchungen	144
6-2	Chemische Zusammensetzung bestimmt nach der Rietveld-Methode und aus EPMA-Untersuchungen für Proben der Lazulith- Scorzalith Mischkristallreihe	145
6-3	Parameter der Banden der OH-Streckschwingung für die Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe bei der f_{O_2} des QFI-Puffers	145
6-4	Zellparameter der Proben der Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe bei der f_{O_2} des QFI-Puffers	146
6-5	^{57}Fe -Mössbauer Parameter bestimmt bei Raumtemperatur für die Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe bei der f_{O_2} des QFI-Puffers	146
6-6	Chemische Zusammensetzung der Proben der $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristallreihe aus EPMA Untersuchungen	147
6-7	Chemische Zusammensetzung nach der Rietveld-Methode und aus den EPMA-Untersuchungen für Proben der $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristallreihe	148

6-8	Zellparameter der Proben der (Mg,Fe)Al(PO ₄)O-Mischkristallreihe bei Standardbedingungen	148
6-9	⁵⁷ Fe-Mössbauer Parameter bestimmt bei Raumtemperatur für die Proben der (Mg,Fe)Al(PO ₄)O-Mischkristallreihe	149
7-1	Molvolumina in Abhängigkeit von Druck und Temperatur für Lazulith, Scorzalith, MgAl(PO ₄)O, FeAl(PO ₄)O und Mischkristalle	150-151
8-1 a	Ergebnisse der Klammerversuche bei 0.2 und 0.3 GPa hydrothermal	152
8-1 b	Ergebnisse der Klammerversuche bei 0.2 und 0.3 GPa hydrothermal	153
8-2	Versuchsbedingungen für die Hochdruckexperimente	154
8-3	EPMA-Untersuchungen der chemische Zusammensetzungen der Proben der Lazulith-Scorzalith Mischkristalle aus den Zerfallsversuchen bei p=0.8 GPa und der f_{O_2} des QFI-Puffers	154
8-4	EPMA-Untersuchungen der chemische Zusammensetzungen der Proben der (Mg,Fe)Al(PO ₄)O Mischkristalle aus den Zerfallsversuchen bei p=0.8 GPa und der f_{O_2} des QFI-Puffers	155
8-5	Chemische Zusammensetzungen der Proben der koexistierenden Lazulith-Scorzalith Mischkristalle und der (Mg,Fe)Al(PO ₄)O Mischkristalle aus den Zerfallsversuchen bei p=0.8 GPa und der f_{O_2} des QFI-Puffers	155

Abbildungsverzeichnis

2-1	Struktur des Lazulith-Typs senkrecht zur [100]-Richtung	7
2-2	Struktur des Lazulith-Typs: Trimerketten entlang der Richtungen [110] und $\bar{1}\bar{1}0$	8
2-3	Kationenbesetzung in den Trimerketten in der Struktur des Lazulith-Typs	8
2-4	Mössbauerspektrum eines synthetischen Scorzaliths	10
2-5	Struktur des MgAl(PO ₄)O senkrecht zur [001]-Richtung	12
2-6	Struktur des MgAl(PO ₄)O senkrecht zur [100]-Richtung	12
2-7	Mössbauerspektrum von synthetischem FeAl(PO ₄)O	13
2-8 a, b	Phasendiagramme für die Systeme Al ₂ O ₃ -MgO-P ₂ O ₅ -H ₂ O und Al ₂ O ₃ -FeO-P ₂ O ₅ -H ₂ O	15
2-9	Univariante p, T -Kurven für die Zerfallsreaktionen des Lazuliths und Scorzaliths	16
2-10	x_{Fe}, T -Diagramm des pseudo-binären Systems Lazulith-Scorzalith	17
2-11	Obere thermische Stabilitätsgrenze der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe	18
3-1	Schematischer Aufbau eines Experimentes in einem Ofen der Hydrothermalanlage	20
3-2	Aufbau eines Rohrofen der Hydrothermalanlage mit asymmetrischer Heizwicklung	21
3-3	Temperaturprofil des Ofens 8-3 mit asymmetrischer Heizwicklung	22
3-4	Schematischer Aufbau der Thermoelemente für Kalibrierungen unter Druck	23
3-5	Temperaturkalibrierung: lineare Korrelation zwischen T _{innen} und T _{Ak}	24
3-6	Temperaturkalibrierung: Bestimmung der Temperaturgradienten im Probenbereich	24
3-7	Aufbau der Stempel-Zylinder-Pressen	27
3-8	Hochdruckzelle (Salzzelle) für Experimente an der Stempel-Zylinder-Pressen	28
3-9	Versuchsordnung der Viel-Stempel-Hochdruck-Apparatur (Max80)	29
3-10	Aufbau der Druckzellen für <i>In-situ</i> -Hochdruck-Hochtemperatur-Experimente	30
3-11	Aufbau der Diamantstempelzelle	32
3-12	Druckerzeugung in der Diamantstempelzelle	33
3-13	Anordnung des FeAl(PO ₄)O-Einkristalls und der Rubine in der Druckkammer der DAC	33
4-1	Röntgenpulverdiffraktogramme verschiedener Berinit-Synthesen	41
4-2	Röntgenpulverdiffraktogramme der (Mg,Fe)Al(PO ₄)O-Mischkristallreihe	43
4-3	Röntgenpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe Lazulith-Scorzalith	45
5-1	<i>In-situ</i> -Röntgenspektren des reinen Scorzaliths	47
5-2	p, T -Stabilität der Endglieder Lazulith und Scorzalith	51
5-3	<i>In-situ</i> Röntgenspektren des reinen FeAl(PO ₄)O	53
5-4	Normierte Zellparameter für FeAl(PO ₄)O bei unterschiedlichen Drücken	55
5-5	<i>In-situ</i> -Röntgenspektren der α' - (Mg,Fe)Al(PO ₄)O-Mischkristallreihe	56

5-6	Diagramm für die β'' - α' -Phasenbeziehungen im System $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$	57
5-7 a	Phasendiagramm des $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$	59
5-7 b	Phasendiagramm des $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$	60
5-8	Schematische Darstellung der möglichen Mischungslücke β'' - α' - $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$	60
6-1 a, b	Halbwertsbreite und Änderung Lage der Reflexposition für den $44\bar{2}$ -Reflex der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe	62
6-2	EPMA-Aufnahmen des Scorzaliths, des Lazuliths und eines Mischkristalls ($x_{\text{Fe}}=0.75$)	64
6-3	Chemische Zusammensetzung der Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle	65
6-4	Mittleres Molvolumen der Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle	66
6-5	Infrarot-Spektren über den Bereich der OH-Streckschwingung der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe	67
6-6	Infrarot-Spektroskopie: Position der OH-Banden für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe	69
6-7	Infrarot-Spektroskopie: relative Intensitäten der OH-Banden für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe	69
6-8	Zellparameter (bei Standardbedingungen) der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe	70
6-9 a, b	Mössbauer Spektren für Scorzalith und einen Mischkristall mit $x_{\text{Fe}} = 0.25$	71
6-10	Mössbauerparameter für Fe^{2+} und Fe^{3+} in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in der Mischkristallreihe Lazulith-Scorzalith	72
6-11	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis für die Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe	76
6-12 a, b	Abstand zwischen den zentralen Oktaederplätzen in den Trimerketten (a) und Mittlere Bindungslänge (BL) der Me^{2+} -O-Bindung im $[\text{Me}^{2+}\text{O}_6^{2-}]$ -Oktaeder (b) für die Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe	77
6-13 a, b	Halbwertsbreite und Änderung Lage der Reflexposition für den $\bar{1}31$ -Reflex in der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe	78
6-14	EPMA-Aufnahmen des $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und eines Mischkristalls ($x_{\text{Fe}}=0.125$)	79
6-15	Chemische Zusammensetzung der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe	79
6-16	Mittlere Molvolumina der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe	80
6-17	Relative mittlere Molvolumina von α' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und dreier Mischkristalle bei ~ 3.1 GPa	80
6-18	Zellparameter der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe bei Standardbedingungen	81
6-19	Mössbauer-Spektrum für $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$	82
6-20	Mössbauer-Parameter des Fe^{2+} (<i>high-spin</i>) der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe	83
7-1	Änderung der Molvolumina des reinen Scorzaliths in Abhängigkeit vom Druck	87
7-2	Änderung der Molvolumina des reinen Scorzaliths in Abhängigkeit von der Temperatur	88

7-3	Verhalten der Molvolumina in Abhängigkeit von Druck und Zusammensetzung bei Raumtemperatur für die (Mg,Fe)Al(PO ₄)O-Mischkristallreihe	91
7-4	Verhalten der Molvolumina in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung bei konstantem Druck für die (Mg,Fe)Al(PO ₄)O-Mischkristallreihe	91
7-5	Isobarer thermischer Ausdehnungskoeffizient α für Lazulith, Scorzalith und die (Mg,Fe)Al(PO ₄)O-Mischkristallreihe	92
8-1	T - x_F -Diagramm des pseudo-binären Systems Lazulith-Scorzalith	96
8-2	Edukte und Versuchsdurchführung für die Klammermethode im System Lazulith-Scorzalith bei Verwendung des QFI-Puffers	102
8-3	Edukte und Versuchsdurchführung für $p=0.3$ GPa bei Verwendung des QFI-Puffers	102
8-4	Ergebnis der Klammerversuche bei $p = 0.3$ GPa und der f_{O_2} des QFI-Puffers	104
8-5	Ergebnis der Klammerversuche bei $p = 0.2$ GPa und der f_{O_2} des QFI-Puffers	105
8-6	Phasengrenzlinien aus den Klammerversuchen bei 0.2 GPa	105
8-7	Phasengrenzlinien aus den Klammerversuchen bei 0.3 GPa	106
8-8	Messpunkte der Hochdruckexperimente bei 0.8 GPa und QFI-Puffer	107
8-9	Sekundär-Elektronen-Bilder (EPMA) der Proben mit der pauschalen Zusammensetzung $x_{Fe}=0.5$ (a) und $x_{Fe}=0.75$ (b) aus den Zerfallsreaktionen bei 0.8 GPa	108
8-10	Bestimmung der Phasengrenzlinien aus den Zerfallsversuchen bei 0.8 GPa	109
8-11	Darstellung der Messpunkte bei 0.2, 0.3 und 0.8 GPa und der f_{O_2} des QFI-Puffers für die koexistierenden Phasen	110
9-1 a, b	Chemische Zusammensetzung der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe (a) und der β'' -(Mg,Fe)Al(PO ₄)O-Mischkristallreihe	114
9-2	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ -Verhältnis für die Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei der f_{O_2} des QFI- und des Ni/NiO-Puffers	117
9-3	Sauerstoffugazitäten einiger Redoxpuffer in Abhängigkeit von der Temperatur und schematischer Verlauf einer möglichen Pufferreaktion, bei der Scorzalith zerfällt	119
9-4 a, b	Phasendiagramm des FeAl(PO ₄)O (a) und des MgAl(PO ₄)O (b)	122
9-5 a	Vergleich der α' - β'' -Phasengrenze des FeAl(PO ₄)O mit der des MgAl(PO ₄)O	123
9-5 b	Schematische Darstellung der Mischungslücke zwischen der β'' - und α' -Phasen im System (Mg,Fe)Al(PO ₄)O mit zwei koexistierenden Mischkristallen	123
9-6	Relative Molvolumina bezogen auf die reinen Fe-Endglieder der Mischkristallreihen Lazulith-Scorzalith, β'' -(Mg,Fe)Al(PO ₄)O und α' -(Mg,Fe)Al(PO ₄)O	125
9-7	Änderung der relativen Molvolumina im Vergleich für Lazulith und Scorzalith in Abhängigkeit vom Druck	128
9-8	Verhalten der Molvolumina in Abhängigkeit von Druck und Zusammensetzung bei	129

Raumtemperatur für die (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe

10-6 a	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerungen für Berlinit	156
10-6 b	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerungen Lazulith	156
10-6 c	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerungen Scorzalith	157
10-6 d	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerungen Scorzalith-Mischkristall $x_{Fe}=0.0625$	157
10-6 e	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerungen MgAl(PO ₄)O (hydrothermal)	158
10-6 f	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerungen FeAl(PO ₄)O (hydrothermal)	158
10-6 g	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerungen MgAl(PO ₄)O (1573 K)	159
10-6 h	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerungen MgAl(PO ₄)O (1223 K)	159

1. Einleitung

1.1 Motivation

Phosphate wurden in den letzten Jahren verstärkt untersucht, da sie aufgrund ihrer Stabilitätseigenschaften als potentielle Indexminerale für die Geothermometrie und -barometrie zur Bestimmung der Bildungsbedingungen metamorpher Gesteine in Frage kommen. Vor allem (Ca,Mg,Al)-Phosphate, wie zum Beispiel Phosphoellenbergerit, Bearthit, Lazulith und Farringtonit sind Gegenstand der Forschung (Brunet et al., 1998, Brunet & Chopin, 1995; Cemič & Schmid-Beurmann, 1995).

Die Einbeziehung von Phosphatmineralen in die Berechnung von Phasengleichgewichten in metamorphen Gesteinen setzt die Existenz eines vollständigen Satzes thermodynamischer Daten voraus. Da jedoch für Phosphatminerale bislang nur wenige thermodynamische Daten in Tabellenwerken publiziert worden sind (Wise & Loh, 1976), befassen sich zur Zeit verschiedene Arbeitsgruppen damit, thermodynamische Daten von Phosphatmineralen des Systems CaO-MgO-Al₂O₃-P₂O₅-H₂O zu erstellen (Brunet & Vielzeuf, 1996; Brunet et al., 1998).

Innerhalb des Teilsystems MgO-Al₂O₃-P₂O₅-H₂O des eben genannten quinären Systems stellt das Mineral Lazulith, MgAl₂(OH)₂(PO₄)₂, eine im chemographischen Sinne zentrale Phase dar (Cemič & Schmid-Beurmann, 1995). Diese geht mit weiteren Phosphaten wie Berlinit, Farringtonit, dem Orthophosphat MgAl(PO₄)O und Korund Phasenbeziehungen ein (Cemič & Schmid-Beurmann, 1995).

Aus diesem Grunde, und weil Lazulithe in vielen metamorphen Gesteinen akzessorisch vorkommen (Geijer, 1964; Bajanik, 1979, Jahn 1985; Cassedanne 1990; Morteani & Ackermann, 1996) wobei sich ihr *p,T*-Stabilitätsfeld von der niedriggradigen Grünschiefer- bis zur Amphibolitfazies erstreckt, ist Lazulith für die Petrologie metamorpher Gesteine interessant (Wise & Loh, 1976; Holland & Segnit, 1980).

Da natürliche Lazulithe, (Mg,Fe)Al₂(PO₄)₂(OH)₂, als Mischkristalle mit dem Eisen-Endglied Scorzalith, FeAl₂(PO₄)₂(OH)₂, (Pecora & Fahey, 1950) vorliegen, muss bei einer umfassenden Untersuchung der kristallchemischen und thermodynamischen Eigenschaften des Systems Lazulith diese Eisenkomponente berücksichtigt werden, da davon ausgegangen werden muss, dass der Eisengehalt einen erheblichen Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften hat.

Ein kompletter Satz thermodynamischer Daten für das System Lazulith unter Berücksichtigung der Mischkristallbildung mit Scorzalith stellt somit eine wichtige Ergänzung des thermodynamischen Datensatzes der Phosphatminerale dar.

1.2 Zielsetzung

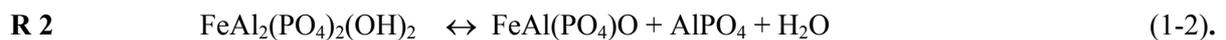
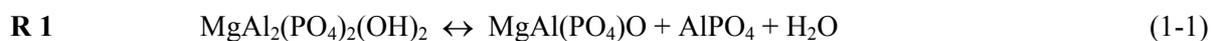
Ziel dieser Arbeit ist die Komplettierung des thermodynamischen Datensatzes für das System Lazulith-Scorzalith bei einer fest eingestellten Sauerstoffugazität, die einen minimalen Fe^{3+} -Gehalt der Scorzalithkomponente gewährleistet.

Bei früheren Untersuchungen (Schmid-Beurmann et al. 1999) zeigte sich, dass unter den Bedingungen des Ni/NiO-Puffers ein Anteil von 5 % bis zu maximal 15 % des Eisens als Fe^{3+} vorliegt. Der Einfluss des Eisens in dieser Oxidationsstufe auf die kristallchemischen und thermodynamischen Eigenschaften war nicht zu quantifizieren.

Um den Fe^{3+} -Anteil zu reduzieren und um dessen Einfluss auf die thermodynamischen Daten zu minimieren, wird der QFI-Puffer (Quarz-Fayalit-Eisen) ausgewählt, der eine niedrigere Sauerstoffugazität als der in früheren Untersuchungen benutzte Ni/NiO-Puffer einstellt (Knitter et al., 1999 und Schmid-Beurmann et al. 1995).

Daraus ergibt sich im Detail die Zielsetzung für diese Arbeit.

Die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe und ihre Zerfallsprodukte, zu denen die $(\text{MgFe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe gehört, sollen unter den Bedingungen der Sauerstoffugazität des QFI-Puffers untersucht werden. Der Zerfall von Lazulith-Scorzalith-Mischkristallen lässt sich mit folgenden Reaktionen für die beiden Komponenten Lazulith und Scorzalith beschreiben:



Diese Reaktionen erfolgen unter Abgabe von H_2O , wobei als Zerfallsprodukte Mischkristalle des Systems $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ und Berlinit entstehen. In diesem Zusammenhang werden folgende Aspekte untersucht:

1. Die p, T -Stabilität der Zerfallsreaktionen der Endglieder Lazulith und Scorzalith wird in Gegenwart des QFI-Puffers in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bestimmt.
2. Die reinen Phasen, Lazulith ($\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$), Scorzalith ($\text{FeAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$), $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, werden im Hinblick auf ihre kristallchemischen Eigenschaften untersucht. Für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe sowie die $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe wird, neben der Untersuchung ihrer kristallchemischen Eigenschaften, das eventuelle Auftreten von Mischungslücken mit spektroskopischen und röntgenographischen Methoden geprüft.
3. Die Stabilitäten der beteiligten Phasen werden mittels *In-situ*-Röntgenographie bestimmt. Ein wichtiger Aspekt ist dabei die Untersuchung der Phasenumwandlung von $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ in seine Hochdruckmodifikation α' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$. Diese Hochdruckmodifikation wird durch weitere *In-situ*-röntgenographische Methoden charakterisiert.

4. Sowohl für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe als auch für die $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe werden die Mol- und die Mischungsvolumina unter den Bedingungen der Sauerstofffugazität des QFI-Puffers bestimmt. Aus diesen Daten berechnen sich für den Fall einer nicht-idealen und symmetrischen Mischung die Wechselwirkungsparameter W^V der beiden Mischkristallreihen.
5. Die Kompressibilität und die thermische Ausdehnung, die die Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit der Molvolumina beschreiben, werden für Lazulith, Scorzalith, $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ermittelt.
6. Die p, T -Stabilität der Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle, die zu $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallen, Berlinit und H_2O zerfallen, wird bei der konstanten Sauerstofffugazität des QFI-Puffers untersucht. Dabei wird die Lage der beiden univarianten Kurven, die ein Vier-Phasenfeld in dem Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle neben $(\text{Fe,Mg})\text{AlPO}_4\text{O}$ -Mischkristallen, Berlinit und H_2O koexistieren, in Abhängigkeit von der Temperatur und konstanten Drücken bestimmt.

Ziel ist es, aus den bei diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnissen schließlich thermodynamische Daten wie die Reaktionsenthalpien ΔH^0_R und die Reaktionsentropien ΔS^0_R der Zerfallsreaktionen R1 und R2 zu extrahieren. Auch die beiden Wechselwirkungsparameter $W^G_{\text{Laz-Sco}}$ und $W^G_{(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}}$, die die Aktivitäten der einzelnen Komponenten für die Mischkristallreihen Lazulith-Scorzalith und $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung beschreiben, können bestimmt werden.

2. Überblick über die bisherige Forschung

2.1 Historische Aspekte und natürliche Vorkommen

2.1.1 Historie

Die früheste Verwendung von Lazulith als blaues Pigment konnte in spätrömischen Fresken (3. Jahrhundert, Österreich) bei archäometrischen Untersuchungen nachgewiesen werden (Alker, 1957; Modrijan (Zitat nach Ertl & Ertl, 1974)). Wahrscheinlich wurde Lazulith seit der späten Antike vereinzelt abgebaut und verwendet. In späteren Zeiten waren Lazulithe bei Fresken- und Kunstmalern ein gesuchter Pigmentrohstoff (Ertl & Ertl, 1974). Im Biedermeier erlangte Lazulith auch als Schmuckstein Bedeutung. Als Folge davon fand eine gezielte Suche nach weiteren Lazulithvorkommen statt.

1783 wurde von Brückmann ein himmelblauer dichten Feldspat erwähnt, der später als Lazulith (Fundort Krieglach, Steiermark, Österreich) eindeutig identifiziert wurde (Ertl & Ertl, 1974). Da man sich über den Chemismus nicht klar war, verwandte man in der Folgezeit verschiedene Bezeichnungen, wie zum Beispiel Blauspat und Lazurspat, da man das Mineral für einen blauen Feldspat hielt. Benutzt wurde auch die Bezeichnung unechter Lasurstein, angelehnt an Lasurstein, eine Bezeichnung für Lapislazuli, oder natürliche Smalte (german./ital./nlat.). Lazulith wurde sogar für einen saphirblauen Quarz gehalten.

Der Name Lazulith wurde 1792 von Klapproth eingeführt. Dieser Name setzt sich zusammen aus den Teilen „lazar/azur“ für blau und „lithos“ für Stein (griech.). „Lazar“ leitet sich aus dem persischen kommend über das mittellateinische von „lazurius“ bzw. auch „lazulus“ her, wie auch eine Reihe von anderen Mineralnamen, zu denen der Lasurstein, ein Silikat, wie auch der Azurit, ein Kupferkarbonat, gehören.

Als Mineral wurde Lazulith noch unter der Bezeichnung Blauspat anerkannt, in der Annahme, es handle sich um einen Feldspat. Diese falsche Zuordnung hatte ihre Ursache in den quantitativen Untersuchungen von Klapproth, bei denen der Phosphorgehalt übersehen worden war. Erst Fuchs und Brandes zeigten, dass es sich um ein Phosphat handelt (Zitat nach Ertl & Ertl, 1974).

Der Name Scorzalith für eisenreiche Lazulithe ($\text{FeAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$) wurde erst in den vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts eingeführt, nachdem sehr eisenreiche „Lazulithe“ in Minas Gerais, Brasilien, gefunden worden waren (Pecora und Fahey, 1949a). Das Mineral wurde nach dem Mineralogen Dr. Evaristo Pena Scorza benannt.

2.1.2 Vorkommen

Natürliche Lazulithe

Lazulithe gehören zu den Mineralen, die sowohl in metamorphen als auch in magmatischen und sedimentären Gesteinen vorkommen. In den Metamorphiten der niedriggradigen Grünschiefer- bis hin zur Amphibolitfazies findet man Lazulithe als akzessorische Gemengteile (Guerra, 1979; Schreyer, 1987, Morteani & Ackermann, 1990). Auch in Al-reichen Metaquarziten (Geijer, 1964; Bajanik, 1979; Jahn, 1985; Cassedane, 1990; Morteani & Ackermann, 1996) und alterierten Vulkaniten sind sie vertreten (Watson, 1921; Duggan et al., 1990; Owens & Hodder, 1993).

Unter den Bedingungen der niedriggradigen Metamorphose sind Lazulithe Bestandteil von oolithischen Eisenerzen (Halbach, 1971). Selbst in Hochdruck-Gesteinen wie denen des Monte Rosa Massivs konnten sie nachgewiesen werden (Chopin et al. 1993).

Duggan et al. (1990) fanden Lazulithe in hydrothermal alterierten Andesiten aus dem Trias vom Mt. Perry (Queensland, Australien). Geringe Mengen an Lazulithen kommen als Gemengteile in Gesteinen vor, die Quarz, Andalusit, Augelit, Trollelit, Rutil, Zirkon und auch Topas enthalten. Man nimmt an, dass diese Lazulithe zwischen 380 und 450°C bei 0.2 GPa gebildet wurden (Duggan et al., 1990).

Auch in Sedimenten wurden Lazulithe nachgewiesen, wie zum Beispiel in den alluvialen und colluvialen Sedimenten nahe Chittenden, Vermont, USA (Palache & Gonyer, 1930), und in diagenetischen Phosphoriten der Rapid Creek and Big Fish area, Yukon (Robertson et al., 1992).

Zu den bekanntesten magmatischen Vorkommen der Lazulithe gehören die pegmatitischen Vorkommen in Minas Gerais, Brasilien (Pecora & Fahey, 1949a; Pecora & Fahey, 1950), in Graves Mt., USA (Pecora & Fahey, 1950) und in alpinen Klüften (Cornelius, 1936; Menzel, 1976).

Im Werfener Tonschiefer werden an Quarz-Karbonat-Gängen Lazulithe in dünnen Lagen neben Breunnerit gefunden (Menzel, 1976). Im zonierten Albera-Pegmatit-Feld (östliche Pyrenäen, Frankreich) sind Lazulithe neben (Li,Mn,Fe)-Phosphaten, Beryl und größeren Vorkommen an Nb-Ta-Oxid-Mineralen vertreten (Malló et al. 1995).

In Hohlräumen und Gängen in quarzitischen Jura-Sedimenten (Yukon Territory, Canada) wird Quarz zusammen mit Lazulithen und Goethit als Füllung gefunden (Campbell, 1962).

In der Rapid Creek Formation, Yukon Territory, wurden Lazulithe in komplexen Mineralparagenesen in Gängen gebildet. Die Bildungsabfolge dieser Gangminerale wird als ähnlich der von Moore (1970) für pegmatitische Phosphate beschriebenen bezeichnet. Die Bildungsbedingungen für die meisten Minerale in der Abfolge werden nach Moore mit Temperaturen oberhalb von 200°C und für einige oberhalb von 500°C angegeben (Robertson, 1982).

In Sandsteinen und Konglomeraten bei Giogo di Toirano, Italien, treten Lazulithe zusammen mit Hellglimmern an den Rändern von quarzführenden Gängen auf (Cortesogno et al., 1987). Lazulithe und andere seltene Phosphate (Palermoit, Brasilianit) sollen sich hier bei höheren Temperaturen als jenen der Diagenese gebildet zu haben. Cortesogno et al. (1987) nehmen an, dass die Phosphate wäh-

rend der Alpinen Metamorphose bei den p, T -Bedingungen der niedriggradigen Grünschieferfazies reäquilibriert wurden.

Natürliche Scorzalithe

Scorzalithe, wie eisenreiche Lazulithe bezeichnet werden, treten zum Beispiel im Randbereich des Pegmatits von Minas Gerais (Corrego Frio Pegmatite) auf. Sie kommen dort zusammen mit weiteren Phosphaten wie Souzalit und Apatit zwischen massiven Albiten vor. Im Kernbereich des Pegmatits sind diese Phosphate von Quarz und Brasilianit umgeben. Für die Entstehungsbedingungen wird von Pecora und Fahey (1949 a) magmatische Kristallisation im hydrothermalen Stadium vorgeschlagen.

In Glimmer führenden Pegmatiten der Victory-Pegmatite-Mine in Süd-Dakota kommen Scorzalithe in deren Randzone vor, die vorwiegend aus Plagioklasen, Quarz und Muskovit besteht. Einzelne Scorzalith-Kristalle konnten in einem aus Schiefen gebildeten Granulit von Pecora & Fahey (1949 b) gefunden werden. In Hällsjöberget, Värmland (Schweden) wurden eisenreiche Scorzalithe, wie auch Lazulithe, als Gemengteile neben Kyanit und Quarzit entdeckt (Henriques, 1955).

Im Angarf-Sud-Pegmatit (Marocco) kann Scorzalith neben Apatit, Hämatit, Pyrit, Muskovit und manchmal Mitridatit auftreten. Für Scorzalithe, die benachbart zu Muskovit sind, wird angenommen, dass sie bei niedrigen Sauerstoffugazitäten zwischen 500-600°C gebildet wurden (Fransolet, 1975).

Im Nordosten Brasiliens durchschneiden Beryl, Tantalit und Cassiterit führende Pegmatite die vorliegenden Glimmerschiefer, Quarzite und Gneise. In diesen Pegmatiten sind Lazulithe und Scorzalithe vergesellschaftet mit großen Feldspatkristallen, Beryl, Tantalit und Spodumen (Rodrigues da Silva, 1975). In den Pegmatiten von Dolni Bory, Westmähren, kommt Scorzalith zusammen mit Andalusit in einem vorwiegend aus Quarz bestehenden Bereich vor (Staněk, 1994).

(Mg,Fe)Al(PO₄)O

Minerale der Mischkristallreihe (Mg,Fe)Al(PO₄)O sind bis zum jetzigen Zeitpunkt aus der Natur nicht bekannt.

Ein zu FeAlPO₄O isotypes Mineral, der Urusovit, Cu(Al(AsO₄)O), wurde in einer 400°C heißen Fumarole des Tolbachik-Vulkans in Kamchatka (Russland) gefunden (Vergasova et al., 2000).

2.2 Kristallchemische Eigenschaften — Struktur und Fe^{3+} -Gehalt

2.2.1 Lazulith-Scorzalith

Struktur des Lazulith-Typs

Lazulith und Scorzalith kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Lindberg & Christ, 1959). Abbildung 2-1 zeigt die Kristallstruktur des Lazulith-Typs nach Giuseppetti & Tadini (1983).

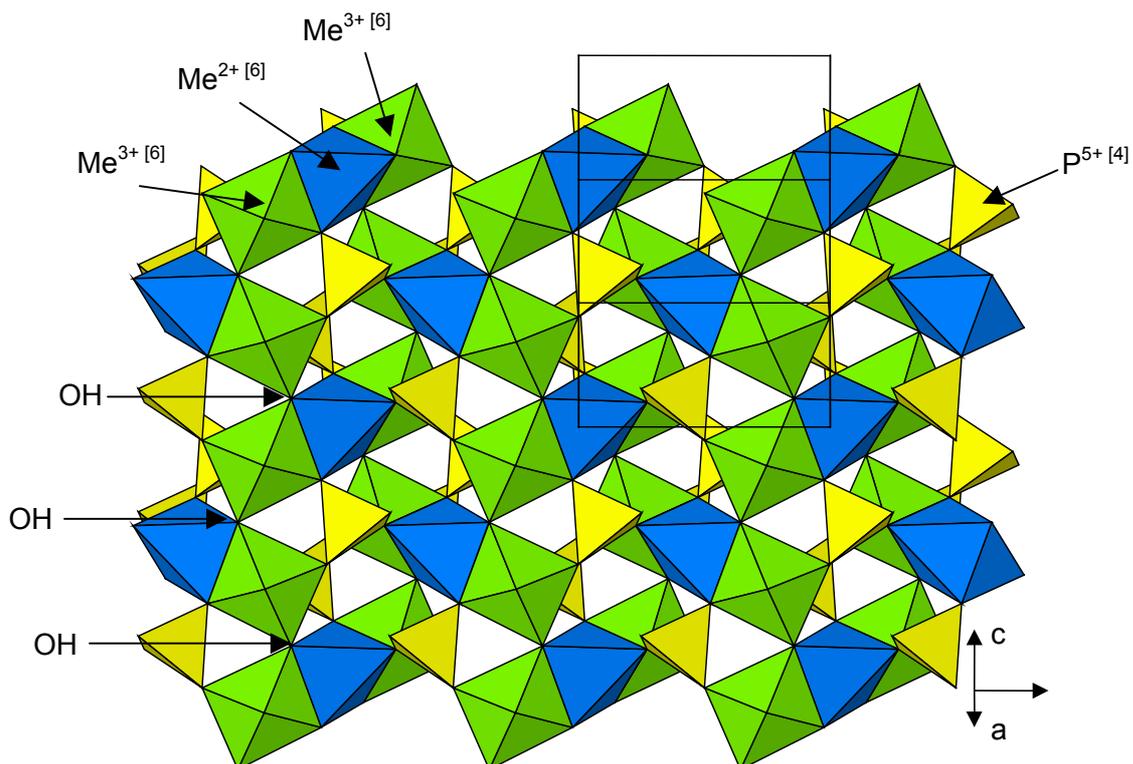


Abb. 2-1: Struktur des Lazulith-Typs senkrecht zur $[100]$ -Richtung; dunkelgrau dargestellt sind die Me^{2+} -Oktaeder, mittelgrau die Me^{3+} -Oktaeder und hellgrau die Phosphat-Tetraeder. Die OH-Gruppen verknüpfen in der Struktur die zentralen Oktaeder mit den äußeren Oktaedern des jeweils nächsten Trimers. Entlang $[100]$ verbinden die äußeren Oktaeder die Ketten von Trimeren, die entlang der $[110]$ - und $[\bar{1}10]$ -Richtungen verlaufen.

In der Struktur besetzen die Me^{2+} -Kationen die Wyckhoff-Position 2a und die Me^{3+} -Kationen die Wyckhoff-Position 4e. Beide sind oktaedrisch von Sauerstoffionen umgeben. Die Oktaeder, die mit Me^{3+} -Ionen besetzt sind, werden dabei stärker verzerrt als die mit Me^{2+} -Ionen besetzten. Jeweils drei dieser Oktaeder sind über gemeinsame Flächen zu einem Trimer (Moore, 1970) verknüpft. Der zentrale Oktaederplatz eines Trimers wird durch ein Me^{2+} -Kation besetzt, die beiden äußeren Oktaederplätze durch Me^{3+} -Kationen (Giuseppetti & Tadini, 1983) (Abb. 2-1). Zwischen aufeinander folgenden Trimeren befindet sich jeweils eine oktaedrische Lücke (Abb. 2-2). Die regelmäßige Abfolge von Trimeren und Lücken kann als eine unendliche Kette betrachtet werden, die sich entlang der $[110]$ -

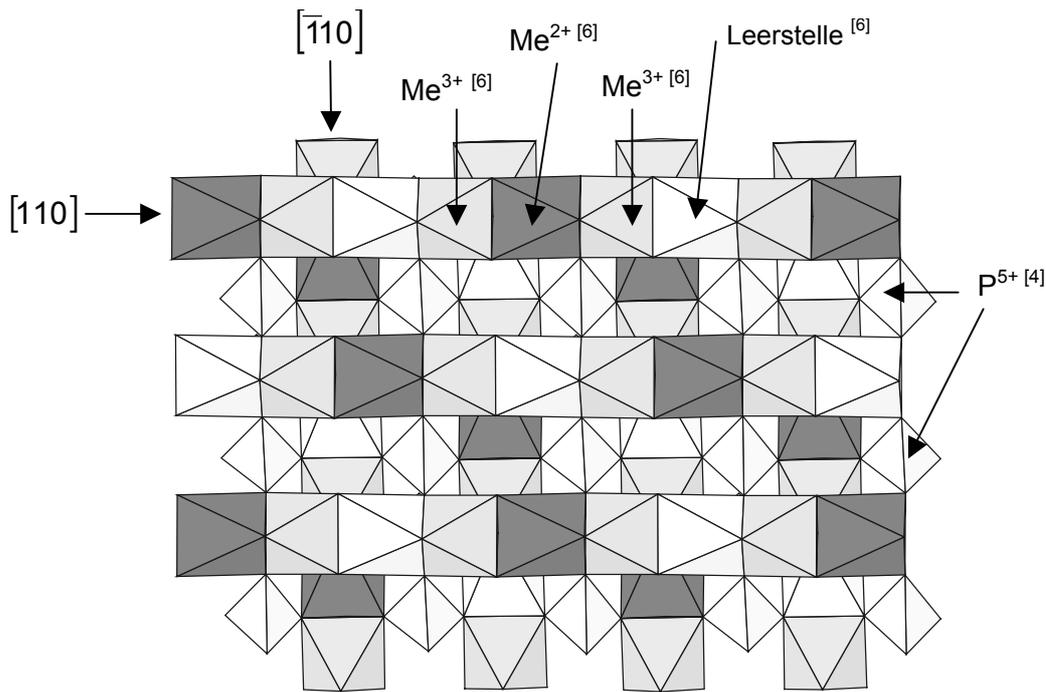


Abb. 2-2: Ketten von Trimeren entlang der Richtungen $[110]$ und $[\bar{1}10]$ in der Struktur des Lazulith-Typs; dunkelgrau dargestellt sind die Me^{2+} -Oktaeder, mittelgrau die Me^{3+} -Oktaeder und hellgrau die Leerstellen, die alle oktaedrisch von Sauerstoffionen umgeben sind.

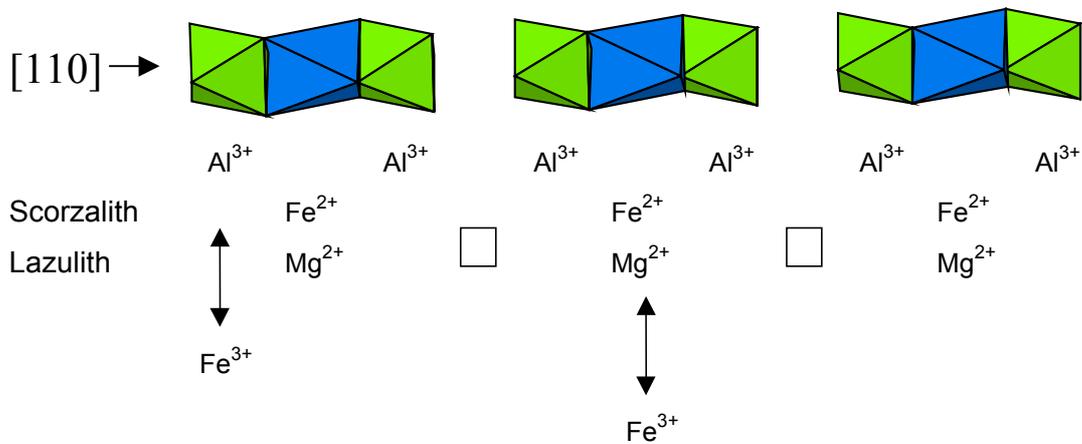


Abb. 2-3: Beispiel für eine Kette von Trimeren in der Struktur des Lazulith-Typs; im Lazulith und Scorzalith sind die Me^{3+} -Oktaeder (mittelgrau) mit Al^{3+} besetzt. Die Me^{2+} -Oktaeder (dunkelgrau) werden mit Mg^{2+} für Lazulith und Fe^{2+} für Scorzalith belegt. Zwischen den einzelnen Trimeren befindet sich jeweils eine Leerstelle, die oktaedrisch von Sauerstoffionen umgeben ist. Fe^{3+} kann in der Struktur sowohl die Kationen im Me^{3+} -Oktaeder als auch im Me^{2+} -Oktaeder ersetzen.

und $[\bar{1}10]$ -Richtung erstreckt (Abb.2-2). Über PO_4 -Tetraeder und OH-Gruppen werden die Trimerketten in Richtung $[001]$ verknüpft (Abb.2-1).

Im Lazulith und Scorzalith sind die äußeren Oktaeder der Trimere mit Al^{3+} besetzt. Im zentralen Oktaeder des reinen Lazuliths befindet sich dagegen Mg^{2+} . Im Scorzalith besetzt statt dessen Fe^{2+} diese Position. Zusätzlich wird auch Fe^{3+} eingebaut, wobei dieses sowohl die Me^{2+} -Position als auch die

Me³⁺-Position einnehmen kann, wie Abbildung 2-3 zeigt (Amthauer & Rossman, 1984; Schmid-Beurmann et al., 1999). In natürlichen Lazulithen konnten geringe Mengen Ni²⁺ (Olsen, 1962), Mn²⁺ und Ti⁴⁺ (Duggan et al., 1990; Pecora & Fahey, 1950) nachgewiesen werden.

In der Struktur des Lazulith-Typs kristallisieren weitere Minerale wie Hentschelit und Barbosalith. Im Hentschelit besetzt Fe³⁺ die beiden äußeren Oktaederplätze und Cu²⁺ den zentralen Oktaederplatz. Dabei wird das zentrale Oktaeder zu einer tetragonalen Bipyramide verzerrt (Sieber et al., 1987). Im Barbosalith findet sich Fe²⁺ ausschließlich auf den zentralen und Fe³⁺ auf den äußeren Oktaederplätzen (Lindberg & Christ, 1959; Amthauer & Rossman, 1984).

Mischbarkeits-Verhältnisse

An natürlichen Lazulithen durchgeführte nasschemische Analysen deuteten nach Pecora und Fahey (1949 a, b; 1950) darauf hin, dass vollständige Mischbarkeit zwischen Lazulith und Scorzalith vorliegt. Die Untersuchungen von Palache & Gonyer (1930), Meyers, (1948), Campell (1962), Fransolet (1975) sowie von Abernathy & Blanchard (1982) bestätigten diese Annahme.

Duggan et al. (1990) dagegen postulierten eine Mischungslücke zwischen 35 und 75 mol%. Sie begründeten dies mit Ergebnissen von EPMA-Untersuchungen (Elektronenstrahlmikrosonde), die sie erhalten hatten, bei denen koexistierende Fe-Lazulithe und Mg-Scorzalithe in hydrothermal alterierten Andesiten aus dem Trias vom Mt. Perry (Queensland, Australien) und aus dem Pegmatit der Victory Mine (South Dakota, USA) untersucht worden waren. In den Lazulithen fanden sich kleine Einschlüsse von Scorzalith bis zu einer Größe von 30 µm. Duggan et al. (1990) interpretierten sie als Entmischungen. Die Bildungsbedingungen wurden mit 400°C (380-450) und 0.2 GPa angenommen. Zusätzlich hoben Duggan et al. (1990) hervor, dass in den röntgenographischen Untersuchungen an natürlichen Lazulithen aus unterschiedlichen Lokalisationen, die von Abernathy & Blanchard (1982) durchgeführt worden waren, keine natürlichen Proben mit Anteilen von 33 bis 63 Gew% Lazulith-Komponente vorkamen.

Bei Synthesebedingungen von 485°C und 0.3 GPa konnten Schmid-Beurmann et al. (1999) nachweisen, dass unter den Bedingungen der Sauerstoff fugazität des Ni/NiO-Puffers für Lazulith-Scorzalith eine vollständige Mischbarkeit vorliegt. Weder in EPMA-Untersuchungen noch in der Auswertung der Peak-Halbwertsbreiten aus den Röntgendiffraktogrammen wurden von den Autoren Hinweise auf eine Mischungslücke gefunden.

Besondere Berücksichtigung der Oxidation von Fe²⁺ zu Fe³⁺

Natürliche und synthetische Lazulithe und Scorzalithe haben mit Ausnahme des reinen Mg-Lazuliths eine charakteristische hellblaue bis dunkelblaue Farbe, deren Intensität mit dem Eisengehalt zunimmt. Dieser Farbeindruck konnte von Amthauer & Rossmann (1984) mit dem Fe³⁺-Gehalt in Zusammenhang gebracht werden.

Mit der ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie konnte unter anderem von Amthauer & Rossman (1984) und Schmid-Beurmann et al. (1997) nachgewiesen werden, dass in natürlichen und synthetischen Proben der Mischkristallreihe Lazulith-Scorzalith neben Fe^{2+} auch ein hoher Gehalt an Fe^{3+} vorhanden sein kann. Für Proben aus Diamantina (Brasilien) wurde ein $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{tot}}$ -Verhältnis von 32 % nachgewiesen und für Proben aus Graves Mts. ein $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{tot}}$ -Verhältnis von 27 %.

An natürlichen Proben zeigten Amthauer & Rossman (1984) und Schmid-Beurmann et al. (1997), dass in Mössbauerspektren zwei Dubletten, eines für Fe^{2+} (high spin) und ein schwächeres für Fe^{3+} , vorhanden sind (Abb. 2-4). Amthauer & Rossman (1984) wiesen auf die größere Halbwertsbreite von $\Gamma = 0.4\text{-}0.7 \pm 0.1$ mm/s des Dubletts des Fe^{3+} im Gegensatz zu der des Dubletts des Fe^{2+} ($\Gamma = 0.27\text{-}0.37 \pm 0.1$ mm/s) hin. Sie schlossen daraus, dass das Fe^{3+} auf zwei verschiedene kristallographische Positionen verteilt ist.

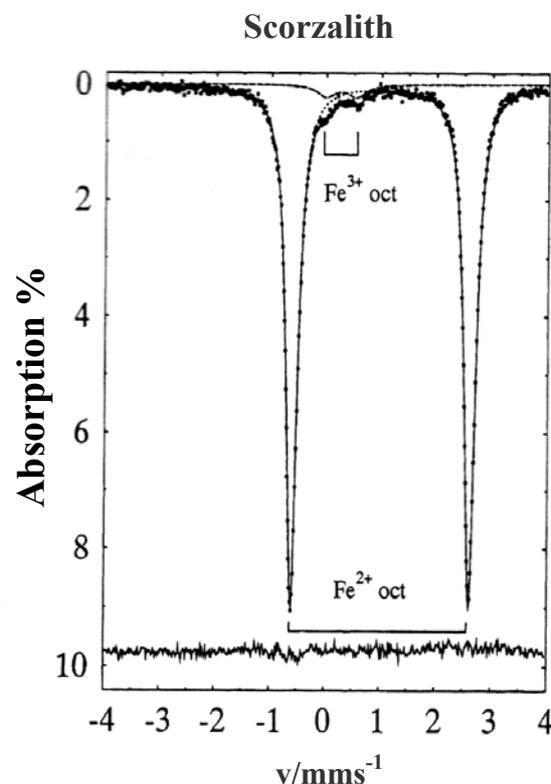


Abb.2-4: Mössbauerspektrum eines synthetischen Scorzaliths bei Raumtemperatur: neben einem großen Dublett für Fe^{2+} (high spin) existiert ein kleineres Dublett für Fe^{3+} (Schmid-Beurmann et al., 1997).

Demnach kann Fe^{3+} sowohl Fe^{2+} auf der Me^{2+} -Position im mittleren Oktaeder als auch Al^{3+} auf der Me^{3+} -Position in den äußeren Oktaedern eines Trimers ersetzen (Abb. 2-3).

Dementsprechend führten Amthauer & Rossmann (1984) die blaue Farbe auf optisch induzierten „*intervalence charge transfer*“ zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} in benachbarten flächenverknüpften Oktaedern der Trimere zurück.

Mit steigendem Eisengehalt nimmt die Anzahl der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Paare zu, was dazu führt, dass die Zahl der Zentren steigt, an denen ein „*intervalenz charge transfer*“ stattfinden kann, wodurch die Intensität der Farbe zunimmt.

Es gibt allerdings ein Beispiel für natürliche Lazulithe in Metaquarziten vom Pfitscher Joch in den hohen Tauern, bei dem die Abhängigkeit der Farbintensität vom Eisengehalt genau entgegengesetzt beobachtet wurde. Diese Kristalle weisen einen helleren Randbereich und einen dunkleren Kern auf. Dabei ist der Eisengehalt dieses Kerns niedriger als der des Randbereiches (Morteani & Ackermann, 1996). Eine Erklärung für dieses Phänomen gibt es bis jetzt nicht.

Bei synthetischen Proben wurde beobachtet, dass ab einem Gesamteisengehalt von ca. 25 Gew% der Anteil an Fe^{3+} signifikant ansteigt. Schmid-Beurmann et al. (1999) benutzten ein Defekt-Modell zur Erklärung der Bildung von Fe^{3+} . Dieses Modell basiert auf einer oxidativen Entwässerungsreaktion, die den notwendigen Ladungsausgleich bei der Bildung von Fe^{3+} beschreibt: $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2$. Dabei wird Fe^{2+} oxidiert und einige OH-Gruppen geben Wasserstoff ab. Gleichzeitig ersetzt Fe^{3+} Al^{3+} , es entsteht eine Leerstelle auf der Fe^{2+} -Position und Al^{3+} bildet mit O_2 Korund.

2.1.1 $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}-\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$

Struktur des $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$

$\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ sind bei Raumtemperatur isotyp und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ (Hesse & Cemič, 1995 a, b).

In der Struktur sind die Me^{2+} -Kationen (Wyckhoff Position 4e) von Sauerstoffionen in Form einer trigonalen Bipyramide umgeben. Zwei trigonale Bipyramiden bilden kantenverknüpfte Cluster, die man in Anlehnung an die Trimere des Lazulith-Typs auch als Dimere bezeichnen kann. Diese Dimere sind jeweils mit vier anderen Dimeren über gemeinsame Ecken verknüpft, so dass sie eine Schicht senkrecht zur [100]-Richtung bilden (Abb. 2-5). Zwischen diesen Dimer-Schichten befinden sich Zweier-Einfachketten aus AlO_4 -Tetraedern parallel zur Richtung [001] (Abb. 2-6). $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ lassen sich daher als Schichtstruktur beschreiben: Dimer-Schichten wechseln sich mit Schichten aus AlO_4 -Tetraederketten senkrecht zur [100] Richtung ab. Die AlO_4 -Tetraederketten werden über gemeinsame Ecken durch PO_4 -Tetraeder verbunden (Hesse & Cemič 1995 a, b; Knitter et al., 1999). Im $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ wird die Me^{2+} -Position in den Dimeren von Mg^{2+} besetzt. Im $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ befindet sich auf dieser Position Fe^{2+} .

Isotyp mit $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ist das Mineral Urusovit, $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$ (Vergasova et al., 2000). Die Me^{2+} -Position in seinen Dimeren ist mit Cu^{2+} belegt, und Arsen substituiert Phosphor in den Tetraedern.

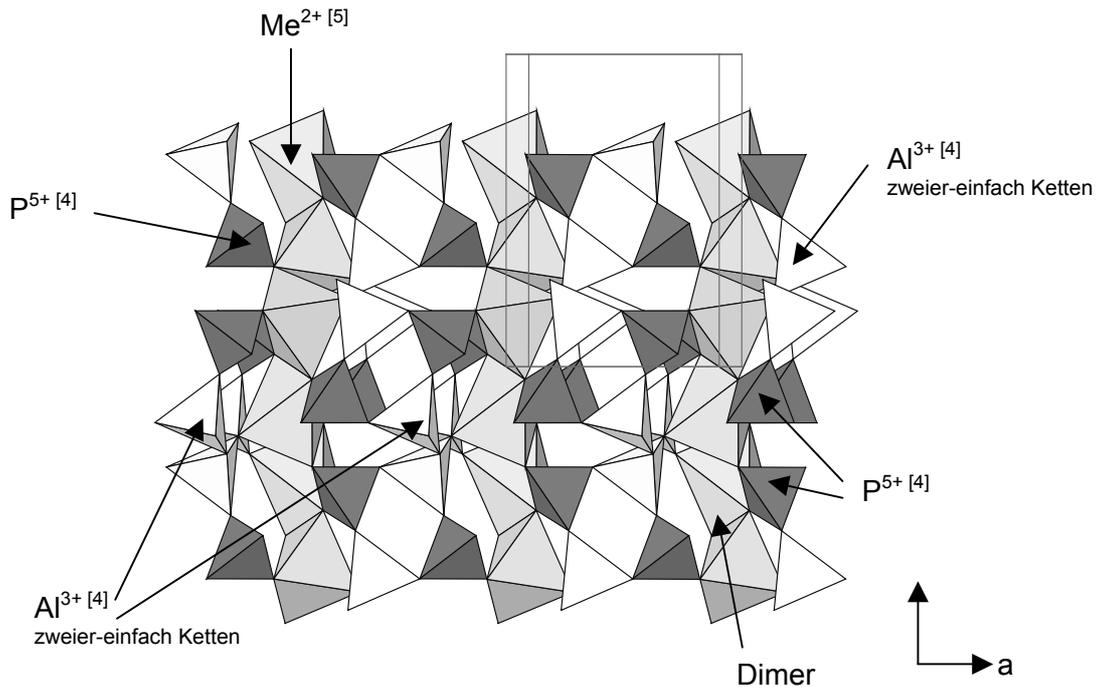


Abb. 2-5: Struktur des $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ senkrecht zur $[001]$ -Richtung: dargestellt sind die Ebenen aus Dimeren. Diese werden über die zweier-einfach Ketten aus Al^{3+} -Tetraedern (weiß) und einzelnen Phosphat-Tetraedern (dunkelgrau) verknüpft.

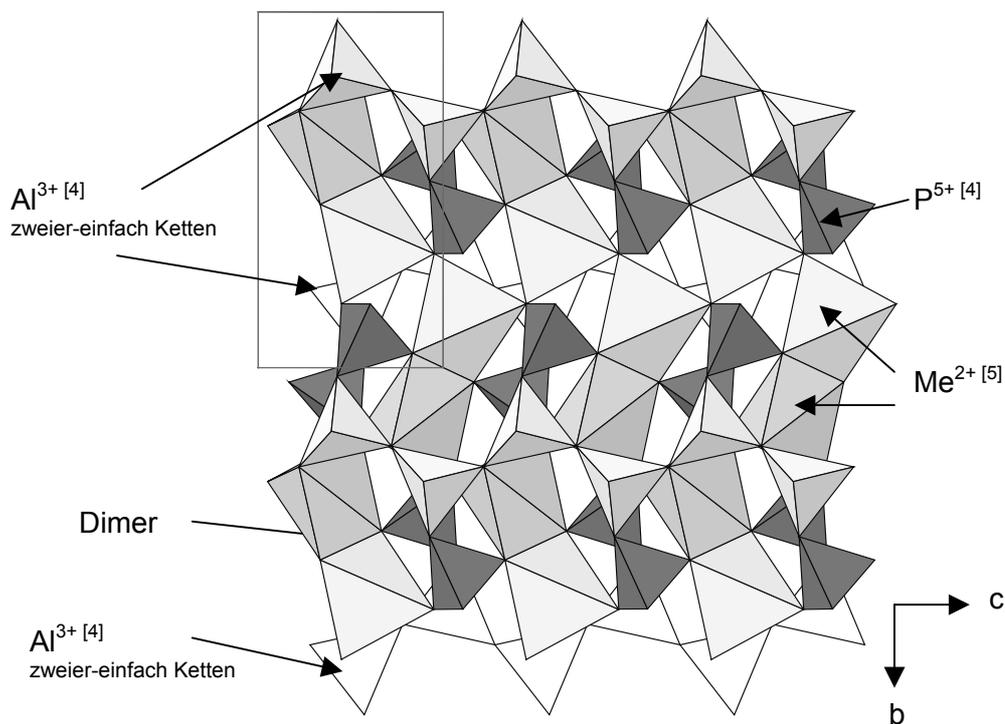


Abb. 2-6: Struktur des $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ senkrecht zur $[100]$ -Richtung: hellgrau dargestellt sind Dimere aus kantenverknüpften trigonalen Bipyramiden um Me^{2+} -Kationen bestehen. Ein Dimer ist immer mit vier weiteren Dimeren verknüpft. Diese Dimere bilden dann eine Ebene senkrecht zu $[100]$. Diese werden über die zweier-einfach Ketten aus Al^{3+} -Tetraedern (weiß) und einzelnen Phosphat-Tetraedern (dunkelgrau) verknüpft.

Damit gehören $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ zu den seltenen kristallinen Verbindungen, die ein fünffach koordiniertes Eisenkation enthalten. In diesem Fall handelt es sich um die von Sauerstoffionen in Form einer trigonalen Bipyramide umgebenen Me^{2+} -Kationen. Fünffach koordinierte Kationen findet man darüber hinaus in einigen anderen Phosphaten wie in Wagnerit, Althausit, Farringtonit, synthetischem Graftonit und in der Wolfeit-Triploidit-Mischkristallreihe (Malaman et al., 1992; Bouchdoug et al., 1982; Stephenson & Moore, 1968; Coda et al., 1967; Rømming & Rade, 1980; Nord & Kierkegaard, 1968; Kostiner & Rea, 1974; Kostiner, 1972).

Mischbarkeits-Verhältnisse

Die vollständige Mischbarkeit für $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ bei 735°C , 0.2 GPa und der f_{O_2} des Ni/NiO-Puffers konnte von Knitter et al. (1999) nachgewiesen werden.

Fe^{3+} -Gehalt in der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe

Mössbauerspektroskopische Untersuchungen an der Mischkristallreihe $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ zeigten, dass ausschließlich Fe^{2+} in der Struktur vorhanden ist.

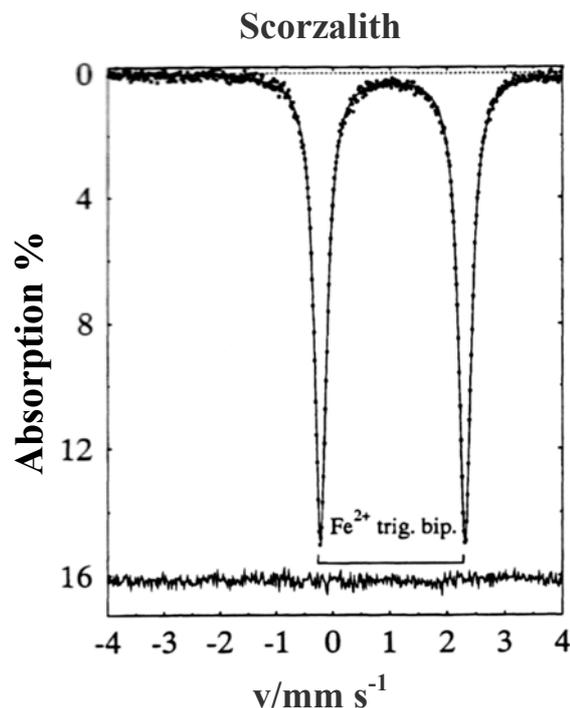


Abb. 2-7: Mössbauerspektrum von synthetischem $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ bei Raumtemperatur: das Dublett kann Fe^{2+} (high spin) zugeordnet werden. Fe^{2+} ist von fünf Sauerstoffionen in Form einer trigonalen Bipyramide umgeben (Schmid-Beurmann et al., 1997).

Abbildung 2-7 zeigt stellvertretend für die Proben der Mischkristallreihe das Mössbauerspektrum des Endgliedes $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ bei Raumtemperatur. Im Rahmen der Empfindlichkeit der Methode ist nur ein Dublett mit einer für Fe^{2+} charakteristischen Isomerieverschiebung von $1.19(1)$ mm/s und einer

Quadrupolaufspaltung von 2.52(1) mm/s zu erkennen. Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass Eisen im (Fe,Mg)Al(PO₄)O nur in einer Wertigkeit (Fe²⁺) und nur auf einer einzigen kristallographischen Position (Wyckoffposition 4e) vorliegt, die von fünf Anionen in Form einer trigonalen Bipyramide umgeben ist (Knitter et al., 1999).

p,T-Stabilität von MgAl(PO₄)O und FeAl(PO₄)O

Bei Untersuchungen der Phasenbeziehungen im System Al₂O₃-MgO-P₂O₅ fanden Holland & Segnit (1980) eine neue Phase mit der Formel MgAl(PO₄)O. Aus den Ergebnissen ihrer DTA-Messungen an MgAl(PO₄)O schlossen sie, dass es fünf verschiedene Modifikationen von MgAl(PO₄)O zwischen 193 und 1050°C gibt: α < 1050°C > α' < 485°C > β < 259°C > β' < 193°C > β'', wobei β''-MgAl(PO₄)O die bei Raumtemperatur stabile Phase ist. Eine Untersuchung der Hochtemperaturmodifikationen bei Raumtemperatur ist nicht möglich. Auch bei Abschreck-Verfahren, die eine sofortige Abkühlung der Syntheseprodukte auf Raumtemperatur ermöglichen, wandeln sich diese in die β''-MgAl(PO₄)O-Modifikation um.

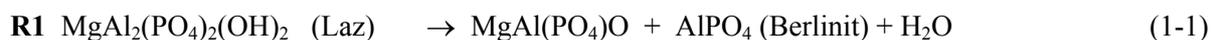
Mittels DSC-Messungen an MgAl(PO₄)O (Schmid-Beurmann et al., 2002) konnte nur die Phasenumwandlung bei 485°C nachgewiesen werden.

Messungen, die an dem Eisenendglied FeAl(PO₄)O durchgeführt wurden, zeigten zwischen ca. 120 und 950 K keine Phasenumwandlung (Schmid-Beurmann et al., 2002). Über die Druckabhängigkeit der Phasenumwandlungen von MgAl(PO₄)O und FeAl(PO₄)O wurden bisher keine Daten publiziert.

2.1 Thermodynamische Stabilität

2.1.1 Stabilität der Endglieder Lazulith-Scorzalith

Lazulith bzw. Scorzalith zerfallen mit steigender Temperatur gemäß den Reaktionen:

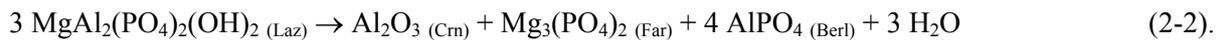
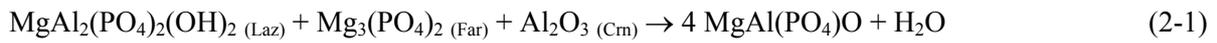


Die thermische Stabilitätsgrenze wurde von Wise und Loh (1976) unter den Bedingungen der Sauerstoffugazität des Ni/NiO-Puffers bei 0.2 GPa bestimmt. Für Lazulith liegt diese bei 635°C, für Scorzalith bei 515°C. Die thermische Stabilitätsgrenze des Scorzaliths ist somit um ca. 120°C niedriger als die des Lazuliths.

Ähnliche Entwässerungsreaktionen wurden von Brunet und Chopin (1995) für Bearthit, Ca₂Al(PO₄)₂(OH), der zu Hydroxyapatit, Korund, Berlinit und Wasser zerfällt, sowie für Trolleit,

$\text{Al}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$, der auf analoge Weise zu Berlinit, Korund und Wasser zerfällt, nachgewiesen (Bass & Sclar, 1979; Brunet & Chopin, 1995).

Für Lazulith wurden im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlPO}_4\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ (Abb. 2-8, a) die Phasenbeziehungen im Druckbereich zwischen 0.01 und 0.3 GPa und bei Temperaturen von 487° bis 704°C bestimmt (Cemič & Schmid-Beurmann, 1995). Neben der Zerfallsreaktion (**R1**) definieren noch weitere Reaktionen die p,T -Stabilität des Lazuliths:



Die p,T -Stabilität von Scorzalith wurde unter Berücksichtigung der Zerfallsreaktion (**R2**) bei Untersuchungen der Phasenbeziehungen im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlPO}_4\text{-Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ (Abb. 2-8, b) bestimmt. Der Stabilitätsbereich wurde bei Drücken von 0.1 bis 0.3 GPa und Temperaturen von 460 bis 590°C unter den Bedingungen der f_{O_2} des Ni/NiO-Puffers untersucht (Schmid-Beurmann et al., 1997).

Die Ergebnisse weiterer Experimente, die ebenfalls unter den Bedingungen des Ni/NiO-Puffers durchgeführt wurden, bestätigen die von Wise und Loh (1976) beobachtete geringere thermische Stabilität des Scorzaliths (Abb. 2-9). Cemič & Schmid-Beurmann (1995) geben bei 0.2 GPa für die Zerfallstemperatur des Lazuliths 660°C und für die des Scorzaliths 525°C an.

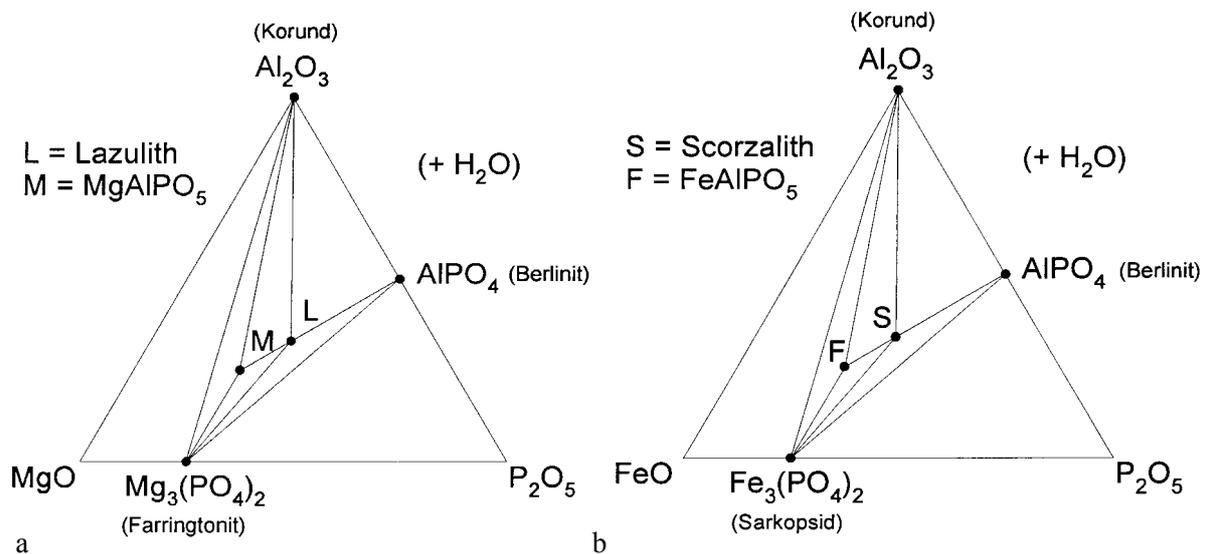


Abb. 2-8: (a) Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ von H_2O auf die wasserfreie Basisfläche projiziert. Dargestellt sind die Phasen des quaternären Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlPO}_4\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ (Cemič & Schmid-Beurmann, 1995).

(b) Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ von H_2O auf die wasserfreie Basisfläche projiziert. Dargestellt sind die Phasen des quaternären Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlPO}_4\text{-Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$.

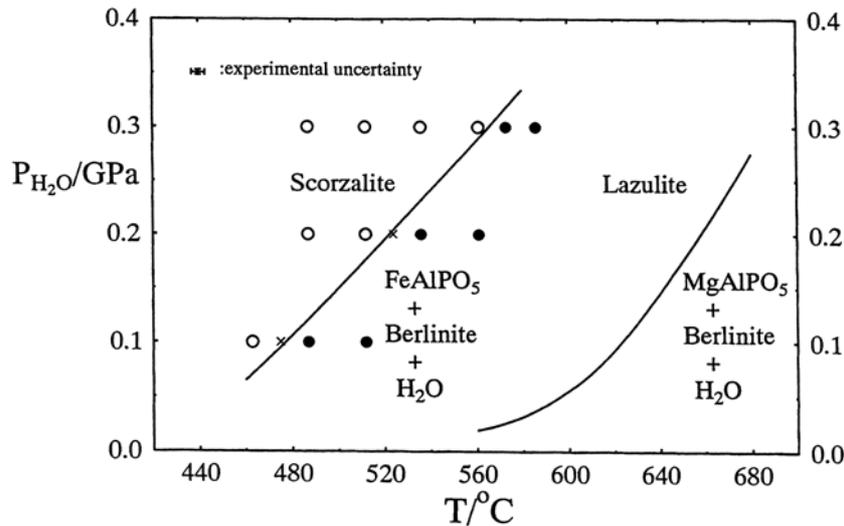


Abb. 2-9: Univariante p,T -Kurven für die Zerfallsreaktionen: Scorzalith nach $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, Berlinit und H_2O sowie Lazulith nach $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, Berlinit und H_2O . Leere Kreise kennzeichnen den Verlauf der Reaktion in Richtung Scorzalith und gefüllte in Richtung der Zerfallsprodukte. Die Zerfallskurve für Lazulith ist zu höheren Temperaturen verschoben (Schmid-Beurmann et al., 1997).

2.1.2 Stabilität der Mischglieder der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe

Bisherige Untersuchungen der p,T -Stabilität von Lazulith-Scorzalith-Mischkristallen bei konstanter f_{O_2} des Ni/NiO-Puffers zeigen eine Zerfallsreaktion, die von Temperatur, Druck und Zusammensetzung abhängig ist (Wise & Loh, 1976; Cemič & Schmid-Beurmann, 1995; Schmid-Beurmann et al., 1997, 2000).

Die folgende Gleichung beschreibt die Zerfallsreaktion für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe analog zu den entsprechenden Zerfallsreaktionen der Endglieder:



Bei der Zerfallsreaktion der Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle bildet sich mit steigender Temperatur ein Vier-Phasen-Feld, das zwischen den Zerfallstemperaturen der reinen Endglieder aufgespannt wird (Cemič & Schmid-Beurmann, 1995; Schmid-Beurmann et al., 1997). In diesem Vier-Phasen-Feld koexistieren Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle mit ihren Zerfallsprodukten $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$, Berlinit und Wasser (Abb. 2-10).

Dabei zerfällt ein Lazulith-Scorzalith-Mischkristall mit definierter Ausgangszusammensetzung in einen Mg-reicheren Lazulith-Scorzalith-Mischkristall und einen Fe-reicheren $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristall. Wird die obere Grenze des Vier-Phasen-Feldes überschritten, sind nur noch die Zerfallsprodukte vorhanden: ein $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristall mit einem Eisen-Magnesium-Gehalt, der demjenigen des ursprünglichen Lazulith-Scorzalith-Mischkristalls entspricht, sowie Berlinit und Was-

ser. Mit steigendem Druck verschiebt sich der Stabilitätsbereich des Vier-Phasen-Feldes zu höheren Temperaturen (Schmid-Beurmann et al., 2000).

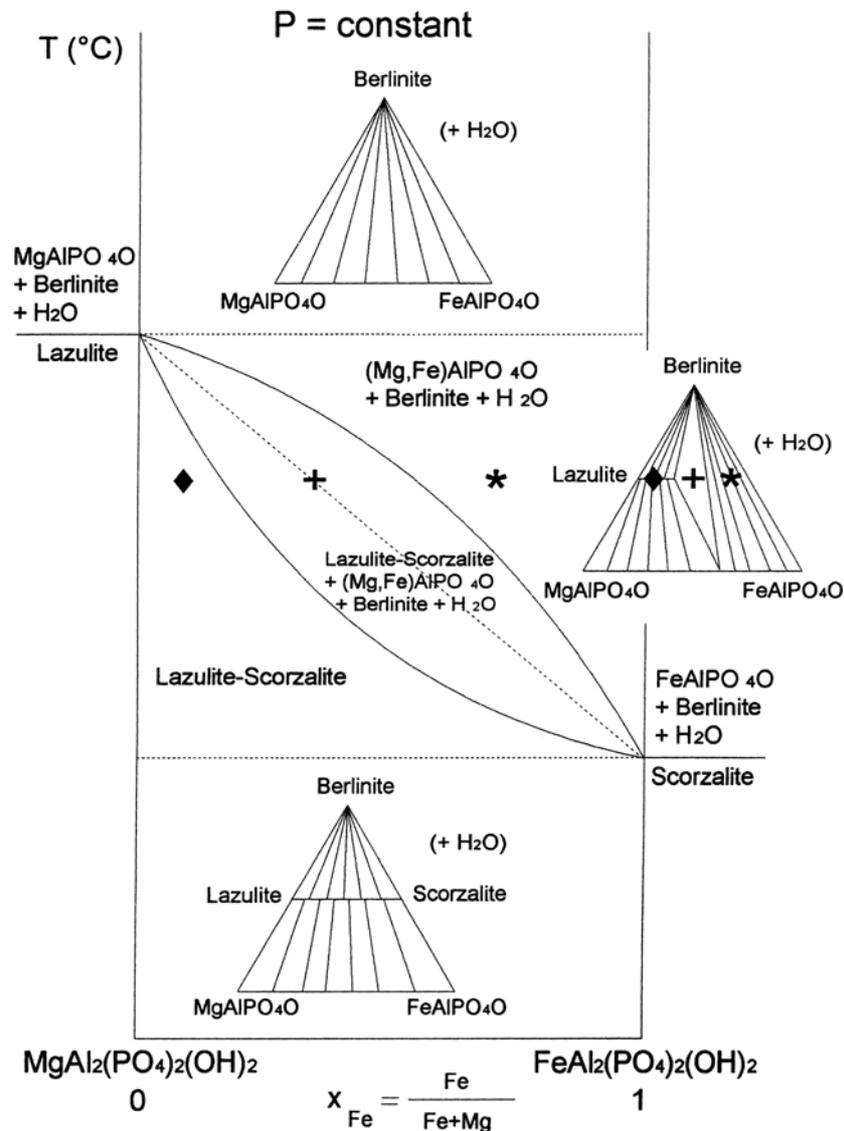


Abb. 2-10: x_{Fe} - T -Diagramm des pseudo-binären Systems $MgAl_2(PO_4)_2(OH)_2$ - $FeAl_2(PO_4)_2(OH)_2$ (Lazulith-Scorzalith). Die Dreiecke sind jeweils Projektionen des quaternären Systems $MgAl(PO_4)O$ - $FeAl(PO_4)O$ - $AlPO_4$ - H_2O auf die wasserfreie Basisfläche. Die untere Kurve des x_{Fe} - T -Diagramms stellt die Zusammensetzung $x_{Fe} = (Fe / (Fe + Mg))$ für die Mischkristallreihe Lazulith-Scorzalith dar. Die obere Kurve zeigt die Zusammensetzung $x_{Fe} = (Fe / (Fe + Mg))$ für die koexistierenden Mischkristalle der $MgAl(PO_4)O$ - $FeAl(PO_4)O$ -Mischkristallreihe (Schmid-Beurmann et al., 2000).

Die obere Stabilitätsgrenze verschiebt sich mit zunehmendem Mg-Gehalt der Mischkristalle zu höheren Temperaturen (Abb. 2-11) (Wise & Loh, 1976; Schmid-Beurmann et al., 2000). Der Einfluss des in der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe nachgewiesenen Fe^{3+} -Gehalts auf die Stabilitätsbedingungen wurde hierbei nicht untersucht.

Aus diesen Ergebnissen wurden thermodynamische Daten für die Zerfallsreaktion und die Mischungsparameter der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe nach dem Modell einer symmetrischen Mischung extrahiert (Schmid-Beurmann et al., 2000).

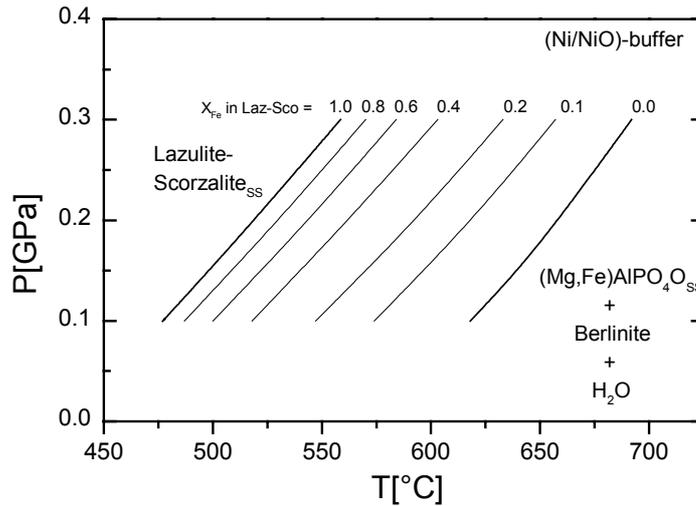


Abb. 2-11: Obere thermische Stabilitätsgrenze der Lazulith-Scorzalith_Mischkristallreihe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei den Bedingungen der f_{O_2} des Ni/NiO-Puffers. (nach Schmid-Beurmann et al., 2000).

2.1.1 Thermodynamische Daten und Modelle

Aus den Lagen der univarianten Zerfallskurven für Lazulith (**R1**) und Scorzalith (**R2**) im p, T -Feld wurden die Reaktionsenthalpie ΔH_{Ri}^0 und die Reaktionsentropie ΔS_{Ri}^0 für die Zerfallsreaktionen der reinen Endglieder extrahiert:

$$\text{(R1)} \quad \Delta H_{R1}^0 = 154(4) \text{ kJ} \quad \text{und} \quad \Delta S_{R1}^0 = 232(5) \text{ J/K} \quad (\text{Cemič \& Schmid-Beurmann, 1995})$$

$$\text{(R2)} \quad \Delta H_{R2}^0 = 94(13) \text{ kJ} \quad \text{und} \quad \Delta S_{R2}^0 = 180(16) \text{ J/K} \quad (\text{Schmid-Beurmann et al., 1997}).$$

Ergänzend wurden ΔH_{Ri}^0 und ΔS_{Ri}^0 über die Lage der Zerfallsreaktion der Mischkristallreihe Lazulith-Scorzalith im p, T -Feld unter den Bedingungen der Sauerstoffugazität des Ni/NiO-Puffers bestimmt (Schmid-Beurmann et al., 2000). Dabei wurden verschiedene Mischungsmodelle getestet.

Ein Modell, in dem beide Mischungen als ideal angesehen wurden, stellte sich als weniger geeignet heraus, da der Wert für die Güte der Berechnung (χ^2) schlechter wurde als beim alternativen Modell. Es geht davon aus, dass die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe als einfache Mischung und die (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe als ideale Mischung angenommen werden kann. Abgeleitet wurde dieses aus den Wechselwirkungsparametern der beiden Mischkristallreihen.

Für Lazulith-Scorzalith konnte ein Wechselwirkungsparameter von $W^G = 3.2 \pm 1 \text{ kJ/mol}$ in Näherungsrechnungen bestimmt werden, der die Abweichung des Mischungsverhaltens vom idealen Fall bestätigt. Für die Mischkristallreihe (Mg,Fe)Al(PO₄)O wurde der Wechselwirkungsparameter mit $W^G = -1.6 \pm 1.3 \text{ kJ/mol}$ angenähert. Da dieser Wert nicht signifikant von Null verschieden ist, wurde ideales Mischungsverhalten angenommen.

Für dieses Modell wurden $\Delta H_{R2}^0 = 137(4) \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S_{R1}^0 = 214(4) \text{ J/molK}$ für die Reaktion (**R1**) und $\Delta H_{R2}^0 = 99(3) \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S_{R2}^0 = 187(4) \text{ J/molK}$ für die Reaktion (**R2**) (s. Kap.2.3.1) bestimmt.

3. Experimentelle Methoden

Bei der Bestimmung von Phasenbeziehungen und thermodynamischen Zustandsfunktionen wurden folgende experimentellen Methoden eingesetzt: Hydrothermalexperimente, Experimente in einer Stempel-Zylinder-Apparatur, *In-situ*-Röntgendiffraktometrie an einer Viel-Stempel-Hochdruck-Apparatur (Max 80) mit energiedispersiver Synchrotronstrahlung und *In-situ*-Röntgendiffraktometrie an einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) mit einer Diamantstempelzelle.

Zur Charakterisierung der Proben wurden Mikroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie, Elektronenstrahlmikrosonde, Infrarot-Spektroskopie und/oder Mössbauerspektroskopie verwendet.

3.1 Hydrothermalsynthese

Mit Hilfe der Hydrothermaltechnik ist es möglich, Synthesen und Experimente bei moderaten Drücken und Temperaturen durchzuführen. Die Doppelkapseltechnik erlaubt die Einstellung einer definierten Sauerstoffugazität unter Verwendung eines Feststoffpuffers, um zum Beispiel den Valenzzustand des Eisens zu kontrollieren.

3.1.1 Hydrothermal-Ofenkonstruktion

In der Hydrothermalanlage werden Autoklaven vom Typ „tuttle cold seal vessel“ verwendet (Huebner, 1971). Die verwendeten Autoklaven sind aus Haynesstahl, der zu 55% aus Nickel besteht und 19% Chrom, 11% Kobalt, 10% Molybdän und Beimischungen von Aluminium, Titan und Kohlenstoff enthält. In Abhängigkeit von der Probenkapselgröße können Autoklaven mit Innenraumdurchmessern von 6 mm, 8 mm oder 10 mm benutzt werden. Für die Experimente wurden Autoklaven mit einem Innenraumdurchmesser von 8 und 10 mm verwendet. Der Autoklav wird vollständig verschlossen, indem mit Hilfe des Autoklavkopfes ein Konus (Pilzkopf) in der Bohrung des Autoklavs fixiert wird (Abb. 3-1).

Als Druckmedium wird Leitungswasser verwendet. Der Druck wird mit einem Maximator-Pressluftkompressor der Firma Schmid & Krantz erzeugt und kann über einzelne Druckventile der Firma Nova Swiss, die bis 0.7 GPa ausgelegt sind, für jeden einzelnen Versuchsplatz separat aufgebracht werden. Die Druckmessung erfolgt mit einem Heise-Manometer, dessen Fehler bei ca. ± 0.0025 GPa liegt.

Um im Probenbereich des Autoklaven den Temperaturgradienten so niedrig wie möglich zu halten, werden Füllstäbe aus reinem Nickel eingesetzt (Huebner, 1971). Sie verringern das Volumen des Druckmediums und vermeiden Konvektionsströme, die eine Wärmeableitung zum kühleren Kopf des Autoklaven verstärken (Abb. 3-1). Die Redoxbedingungen werden in diesem Fall über die Füllstäbe, den Autoklaven selbst und das Leitungswasser voreingestellt. Die verwendeten Materialien geben eine Sauerstoff fugazität vor, die in der Nähe jener des Ni/NiO-Puffers liegt (Huebner, 1971). Versuche, die ohne Verwendung eines Feststoff-Puffers durchgeführt werden, finden daher bei schwach oxidierenden Bedingungen statt.

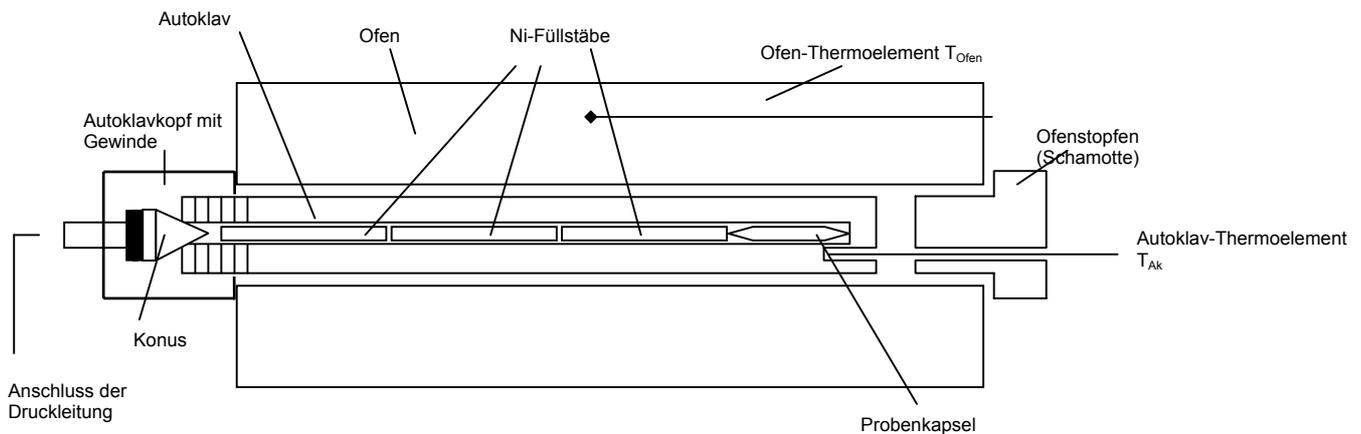


Abb. 3-1: Schematischer Aufbau eines Experimentes in einem Ofen der Hydrothermalanlage mit Autoklav, Ni-Füllstäben, Probenkapsel und den beiden Thermoelementen (Ofenthermoelement; Autoklavthermoelement).

Bei den Öfen handelt es sich um horizontal montierte Rohröfen mit einer asymmetrischen Wicklung nach Huebner (1971) (Abb. 3-2). Huebner (1971) schlägt vor, die Steigung der Heizdrahtwicklung kontinuierlich von dem Ende des Ofens, an dem sich der Autoklavkopf befindet, zum anderen Ende hin zunehmen zu lassen. Da sich der große Kopf der Autoklaven außerhalb des Ofenrohres befindet, leitet er verstärkt die Wärme ab. Eine Heizwicklung, die den Ofen in allen Bereichen gleichmäßig heizt, führt dadurch zu einer Verschiebung der Heißzone zum hinteren Teil des Autoklaven, das heißt von der Position der Probe weg. Daraus folgt ein steiler Temperaturgradient im Probenbereich, der in Richtung auf den Autoklavkopf abfällt. Bei einer asymmetrischen Wicklung wirkt im vorderen Bereich die verstärkte Heizleistung der Wärmeableitung entgegen und die Heißzone des Ofens befindet sich im Bereich der Probenposition im Autoklaven, was den Temperaturgradienten im Probenbereich verringert.

Da aus gerätetechnischen Gründen eine Ofenwicklung mit kontinuierliche Änderung der Wicklungsdichte nach Huebner (1971) nicht hergestellt werden konnte, wurde die Ofenwicklung in drei gleich große Abschnitte unterteilt (Abb. 3-2). Für den ersten Abschnitt, vom Autoklavkopf aus gesehen, wurde eine gleichmäßige Steigung von 2.2 mm per Umdrehung gewählt, für den mittleren Abschnitt eine gleichmäßige Steigung von 3.0 mm/U und für den letzten Abschnitt eine gleichmäßige Steigung

von 3.6 mm/U. Als Ofenrohr wird ein Keramikrohr (Sillit) mit einem Innendurchmesser von 40 mm, einer Wandstärke von 5 mm und einer Länge von 300 mm verwendet.

Um das Temperaturprofil des Ofens, das durch die Art der Heizwicklung erzeugt wird, zu messen, wurde am Prototyp 8-3 parallel zum Ofenrohr direkt an der Heizwicklung ein Korundröhrchen mit einem Außendurchmesser von 5 mm und einer Länge von 300 mm mit eingeschlämmt (Abb. 3-3). Die Temperaturprofile von Ofen 8-3 einmal ohne und einmal mit Autoklav sind in Abbildung 3-3 dargestellt. Ohne Autoklav erzeugt die Heizwicklung durch ihren Aufbau einen asymmetrischen Verlauf des Temperaturprofils des Ofens. Befindet sich ein Autoklav entsprechend des Versuchsaufbaus (Abb. 3-1) im Ofenrohr, dann verschiebt sich durch die Wärmeableitung das Temperaturprofils des Ofens: der hintere Autoklavbereich mit der Probenkapsel liegt jetzt im Bereich eines Temperaturplateaus. Dadurch wird im Innenraum des Autoklaven auf Höhe des Probenbereiches der Temperaturabfall so gering wie möglich gehalten (s. Kapitel 3.1.2).

Zum Verschließen des Ofenrohres werden Stopfen aus einem Feuerfestleichtstein-Material (Schamotte) verwendet, der eine Wärmeableitung nach außen stark verringert (Abb. 3-1).

Die Temperaturregelung erfolgt über ein Autoklavthermoelement, das aus NiCr/Ni-besteht. Im folgenden wird eine damit gemessene Temperatur mit T_{AK} bezeichnet. Für diese Thermoelemente beträgt die Temperaturungenauigkeit nach Herstellerangabe $\pm 0.8 \%$ der Temperatur in Celcius. Diese setzt sich aus der Temperaturungenauigkeit des Thermoelementes und der des Reglers zusammen. Das Thermoelement befindet sich parallel zur Probenkapsel in einer Bohrung auf der Autoklavunterseite (Abb. 3-1). Das Ofenthermoelement, ein NiCr/Ni-Thermoelement, das auf mittlerer Höhe direkt neben der Ofenwicklung positioniert ist (Abb. 3-1 und Abb. 3-2), dient als zusätzliche Sicherheitskontrolle. Zur Unterscheidung wird eine damit gemessene Temperatur mit T_{Ofen} bezeichnet.

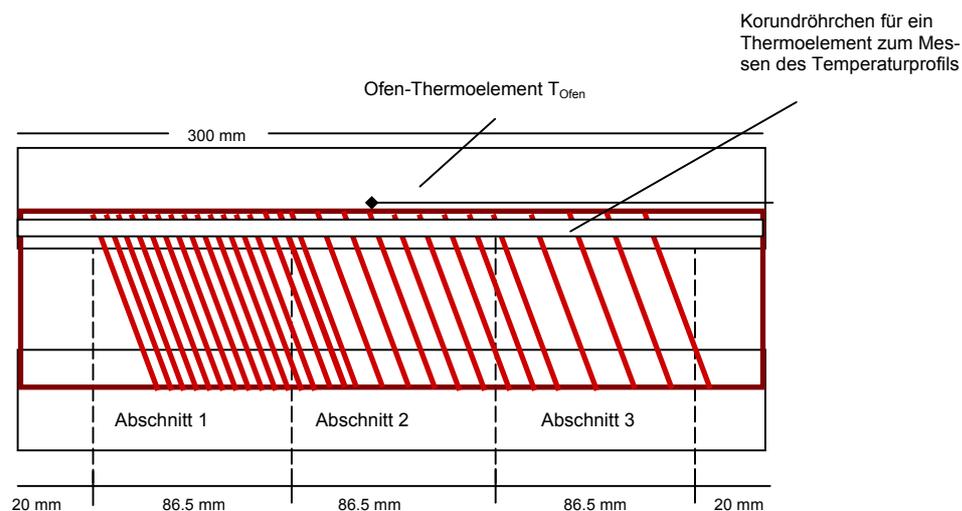


Abb. 3-2: Rohofen der Hydrothermalanlage mit asymmetrischer Heizwicklung. Die Abschnitte 1 bis 3 sind gleich groß. Der Abstand zwischen den einzelnen Heizwicklungen ist innerhalb eines Abschnitts konstant. Der Abstand nimmt von Abschnitt 1 über Abschnitt 2 zu Abschnitt 3 ab. Parallel zum Ofenrohr und der Heizwicklung ist ein Korundröhrchen (nur im Prototyp) angebracht, um darin mit einem Thermoelement Temperaturprofile der Ofenheizung aufnehmen zu können.

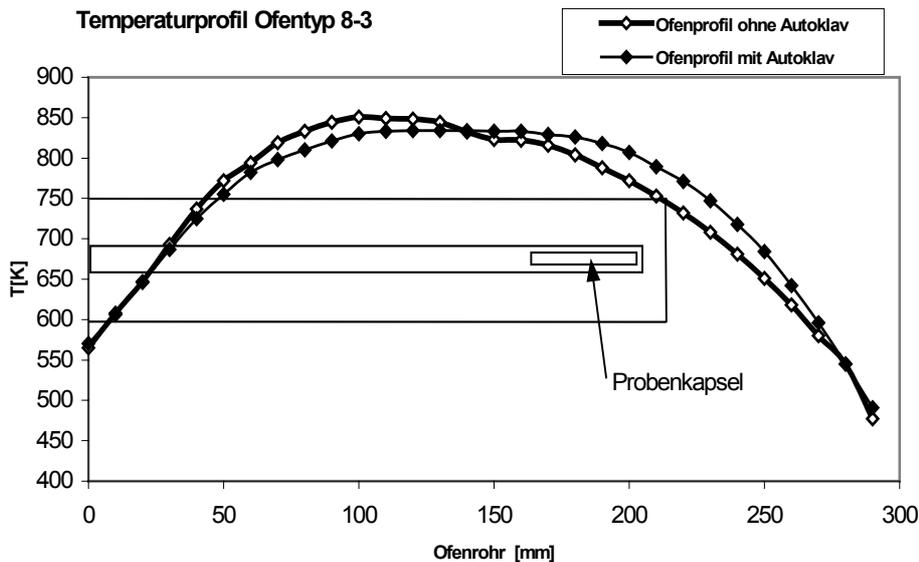


Abb. 3-3: Temperaturprofil des Ofens 8-3 mit asymmetrischer Heizwicklung, das parallel zur Heizwicklung (gemessen im Korundröhrchen (Abb.3-2)) ohne Autoklav gemessen wurde (dargestellt mit offenen Rhomben) und mit Autoklav 6-10 (dargestellt mit gefüllten Rhomben). Das asymmetrische Temperaturprofil des Ofens verschiebt sich durch Einlegen des Autoklaven so, dass sich der hintere Autoklavbereich, in dem die Probenkapsel liegt, im Bereich eines Temperaturplateaus befindet.

3.1.2 Kalibrierung unter Druck

Aufgrund des hohen technischen Aufwandes und der Korrosion der Thermolemente im Druckmedium Leitungswasser ist es nicht sinnvoll die Temperatur während jedes Versuches permanent direkt an der Probenkapsel zu messen. Daher greift man zur Bestimmung der Versuchstemperatur auf das Autoklavthermoelement zurück (Abb. 3-4). Aufgrund der Ofencharakteristika ist davon auszugehen, dass dessen Temperatur T_{Ak} von derjenigen an der Probe im Inneren des Autoklaven abweicht.

Die daher notwendigen Kalibrierungen erfolgten unter Druck mit Hilfe eines speziellen Aufsatzes, durch den ein, respektive drei Ni/CrNi-Mantelthermoelemente vom Konus bis zur Probenkapsel geführt werden können (Prinzip nach Huebner, 1971) (Abb. 3-4). Mit dieser Anordnung konnten die Innenraumtemperaturen T_i eines Autoklaven gemessen und in Bezug zur eingestellten Temperatur T_{Ak} am Autoklavthermoelement gesetzt werden. Mit einem Dreifach-Thermoelement, das aus drei einzelnen Mantelthermoelementen von verschiedener Länge besteht, war es außerdem möglich, den Temperaturgradienten im Bereich der Probenkapsel zu bestimmen.

Die einzelnen Mantelthermoelemente hatten einen Durchmesser von 1 mm. Ihre Länge wurde so eingestellt, dass das längste Thermoelement (T1) 11 mm über dem Autoklavboden am unteren Ende der Probenkapsel positioniert ist. Das zweite Thermoelement (T2) ist 20 mm kürzer und befand sich am

vorderen Ende der Probenkapsel. Direkt vor der Probenkapsel saß das dritte Thermoelement (T3), welches 29 mm kürzer ist als das erste (Abb. 3-4).

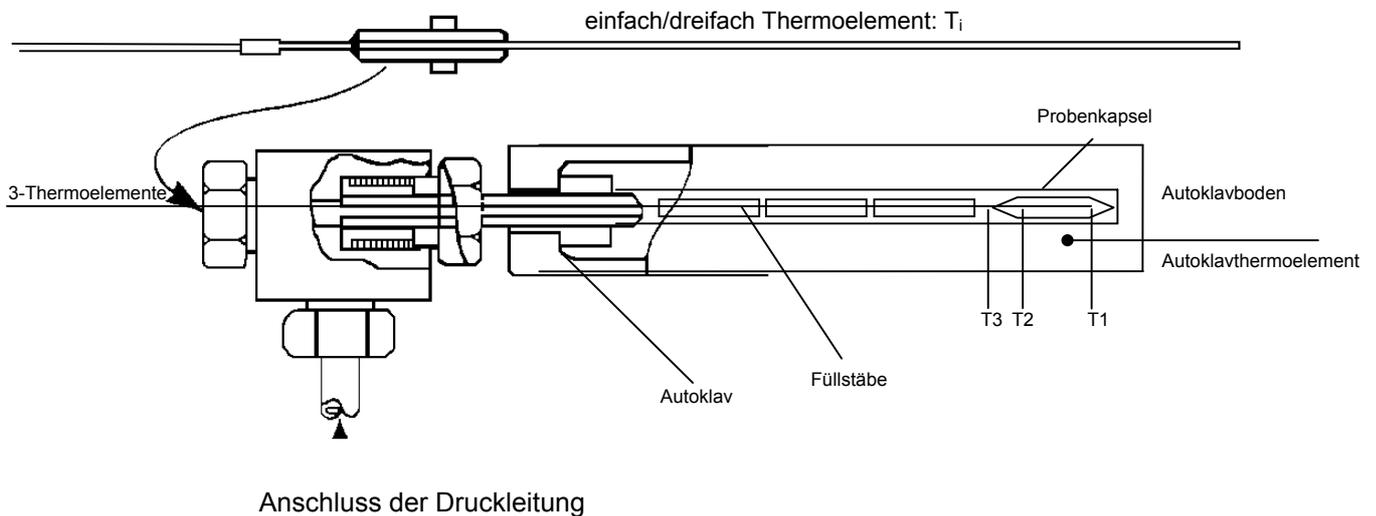


Abb. 3-4: Schematischer Aufbau der Thermoelemente für Kalibrierungen unter Druck (nach Boettcher & Kerrick, 1971)

Der Versuchsaufbau bei den Kalibrierungen war nahezu identisch mit dem Versuchsaufbau bei Synthesen und Experimenten (Abb. 3.1). Davon abweichend mussten die benutzten Füllstäbe aufgebohrt und die Bohrung im Konus vergrößert werden, damit die Thermoelemente hindurch passten. Die eingesetzte Probenkapsel (Doppelkapsel) war in allen Kalibrierung die gleiche.

Die Messungen wurden bei Temperaturen T_{Ak} von 673 K, 823 K und 973 K am Autoklavthermoelement und einem Druck von 0.15 GPa mit verschiedenen Autoklaven und verschiedenen Öfen durchgeführt. Es wurden Autoklaven mit Innenraumdurchmessern von 10 mm und von 8 mm verwendet.

Die Temperaturgradienten, definiert als $(\partial T/\partial s)$, im Bereich der Probenkapsel für drei Messtemperaturen sind in Tabelle 3-1 zusammengestellt. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Temperaturänderung zwischen T1 und T2 linear verläuft und somit gilt: $(\Delta T/\Delta s) = (\partial T/\partial s)$. Außerdem wurde die Abhängigkeit zwischen der Innenraumtemperatur T_i , gemessen an den Punkten T1-T3, und der vom Autoklavthermoelement gemessenen Temperatur T_{Ak} überprüft (Abb. 3-4). Die Abhängigkeit zwischen T_i und T_{Ak} ist linear (Abb. 3-5).

Für einen Autoklaven mit einem Innenraumdurchmesser von 10 mm wurde ein Temperaturgradient von 0.3 K/mm bei $T_{Ak}=673$ K, von 0.5 K/mm bei $T_{Ak}=823$ K und von 0.6 K/mm bei $T_{Ak}=973$ K bestimmt (Tab. 3-1). Die mittlere Temperaturdifferenz zwischen T1 und T2 kann als Angabe der Temperaturgenauigkeit der Versuchstemperatur benutzt werden. Diese beträgt ± 3.4 K bei $T_{Ak}=673$ K, ± 4.7

K bei $T_{AK}=823$ K und ± 6.1 K bei $T_{AK}=973$ K für einen Autoklaven mit einem Innenraumdurchmesser von 10 mm (Tab. 3-1).

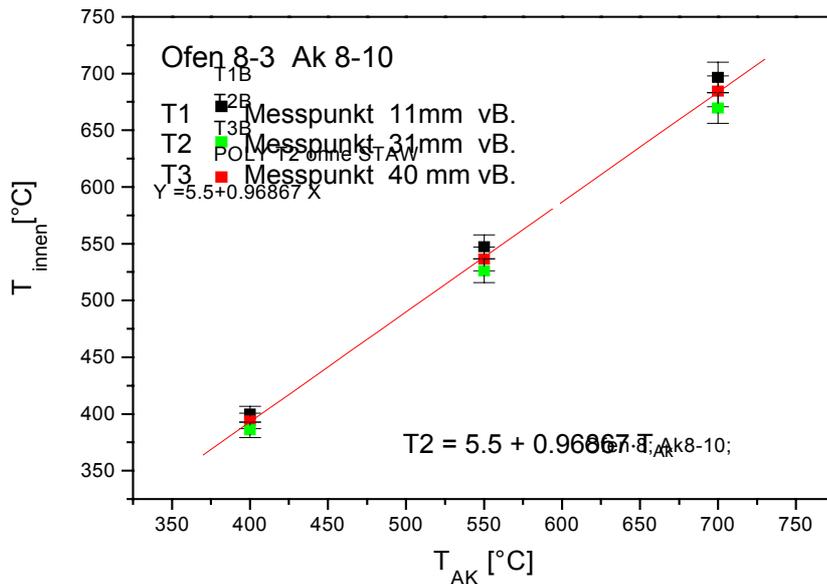


Abb. 3-5: Beispiel für die lineare Korrelation zwischen T_i und T_{AK} für den Messpunkt T2 im Ofen 8-3 mit dem Autoklaven 8-10, dessen Bohrung einen Innendurchmesser von 10 mm hat. Die Innenraumtemperatur T_i wurde an den Punkten T1-T3 gemessen.

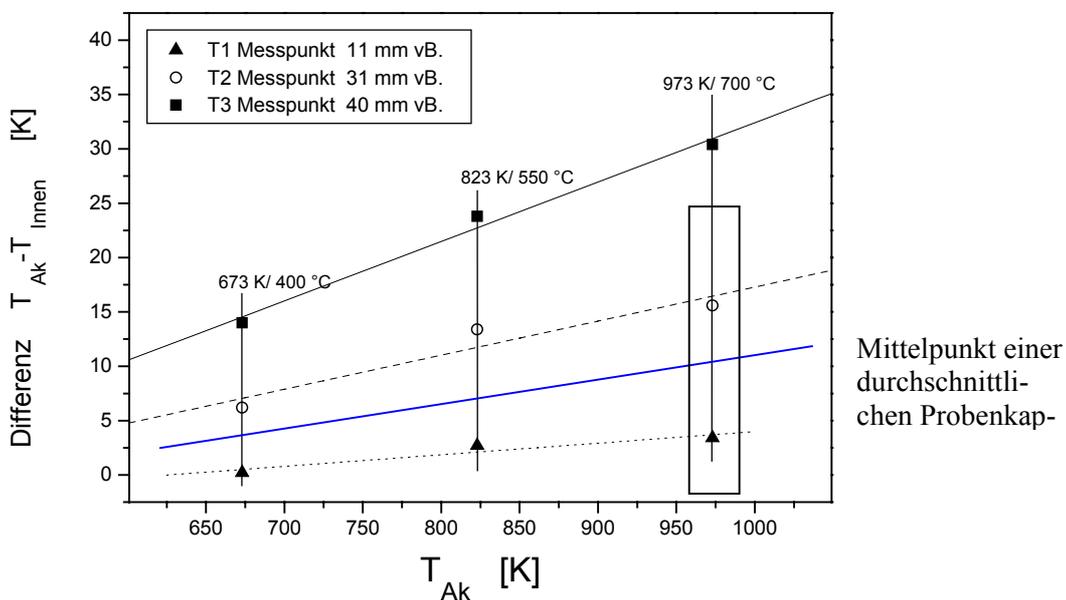


Abb.3-6: Temperaturmessungen im Probenbereich zwischen den Punkten T1, T2 und T3 unter Druck. Die Messpunkte T1 und T2 lagen am vorderen und hinteren Endbereich einer durchschnittlichen Probenkapsel von 40 mm Länge. Der Gradient wurde über eine Länge von 20 mm zwischen T1 und T2 bestimmt.

Tabelle 3.1: Temperaturgradienten ($\Delta T/\Delta s$ [K/mm]) im Probenbereich eines Hydrothermalautoklaven. Die Messungen wurden mit einem Dreifach-Thermoelement unter Druck durchgeführt (Abb. 2-3). Die Messpunkte T1 und T2 befanden sich 11 mm und 31 mm vom Autoklavboden entfernt. Die Strecke zwischen T1 und T2 betrug 20 mm.

Gradient: $(\Delta T/\Delta s) = (T1-T2/20 \text{ mm})$; Differenz: $T1-T2$ [K]; mittlere Differenz: $\pm (T1-T2)/2$ [K]									
T_{Ak}	Ofen 8 Ak-8-10			Ofen 8 Ak-8-10			Ofen 10 Ak-8-10		
[K]	I			II			III		
Temperaturdifferenz	T1-T2 [K]			T1-T2[K]			T1-T2[K]		
673	6.0			7.3			6.8		
823	10.7			7.9			9.4		
973	12.2			11.7			12.6		
Temperaturgradient	$(\Delta T/\Delta s)$ [K/mm]			$(\Delta T/\Delta s)$ [K/mm]			$(\Delta T/\Delta s)$ [K/mm]		
673	0.3			0.4			0.3		
823	0.5			0.4			0.5		
973	0.6			0.6			0.6		
Mittlere Differenz	$(T1-T2)/2$ [K]			$(T1-T2)/2$ [K]			$(T1-T2)/2$ [K]		
673	± 3.0			± 3.7			± 3.4		
823	± 5.4			± 3.9			± 4.7		
973	± 6.1			± 5.9			± 6.3		
Messpunkte	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
673	673	667	659	664	656	648	662	655	648
823	820	810	799	812	804	792	809	800	788
973	970	957	943	960	949	932	959	946	932

3.1.3 Präparation

Für die Präparation der meisten Proben wurde die Doppelkapseltechnik nach Eugster (1957) angewandt. Dabei handelt es sich um ein System aus einer inneren Kapsel aus Ag oder Pt, die die Probe und H_2O enthält, und einer äußeren Kapsel aus Au mit einem Feststoffpuffer und ebenfalls H_2O . Der Feststoffpuffer stellt während der Synthese eine definierte Sauerstoffugazität ein, wodurch eine Kontrolle der Sauerstoffugazität in der inneren Probenkapsel möglich ist. Dies geschieht über den H_2 -Austausch durch die Wand der inneren Kapsel, der über das Gleichgewicht $H_2O \leftrightarrow O_2 + H_2$ in der inneren Kapsel die Sauerstoffugazität des Puffergemisches einstellt.

In den Experimenten wurde der QFI-Puffer (Quarz-Fayalit-Eisen) verwendet, dessen Sauerstoffugazität über folgende Redoxreaktion geregelt wird:



Da die Sauerstoffugazität nur dann definiert ist, wenn alle Reaktionspartner gegenwärtig sind, wurde eine Mischung aus allen drei Reaktionspartnern im Verhältnis 3:1: 6 (Qz : Fay : Fe) eingesetzt.

Bei den Experimenten bestand die innere Kapsel aus Ag. Sie hatte einen Durchmesser von 3 mm, eine Wandstärke von 0.1 mm und eine Kapsellänge von 25 mm. Die äußere Kapsel war aus Au und hatte einen Durchmesser von 5 mm, eine Wandstärke von 0.1 mm und eine Kapsellänge von 40 mm. Die innere Kapsel wurden mittels einer Mikroliterspritze mit 20 µl H₂O und der Probe befüllt. Die Proben-substanz wurde mit einem Stempel verdichtet, die Kapselspitze zu einem Dreieck gefaltet und mit einem H₂/O₂-Gasbrenner (Knallgasgebläse) zugeschweißt. In die äußeren Kapseln wurden die Proben-kapsel, 60 µl H₂O und ca. 350 mg QFI-Puffers gegeben. Die Kapselspitze der äußeren Kapsel wurde ebenfalls zu einem Dreieck gefaltet und verschweißt. Die Dichtigkeit der Doppelkapseln wurde über ihr Gewicht kontrolliert, dessen Abnahme einen H₂O-Verlust anzeigt. Dazu wurden die Doppelkapseln bei ca. 120 °C für mehrere Stunden in einen Trockenschrank gelegt und ihr Gewicht vorher und nachher gemessen.

3.2 Stempel-Zylinder-Pressen

3.2.1 Aufbau

Mit Hilfe der Stempel-Zylinder-Pressen lassen sich höhere Drücke und Temperaturen erreichen als mit der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Hydrothermaltechnik. Auch diese Methode ist für Versuche unter Kontrolle der Sauerstoffugazität durch Feststoffpuffer-Reaktionen geeignet.

Bei der Kieler Stempel-Zylinder-Pressen (Abb. 3-7) handelt es sich um ein zweistufiges Hydrauliksystem, welches auf dem Bauprinzip von Parsons (1888), Bridgeman (1935) und Boyd & England (1960) beruht. Mit einem großen Hydraulikkolben wird ein Vordruck erzeugt, der die Hochdruckmatrize mit dem Hartmetallkern bei hohen Drücken vor Radialrissen schützt. Gleichzeitig sorgt der Vordruck dafür, dass die Matrize, die obere Wasserfalle, das Druckstück und ein Distanzstück gegen den Stromanschlusskopf und die obere Deckplatte gedrückt und ausgerichtet werden. Die obere und die untere Wasserfalle umschließen die Matrize und bilden ein geschlossenes Kühlsystem.

Mit dem kleinen Hydraulikkolben wird über den Hochdruckstempel der eigentliche Versuchsdruck auf die Hochdruckzelle, eine Salzzelle, übertragen. Bei Temperaturen unterhalb 1273 K ist Steinsalz ein geeignetes Druckübertragungsmedium, da es sich bei hohen Drücken und Temperaturen plastisch verhält und ein quasihydrostatischer Druck erzeugt wird. Schon bevor die Schmelztemperatur von NaCl ($T_s = 1273\text{K}$ bei 1bar) erreicht ist, beginnt sich Steinsalz zu verflüssigen und muss durch Materialien wie zum Beispiel Talk, Pyrophyllit oder Pyrexglas ersetzt werden.

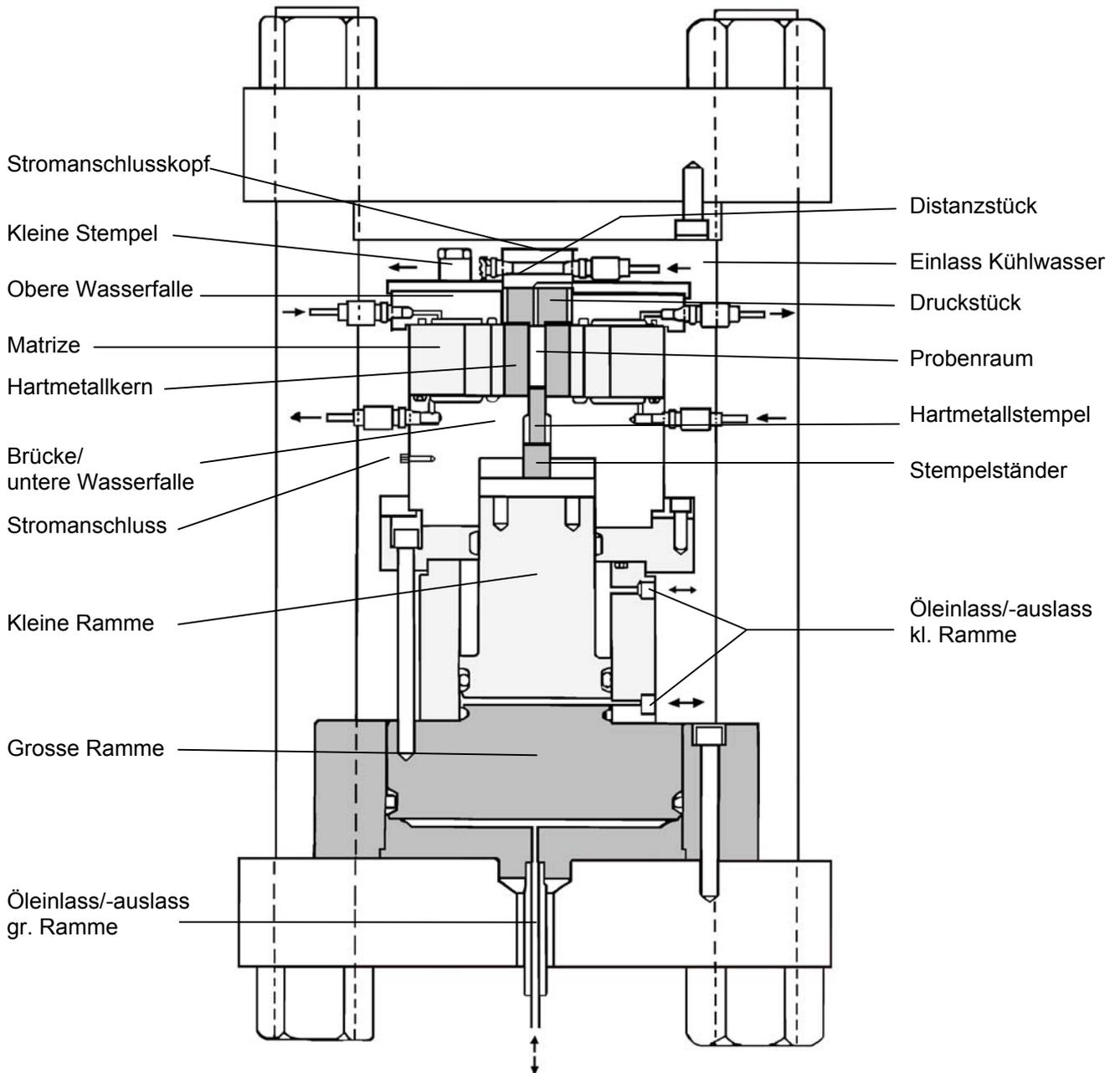


Abb. 3-7: Aufbau der Stempel-Zylinder-Press (I.f.Geow. Kiel, modifizierte Abbildung nach K. Langer)

In der Hochdruckzelle (Abb. 3-8) wird die von Pyrophyllit umhüllte Probenkapsel von zwei Abstandsstücken aus Steinsalz in der Mitte eines Graphitofens gehalten. Ein weiteres Steinsalzteil umschließt den Graphitofen. Um den Hartmetallkern vor den Einflüssen des Salzes zu schützen, wird um die gesamte Salzzelle eine Bleifolie gelegt. Das Ni/CrNi-Thermoelement wird durch den Basisstößel und ein Bauteil aus gebranntem Pyrophyllit, das beim Druckaufbringen das Herausschieben des Thermoelements verhindert, von oben an die Probenkapsel herangeführt.

Das Aufbringen des Druckes erfolgte nach dem „Piston-in“-Verfahren, bei dem erst ein niedrigerer Druck eingestellt und der angestrebte Druck während der Aufheizphase erreicht wird (Bell et al., 1971). Der Versuchsdruck wird rechnerisch über das Verhältnis von aufgebrachtener Kraft pro Fläche

des Hochdruckstempels bestimmt, wobei die Kraft aus dem gemessenen Öldruck und der Stempelfläche des Hydraulikzylinders berechnet wird. Für eine $\frac{3}{4}$ -inch-Matrize gilt folgende Formel für den Zusammenhang zwischen Versuchsdruck und Öldruck (D ist der Durchmesser des Hauptdruckstempels ölseitig und d der Durchmesser des Druckstempels ($d_{3/4}=19.05$ mm)):

$$P_{\text{Versuch}} = D^2/d^2 \cdot P_{\text{Öl}} = 121.52 \cdot P_{\text{Öl}} \quad (2-9).$$

Die Druckungenauigkeit beträgt ± 0.1 - 0.2 GPa.

Die Temperaturregelung erfolgt elektronisch. Der Fehler des Thermoelementes liegt nach Herstellerangabe bei $\pm 1\%$ der absoluten Temperatur. Der Temperaturgradient über der Probenkapsel wird mit ± 2 K angegeben (Kalibrierung: Schmid-Beurmann, 2003).

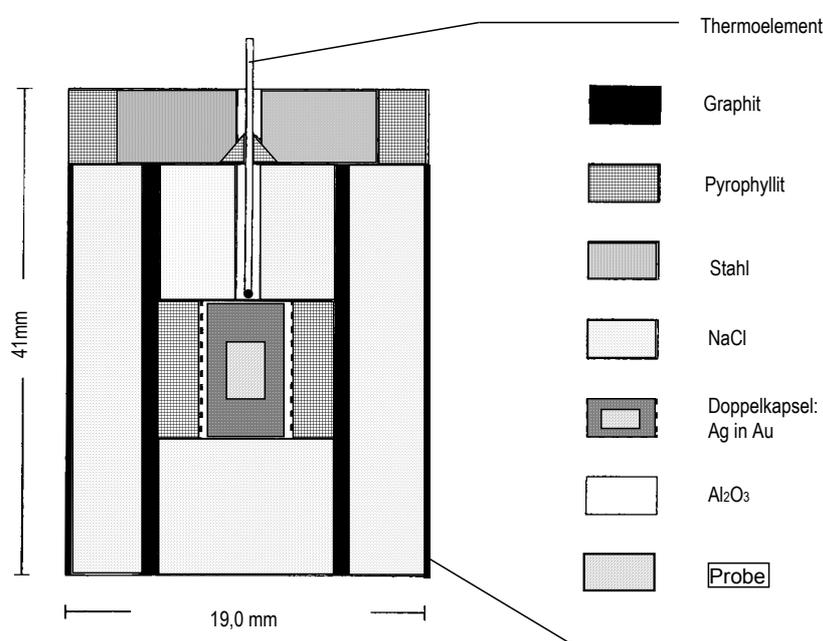


Abb. 3-8: Hochdruckzelle (Salzzelle) für Experimente an der Stempel-Zylinder-Pressen

3.2.2 Proben-Präparation

Für die Präparation der Hochdruckproben wurde die Doppelkapseltechnik nach Eugster (1957) angewandt (siehe auch: Hydrothermaltechnik Kapitel 3.1.3). Für die inneren Kapseln wurden vorgefertigte halbgeschlossene Ag-Rohre mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Wandstärke von 0.5 mm eingesetzt. Befüllt wurden die Kapseln mit H₂O und der Probensubstanz, sie wurden anschließend nach der Kalt-Verschweißen-Methode verschlossen (Turnock et al., 1973; Cemič et al., 1990). Für die äußeren Kapseln wurden vorgefertigte halbgeschlossene Ag-Rohre mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Wandstärke von 0.5 mm verwendet. Diese wurde mit H₂O, der Probenkapsel und QFI-Puffer im Verhältnis 3:1:6 (Qz:Fay:Fe) befüllt und kalt verschweißt.

3.3 Viel-Stempel-Hochdruck-Apparatur

In-situ-Röntgendiffraktometrie wurde in der Viel-Stempel-Hochdruck-Apparatur (Max 80) am HASYLAB (DESY, Hamburg) durchgeführt. Die Viel-Stempel-Hochdruck-Apparatur bietet die Möglichkeit, mit energiedispersiver Synchrotronstrahlung Röntgenspektren aufzunehmen und während der Messreihe sowohl den Druck als auch die Temperatur zu variieren. In Abb. 3-9 ist der Versuchsaufbau mit Hochdruckapparatur und Diffraktometer dargestellt.

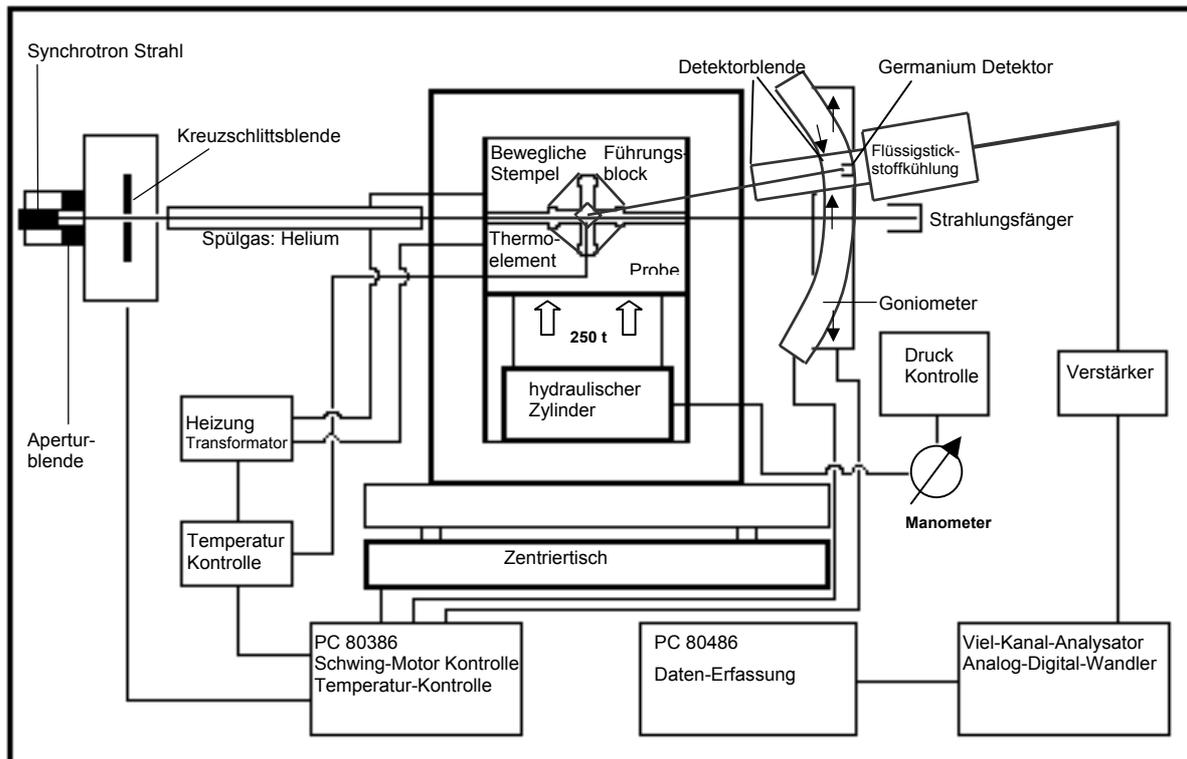


Abb. 3-9: Versuchsanordnung der Viel-Stempel-Hochdruck-Apparatur und des Diffraktometers am HASYLAB (DESY, Hamburg)

Energiedispersive Röntgendiffraktometrie

Die Messungen wurden im energiedispersiven Modus unter Verwendung von weißer Synchrotronstrahlung mit einem Strahlquerschnitt von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ bei einem konstanten Winkel 2θ von 4.2812° durchgeführt. Für jede Messung kann dieser Winkel mit Hilfe der Position des 200-Reflexes von NaCl neu kalibriert werden. Die Spektren wurden mit einem N_2 -gekühltem Germanium-solid-state-Detektor (Firma Canberra) registriert. Dessen Auflösung variiert von 135 eV bei 6.3 keV bis zu 450 eV bei 122 keV (Grevel et al., 2000).

Die Messzeit der Probenspektren betrug 5 min. und die der Spektren für NaCl, das zur Druckkalibrierung benutzt wird, 2 min.. Ausgewertet wurden die Spektren nach der Rietveldmethode für energie-

dispersive Messungen und nach der LeBail-Methode (pattern-matching-Methode), beides mit dem Programm FULLPROF Version Dez.2002 (Rodriguez-Carvajal, 2001).

Aufbau und Präparation

Die Hochdruckzelle, ein Würfel mit einer zylindrischen Bohrung von 4 mm, besteht aus einer Mischung von 75% Bornitrid und 25% Epoxydharz. Bornitrid wird aufgrund seines niedrigen Massenabsorptionskoeffizienten gegenüber Röntgenstrahlung und seiner Eigenschaft den Druck gut zu übertragen verwendet (Peun et al., 1995). In die Bohrung wird ein Graphitrohr als Ofen eingesetzt. Abdeckplättchen aus Graphit verbinden den Ofen mit dem oberen und dem unteren Wolframcarbid-Stempel, die als Elektroden für den Ofen fungieren, die als Elektroden für den Ofen fungieren.

Die Temperatur wird über ein Nicrosil-Nisil-Thermoelement (ein Typ-N-Thermoelement aus Nickel-Chrom-Silizium und Nickel-Silizium-Magnesium), das sich im Zentrum der Hochdruckzelle befindet, kontrolliert. Die Temperaturabweichung beträgt ± 2 K zuzüglich des Fehlers des Thermoelementes von 1 % der absoluten Temperatur. Bei den Messungen wird nicht berücksichtigt, dass die Temperaturmessung mit einem Thermoelement ebenfalls vom Druck abhängig ist (Grevel et al. 2000). Für die Temperaturgenauigkeit über den Tablettenquerschnitt wird eine Abweichung von ± 30 K für 1273 K angegeben (Grevel et al. 2000).

Die Proben werden mit Vaseline vermischt, um die hydrostatische Druckübertragung zu verbessern, und zu Tabletten gepresst. Die Proben-tabletten, NaCl- oder auch NaCl-BN-Tabletten, die zur internen Druckkalibrierung eingesetzt werden (Decker, 1971), werden im Probenraum der Hochdruckzelle platziert (Grevel et al. 2000) (Abb. 3-10). Dabei wird jede Proben-tablette von NaCl- beziehungsweise NaCl-BN-Tabletten umgeben.

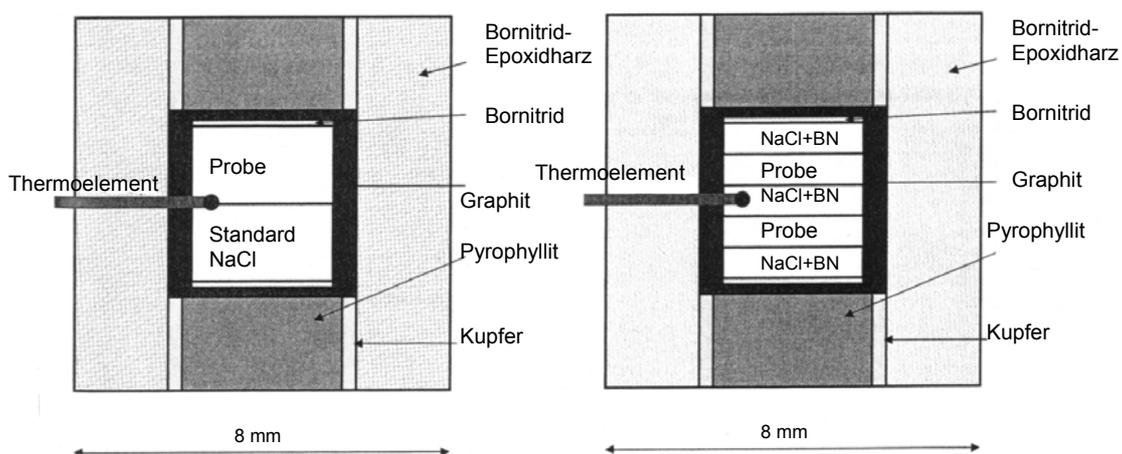


Abb. 3-10: Aufbau der Druckzellen für *In-situ*-Hochdruck-Hochtemperatur-Experimente mit nur einer Probe (links) oder zwei Proben (rechts).

Die Druckerzeugung erfolgt mit Hilfe eines hydraulischen Zylinders (250 t). Dieser schiebt von unten den Druckblock, auf dem fünf würfelförmig angeordnete Wolframcarbid Stempel montiert sind, gegen den sechsten Stempel, der an der Deckplatte der Presse befestigt ist. Dabei wird der Druck quasi-isostatisch mit den sechs Stempeln, die jeweils eine Fläche von $6 \times 6 \text{ mm}^2$ haben, auf die Hochdruckzelle mit der Probe übertragen. Der Druckblock der Presse kann in der Höhe (z-Richtung) und parallel zum Synchrotronstrahl (y-Richtung) verschoben werden. Mit der Bewegung in z-Richtung, die senkrecht zum Probenaufbau ist, kann jede beliebige Stelle des Probenaufbaus auf die Höhe des Synchrotronstrahl gefahren und in dieser Position ein Spektrum aufgenommen werden. Die Druckbestimmung erfolgt mit Hilfe der Position (Energie keV) des 200-Reflexes von NaCl, dessen Druckabhängigkeit des d_{200} -Wertes mit folgender Formel bestimmt wird: $(E \cdot d_{200})_{p=0, RT} / E_{p,T} = d_{200, pT}$. Über den d_{200} -Wert des NaCl bei Versuchsdruck und -temperatur wird mit dem Programm von Decker (1971) der vorliegende Versuchsdruck berechnet. Da neben jeder Proben-Tablette eine aus NaCl positioniert ist, kann der Druck fast direkt an der Probe bestimmt werden.

Die vertikale Druckabweichung zwischen verschiedenen Standardtablets wird mit 0.05-0.25 GPa angegeben. Hervorgerufen wird diese durch internen Stress und Abweichungen in der Druckkontrolle, die bei $\pm 0.5 \text{ t}$ liegen. Die gesamte Druckabweichung während einer Messung liegt demnach bei $\pm 0.3 \text{ GPa}$ (Grevel et al. 2000).

Der Synchrotronstrahl wird durch eine Aperturblende und Kreuzschlitzblende fokussiert (Abb.3-9). Die weiße Synchrotronstrahlung trifft durch Schlitze zwischen den beweglichen Stempeln der Presse auf den Probeaufbau. Die gebeugte Strahlung wird durch eine Detektorblende gebündelt und im Detektor registriert.

3.4 Automatisches Einkristalldiffraktometer (AED) mit Diamantstempelzelle

3.4.1 Diamantstempelzelle

Die Diamantstempelzelle ermöglicht es, unter hydrostatischem Druck Einkristalle und Pulver röntgenographisch zu untersuchen. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde ein Einkristall unter Druck mit einem automatischem Einkristalldiffraktometer (AED) der Firma STOE untersucht.

Das Prinzip einer Diamantstempelzelle wurde erstmals von van Valkenburg (1964) beschrieben (Abb. 3-11). Zwischen den planparallelen Flächen zweier sich gegenüber liegender Diamantstempel befindet sich eine den Zwischenraum ausfüllende Edstahlscheibe, die als Dichtung (gasket) fungiert. Diese Dichtung wird unter Verwendung einer Funkenerosionsanlage mit einem Loch versehen, das in diesem Fall einen Durchmesser von $250 \mu\text{m}$ hat. Das Loch dient als Druckkammer, in die die Probe, hier ein Einkristall, und zwei kugelförmige Rubine mit einem Durchmesser von $5-30 \mu\text{m}$ zur Druckbe-

stimmung eingefüllt werden (Abb. 3-13). Der zweite Rubin dient als Ersatz in den Fällen, in denen der erste Rubin nicht genutzt werden kann.

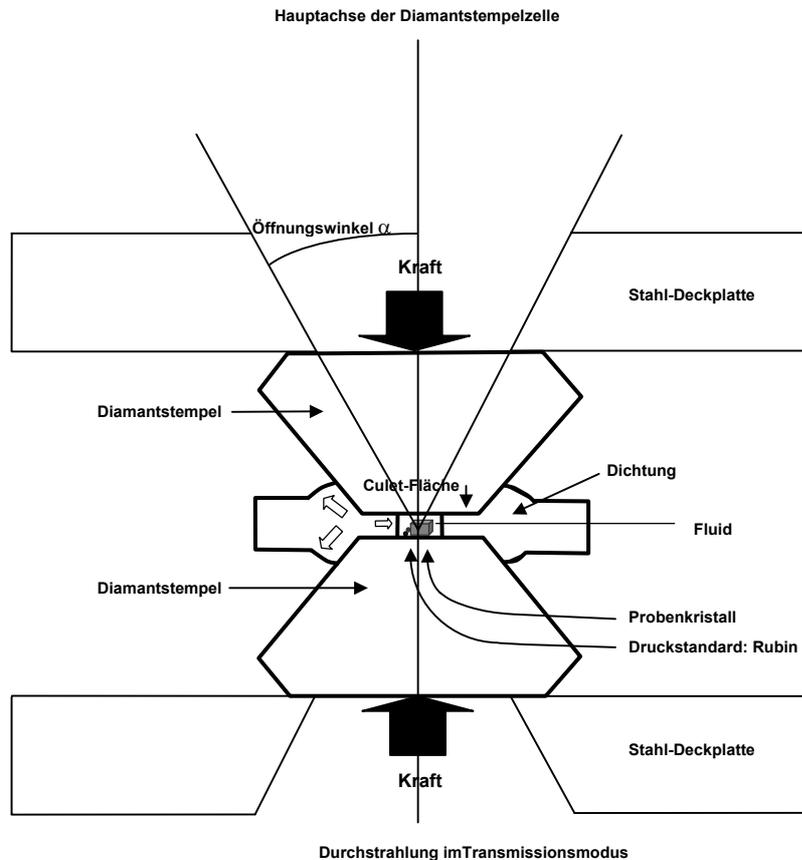


Abb. 3-11: Aufbau der Diamantstempelzelle (Miletich et al., 2000)

Der Aufbau der Diamantstempelzelle führt dazu, dass die Nutzung des reziproken Raums eingeschränkt wird. Aufgrund der Stahlteile kann der Probenaufbau nur in einem eingeschränkten Winkelbereich durchstrahlt werden (Abb. 3-11), weswegen nur dieser für die Messungen von Reflexintensitäten zu Verfügung steht. Der bestimmende Faktor für diese Einschränkung ist der Öffnungswinkel α , der sich zwischen der in Transmissionsrichtung verlaufenden Hauptachse der Diamantstempelzelle und den Schrägen der Stahlhalterung der Diamanten befindet (Abb. 3-11). Der Öffnungswinkel α hat in der verwendeten Diamantstempelzelle den Wert 45° .

Über ein fluides Druckmedium, hier eine Methanol-Ethanol-Mischung (4:1) (Piermarini et al., 1975), mit der die Druckkammer gefüllt wird, wird ein hydrostatischer Druck von den Stempeln auf die Probenkammer und somit auf die Probe übertragen.

Bei der verwendeten Diamantstempelzelle wird der Druck dadurch erzeugt, dass über vier Schrauben die zwei Deckplatten, zwischen denen die Diamantstempel befestigt sind, aufeinander zu bewegt werden (Abb. 3-12).

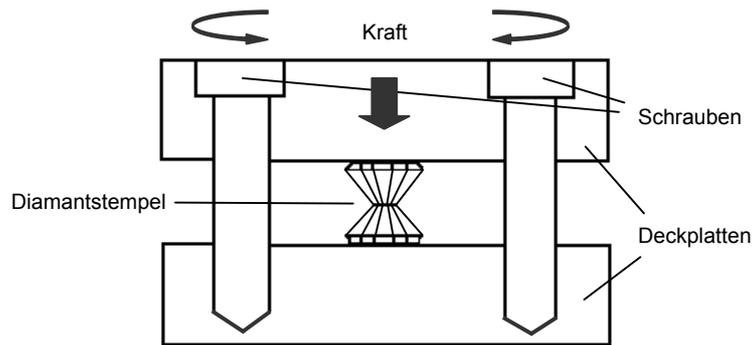


Abb. 3-12: Druckerzeugung mit der Schraubentechnik für die Diamantstempelzelle (aus Miletich et al., 2000)

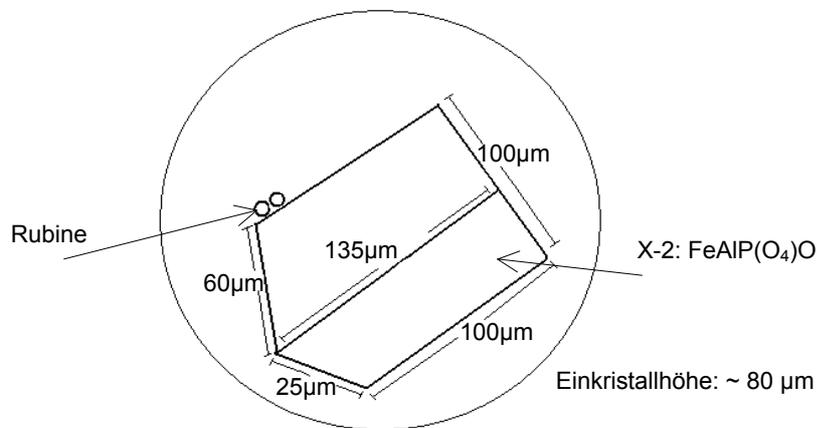


Abb. 3-13: Anordnung des $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Einkristalls und der Rubine, die zur Kalibrierung benötigt werden, in der Druckkammer, und ihre Größenverhältnisse

Die Druckbestimmung in der Probenkammer erfolgt mit der Laser-induzierten Fluoreszenz-Methode. Dabei wird ein chromdotierter Rubineinkristall ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$) (Forman et al., 1972) durch einen Laserstrahl zur Emission von Fluoreszenzstrahlung angeregt. Im Fluoreszenz-Spektrum des Rubins gibt es zwei intensive Linien, R_1 bei 694.2 nm und R_2 692.8 nm, deren Position sich in Abhängigkeit vom Druck zu höheren Wellenlängen verschiebt (Hanfland et al. 1989). Bis 20 GPa ist diese Abhängigkeit linear.

Der in der Druckkammer herrschende Druck wird aus dem Vergleich der Linienpositionen bei Normaldruck (0.1 Mpa) mit denen des jeweils vorliegenden Druckes nach folgender Formel berechnet, die gegen die Zustandsgleichung für NaCl nach Decker kalibriert wurde (z.B. Piermarini et al., 1975; Mao et al., 1986):

$$\rho(\lambda) = \frac{B_0}{B'} \left[\frac{\lambda}{\lambda_0} \right]^{B'} - 1$$

mit $B_0 = \lambda_0 \left(\frac{d\rho}{d\lambda} \right)_{P=0} = 1904 \text{ GPa}$, $B' = \left(\frac{dB}{dP} \right)_{P=0} = 5$ und λ_0 als Wellenlänge der Linie R_1 bei Normaldruck (Mao & Bell, 1978). Der Fehler der Druckbestimmung liegt bei $\pm 0.02 \text{ GPa}$.

3.4.2 Automatisches Einkristalldiffraktometer (AED)

Die Messdaten wurden an einem AED2-Vier-Kreis-Diffraktometer der Firma Siemens, welches mit einem Graphit-Monochromator ausgestattet ist, unter Verwendung von MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$) aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 45 kV und der Anodenstrom 35 mA. Die Reflexe wurden im *fixed- φ* -Modus ($\varphi = 180^\circ$ oder $\varphi = 0^\circ$) gemessen, um eine maximale Durchstrahlung der Diamantstempelzelle zu gewährleisten. Jeder Reflex wurde einer automatischen Zentrieroutine unterzogen, um das Reflexmaximum für die Intensitätsbestimmung zu erhalten.

Aus Polaroid-Filmaufnahmen wurden Reflexe bestimmt, die zur Berechnung der Orientierungsmatrix eingesetzt wurden. Die Messungen erfolgten mit dem Programm DIF41 im Hochdruck-Modus (STOE 4-circle diffractometer control program 7.05).

Für die Bestimmung der Zellparameter bei 1.95 GPa wurden 24 Reflexe zwischen 7.7 und $29.1^\circ 2\theta$ gemessen. Die Zellparameter wurden mit dem Programm DIF41 verfeinert. Die Bestimmung erfolgte nach dem *least-squares*-Verfahren.

Die Bestimmung der Zellparameter bei Normaldruck erfolgte mit identischen Einstellungen der Geräteparameter. Hierfür wurde der Einkristall aus der Diamantstempelzelle entfernt, auf einem Glasfaden befestigt und auf einem Standardgoniometerkopf positioniert. Es wurden 34 Reflexe zwischen 7.7 und $34.1^\circ 2\theta$ gemessen. Die Verfeinerung der Zellparameter wurden mit dem Programm DIF4 (STOE 4-circle diffractometer control program 6.2) im Standard-Modus analog zum Hochdruckverfahren durchgeführt.

3.5 Auflicht- und Polarisationsmikroskopie

Alle Proben wurden optisch unter einem Binokular der Firma Olympus auf ihre Korngröße, Kristallinität, Homogenität, Phasenbestand und Farbe untersucht. Zur Übersicht wurde eine 20-fache und für Details eine 80-fache Gesamtvergrößerung verwendet.

Für die Auswahl, Qualitätskontrolle und Größenbestimmung von Einkristallen für die EPMA-Untersuchungen und die Experimente in der Diamantstempelzelle am AED wurde ein Binokular der

Firma Olympus und ein Polarisationsmikroskop der Firma Zeiss verwendet. Bei der Auswahl der Einkristalle am Binokular wurde eine 100-fache Gesamtvergrößerung genutzt. Im polarisierten Licht wurden Einkristalle für die Messungen am AED auf Kristallinität und Verzwilligung geprüft. Hierbei wurde eine 312.5-fache Gesamtvergrößerung benutzt.

3.6 Röntgenpulverdiffraktometrie

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem vollautomatischen Siemens-D-5000-Röntgendiffraktometer, das mit einem Graphitsekundärmonochromator ausgestattet ist, unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung mit $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 1} = 1.540540 \text{ \AA}$ und $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 2} = 1.544300 \text{ \AA}$ aufgenommen. Die angelegte Beschleunigungsspannung betrug 40 kV und die Stromstärke 25 mA. Die Präparation der Pulverproben erfolgte als Flachpräparat auf einen Glasprobenträger.

Für die qualitative Bestimmung der Phasen und die Prüfung auf Phasenreinheit der Syntheseprodukte wurden Messungen im Bereich zwischen 10 und 60 °2 θ mit einer Zählzeit von 1 sec pro Messschritt und einer Messschrittweite von 0.02 °2 θ durchgeführt. Dabei wurden die automatische Divergenzblende V6, eine Streustrahlblende mit 2 mm und eine Detektorblende mit 0.6 mm benutzt.

Zur Bestimmung der Reaktionsrichtung bei Stabilitätsversuchen an Mischkristallen wurden Röntgenpulverdiffraktogramme im Bereich zwischen 25 und 30.5 °2 θ mit einer Zählzeit von 5 s pro Messschritt und einer Messschrittweite von 0.01 °2 θ durchgeführt. Dabei wurden ebenfalls die automatische Divergenzblende V6, eine Streustrahlblende mit 2 mm und eine Detektorblende mit 0.6 mm benutzt.

Für die quantitative Phasenbestimmung und die Bestimmung der Kationenbesetzung mit der Rietveldmethode wurden Messungen im Bereich zwischen 19 und 100 °2 θ mit einer Zählzeit von 20 s pro Messschritt und einer Messschrittweite von 0.015 °2 θ durchgeführt.

Dabei wurden eine feste Divergenzblende mit 1 mm, eine Streustrahlblende mit 2 mm, eine Detektorblende mit 0.6 mm und ein Sollerspalt zwischen Divergenzblende und Probenträger benutzt. Zur Verbesserung der Statistik wurde der Glasprobenträger während der Messung mit 15 Umdrehungen pro Minute rotiert.

Die qualitative Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Programm EVA Application 6.0 (SOCABIM 1996-2000).

Die Verfeinerung der Zellparameter, Atompositionen, der Kationenbesetzung in den Mischkristallen und die Berechnung der Bindungslängen und Bindungswinkel wurden nach der Rietveldmethode mit dem Programm FULLPROF (Rodriguez-Carvajal, 2001) durchgeführt.

3.7 Elektronenstrahlmikrosonde (EPMA)

Die chemische Analyse der Proben wurden an einer Elektronenstrahlmikrosonde der Firma Jeol (JXA-8900R) durchgeführt. Im folgenden wird die Abkürzung EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) für die Elektronenstrahlmikrosonde verwendet. Die Standardmessbedingungen waren 15 KeV und 20 nA. In einigen Fälle wurde aufgrund der Instabilität des Probenmaterials die Spannung auf 10 keV reduziert. Dieses Verhalten zeigten vor allem die wasserhaltigen Proben. Die Stabilität nahm mit steigendem Mg-Gehalt ab. Besonders Berlinit erwies sich auf diese Weise als problematisch und wurde somit nur identifiziert, aber nicht statistisch gemessen. Es wurden folgende Standards benutzt:

Al-Komponente: crn657s (Korund)

Fe-Komponente: fay85276 (Fayalit)

Mg-Komponente: foMac (Forsterit)

P-Komponente: apMac (Apatit).

Die Zählrate wurde mit dem Programm CITZAF 3.50 (Armstrong & Carpenter, 1993) korrigiert. Die chemische Formel von Lazulith-Scorzalith wurde auf der Basis von 18 positiven Ladungen berechnet. Die Differenz auf 100 Totaloxidprozent stellt die für Lazulith (94.04 TO%) und Scorzalith (94.6 TO%) charakteristischen Gehalte an H₂O respektive (OH)-Gruppen dar. Für die (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe wurde eine Basis von 20 positiven Ladungen für die Berechnungen zugrunde gelegt.

Für die Probenpräparation wurden als Behälter Plexiglasscheiben mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von ca. 5 mm benutzt. Diese haben 12 zylindrische Ausbohrungen mit einem Durchmesser von 2 mm, in die die einzelnen Proben locker eingestreut wurden und anschließend mit Durcupan (Fluka-Chemikalien) aufgefüllt. Die ausgehärteten und polierten Probenbehälter wurden mit Kohlenstoff bedampft.

3.8 Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)

Infrarot-Spektren wurden mit einem Bruker-IFS66V/S-FT-IR-Spektrometer aufgenommen, das mit einem HgCdTe-Detektor und einem KBr-Strahlenteiler ausgestattet ist. Die Probenpräparation erfolgte nach der KBr-Scheiben-Technik (Farmer, 1974; Robert et al., 1989), bei der sich das KBr unter Druck verflüssigt und mit der beigemischten Probe eine fast transparente homogene Präparatscheibe ergibt. Für diese Proben wurden 200 mg KBr mit 1 mg Probe vermischt. Alle Spektren wurden im mittleren Infrarot-Bereich zwischen 3000 und 4000 cm⁻¹ mit der Differenz-Spektren-Methode gemessen (Farmer, 1974), wobei eine reine KBr-Scheibe für die Vergleichsmessung verwendet wurde.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm ORIGIN 4.0 (Microcal Software, Inc., 1991-95). Damit konnten die Positionen, die Breiten und die relative Intensitäten der OH-Banden im

Bereich zwischen 3200 und 3500 cm^{-1} bestimmt werden. Der Untergrund wurde mit einer linearen Funktion und die Banden mit symmetrischen Gauß-Kurven angepasst.

3.9 Mössbauerspektroskopie

Die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren wurden unter Verwendung einer 1.8 GBq $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ -Quelle bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die Proben wurden mit Glukose als Trägermatrix vermischt und zu Tabletten mit einem Durchmesser von $\frac{1}{2}$ Zoll unter einem Druck von 50 bar gepresst. Glukose wurde anstelle des üblichen Avicel (Zellulose) als Trägermatrix eingesetzt, da sie wasserlöslich ist und die Probe nach der Messung zurückgewonnen werden kann.

Der Eisengehalt in den Tabletten lag bei 3 $\text{mg Fe}/\text{cm}^2$ für die magnesiumreichste Probe und bei 10 $\text{mg Fe}/\text{cm}^2$ für reinen Scorzalith. Damit wird eine ideale Absorberdicke erreicht, die das größte Signal-zu-Untergrund-Verhältnis in einer definierten Zeit ergibt. Die ideale Absorberdicke und die darausfolgende Probenmenge wurden mit dem Programm MOSMOD 0.2 (Rancourt et al., 1993) berechnet.

Die Quelle wird mit konstanter Geschwindigkeit in Form einer symmetrischen dreieckförmigen Welle bewegt. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte gegen einen Standard aus α -Fe-Folie.

Die Mössbauerhyperfeinwechselwirkungsparameter wie Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung wurden aus der Anpassung der Mössbauerdoubletten mit Lorentz-Kurven unter Verwendung des Programms MOESALZ (Lottermoser et al., 1994) bestimmt. Die Isomerieverschiebung liefert dabei die Informationen über die Valenzzustände des Eisens in den Proben und deren Koordination (Hawthorne, 188). Der relative Anteil des in unterschiedlichen Valenzzuständen vorliegenden Eisens berechnet sich aus den Flächen unter den Mössbauerdoubletten.

4. Synthesen und Charakterisierung

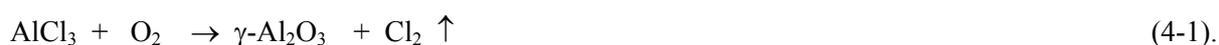
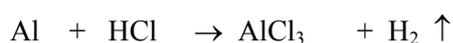
Die Synthesen erfolgten nach verschiedenen Methoden, darunter Synthesen im Platin-Tiegel im Hochtemperaturofen, in evakuierten SiO₂-Glasampullen, hydrothermal nach der Doppelkapselmethode oder als nasschemische Synthesen.

Für die Synthesen und Experimente wurden folgende Ausgangssubstanzen verwendet: Fe (Merck; 3819), Fe₂O₃ (Merck; 3924), MgO (Merck; 573), Al-Band (Merck; 1057), Al(NO₃)₃·9H₂O (Merck; 745363), H₃PO₄ (Merck; 573), (NH₄)₂HPO₄ (Merck; 583007) und Quarzmehl (SiO₂) (ALFA).

Um die Phasenreinheit zu prüfen, wurden alle Proben pulverdiffraktometrisch untersucht. Quantitative Phasenbestimmungen wurden ergänzend für die Lazulith-Scorzalith- und die (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihen durchgeführt.

4.1 γ -Al₂O₃

γ -Al₂O₃ wurde als Ausgangssubstanz für die Synthese von Berlinit benötigt. Dafür wurde ca. 10 cm Al-Band zerkleinert und im Becherglas in einem Überschuss konzentrierter Salzsäure (37% HCl) vollständig aufgelöst. Aus dieser Lösung wurde über dem Bunsenbrenner das Chlor ausgetrieben und die Lösung bis zum Pulver eingedampft. Es gelten folgende Reaktionsschritte:

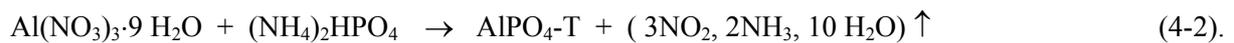


Abschließend wurde das Produkt in einem Pt-Tiegel bei 1273 K in einem Hochtemperaturofen für ca. 10 min. getempert. γ -Al₂O₃ sollte dabei keinen höheren Temperaturen ausgesetzt werden, da sich sonst Korund bilden würde. Korund reagiert im Gegensatz zu γ -Al₂O₃ bei Synthesen nicht vollständig weiter.

Das Produkt ist extrem feinkörnig mit einem amorphen Anteil und zeigt daher eine starke Verbreiterung der Reflexe. Das Produkt der γ -Al₂O₃-Synthesen besteht aus einer Mischung von γ -Al₂O₃ und δ -Al₂O₃ und wird im weiteren mit „ γ -Al₂O₃“ bezeichnet. Das Vorliegen dieser beiden Phasen als Mischung hat auf die daraus erfolgenden Berlinit-Synthesen keinen beobachtbaren Einfluss.

4.2 AlPO₄-T

Die hier verwendete AlPO₄-Modifikation hat eine dem Tridymit ähnlichen Struktur (Graetsch, 2001, 2000). Diese Modifikation diente einerseits als Ausgangsprodukt für eine Berlinit-Synthese (AlPO₄) und wurde andererseits auch direkt anstelle von Berlinit eingesetzt, da sich zum Beispiel Scorzalith-Synthesen unter Verwendung von Berlinit oder dieser Modifikation des AlPO₄ nicht signifikant unterscheiden (Abb.4-2). Dieses AlPO₄ wurde aus einer stöchiometrischen Mischung von Al(NO₃)₃·9 H₂O und (NH₄)₂HPO₄ synthetisiert:



Die Mischung aus Al(NO₃)₃·9 H₂O und (NH₄)₂HPO₄ wurde in entmineralisiertem Wasser in einem Becherglas gelöst, über einem Bunsenbrenner bis zur Trockene eingedampft und anschließend erhitzt, bis alle Gase ausgetrieben waren. In einem ersten Schritt entwichen Stickoxide und Ammoniak, worauf eine zähe Substanz zurückblieb. In der Folge wurde das Kristallwasser abgedampft, und ein weißes loses Pulver blieb als Produkt übrig. Dieses Pulver wurde im Hochtemperaturofen bei 1273 K für 1h im Pt-Tiegel getempert.

AlPO₄-T sollte lange getempert werden, um alles anhaftende sowie das Kristallwasser restlos zu entfernen. Bei der weiteren Verwendung kann noch vorhandenes Wasser einerseits einen Fehler in der Einwaage verursachen und andererseits freigesetzt werden, so dass evakuierte SiO₂-Glasampulle durch den beim Aufheizen entstehenden H₂O-Druck zerstört werden.

Die AlPO₄-Probe bestand aus drei AlPO₄-Modifikationen: die Hauptphase ist orthorhombische Modifikation mit einer dem Tridymit ähnlichen Struktur. Die beiden anderen Modifikationen sind orthorhombisch respektive triklin. Im weiteren wird diese Mischung aus AlPO₄-Modifikationen nach ihrer Hauptphase als AlPO₄-T bezeichnet. Diese Bezeichnung unterscheidet die Mischung vom reinen AlPO₄ mit einer dem Tridymit ähnlichen Struktur, das von Flörke (1967) als T-AlPO₄ benannt wurde.

4.3 Fayalit

Fayalit, Fe₂SiO₄, der ein Bestandteil des verwendeten QFI-Puffers ist, wurde aus einer stöchiometrischen Einwaage von Fe, Fe₂O₃ und SiO₂ hergestellt. Die Synthese von Fayalit erfolgte nach der Reaktion:



Dabei wurden die in einem Mörser homogenisierten Edukte zu Tabletten gepresst und zusammen mit einer Eisentablette zur Kontrolle der Sauerstoffugazität in einer SiO₂-Glasampulle unter Vakuum

verschweißt. Die Synthese bei 1023 K dauerte 4 Tage. Die Überprüfung durch pulverröntgenographische Messungen ergab, dass die Fayalit-Synthesen phasenrein im Rahmen der Messungengenauigkeit sind.

4.4 MgO

Das für Synthesen verwandte MgO wurde bei 1273 K lose in einem Platintiegel für 12 h getrocknet.

4.5 Berlinit

Berlinit wurde nach zwei verschiedenen Methoden hydrothermal synthetisiert.

1. Nach der ersten Methode wurde „ γ - Al_2O_3 “ in Au- oder Ag-Kapseln mit 5 mm Außendurchmesser und 40 mm Länge eingefüllt. Anschließend wurde mit einer Mikroliterspritze konzentrierte Orthophosphorsäure (85% H_3PO_4) im Verhältnis 2:1 (H_3PO_4 : „ γ - Al_2O_3 “) in die Kapsel gegeben. Die Kapsel wurde verschweißt und bei 0.3 GPa und 773 K für 3 Tage in der Hydrothermalanlage belassen. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Produkt mit demineralisiertem Wasser mehrfach aufgeschwemmt und filtriert, um H_3PO_4 -Reste zu entfernen. Die Produkte wurden im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.
2. Nach der zweiten Methode wurden ca. 300 mg AlPO_4 -T mit 5-10 μl H_2O in eine Au- oder Ag-Kapseln mit 5 mm Außendurchmesser und 40 mm Länge eingefüllt. Anschließend wurde die Kapsel verschweißt. Die Hydrothermalsynthese erfolgte ebenfalls bei 0.3 GPa und 773 K. Sie dauerte 3 Tage.

Die Ergebnisse der Berlinit-Synthesen variierten je nach Herstellungsmethode.

1. Bei der Methode mit den Ausgangssubstanzen „ γ - Al_2O_3 “ und H_3PO_4 bildeten sich oft größere Einkristalle mit bis zu 500 μm Durchmesser. Häufige Nebenphasen waren Böhmit und Trolleit (Abb. 4-1), seltener dagegen Korund und Diaspor.
2. Bei der Synthese aus AlPO_4 -T waren die Kristalle signifikant kleiner und teilweise trat Augelit mit einem Anteil bis zu 2.0 Gew% als weitere Phase auf (Abb. 4-1). Im Nachhinein zeigte sich, dass bei 773 K und 0.3 GPa Augelit noch stabil ist (Wise & Loh, 1976) und die Synthesetemperatur bis zu 873 K erhöht werden musste.

Abbildung 4-1 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte verschiedener Berlinit-Synthesen. Dargestellt sind Ergebnisse der Synthesemethode mit Orthophosphorsäure jeweils einmal phasenrein und einmal mit typischen Nebenphasen wie Trolleit und Böhmit. Als Beispiele für die Methode mit AlPO_4 -T wurde eine phasenreine Probe und eine mit geringem Anteil an Augelit ausgewählt.

Bei der zweiten Methode kann eine deutlich höhere Ausbeute von bis zu 300 mg aus einer Hydrothermalkapsel mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 40 mm erreicht werden. Besteht jedoch ein Interesse an großen idiomorphen Berlinit-Einkristallen, so ist die erste Methode zu bevorzugen.

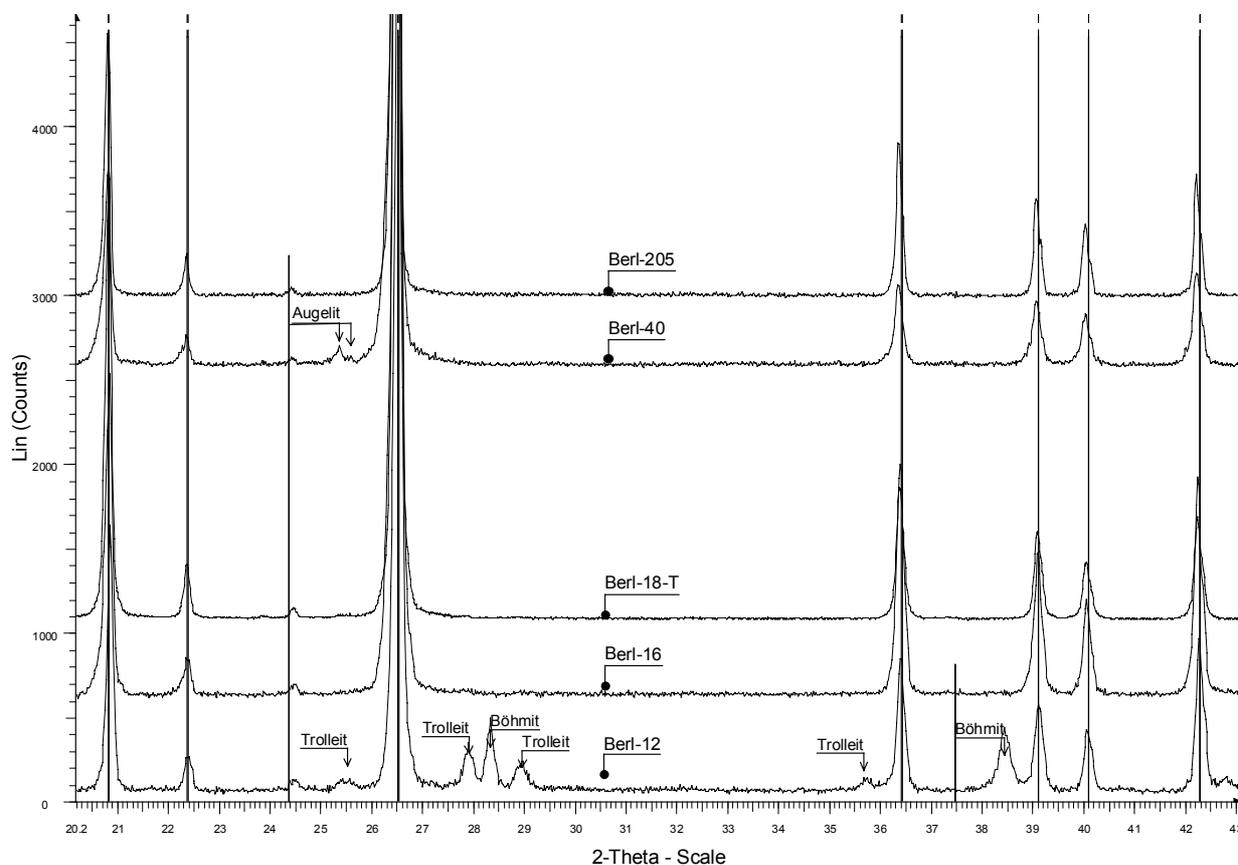
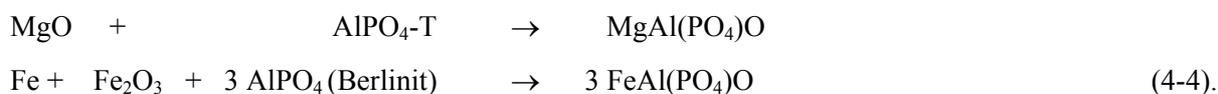


Abb. 4-1: Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse der verschiedenen Berlinit-Synthesen mit auftretenden Nebenphasen. Die Proben Berl-12, Berl-16 und Berl-18-T sind aus „ γ - Al_2O_3 “ und H_3PO_4 synthetisiert worden. Berl-16 und Berl-18-T (Berl-T1 in Abb. 4-4) sind phasenrein. Berl-12 zeigt dagegen die für diese Synthesemethode typischen Nebenphasen, Böhmit und Trolleit. Berl-40 enthält Augelit als Nebenphase. Berl-204 ist phasenrein. Beide sind Produkte der Synthese aus $\text{AlPO}_4\text{-T}$.

4.6 $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $(\text{Mg, Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristalle

4.6.1 Synthesen bei Normaldruck

Die reinen Endglieder $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ (Abkürzung: MgP und FeP) wurden bei Normaldruck nach den folgenden Reaktionen synthetisiert:



MgAlPO_4O konnte aus einer stöchiometrischen Mischung von MgO und $\text{AlPO}_4\text{-T}$ hergestellt werden. Die Mischung wurde im Mörser homogenisiert, zu Tabletten gepresst und bei 1573 K in einem Pt-Tiegel getempert.

FeAlPO₄O wurde aus einer stöchiometrischen Mischung von Fe, Fe₂O₃ und Berlinit (AlPO₄) hergestellt. Diese wurde homogenisiert, zu Tabletten von 5 mm Durchmesser gepresst und mit einer Eisentablette zur Kontrolle der Sauerstoff fugazität in einer SiO₂-Glasampulle mit einem ungefähren Innendurchmesser von 5.1 mm unter Vakuum verschweißt. Die Synthesedauer bei 1223 K betrug 4 Tage.

Für die Synthese von FeAl(PO₄)O in einer SiO₂-Glasampulle wurde Berlinit anstelle des hygroskopischen AlPO₄-T eingesetzt, da ansonsten verdampfendes Restwasser die SiO₂-Glasampulle zerstört hätte.

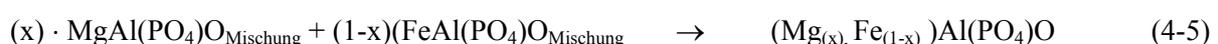
In den bei Normaldruck hergestellten Proben des Endgliedes FeAl(PO₄)O waren als weitere Phasen Graftonit (Fe₃(PO₄)₂), eine orthorhombischen AlPO₄-Modifikation und eine weitere, nicht identifizierbare Phase enthalten (Abb. 4-2). In den MgAl(PO₄)O-Proben konnten Farringtonit und eine orthorhombische AlPO₄-Modifikation nachgewiesen werden (Abb. 4-2).

Als Ursache für das Vorhandensein dieser orthorhombischen AlPO₄-Modifikation wird eine noch nicht vollständig abgelaufene Reaktion angenommen. Bei wiederholten Synthesen mit den gleichen Produkten bei steigenden Versuchstemperaturen nimmt der Anteil der orthorhombischen AlPO₄-Modifikation signifikant ab, aber er verschwindet nicht vollständig. Unter der Annahme, dass ein Überschuss von MgO die Ursache ist, wurde eine Synthese (MgP4-13) mit 1g Startsubstanz, die einen 5%-Überschuss an MgO enthielt, durchgeführt. Im Syntheseprodukt wurde kein orthorhombisches AlPO₄, aber Farringtonit mit 2.2 Gew% als Nebenphase nachgewiesen (Anhang 10-6, Abb.10-6, g). Eine Wiederholung des Experimentes mit 2 g Startsubstanz enthielt sowohl Farringtonit und als auch die orthorhombische AlPO₄-Modifikation als Nebenphasen. Die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten konnte nicht geklärt werden.

4.6.2 Hydrothermalsynthesen

Ein Teil der reinen Endglieder MgAl(PO₄)O und FeAl(PO₄)O sowie die (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristalle wurde hydrothermal synthetisiert. Es wurden stöchiometrischen Mischungen aus MgO, Fe, Fe₂O₃ und AlPO₄-T entsprechend der Endgliederzusammensetzung MgAl(PO₄)O und FeAl(PO₄)O (Gleichung 4-4) hergestellt und im Mörser homogenisiert. Aus diesen Endgliedermischungen wurden stöchiometrische Mischungen für die jeweiligen Mischkristalle in Zusammensetzungsschritten von 12.5-mol% eingewogen und wiederum im Mörser homogenisiert.

MgAl(PO₄)O, FeAl(PO₄)O und die (Mg, Fe)Al(PO₄)O-Mischkristalle wurden nach der folgenden Reaktionsgleichung:



mit $x=0$ bis $x=1$ synthetisiert.

Die Präparation erfolgte nach der Doppelkapseltechnik, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben (Eugster; 1957, 1967). Dabei kamen in die innere Kapsel jeweils zwischen 70 und 100 mg Probensubstanz und

ca. 20 μl H_2O . In die äußere Kapsel wurde neben der inneren Kapsel ca. 350 mg QFI-Puffer und ca. 60 μl H_2O eingefüllt. Die Synthesen dauerten bei 0.2 GPa und 1023 K durchschnittlich 9 Tage.

Die Produkte der Hydrothermalsynthesen der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe bestanden aus einem feinkörnigen Pulver, in dem sich teilweise idiomorphe Kristalle von bis zu $30\mu\text{m}$ gebildet hatten. Die Farbe der Proben variierte von weiß bei reinem $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ bis zu hellem Grau bei eisenhaltigen Proben. Eine kontinuierliche Änderung der Farbe in Abhängigkeit vom Eisengehalt konnte nicht beobachtet werden.

Im Gegensatz zur Mischkristallreihe Lazulith-Scorzalith ließen sich in fast allen Proben der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe Nebenphasen nachweisen.

Als phasenrein unterhalb der pulverröntgenographischen Nachweisgrenze können die Proben mit $x_{\text{Fe}}=0.125$ und 0.750 bezeichnet werden. In den Hydrothermalsynthesen wurden Berilit (AlPO_4), in den Mg-reichen Proben Farringtonit und in den Fe-reichen Sarcopsid als Nebenphasen nachgewiesen (Abb. 4-2).

Der Gesamtanteil der Nebenphasen, der mittels der Rietveld-Verfeinerungen der Röntgendaten bestimmt wurde, betrug max. 8 Gew% (Beispiel: MgP-2). In Tabelle 4-3 (Anhang 10.1) sind die Nebenphasen, die in den Proben auftraten, dargestellt und die Abbildungen 10-6 e-h (Anhang 10-6) zeigen das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerungen.

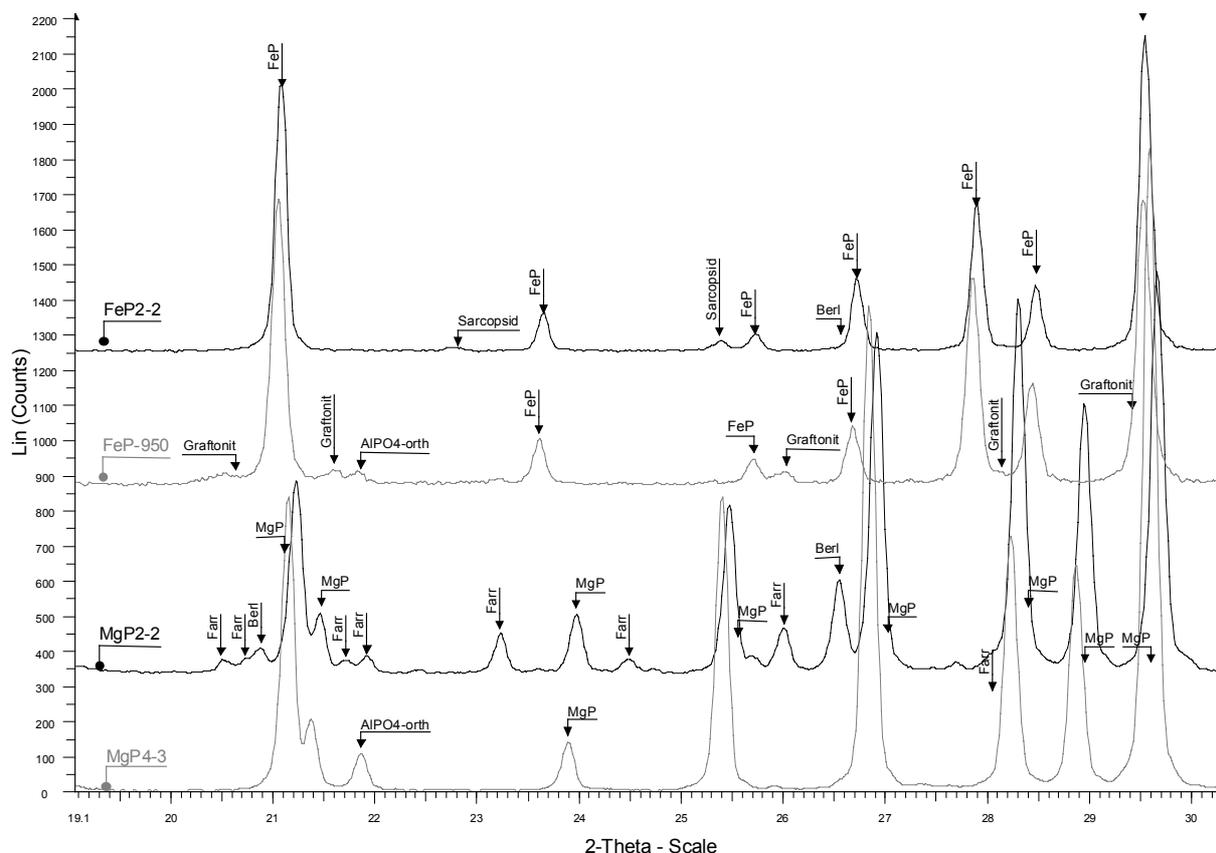
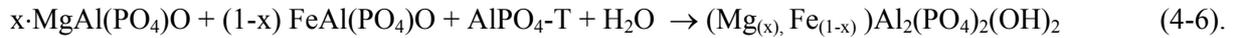


Abb. 4-2: Ergebnisse verschiedener Synthesen für die $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe mit auftretenden Nebenphasen. FeP2-2 und MgP2-2 wurden hydrothermal bei 1023 K und 0.2 GPa synthetisiert. Die Synthesen der Proben FeP-950 und MgP4-3 wurden bei Normaldruck und 1223 K respektive 1573 K durchgeführt.

4.7 Lazulith, Scorzalith und Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle

Lazulith, Scorzalith und die Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle wurden hydrothermal synthetisiert. Stöchiometrische Ausgangsmischungen wurden aus unter Normaldruck synthetisiertem $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $\text{AlPO}_4\text{-T}$ nach der folgenden Gleichung mit $x=0$ bis $x=1$ eingewogen:



Die Ausgangsmischungen für die Mischkristallsynthesen wurden in Zusammensetzungsschritten von 12.5-mol%- eingewogen. Zusätzlich wurde eine Mischung mit $x_{\text{Fe}}=0.0625$ hergestellt. Die Mischungen wurden im Mörser homogenisiert und nach der Doppelkapseltechnik präpariert. Die innere Kapsel wurde jeweils mit 70 bis 100 mg Probensubstanz und ca. 20 μl H_2O befüllt. Die äußere Kapsel enthielt neben der inneren Kapsel ca. 350 mg Puffer und ca. 60 μl H_2O . Als Feststoffpuffer wurde der QFI-Puffer eingesetzt. Die Synthesen wurden bei 0.3 GPa und 773 K durchgeführt. Die Dauer betrug 3 Tage.

Die Produkte der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe bestanden aus feinkörnigen nicht idiomorphen Kristallen mit einer Korngröße von 1-10 μm . Die Färbung der Proben variierte von weiß bis hellblau entsprechend dem steigendem Eisengehalt.

Alle Proben wurden röntgenographisch auf ihre Phasenreinheit geprüft. Im Rahmen der röntgenographischen Nachweisgrenzen konnten keine weiteren Nebenphasen gefunden werden. Eine Ausnahme bildet die Probe mit einem Eisengehalt von $x_{\text{Fe}} = 0.0625$ (Abb. 4-3). Diese enthielt 1.4 Gew % Farringtonit, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, und 1.0 Gew% $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$. Beide Phasen bilden Mischkristalle, bei denen Mg^{2+} durch Fe^{2+} ersetzt wird (Annersten et al., 1980; Knitter et al., 1999). Nimmt man an, dass der gesamte Gehalt an Mg^{2+} , der in diesen beiden Phasen vorhanden ist, dem Mischkristall entzogen wurde, so steigt der Eisengehalt des Mischkristalls maximal von $x_{\text{Fe}} = 0.0625$ auf $x_{\text{Fe}} = 0.0640$. Dies zeigt, dass die Gehalte an Farringtonit und $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ nur einen geringen Einfluss auf die Zusammensetzung des Mischkristalls haben. Das Ergebnis dieser Rietveldverfeinerung sowie das für Lazulith und Scorzalith ist in Abbildung 10-6 b-d (Anhang 10-6) dargestellt

Die Synthesebedingungen für die einzelnen in diesem Kapitel beschriebenen Substanzen sind in Tabelle 4-1 (Anhang 10.1) und die der hydrothermalen Synthesen in Tabelle 4-2 (Anhang 10.1) zusammengefasst.

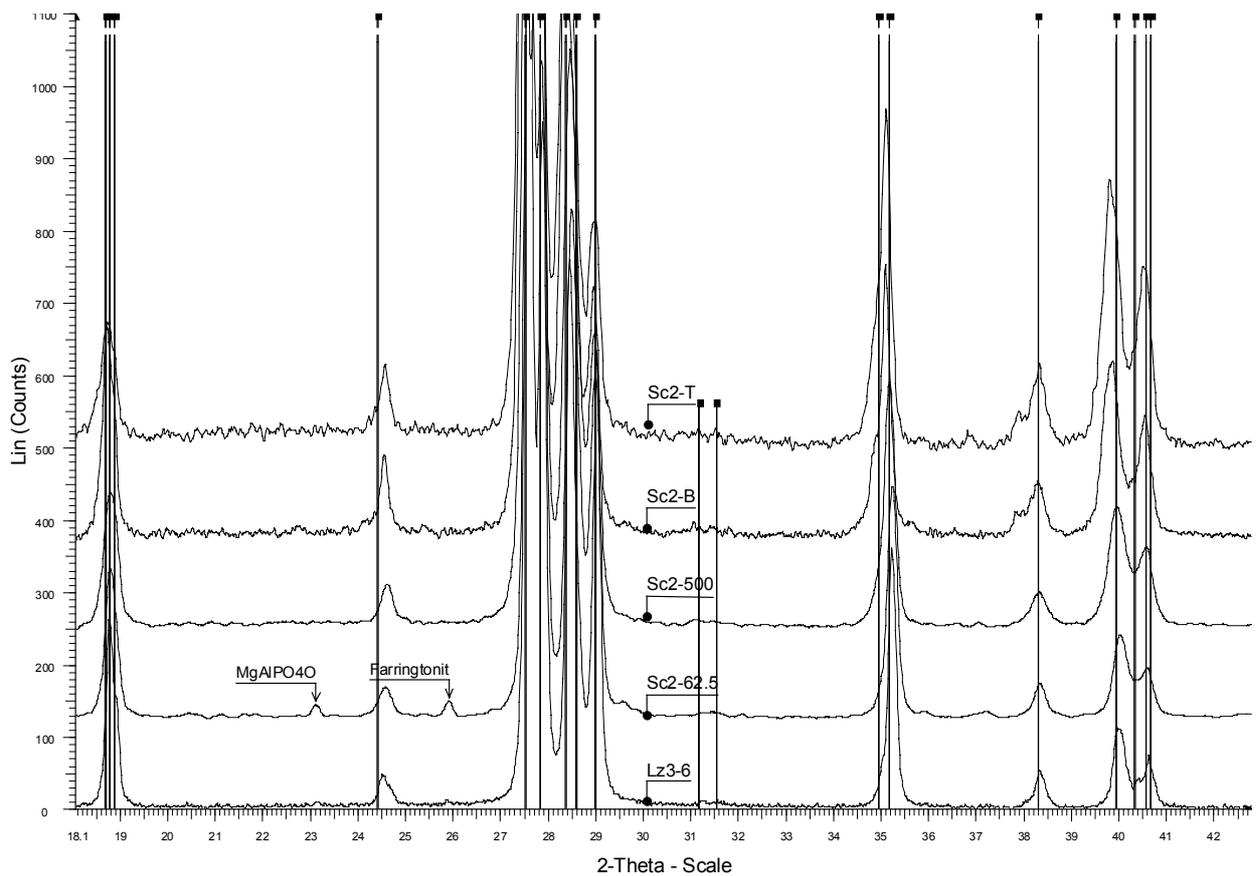


Abb. 4-3: Ergebnisse verschiedener Synthesen bei 773 K und 0.3 GPa für die Mischkristallreihe Lazulith-Scorzalith mit Nebenphasen in der Probe mit $x_{Fe}=0.0625$.

4.8 Zusammenfassung der Synthese-Ergebnisse

4.8.1 Vorsynthesen

Bei den Vorsynthesen, bei denen die Ausgangssubstanzen für weitere Synthesen hergestellt wurden, stellte sich heraus, dass die Produkte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{AlPO}_4\text{-T}$ nicht einphasig sind, sondern aus zwei oder auch mehr Phasen bestehen. „ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ “ ist eine Mischung aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, und im „ $\text{AlPO}_4\text{-T}$ “ konnten mindestens drei AlPO_4 -Modifikationen gefunden werden, wobei die orthorhombische Phase, die eine dem Tridymit ähnlichen Struktur hat, den Hauptanteil ausmacht (Graetsch, 2001, 2000).

Bei den weiteren Synthesen spielte der Aspekt, dass „ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ “ und „ $\text{AlPO}_4\text{-T}$ “ Mischungen aus verschiedenen Modifikationen sind, anscheinend keine signifikante Rolle. Am Beispiel des Berlinits, der nach zwei verschiedenen Methoden hydrothermal synthetisiert wurde, zeigte sich, dass es sowohl mit „ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ “ als auch „ $\text{AlPO}_4\text{-T}$ “ möglich ist, phasenreinen Berlinit herzustellen (Abb. 10-6a, Anhang 10-6).

Bei der Synthesemethode mit „ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ “ und H_3PO_4 als Ausgangssubstanzen konnten größere Einkristalle mit bis zu 500 μm synthetisiert werden. Dagegen ist die Ausbeute mit ~ 100 mg gering. Die zwei-

te Methode, die auf der Phasenumwandlung von $\text{AlPO}_4\text{-T}$ zu Berlinit basiert, ist mit einer Ausbeute von ~ 300 mg besser geeignet, um größere Mengen Berlinit, wenn auch mit signifikant kleineren Kristallen, zu erhalten. Besteht jedoch ein Interesse an großen idiomorphen Berlinit-Einkristallen, so ist die erste Methode zu bevorzugen.

Häufige Nebenphasen bei der ersten Methode waren Böhmit und Trolleit, bei denen der Grund für ihre Bildung nicht zu klären war (Abb. 4-1). Bei der zweiten Methode mit $\text{AlPO}_4\text{-T}$ als Ausgangssubstanz bildete sich als Nebenphase Augelit (Abb. 4-1). Dieser ist neben Berlinit bei der Synthesetemperatur von 773 K noch stabil. Erst bei höheren Synthesetemperaturen wird das Stabilitätsfeld des Augelits verlassen.

4.8.2 $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe

Allgemein ließ sich feststellen, dass die Synthesen der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe in nahezu allen Proben Verunreinigungen wie Graftonit/Sarcopsid, Berlinit, Farringtonit und eine orthorhombische AlPO_4 -Modifikation aufweisen. Insgesamt variierte der Anteil der Fremdphasen an den Proben zwischen 1 bis 8 Gew%. Dies ist unabhängig davon, ob Synthesen im Pt-Tiegel, in evakuierten SiO_2 -Glasampullen im Hochtemperaturofen oder hydrothermal durchgeführt wurden.

Eine noch vorhandene orthorhombische AlPO_4 -Modifikation wies auf eine nicht vollständig abgelaufene Reaktion hin. Durch erneutes Tempern der Produkte bei steigenden Temperaturen konnte der Anteil der AlPO_4 -Modifikation verringert werden, aber er verschwindet nicht vollständig. Auch ein Überschuss an MgO in der Ausgangsmischung löste das Problem der auftretenden AlPO_4 -Modifikation nicht.

Die einzigen Proben, die als phasenrein unterhalb der Nachweisgrenze bezeichnet werden können, waren die hydrothermal synthetisierten Proben mit $x_{\text{Fe}}=0.125$ und 0.750. Tabelle 4-3 (Anhang 10-1) fasst die nachgewiesenen Nebenphasen in den Proben zusammen, und in Abb.4-4 (Anhang 10-6) sind die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen für einige Proben dargestellt.

4.8.3 Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe

Für die Proben der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe gelang es im Gegensatz zu den Proben der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe im Rahmen der Messgenauigkeit phasenreine Proben zu synthetisieren (Abb. 4-3). Eine Ausnahme bildete eine Probe mit einem Eisengehalt von $x_{\text{Fe}} = 0.0625$. Diese enthielt 1.4 Gew % Farringtonit, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, und 1.0 Gew% $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$.

Anhand des Vergleichs der Proben Sc2-T, die mit $\text{AlPO}_4\text{-T}$ synthetisiert wurde, und Sc2-B, bei der Berlinit eingesetzt wurde, konnte kein signifikanter Einfluss der verwendeten Modifikation auf das Ergebnis beobachtet werden (Abb. 4-2). Daher wurde für die Synthesen $\text{AlPO}_4\text{-T}$ verwendet.

5. Stabilität von Lazulith, Scorzalith, $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$

Die p,T -Stabilität von Lazulith, Scorzalith, $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ wurde mittels *In-situ*-Röntgenpulverdiffraktionsexperimenten (Max 80), Hydrothermal-Experimenten, *In-situ*-Röntgeneinkristalldiffraktionsexperimenten (AED), sowie einzelner Hochdruckexperimente untersucht.

5.1 p,T -Stabilität von Lazulith und Scorzalith

5.1.1 *In-situ*-Röntgenpulverdiffraktionsexperimente

Scorzalith wurde in den Experimenten Drücken bis 5.4 GPa und Temperaturen bis 1073 K ausgesetzt. Lazulith (Laz-20) wurde bei Drücken bis 6.1 GPa und Temperaturen bis 873 K untersucht. Der bei den *In-situ*-Röntgenpulverdiffraktionsexperimenten verwendete Scorzalith (Sc2-T) und Lazulith (Lz-20) wurde bei 773 K und 0.3 GPa unter der Verwendung des QFI-Puffers synthetisiert.

In-situ-Röntgenspektren, aufgenommen bei variablem Druck und variabler Temperatur, zeigen, dass für Lazulith und Scorzalith in einem Druckbereich von Normaldruck bis zu 5.3 GPa und bei Temperaturen von bis zu 873 respektive 973 K keine Phasenumwandlung und kein Zerfall in andere Phasen stattfindet. In Abbildung 5-1 ist exemplarisch die Änderung der energiedispersiven Röntgenspektren für Scorzalith in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Mit steigendem Druck verschieben sich die Peaklagen sowohl des Scorzaliths als auch des Lazuliths zu höheren Energien. Bei einem Druck von 5.2 GPa und steigenden Temperaturen erfolgt dagegen eine Verschiebung der Peaklagen zu niedrigeren Energien.

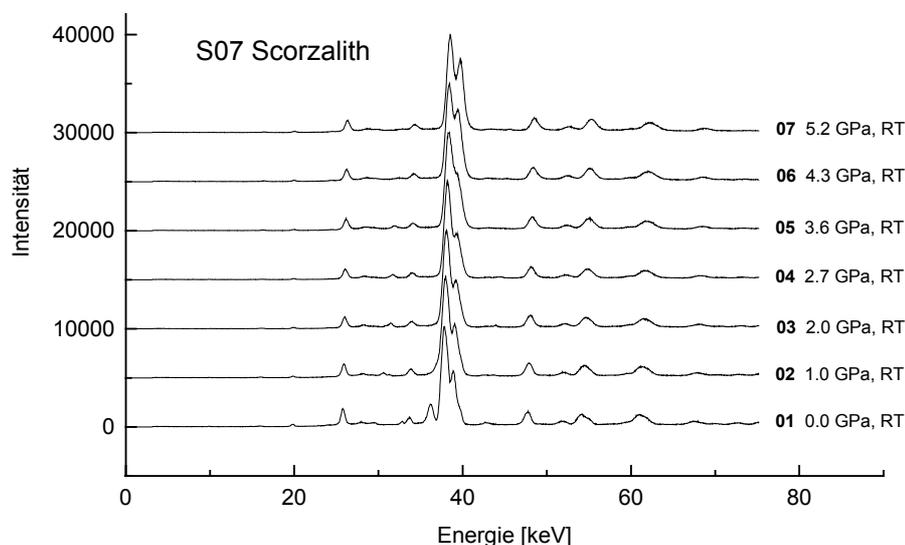


Abb. 5-1: Energiedisperse *In-situ*-Röntgenspektren des reinen Scorzaliths für Drücke bis zu 5.23 GPa. Bei Drücken bis zu 5.23 GPa konnte für Scorzalith weder eine Phasenumwandlung noch ein Zerfall in andere Phasen beobachtet werden

5.1.2 p, T -Stabilität von Lazulith und Scorzalith unter QFI-Pufferung in Hydrothermal-Experimenten

Die p, T -Stabilität des reinen Lazuliths und Scorzaliths in Abhängigkeit von der f_{O_2} wurde mittels hydrothormaler Klammer-Experimente bestimmt. Um den Einfluss der Sauerstoffugazität auf die Lage der univarianten Linien der Reaktionen (**R1** und **R2**) zu quantifizieren, wurden QFI-gepufferte und ungepufferte Experimente durchgeführt und die Ergebnisse verglichen.

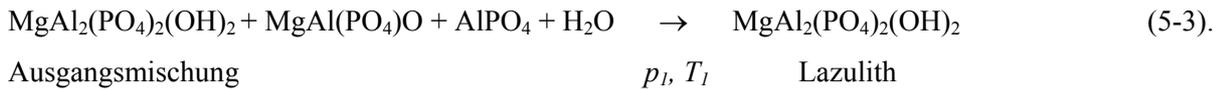


Da es sich hierbei um Entwässerungsreaktionen handelt, deren Lage im p, T -Stabilitätsfeld von der H_2O -Fugazität abhängen und ein Teil des Eisen in der Scorzalith-Komponente in dreiwertiger Form vorliegt, sind folgende Effekte zu erwarten:

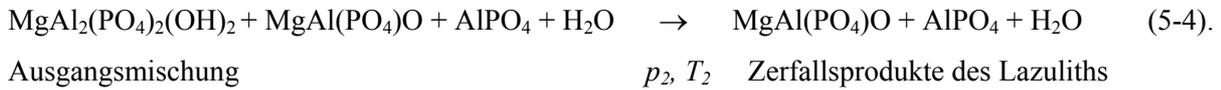
- (1) *Reduktion der H_2O -Fugazität*: Unabhängig vom Fe-Gehalt ist in Gegenwart des im Vergleich zum schwach oxidierenden Ni/NiO-Puffer reduzierend wirkenden QFI-Puffers damit zu rechnen, dass sich die univarianten Linien bei den oben genannten Reaktionen (Abb. 5-2) verschieben, da in Gegenwart des reduzierenden QFI-Puffers das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2$ stärker in Richtung auf die Produkte verschoben ist, als bei Ni/NiO-Pufferung. Zum Beispiel besteht bei 823 K und 0.3 GPa die fluide Phase in Gegenwart eines QFI-Puffers nach Daten von Grevel (1993) nur noch zu ca. 90 mol% aus H_2O . Die restlichen 10 mol% liegen in Form von O_2 und H_2 vor. Hierdurch wird die H_2O -Aktivität verringert, was die thermische Stabilität OH-haltiger Phasen reduziert und somit zu einer Verschiebung der univarianten Linien beider Reaktionen zu niedrigeren Temperaturen führen müsste.
- (2) *Reduktion der Fe^{3+} -Komponente*: Im Falle des Scorzaliths führt die niedrigere Sauerstoffugazität des QFI-Puffers zu einer Abnahme des Fe^{3+} -Anteiles (siehe Kapitel 6). Ob hierdurch die univariante Kurve zu höheren oder niedrigeren Temperaturen verschoben wird, kann nur experimentell und im Vergleich mit den Versuchen am Fe-freien Lazulith entschieden werden.

5.1.2.1 Klammer-Technik

Die Klammer-Technik ist eine Methode, um die Lage einer univarianten Reaktionskurve zum Beispiel in Abhängigkeit von der Temperatur und bei konstantem Druck näherungsweise zu bestimmen. Dabei wird eine Mischung der auf beiden Seiten einer univarianten Linie (z.B. der Reaktionen 5-1 oder 5-2) stabilen Phasen zusammengestellt. Im Experiment wird geprüft, welche Phasen in der Mischung bei den vorgegebenen Temperatur- und Druckbedingungen zunehmen und welche abnehmen. Für das Beispiel Lazulith gelten folgende Reaktionsgleichungen:



1. Fall: bei p_1, T_1 -Bedingungen nimmt der Anteil an Lazulith zu und der an $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, Berlinit und H_2O ab. Lazulith ist unter diesen p, T -Bedingungen die stabile Phase.



2. Fall: bei p_2, T_2 -Bedingungen nimmt der Anteil an $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, Berlinit und H_2O zu und der an Lazulith ab. $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, Berlinit und H_2O sind unter diesen p, T -Bedingungen die stabilen Phasen.

Auf der einen Seite der Stabilitätsgrenze wird ein Experiment (Halbklammer) durchgeführt. Nimmt der Anteil des Lazuliths zu, so gilt, dass man sich im p, T -Stabilitätsfeld des Lazuliths befindet. Um die Halbklammer auf der anderen Seite der Stabilitätsgrenze zu schließen, wird in weiteren Experimenten die Temperatur so lange geändert, bis der Anteil der Zerfallsprodukte des Lazuliths, $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und Berlinit (AlPO_4), zunimmt und damit deren p, T -Stabilitätsfeld erreicht ist. Die Phasengrenzlinie verläuft zwischen den beiden Werten, die durch die beiden Halbklammern bestimmt wurden.

5.1.2.2 Versuchsdurchführung

Für die Klammerversuche, mit denen die p, T -Lage der Zerfallsreaktion für die Endglieder Lazulith und Scorzalith bestimmt wurde, wurde eine Mischung aus 40 mol% Lazulith bzw. Scorzalith mit 60 mol% $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O} + \text{AlPO}_4$ -T bzw. $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O} + \text{AlPO}_4$ -T eingewogen. Die Probe wurde nach der Doppelkapseltechnik (Eugster, 1962) unter Verwendung des QFI-Puffers präpariert. Zusätzlich wurden Probenkapseln (Einfachkapseln) ohne Puffer präpariert. Letztere äquilibrierten unter den Bedingungen, die denen des Ni/NiO-Puffers nahe kommen. Beide Kapseln, die Einfach- und die Doppelkapsel, wurden zusammen in einen Autoklaven gegeben. Damit konnten nebeneinander zwei Versuche bei gleichen p, T -Bedingungen, aber unterschiedlichen Sauerstoff fugazitäten durchgeführt werden. Die Versuche fanden bei konstanten Drücken von 0.1, 0.2 und 0.3 GPa und variablen Temperaturen statt. Die Experimente dauerten 7 Tage.

Danach wurden die Proben röntgenographisch über einen Bereich von 10-60 °2 θ untersucht, um den Phasenbestand zu prüfen. In den meisten Fällen reagierte die Lazulith- oder Scorzalith-haltige Mischung in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur fast vollständig zu Lazulith oder Scorzalith sowie zu $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ oder $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und Berlinit. Wenn sich in der Mischung nur der Anteil der Phasen geändert hatte, aber sowohl Edukte als auch Produkte qualitativ nachgewiesen werden konnten, wurde mit der Rietveld-Methode der Phasenbestand quantitativ bestimmt.

Die Produkte der hydrothermalen Klammerversuche bei 0.1, 0.2 und 0.3 GPa bestehen aus feinkörnigen Pulvern, die je nach Zusammensetzung eine weiße bis hellblaue Farbe haben. Die Lazulith- respektive Scorzalith-Kristalle haben eine Größe zwischen 1 und 10 μm . Die $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ - und $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Kristalle sind mit bis zu 15 μm etwas größer.

5.1.2.3 Ergebnisse

Univariante Kurve der Lazulith-Stabilität:



Aufgrund der Größe der experimentellen Klammern konnte bei verschiedenen f_{O_2} kein signifikanter Unterschied in der Lage der univarianten Kurve für die Reaktion R1 im p - T -Stabilitätsfeld festgestellt werden (Abb. 5-2). Damit konnte auch nicht entschieden werden, ob durch die unterschiedlichen Wasseraktivitäten eine Verschiebung der univarianten Kurve verursacht wird.

Univariante Kurve der Scorzalith-Stabilität:



Am Beispiel der beiden Proben SFB-2i (unter QFI-Pufferung) und SFB-2a (ohne Pufferung) zeigte sich, dass die Phasenzusammensetzung der Ausgangsmischung von 38 % Scorzalith, 36 % $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und 23 % Berlinit sich für die Probe SFB-2i zu 8 % Scorzalith, 57 % $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und 35 % Berlinit sowie für SFB-2a zu 70 % Scorzalith, 20 % $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und 10 % Berlinit geändert hatte. Die fehlenden Prozente sind Verunreinigungen wie zum Beispiel Augelit. Damit ist bei einer Temperatur von 745 K und einem Druck von 0.2 GPa unter QFI-Pufferung $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, Berlinit und H_2O stabil, während ohne Pufferung Scorzalith stabil ist. Für einen weiteren Messpunkt, der bei 808 K und 0.3 GPa lag, konnte identisches Verhalten beobachtet werden (Abb. 5-2).

Dies zeigt, dass bei Drücken von 0.2 und 0.3 GPa die Stabilitätskurve des Scorzaliths unter Kontrolle des QFI-Puffers im Vergleich zum ungepufferten Fall zu niedrigeren Temperaturen verschoben wurde. Bei einem Druck von 0.1 GPa konnte kein signifikanter Unterschied in der Lage der Klammern für QFI- respektive ungepufferte Versuche festgestellt werden.

Da die genaue Lage der Stabilitätskurve aufgrund der großen Fehler nicht enger eingegrenzt werden kann, kann der Betrag für die Verschiebung nur grob abgeschätzt werden. Bei QFI-Pufferung verschiebt sich die univariante Kurve des Scorzalith-Zerfalls (5-2) im Vergleich zu ungepufferten Proben zu niedrigeren Temperaturen um möglicherweise 15(10)°. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5-1(Anhang 10.2), 5-2 (Anhang 10. 2) und in Abb. 5-2 dargestellt.

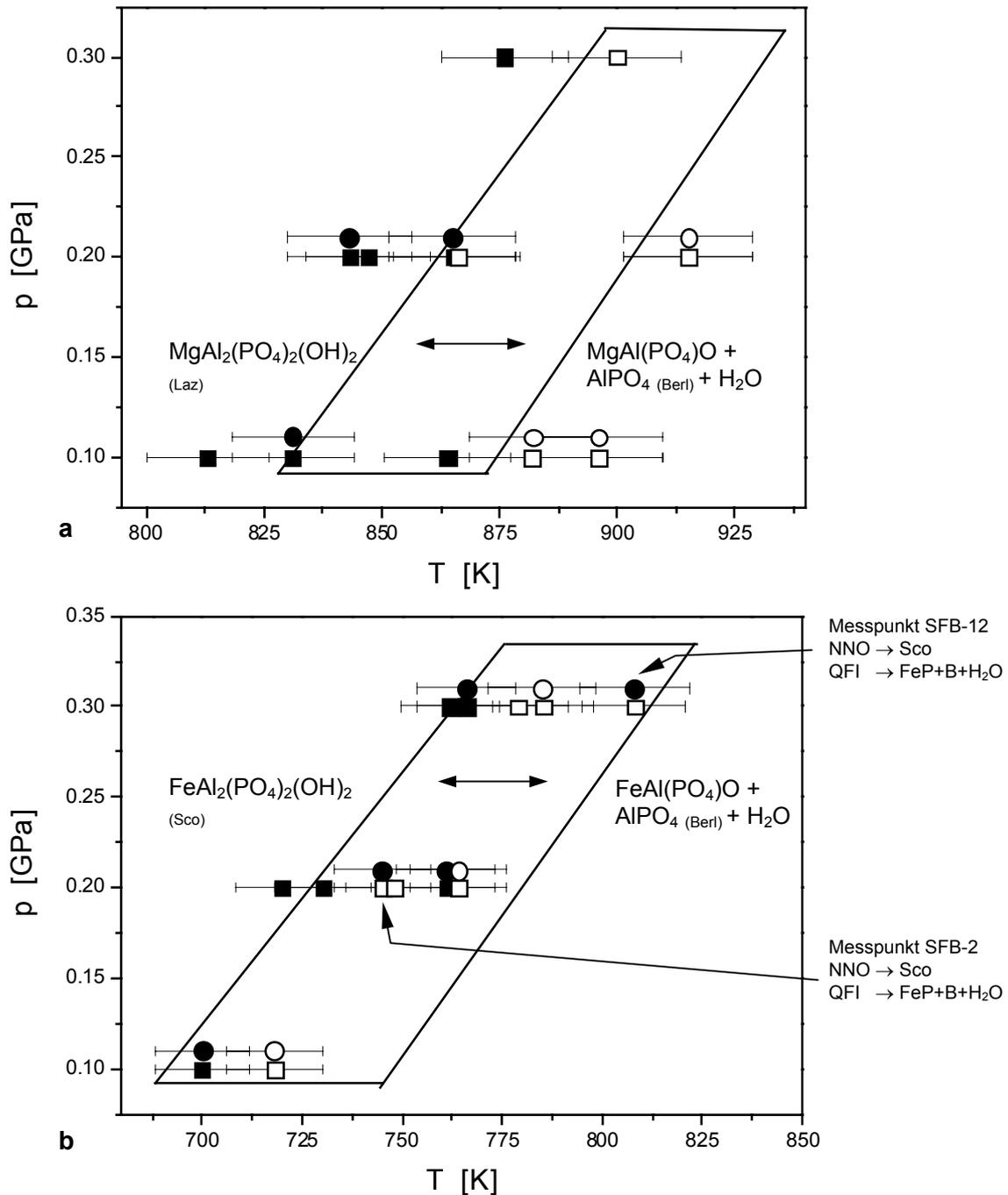


Abb. 5-2 a, b: Die p, T -Stabilität der Endglieder Lazulith (**a**) und Scorzalith (**b**) unter den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers sowie ungepuffert ($\sim Ni/NiO$ -Puffer).

Die schwarzen gefüllten Quadrate stellen Messpunkte unter QFI-Pufferung dar, an denen Lazulith respektive Scorzalith stabil sind, und die offenen solche, bei denen die Zerfallsprodukte $MgAl(PO_4)O$ und $FeAl(PO_4)O$ stabil sind. Die schwarzen oder offenen Kreise stellen die analogen Phasen bei $\sim Ni/NiO$ -Pufferung dar. Diese Messpunkte wurden um 0.01 GPa zu höheren Drücken verschoben, um sie von den Messpunkten unter QFI-Pufferung deutlich abzusetzen. Markiert sind für Scorzalith die Messpunkte, bei denen unter QFI-Pufferung $FeAl(PO_4)O$ und bei $\sim Ni/NiO$ -Pufferung Scorzalith stabil ist (1:SFB-12; 2:SFB-2). Die Felder geben die Bereiche an, in denen die Stabilitätsgrenzen liegen.

5.2 *p,T*-Stabilität von MgAl(PO₄)O, FeAl(PO₄)O und (Mg, Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallen

5.2.1 Untersuchungen der Phasenumwandlungen von MgAl(PO₄)O und FeAl(PO₄)O

5.2.1.1 Versuchsdurchführung

Für die *In-situ*-Röntgendiffraktionsexperimente (Max 80) an FeAl(PO₄)O wurden eine Hydrothermalprobe (FeP-2), die bei 1023K, 0.2 GPa und unter Verwendung des QFI-Puffers hergestellt wurde, sowie zwei Proben (FeP-D; FeP4-8), die in evakuierten SiO₂-Ampulle in Gegenwart einer Fe-Tablette bei 1223 K hergestellt wurden, verwendet. Für den Probenaufbau in der Druckzelle wurde sowohl die Variante mit einer Probe als auch mit zwei Proben angewendet (Abb. 3-7). Mit dieser Versuchsanordnung können zwei Proben unter nahezu identischen *p,T*-Bedingungen wechselweise gemessen werden.

FeAl(PO₄)O wurde bei Drücken bis 5.5 GPa und 1173 K untersucht. In den Experimenten mit MgAl(PO₄)O wurde eine Probe (MgP4-13) eingesetzt, die bei 1573 K im Ofen hergestellt worden war. Die energiedispersiven Röntgenspektren der Probe wurden bei Drücken bis 4.0 GPa und Temperaturen bis 1073 K gemessen.

5.2.1.2 Ergebnisse

In-situ-Röntgenpulverdiffraktionsexperimente bei 1.0 GPa und Raumtemperatur zeigten, dass sowohl für MgAl(PO₄)O als auch für FeAl(PO₄)O im Druckbereich zwischen Normaldruck und 1.0 GPa eine Phasenumwandlung stattgefunden hatte. Für MgAl(PO₄)O wurde diese β''-α'-Umwandlung schon von Holland und Segnit (1980) beschrieben. Bei Raumtemperatur und einem Druck von 0.5 GPa wandelt sich β''-MgAl(PO₄)O im Zuge einer isomorphen Phasenumwandlung in α'-MgAl(PO₄)O um. Diese Phasenumwandlung lässt sich bei Normaldruck auch durch eine Temperaturerhöhung induzieren und findet dann bei 485°C statt (Schmid-Beurmann et al., 2002). Für FeAl(PO₄)O konnte bei Normaldruck und Temperaturen bis zu 925 K in DSC-Messungen keine Phasenumwandlung beobachtet werden (aus Schmid-Beurmann et al., 2002). Die Struktur der bei Raumtemperatur vorliegenden β''-Modifikation wurde durch Hesse & Cemič (1994a) für MgAl(PO₄)O und durch Hesse & Cemič (1994b) für FeAl(PO₄)O bestimmt. Da die Strukturen der beiden β''-Phasen isotyp sind, lag es nahe, für die druckinduzierte Phasenumwandlung bei FeAl(PO₄)O einen ähnlichen Mechanismus wie bei MgAl(PO₄)O anzunehmen. Auch die Struktur der α'-Modifikation von MgAl(PO₄)O ist bereits bekannt. (Schmid-Beurmann et al., 2002) (siehe Kapitel 2.2.2).

In Abbildung 5-3 sind die Röntgenspektren des FeAl(PO₄)O in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Diese zeigen, dass die β''-α'-Phasenumwandlung reversibel ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass aufgrund des experimentellen Aufbaus kein einheitlicher Druck über der gesamten Probe herrscht, sondern dieser

über den Probenquerschnitt zum Rand hin nichtlinear abnimmt. Bei der Aufnahme eines Röntgenspektrums werden daher Probenbereiche gemessen, die unterschiedlichen Drücken unterliegen. Dadurch können zwei scheinbar koexistierende Phasen beobachtet werden.

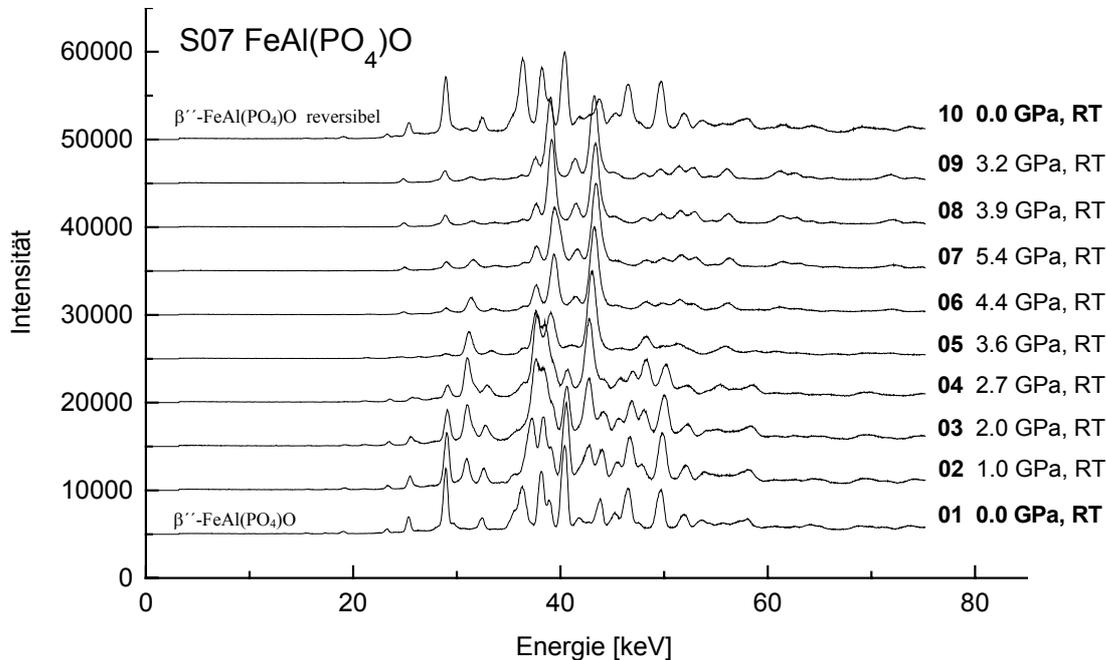


Abb. 5-3: *In-situ*-Röntgenspektren des reinen $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Bei 1.0 GPa hatte die Phasenumwandlung von $\beta''\text{-FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ nach $\alpha'\text{-FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ bereits stattgefunden. Das oberste Spektrum wurde anschließend bei Normaldruck gemessen und zeigt wieder die β'' -Phase.

5.2.2 Untersuchungen an $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ in der Diamantstempelzelle am AED

Um festzustellen, ob die Phasenumwandlung des $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ analog zu der $\beta''\text{-}\alpha'$ -Phasenumwandlung des $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ist und ob die beiden α' - Hochdruckmodifikationen isotyp sind, wurden die Zellparameter von $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ in Abhängigkeit vom Druck untersucht. Die Messungen erfolgten an einem Einkristall in einer Diamantstempelzelle (DAC) an einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED).

5.2.2.1 Versuchsdurchführung

Die verwendeten $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Einkristalle wurden hydrothermal bei 1073 K und 0.2 GPa synthetisiert (Probe Sco-22; Schmid-Beurmann). Zwei Einkristalle mit einer Größe von $125 \times 100 \times 80 \mu\text{m}$ wurden ausgewählt. Untersuchungen unter einem Polarisationsmikroskop zeigten keine Auffälligkeiten, die auf eine Verzwilligung oder anhängende Kristallindividuen hindeuteten.

Für den ersten Einkristall (X-1) wurden Messungen bei Normaldruck und 1.007(6) GPa in der Diamantstempelzelle durchgeführt. Der Kristall X-1 wurde bei einer notwendigen Neupräparation des gaskets

(Dichtung) durch den Kristall X-2 ersetzt. Der zweite Kristall (X-2 in Abb.3-10) wurde bei 1.951(5) GPa, 1.688(4) GPa und 0.625(2) GPa gemessen. Bei Normaldruck wurde an Kristall X-2 auf einem Standardgoniometerkopf eine weitere Messung durchgeführt, um zu prüfen, ob die Phasenumwandlung reversibel ist

5.2.2.2 Ergebnisse

In-situ-röntgenographische Einkristalluntersuchungen am AED zeigen, dass bei FeAl(PO₄)O zwischen 1.007(6) GPa und 1.950(5) GPa eine Phasenumwandlung stattgefunden hat. Es wurde angenommen, dass die α'-Phase von FeAl(PO₄)O analog zur α'-Phase von MgAl(PO₄)O in der Raumgruppe P2₁/c kristallisiert. Diese Annahme wurde durch die Messdaten bestätigt. Der Winkel β der β''-Modifikation verkleinert sich charakteristisch von 97.8(1)° zu 91.1(1)°. Dieses Verhalten entspricht der β''-α'-Umwandlung bei MgAl(PO₄)O. Auch hier verändert sich der Winkel β von ~98° auf ~91° (Hesse & Cemič, 1994). Der Vergleich der anderen Zellparameter bei der β''-α'-Phasenumwandlung des FeAl(PO₄)O mit denen des MgAl(PO₄)O (Probe R06 Schmid-Beurmann, 2001) zeigt ebenso, dass die druckabhängigen Änderungen nahezu analog verlaufen. In Tabelle 5-3 (Anhang 10.2) sind die Zellparameter für FeAl(PO₄)O in Abhängigkeit vom Druck aufgelistet. Der Zellparameter *b* nimmt bei FeAl(PO₄)O und MgAl(PO₄)O linear ab, und der Zellparameter *c* ändert sich sprunghaft. Nur der Zellparameter *a* zeigt eine Abweichung vom analogen Verhalten, da er sich für FeAl(PO₄)O sprunghaft vergrößert, aber für MgAl(PO₄)O linear verändert. Zum Vergleich sind die Zellparameter $a_i = \{a, b, c, \beta \text{ und } V_m\}$ von MgAlPO₄O und FeAlPO₄O in Abb. 5-4 normiert dargestellt. Die Normierung erfolgte gemäß der Formel:

$$\hat{a}_i(P) = a_i(p) / a_i(1 \text{ bar}) \quad (5-3).$$

Das Molvolumen sowohl von FeAl(PO₄)O als auch von MgAl(PO₄)O verringert sich bei der Phasenumwandlung sprunghaft. Dabei nimmt das Molvolumen bei MgAl(PO₄)O um ~2.2 % und bei FeAl(PO₄)O um ~2.3 % ab.

Aus diesen Analogien lässt sich schließen, dass sich durch Druckerhöhung bei den beiden bei Raumtemperatur isotypen β''-Modifikationen des FeAl(PO₄)O und MgAl(PO₄)O eine Phasenumwandlung in die isotypen α'-Modifikationen induzieren lässt.

Bei einer abschließenden Messung des Kristalls bei Normaldruck auf einem Standardgoniometerkopf auf dem AED lag wieder die β''-Phase vor. Dies bestätigt die Reversibilität, der α'-β''-Phasenumwandlung des FeAl(PO₄)O, wie sie bereits bei den Röntgenpulverspektren beobachtet wurde.

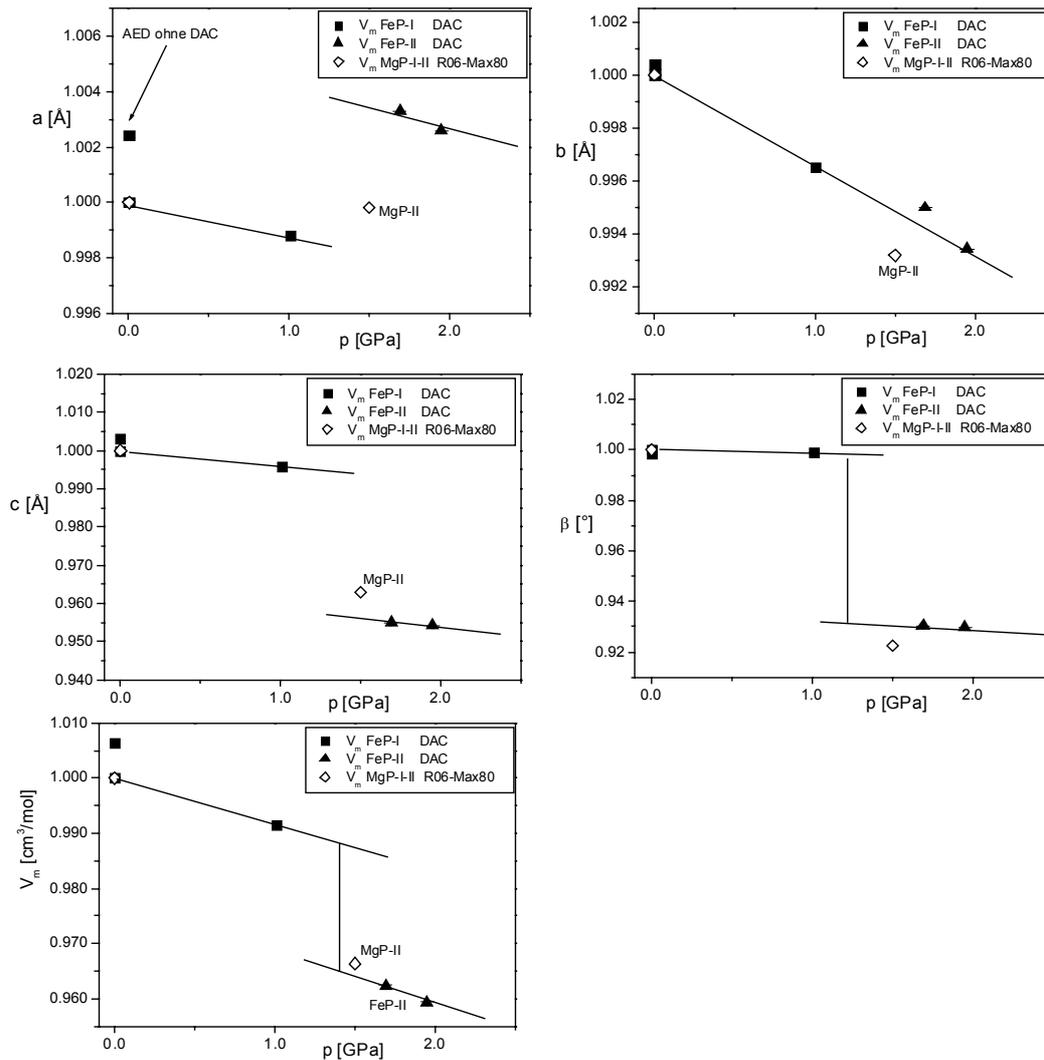


Abb. 5-4: Normierte Zellparameter für $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ bei Drücken von 1.95, 1.7, 1.0 GPa und unter Normaldruckbedingungen. Bei 1.95 GPa hat bereits die α' - β'' -Phasenumwandlung stattgefunden. Der Zellparameter b ändert sich nahezu linear, während die Zellparameter a und c sich sprunghaft ändern. Der Winkel β verkleinert sich charakteristisch von $97.8(1)^\circ$ in der β'' -Modifikation zu $91.1(1)^\circ$ in der α' -Modifikation. Zum Vergleich sind die normierten Zellparameter für $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, die mit Ausnahme des Zellparameters a ein analoges Verhalten aufweisen, bei Normaldruckbedingungen und 1.5 GPa dargestellt (Probe R06 Schmid-Beurmann, 2001).

5.2.3 Phasenumwandlungen in der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe

5.2.3.1 Versuchsdurchführung

Die β'' - α' -Phasenumwandlung wurde ebenso für die Mischkristalle mittels *In-situ*-Röntgenpulverdiffraktionsexperimenten bei erhöhtem Druck und Temperatur untersucht. Die verwendeten Mischkristalle der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe wurden hydrothermal bei 0.2 GPa und 1023 K in Gegenwart des QFI-Puffers synthetisiert. Die Proben FeP-250-2, FeP-500-2 und FeP-750-2 wurden Drücken bis 4.0 GPa

und Temperaturen bis zu 1073 K ausgesetzt. Zum Vergleich wurde jeweils ein Endglied (FeP4-8 oder MgP4-13) als zweite Probe neben den Mischkristallen gemessen.

5.2.3.2 Ergebnisse

Die Mischkristalle mit den Zusammensetzungen $x_{Fe}=0.25$, $x_{Fe}=0.50$ und $x_{Fe}=0.75$ zeigen ein dem der Endglieder $MgAl(PO_4)O$ und $FeAl(PO_4)O$ vergleichbares Verhalten. Im Druckbereich zwischen 0.1 GPa und 1.0 GPa findet bei allen drei Proben eine Phasenumwandlung statt. Unter Verwendung der Zellparameter der Endglieder konnten die Molvolumina (Tab. 7-1, Anhang 10.4) aus den Zellparametern der Mischkristalle, die mit der LeBail-Methode (*pattern-matching*-Methode) bestimmt wurden, berechnet werden. Ein direkter Vergleich der Röntgenspektren der Mischkristalle mit denen der Endglieder zeigt, dass die Spektren für α' - $MgAl(PO_4)O$ und α' - $Mg_{0.75}Fe_{0.25}Al(PO_4)O$ nahezu identisch sind (Abb. 5-5). Die Spektren von α' - $Mg_{0.5}Fe_{0.5}Al(PO_4)O$ und α' - $Mg_{0.25}Fe_{0.75}Al(PO_4)O$ entsprechen stattdessen dem des α' - $FeAl(PO_4)O$ (Abb. 5-5).

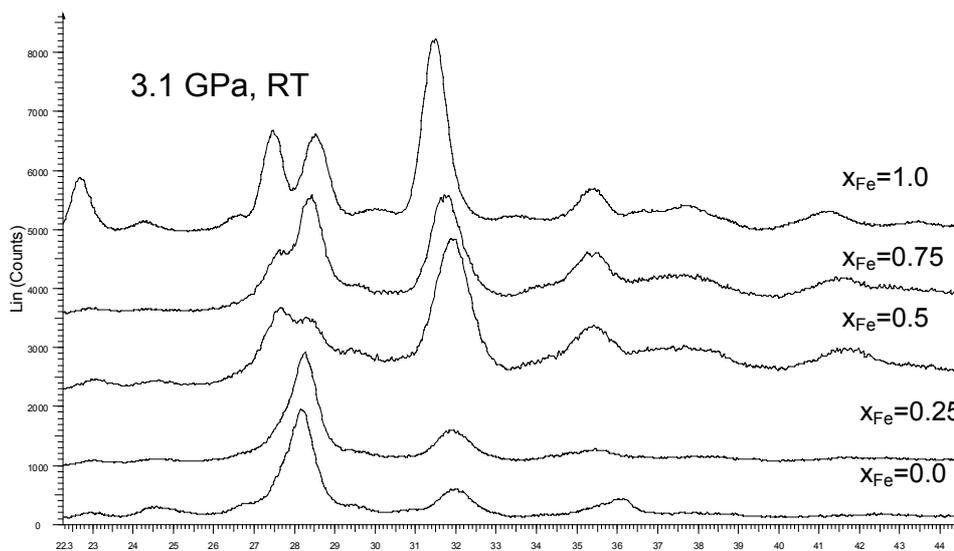


Abb. 5-5: Röntgenspektren der Endglieder α' - $MgAl(PO_4)O$ und α' - $FeAl(PO_4)O$ sowie dreier α' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristalle bei $p = 3.1$ GPa und Raumtemperatur.

In Abbildung 5-6 sind die Phasenbeziehungen im System $MgAl(PO_4)O$ - $FeAl(PO_4)O$ dargestellt und Druck- und Temperaturwerte für die Phasenumwandlungen angegeben.

Bei Standardbedingungen von 298 K und 0.1 MPa besteht zwischen den isotypen Verbindungen β'' - $MgAl(PO_4)O$ und β'' - $FeAl(PO_4)O$ vollständige Mischbarkeit.

5.2.4 Das System MgAl(PO₄)O-FeAl(PO₄)O

Bei Normaldruck und einer Temperatur von 485°C wandelt sich β'' -MgAl(PO₄)O im Zuge einer isomorphen Phasenumwandlung in α' -MgAl(PO₄)O um. Diese β'' - α' -Phasenumwandlung findet bei MgAl(PO₄)O auch bei Raumtemperatur und einem Druck von 0.5 GPa statt. Für FeAl(PO₄)O konnte bei Normaldruck und Temperaturen bis zu 925 K in DSC-Messungen keine Phasenumwandlung beobachtet werden (aus Schmid-Beurmann et al., 2002). Bei Drücken von 1.0 GPa und Raumtemperatur wandelt sich auch β'' -FeAl(PO₄)O in α' -FeAl(PO₄)O um. Dabei findet in Übereinstimmung zum Mg-Endglied eine isomorphe Phasenumwandlung statt. Aus der analogen Änderung der Zellparameter bei der druckinduzierten β'' - α' -Phasenumwandlung von MgAl(PO₄)O und FeAl(PO₄)O lässt sich schließen, dass beide α' -Phasen eine isotype Struktur aufweisen und vollständige Mischbarkeit auch in der α' -Mischkristallreihe vorliegt.

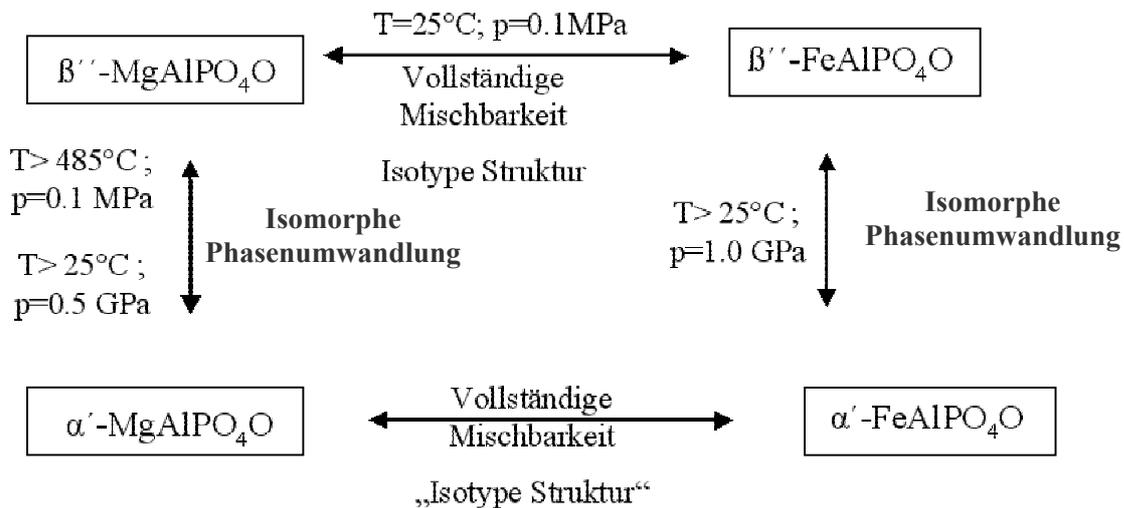


Abb. 5-6: Übersichtsdiagramm für die β'' - α' -Phasenbeziehungen im System MgAl(PO₄)O-FeAl(PO₄)O.

5.2.5 Hochdruck-Experimente

Ergänzend wurden einige Hochdruckversuche bei 0.8 GPa und Temperaturen von 1073 K, 1038 K und 953 K durchgeführt, um den Zerfall der Endglieder MgAlPO₄O und FeAlPO₄O in Gegenwart von Berlinit zu Farringtonit bzw. Graftonit, Korund und Berlinit gemäß folgenden Gleichungen zu prüfen:



Als Ausgangsmischungen verwendet wurden MgAlPO_4O respektive FeAlPO_4O und $\text{AlPO}_4\text{-T}$. Alle Proben wurden nach der Doppelkapselmethode (Eugster, 1962) hergestellt. Die Versuchsdauer betrug 19 h. Bei einer Temperatur von 1038 K war MgAlPO_4O in Gegenwart von Berlinit die stabile Phase. Entsprechend war FeAlPO_4O bei 953 K in Gegenwart von Berlinit stabil. Für beide Phasen konnte bei Temperaturen von 1073 K und 0.8 GPa der Zerfall zu Farringtonit bzw. Graftonit, sowie in beiden Fällen Korund und Berlinit nachgewiesen werden.

5.2.6 Phasendiagramm von $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$

Aus den Ergebnissen der Experimente lässt sich für $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ein Phasendiagramm zusammenstellen (Abb. 5-7 a). Es entspricht den bereits bekannten Phasenbeziehungen des $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ (Abb. 5-7 b aus Schmid-Beurmann et al., 2002).

Die Lage der Stabilitätsgrenze zwischen der β'' -Phase und der α' -Phase des $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ wird durch zwei Wertepaare (Klammern) definiert (Abb. 5-7 a). Die erste Klammer ergibt sich, da bei Raumtemperatur und 1.0 GPa noch die β'' -Phase vorliegt, wie in AED-Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. In Untersuchungen am Max 80 konnte in diesem p,T -Bereich bereits die α' -Phasen nachgewiesen werden. Dies zeigt, dass hier die Stabilitätsgrenze lokalisiert werden kann. Die zweite Klammer wird einerseits durch den Messpunkt bei 0.4 GPa und 773K, an dem die α' -Phase (Max 80) vorliegt, definiert. Ihr zweiter Wert folgt andererseits aus der Beobachtung, dass bis 925 K bei Normaldruck für die β'' -Phase keine Phasenumwandlung in DSC-Messungen (Schmid-Beurmann et al., 2002) nachgewiesen werden konnte. Daraus folgt, dass erst bei Temperaturen oberhalb von 925 K eine β'' - α' -Phasenumwandlung bei Normaldruck möglich ist.

Die so definierte Stabilitätsgrenze der β'' - α' -Phasenumwandlung bei $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ist analog zu der des $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ (Abb. 5-7 b aus Schmid-Beurmann et al., 2002). Beide Stabilitätsgrenzen haben eine schwach negative Steigung. Dabei ist die Stabilitätsgrenze des $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ gegenüber der des $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ zu höheren Drücken verschoben. Somit existiert zwischen den β'' - α' -Umwandlungsgrenzen des $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ein p,T -Bereich in dem die α' -Modifikation von $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und die β'' -Modifikation von $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ koexistieren. Aufgrund dieser Koexistenz der Endglieder in zunächst unterschiedlichen Modifikationen, muss unter diesen Bedingungen mit einer Mischungslücke gerechnet werden. Ein mögliches binäres Modell-System hätte im einfachsten Fall die in Abbildung 5-8 dargestellte Form. In Übereinstimmung mit kristallchemischen Untersuchungen dieser Arbeit liegt bei niedrigen Temperaturen eine komplette Mischkristallreihe in der β'' -Modifikation vor und bei hohen Temperaturen eine ebensolche in der α' -Modifikation vor. Beide Bereiche werden durch ein „zigarrenförmiges“ Zwei-Phasenfeld getrennt.

Bisher konnten keine Hinweise auf diese Mischungslücke gefunden werden, obwohl die Synthesen der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe bei Versuchsbedingungen von 0.2 GPa und 1023 K genau im Bereich der möglichen Mischungslücke durchgeführt wurden. In EPMA-Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung müssten in diesem Fall zwei deutlich definierte Mischkristalle nebeneinander beobachtet werden, wobei einer von ihnen Fe-reicher und der andere Mg-reicher wäre; dies war aber bei den durchgeführten Untersuchungen nicht der Fall. Auch in den röntgenographischen Untersuchungen dieser Arbeit (Kapitel 6) und von Knitter et al. (1999) konnten weder Reflexaufspaltungen noch Reflexverbreiterungen gefunden werden. Möglicherweise ist dieses Zwei-Phasenfeld extrem schmal, so dass die Effekte, die auf diese Mischungslücke hinweisen, nicht erkennbar sind.

Bei Temperaturen oberhalb von 1000 K zerfällt FeAl(PO₄)O zu Graftonit, Berlinit und Korund. Dieser Zerfall verläuft analog zu dem des MgAl(PO₄)O zu Farringtonit, Berlinit und Korund. Aus diesem übereinstimmendem Verhalten kann man schließen, dass auch diese Stabilitätsgrenze eine ähnliche Steigung und einen entsprechenden Verlauf aufweist.

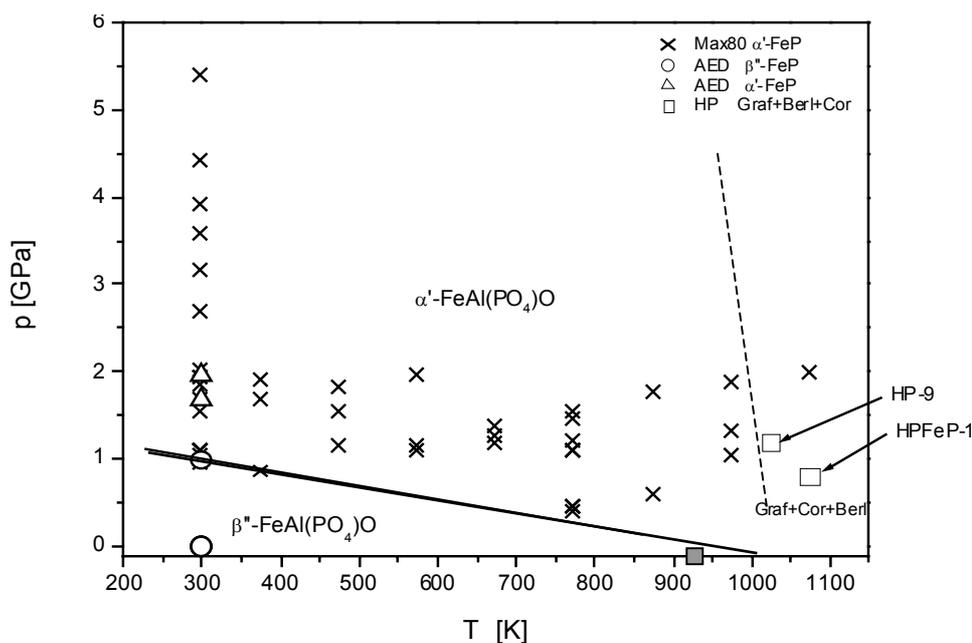


Abb. 5-7 a: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den p, T -Stabilitätsuntersuchungen an FeAl(PO₄)O in Form eines Phasendiagramms. Die schwarzen Kreuze stellen Messpunkte aus den *In-situ*-Hochdruck-Temperatur-Experimenten dar, bei denen α' -FeAl(PO₄)O auftrat. Die Dreiecke sind Messpunkte für α' -FeAl(PO₄)O und die Kreise sind Messpunkte für β'' -FeAl(PO₄)O aus den AED-Untersuchungen. Das geschlossene Quadrat zeigt, dass bei Normaldruck bis ~925 K für β'' -FeAl(PO₄)O keine Phasenumwandlung festgestellt werden konnte. Die Klammern bei 1.0 GPa (AED: β'' ; Max 80: α') und 298 K sowie bei 0.4 GPa und 773 K (Max 80: α') bzw. 0.1 MPa und 925 K (DSC: β'') definieren die β'' - α' -Phasengrenze des FeAl(PO₄)O. Die offenen Quadrate zeigen den Zerfall zu Graftonit, Berlinit und Korund in Hochdruckexperimenten. Diese Phasengrenze könnte analog zu der des MgAl(PO₄)O verlaufen

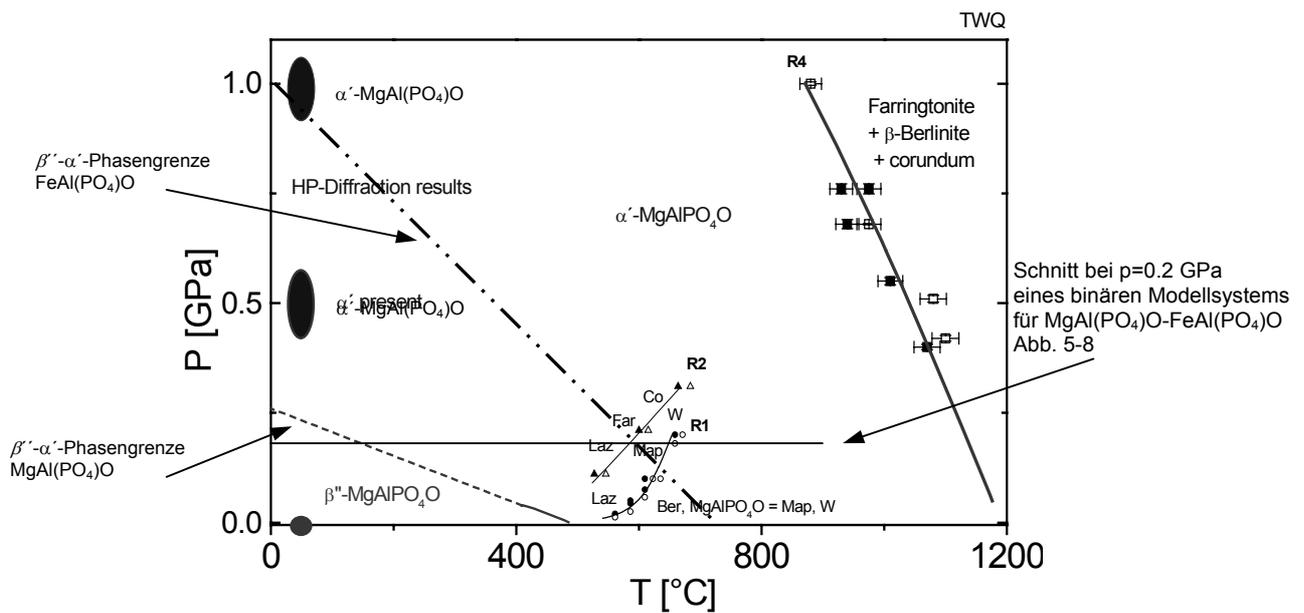


Abb. 5-7 b: Ergebnisse aus unterschiedlichen p, T -Stabilitätsuntersuchungen an $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ sind als Phasendiagramm dargestellt (aus Schmid-Beurmann et al., 2002). Zum Vergleich ist die $\beta'\alpha'$ -Phasengrenze des $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ eingetragen, die zu höheren Drücken und Temperaturen verschoben ist.

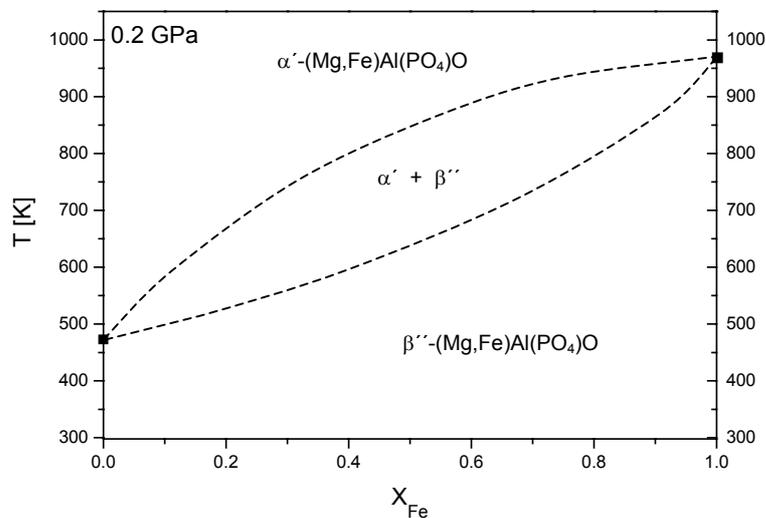


Abb. 5-8: Schematische Darstellung der Mischungslücke bei 0.2 GPa zwischen der β'' - und α' -Phase im System $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$. Im Bereich der Mischungslücke liegen die α' -Modifikation von $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und die β'' -Modifikation von $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ vor. Bei niedrigen Temperaturen besteht vollständige Mischbarkeit für die β'' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe und bei höheren Temperaturen besteht ebensolche für die α' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe.

5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

In-situ-Röntgenpulverdiffraktionsexperimente bei variablen p, T -Bedingungen ergaben, dass für Lazulith und Scorzalith bei Drücken bis zu 5.3 GPa weder eine Phasenumwandlung noch ein Zerfall in andere Phasen stattfindet. Das gleiche gilt bei einem konstanten Druck von 5.3 GPa und Temperaturen bis zu 873 K (Lazulith) respektive 973 K (Scorzalith).

In Bezug auf die thermische Stabilität des Lazuliths ist nach den derzeitigen experimentellen Ergebnissen keine Aussage darüber möglich, ob die univariante Kurve des Lazulith-Zerfalls gemäß Reaktion (5-1) in der p - T -Ebene in Abhängigkeit von der Sauerstoffugazität signifikant verschoben wird.

Im Gegensatz dazu konnte für die analoge Reaktion des Scorzaliths (5-2) eine Verminderung der thermischen Stabilität unter QFI-Pufferung im Vergleich zu ungepufferten Proben um $\sim 15(10)$ K nachgewiesen werden.

Da zur Zeit Vergleichsdaten der univarianten Reaktion von Lazulith (5-1) (s.o.) fehlen, können keine Aussagen darüber gemacht werden, ob die beobachtete Verschiebung der univarianten Reaktion des Scorzalith-Zerfalls (5-2) auf die Reduktion der H_2O -Aktivität oder die Abnahme des Fe^{3+} -Gehaltes zurückzuführen ist.

Bei Untersuchungen der p, T -Stabilität von $MgAl(PO_4)O$ und $FeAl(PO_4)O$ mit *In-situ*-Röntgenpulverdiffraktometrie konnte beobachtet werden, dass im Druckbereich zwischen 0.1 und 1.0 GPa in beiden Fällen eine Phasenumwandlung stattfindet. Aus der analogen Änderungen der Gitterkonstanten von $FeAlPO_4O$ und $MgAlPO_4O$ bei der Phasenumwandlung wurde geschlossen, dass bei ca. 1.0 GPa die isotypen β'' -Modifikationen des $MgAl(PO_4)O$ und des $FeAl(PO_4)O$ durch eine isomorphe Phasenumwandlung in ebenfalls isotype α' -Modifikationen übergehen. Diese β'' - α' -Phasenumwandlung ist reversibel.

Die Untersuchungen der drei $(Mg, Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristalle bei 1.0 GPa zeigte, dass im Druckbereich zwischen 0.1 und 1.0 GPa ebenfalls eine Phasenumwandlung stattfindet. Dabei ähnelt das Spektrum des Mischkristalls mit $x_{Fe}=0.25$ dem des Mg-Endgliedes. Die Spektren der beiden stärker Fe-haltigen Mischkristalle entsprechen dagegen dem des Fe-Endgliedes. Ein Vergleich der Röntgenspektren der drei Mischkristalle mit denen der Endglieder lässt den Schluss zu, dass ihre Phasenumwandlung der der Endglieder entspricht.

In Hochdruck-Experimenten konnte ein Hinweis auf eine weitere p, T -Stabilitätsgrenze beobachtet werden. Bei Temperaturen oberhalb von 1023 K und 0.8 GPa reagieren $FeAlPO_4O$ und $MgAlPO_4O$ zu Farringtonit bzw. Graftonit, Korund und Berlinit.

Schließlich konnte aus den gewonnenen p, T -Daten ein Phasendiagramm für $FeAl(PO_4)O$ konstruiert werden, welches prinzipiell demjenigen des $MgAl(PO_4)O$ entspricht. Da die Phasengrenze der β'' - α' -Phasenumwandlung für $FeAl(PO_4)O$ gegenüber $MgAl(PO_4)O$ zu höheren Drücken verschoben ist, muss eine Mischungslücke vorliegen.

6. Kristallchemische Eigenschaften im System Lazulith-Scorzalith bei QFI-Pufferung

6.1 Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe

6.1.1 Mischbarkeit

Für das System Lazulith-Scorzalith wurde die Existenz einer natürlichen Mischkristallreihe kontrovers diskutiert (Pecora und Fahey, 1949 a, b; 1950; Abernathy & Blanchard, 1982; Duggan et al., 1990). Für eine synthetische Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe, die unter den Bedingungen der Sauerstoffugazität des Ni/NiO-Puffers bei 759 K hergestellt wurde, konnte bereits eine vollständige Mischbarkeit nachgewiesen werden (Schmid-Beurmann et al., 1999).

Um das Auftreten einer Mischungslücke bei den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers zu prüfen, wurde in den unter diesen Bedingungen hergestellten Proben nach charakteristischen Hinweisen wie Reflexverdopplungen oder Aufweitung der Linienbreiten gesucht. Hierzu wurde der $44\bar{2}$ Reflex ausgewählt, da er eine genügend starke Intensität aufweist, nur geringfügig mit anderen Reflexen überlappt und einen hohen Beugungswinkel von ungefähr $74^\circ 2\theta$ (Cu- K_α) hat (Abb. 6-1). Charakteristische Hinweise auf eine Mischungslücke wie Reflexverdopplungen oder Aufweitung der Linienbreiten konnten nicht beobachtet werden. In Abbildung 6-1a ist die Linienbreite, die als Halbwertsbreite (*HWB*) beschrieben werden kann, in Abhängigkeit vom Eisengehalt dargestellt.

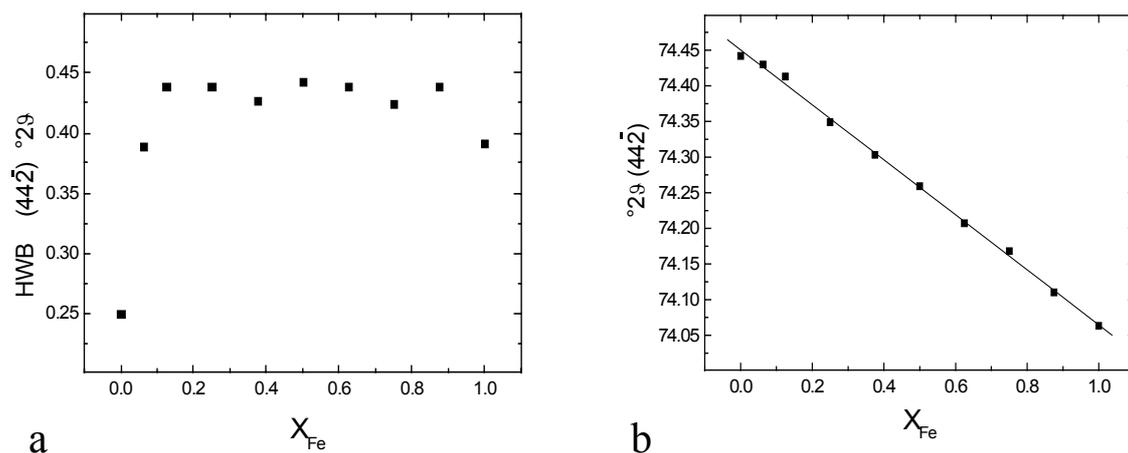


Abb. 6-1 a, b: Halbwertsbreite (*HWB*) (a) und Änderung Lage der Reflexposition (b) für den $44\bar{2}$ Reflex in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe.

Die *HWB* der Mischkristallreihe zeigt nur eine schwache Verbreiterung im Vergleich zum reinen Scorzalith. Obwohl Lazulith eine kleinere Halbwertsbreite als alle anderen Proben hat, muss dies nicht als Hinweis auf eine Abweichung in der Mischbarkeit gewertet werden. Wie in den Abbildungen 6-2

zu erkennen ist, weisen die Kristalle des Lazuliths in den Proben deutlich begrenzte Umrisse auf und sind im Gegensatz zu denen der eisenhaltigen Proben nicht zerklüftet. Die bessere Kristallinität des Lazuliths könnte schärfere Peaks im Diffraktogramm verursacht haben, da die Linienbreite von der Kristallgröße, der Fehlstellen in den Kristallen und den Geräteparametern, die die Auflösungsgrenze bestimmen, abhängt.

Diese Untersuchungen beweisen die vollständige Mischbarkeit für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe, die bei 773 K, 0.3 GPa und bei der f_{O_2} des QFI-Puffers synthetisiert wurde.

6.1.2 Chemische Zusammensetzung

Um die vollständige Mischbarkeit für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe, wie sie sich aus den röntgenographischen Untersuchungen ableiten ließ, zu bestätigen, wurden Untersuchungen an der Elektronenstrahlmikrosonde (Electron Probe Micro-Analysis: EPMA) zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung durchgeführt.

An Proben der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe zeigte sich, dass die Kristalle kleiner als 10 μm und bei allen eisenhaltigen Proben stark zerklüftet sind. Beim reinen Mg-Endglied Lazulith sind zwar die Kristalle nicht signifikant größer, aber sie zeigen keine Zerklüftung (6-2). Aufgrund der Kristallgröße war es bei diesen Proben nicht möglich, mehr als einen Messpunkt pro Korn zu setzen (Tabelle 6-1, Anhang 10.3).

Bei allen Messungen an wasserhaltigen Phosphaten kam erschwerend hinzu, dass die Proben während des Messvorganges nicht stabil blieben. Sobald der Elektronenstrahl den ausgewählten Messpunkt bestrahlte, bildete sich nach kurzer Zeit eine kraterartige Vertiefung. Es kam zu einem Verlust des Probenmaterials an dieser Stelle.

Mit sinkendem Eisengehalt der Proben verstärkte sich dieses Verhalten; daher konnte nicht mit einem fokussiertem Strahl gemessen werden, der bei den geringen Kristallgrößen notwendig gewesen wäre. Zusätzlich mussten die Intensität des Elektronenstrahls und die Messdauer verringert werden. Es wurde also mit defokussiertem Strahl gemessen, so dass meist auch der Rand- bzw. Umgebungsbereich eines Kristallkorns mit in den Messfokus geriet.

Beide Effekte führten dazu, dass die gemessene Gesamtzusammensetzung (in Oxid-%) bei den meisten Messungen geringer war als die theoretisch zu erwartende (Tabelle 6-1, Anhang 10.3). Für das Endglied Lazulith liegt sie bei 94.039 Ox% und für reinen Scorzalith bei 94.602 Ox%. Die fehlenden Prozente zu 100 entsprechen dem H₂O-Gehalt. Bei der Probe mit $x_{Fe}=0.625$ konnte nur eine Gesamtzusammensetzung von unter 70 Ox% erreicht werden. Daher zeigen die Ergebnisse der EPMA-Untersuchungen lediglich einen Trend. In Tabelle 6-1 (Anhang 10.3) sind die Ergebnisse der Messungen der chemischen Zusammensetzungen der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe zusammengefasst.

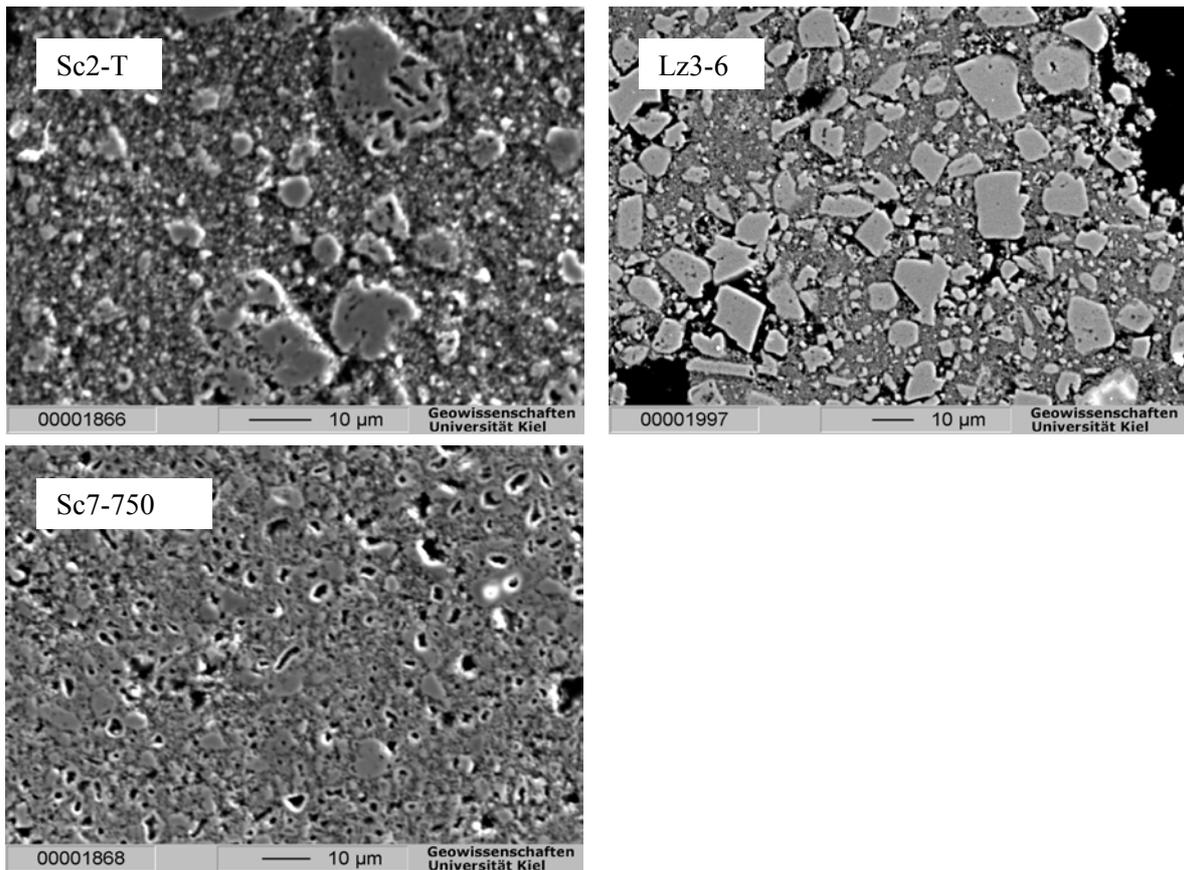


Abb. 6-2: EPMA-Aufnahmen des reinen Scorzaliths (Sc2-T), des reinen Lazuliths (Lz3-6) und eines Mischkristalls mit $x_{Fe}=0.75$ (Sc7-750). Die Fe-haltigen Proben zeigen zerklüftete Kristallanschliffe in einer feinstkörnigen Matrix. Beim reinen Lazulith sind die Kristalle in einer feinkörnigen Matrix besser ausgebildet und nicht zerklüftet.

In Abbildung 6-3 und Tabelle 6-2 (Anhang 10.3) sind die stöchiometrische Zusammensetzung der Proben aus der Einwaage den in den EPMA-Untersuchungen gemessenen und den über die Mg-Fe-Besetzung mit der Rietveld-Methode aus röntgenographischen Daten bestimmten Zusammensetzungen gegenübergestellt. Dabei weichen die mit der Rietveld-Methode bestimmten Zusammensetzungen zu höheren Eisengehalten hin von der Einwaage ab, dargestellt als gestrichelte Linie. Die in EPMA-Untersuchungen gemessenen Zusammensetzungen zeigen keinen eindeutigen Trend in der Abweichung von der Einwaage.

Auch die EPMA-Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe geben keinen Hinweis auf eine Mischungslücke (Tabelle 6-2, Anhang 10.3). Eine Mischungslücke in diesem System würde dadurch charakterisiert, dass zwei signifikant verschiedene Mischkristalle, einer mit einer eisenreicheren Zusammensetzung und einer mit einer eisenärmeren Zusammensetzung, in einer Probe vorkämen. Die Ergebnisse (Tabelle 6-1, Anhang 10.3) zeigen aber für jede Probe nur eine gewisse Streuung um die pauschale Zusammensetzung.

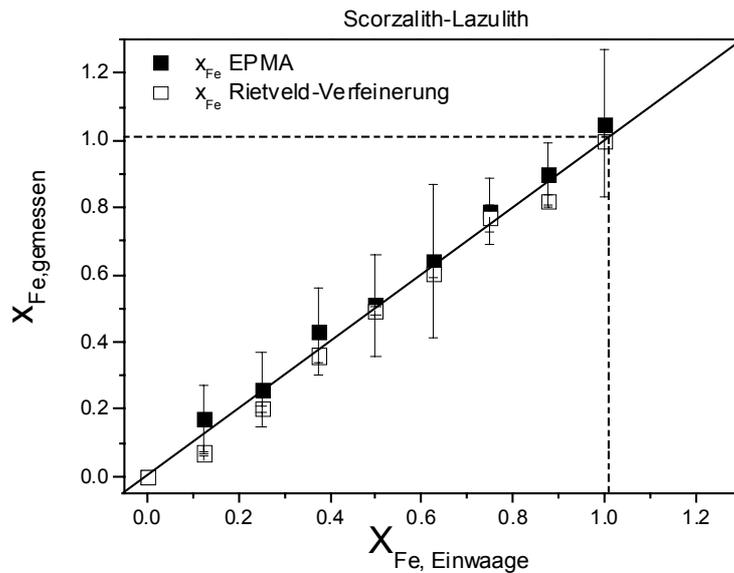


Abb. 6-3: Bestimmung der chemischen Zusammensetzung für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle röntgenographisch (offene Dreiecke) und aus den EPMA-Untersuchungen (gefüllte Rhomben) im Vergleich. Die durchgezogene Linie entspricht $X_{Fe, Einwaage} = X_{Fe, gemessen}$ ist. Die aus den Röntgendaten bestimmten Zusammensetzungen weichen signifikant zu höheren Fe-Gehalten ab. Die gestrichelten Linien markieren den Wert $x_{Fe}=1$.

6.1.3 Molvolumina und Exzessvolumina

6.1.3.1 Allgemein

Wenn die Änderung der Molvolumina zweier Komponenten, die eine Mischkristallreihe bilden, ideales Mischungsverhalten anzeigt, kann der Verlauf mit einer Geraden beschrieben werden, die von den Molvolumina der beiden Endglieder begrenzt wird.

Die Abweichung vom linearen Verlauf kann in erster Näherung mit dem Wechselwirkungsparameter W_V für das Modell einer symmetrischen Mischung beschrieben werden. Der Unterschied zwischen idealem und nicht-idealem Verhalten des Molvolumens wird als Exzessvolumen bezeichnet. Dafür gilt folgende Gleichung:

$$\Delta V^{ex}(x_{Fe}) = V^{real}(x_{Fe}) - V^{ideal}(x_{Fe}) \quad (6-1).$$

Der Wechselwirkungsparameter W_V charakterisiert das Exzessvolumen einer Mischkristallreihe in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung:

$$\Delta V^{ex} / x_{Fe}(1 - x_{Fe}) = W_V \quad (6-2).$$

6.1.3.2 Lazulith-Scorzalith

Das mittlere Molvolumen der Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle wächst kontinuierlich mit zunehmendem Eisengehalt (Abb. 6-4). Ursache dafür ist der größere Ionenradius von Fe^{2+} ($r = 0.78 \text{ \AA}$) im Gegensatz zum Ionenradius von Mg^{2+} ($r = 0.72 \text{ \AA}$) (Shannon & Prewitt, 1968). Bei den Lazulith-Scorzalith-Mischkristallen unter den Bedingungen der f_{O_2} der QFI-Puffers beträgt der Wechselwirkungsparameter $W_V = -0.08 \pm 0.06 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Da der Wert von W_V nicht signifikant von Null verschieden ist, kann das Mischungsverhalten der Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle bezüglich der Molvolumina bei QFI-Pufferung als ideal bezeichnet werden.

Durch dieses Ergebnis wird das Vorliegen vollständiger Mischbarkeit für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe unter QFI-Pufferung verifiziert. Dies stimmt mit früheren Ergebnissen überein, die unter Verwendung eines Ni/NiO-Puffers erhalten wurden (Schmid-Beurmann et al., 1999).

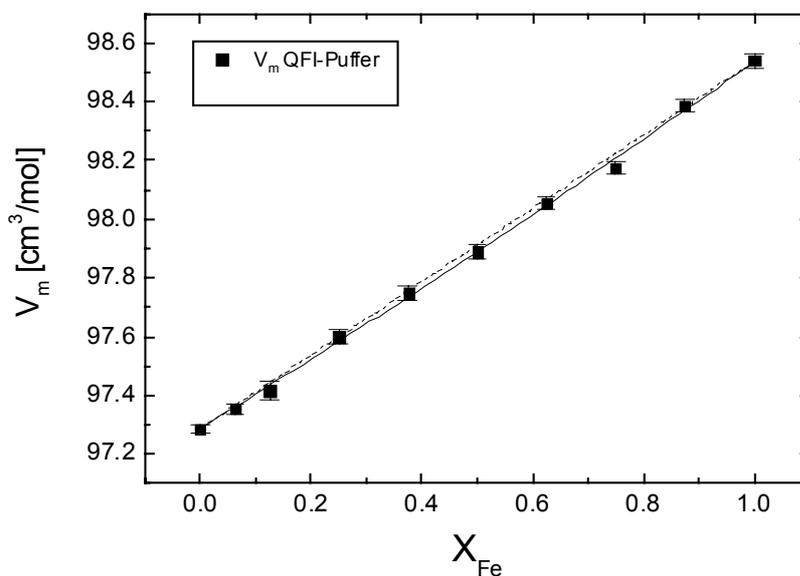


Abb. 6-4: Mittleres Molvolumen der Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle, die bei $T = 723 \text{ K}$, $p = 0.3 \text{ GPa}$, und unter den Bedingungen des QFI-Puffers hydrothermal synthetisiert wurden als Funktion der Zusammensetzung; das mittlere Molvolumen ist dargestellt als Funktion der Zusammensetzung für ideales (gestrichelte Linie) und reales Mischungsverhalten (durchgezogene Kurve).

6.1.4 OH-Gehalt

Einen weiteren Hinweis auf eine möglicherweise vorhandene Mischungslücke in der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe könnten Untersuchungen der OH-Streckschwingung mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Messungen) geben.

Die Infrarot-Spektren der Endglieder Lazulith und Scorzalith zeigen jeweils nur eine Absorptionsbande für die OH-Streckschwingung. Dies stimmt mit den Strukturdaten von Giuseppetti & Tadani (1983) überein, die aussagen, dass nur eine kristallographisch äquivalente OH-Bindung existiert.

Für die Auswertung mit dem Programm Origin 4.0 wurden die Absorptionslinien durch zwei Gauß-Kurven angenähert, die jeweils die A-Bande des reinen Lazuliths und die B-Bande des reinen Scorzaliths wiedergeben. Bei der Anpassung des Modells an die Messdaten wurden zuerst die Positionen der Banden als konstante Werte gesetzt, da sie mit denen der Endglieder näherungsweise übereinstimmen, und nur die Halbwertsbreite und die relative Intensität bestimmt. Anschließend wurden die Bandenpositionen verfeinert. In Tabelle 6-3 (Anhang 10.3) sind die Parameter für die beiden separaten Banden der OH-Streckschwingung, zu denen die Position, die Halbwertsbreite und die relative Intensität gehören, zusammengestellt.

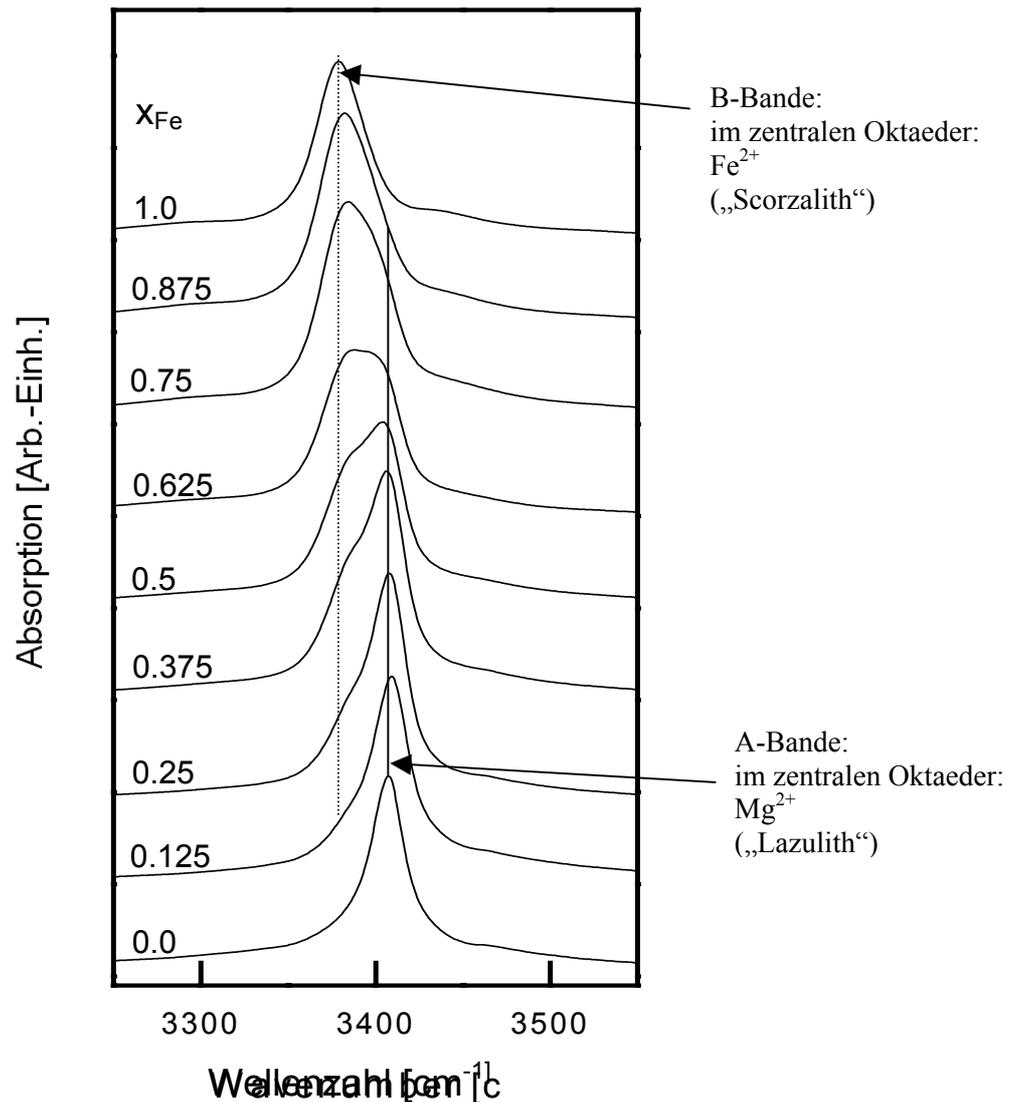


Abb. 6-5: Infrarot-Spektren über den Bereich der OH-Streckschwingung der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe bei der f_{O_2} des QFI-Puffers. Die durchgezogene Linie zeigt die Bandenposition für OH-Gruppen, die sich an mit Magnesium besetzten zentralen Oktaedern befinden (A-Bande) und die punktierte Linie zeigt die Bandenposition für OH-Gruppen, die sich an mit Eisen besetzten zentralen Oktaedern befinden (B-Bande).

Im Endglied Lazulith ist das zentrale Oktaeder der Trimere (Kapitel 2: Abb. 2-3) vollständig mit Mg^{2+} besetzt. Das dazugehörige Infrarot-Spektrum zeigt eine starke Bande bei 3406 cm^{-1} (*A*-Bande), die auf das an dieses Oktaeder gebundene OH zurück zu führen ist. Im Fall des Scorzaliths, in dem das zentrale Oktaeder der Trimere vollständig mit Fe^{2+} besetzt ist, verschiebt sich die Bande zu größeren Wellenlängen auf die Position bei 3380 cm^{-1} (*B*-Bande). Die OH-Streckschwingung ist in den Lazulith-Scorzalith-Mischkristallen durch zwei sich überlappende Banden charakterisiert, die Schultern an den Positionen aufweisen, die denen der einzelnen Banden der Endglieder entsprechen. Dieses bimodale Verhalten stimmt mit einem Modell der unabhängigen Oszillatoren in der Struktur der Mischkristallreihe überein. Daher können die verbreiterten Banden in den Mischkristallen als eine Summation der *A*-Bande des Lazuliths und der *B*-Bande des Scorzaliths beschrieben werden.

In Abbildung 6-5 sind die Infrarot-Spektren im Bereich der OH-Streckschwingung für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe unter den Bedingungen der Sauerstoffugazität des QFI-Puffers dargestellt.

Die Positionen der *A*- und *B*-Bande in Abhängigkeit von der Zusammensetzung verändern sich bei den Mischkristallen nahezu nicht (Abb. 6-6). Das Sauerstoffion der OH-Gruppe verbindet in der Lazulith-Struktur die beiden äußeren Oktaeder, die von Al^{3+} besetzt werden, mit einem Me^{2+} -Oktaeder, das entweder von Fe oder Mg besetzt wird (Abb. 2-3). Die OH-Bindungen sind auf die Sauerstoffionen eines vierten Al^{3+} -Oktaeders gerichtet (Abb. 2-1). Daher wird die lokale Umgebung der OH-Ionen in den Endgliedern in der Mischkristallreihe als zwei überlappende Absorptionsbanden mit den relativen Intensitäten, die von der Zusammensetzung abhängig sind, wiedergegeben (Abb. 6-7).

Ergänzend ist zu überlegen, ob im Falle der Besetzung des zentralen Oktaeders durch Fe^{3+} eine dritte Absorptionsbande auftreten müsste, da die Position der OH-Banden von der Art der Besetzung dieser Position mit Me^{2+}/Me^{3+} -Kationen abhängig ist.

Eingeschränkt durch die Messgenauigkeit der Methode konnte keine weitere Bande außer einer schwachen Absorption im reinen Lazulith bei 3470 cm^{-1} und im reinen Scorzalith bei 3439 cm^{-1} gefunden werden. Diese Banden können erklärt werden durch die Aufspaltung der Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten Trimeren (Andrut et al., 2001).

Um Hinweise auf eine möglicherweise vorhandene Mischungslücke in der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe zu erhalten, wären weitergehende Informationen über die nähere Umgebung, in der sich diese zentralen Oktaeder befinden, notwendig. Sie müssten sich in Form einer Aufteilung auf vier separate Banden für die OH-Gruppen zeigen: eine für OH-Gruppen an einem mit Mg^{2+} besetzten Oktaeder in magnesiumreicheren Kristallen, eine weitere Bande für solche in eisenreicheren Kristallen und entsprechend zwei weitere Banden für OH-Gruppen an einem mit Fe^{2+} besetzten Oktaeder in den unterschiedlichen Umgebungen.

In den IR-Spektren konnte kein Hinweis für die Aufspaltung in vier Banden beobachtet werden. Tatsächlich sind nur zwei Banden (*A*-Bande und *B*-Bande) vorhanden, eine für OH-Gruppen an mit Mg^{2+} besetzten Oktaedern und eine an mit Fe^{2+} besetzten Oktaedern. Man erhält also nur Informationen über

die allgemeine Mg^{2+} - Fe^{2+} -Verteilung für die jeweilige Probe, unabhängig davon, ob sie aus einer oder zwei Sorten von Mischkristallen besteht.

Die Ergebnisse der FTIR-Messungen zeigen somit keinen Hinweis auf eine Mischungslücke in der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe. Ebenso wenig kann daraus aber eine Bestätigung für vollständige Mischbarkeit abgeleitet werden. Aus den Ergebnisse lässt sich nur nachweisen, dass die statistische Verteilung von Mg^{2+} und Fe^{2+} , die die zentralen Oktaederpositionen besetzen, nahezu der Probeinwaage entspricht.

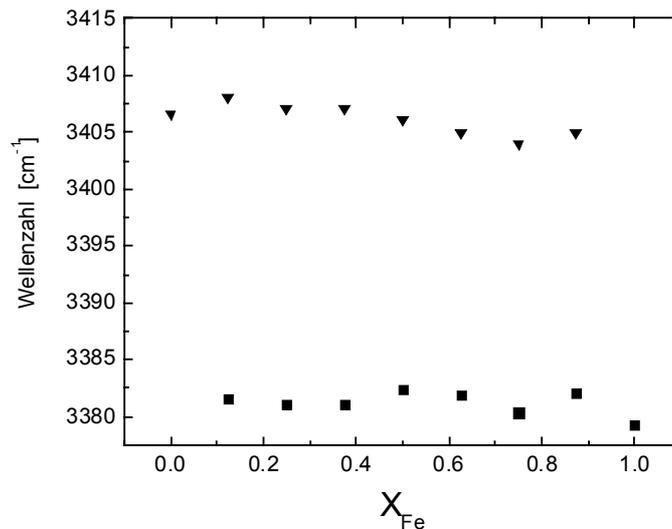


Abb. 6-6: Infrarot-Spektroskopie: Position der *A*-Bande der OH-Streckschwingung für OH-Gruppen, die sich an mit Magnesium besetzten zentralen Oktaedern befinden und der *B*-Bande der OH-Streckschwingung für OH-Gruppen, die sich an mit Eisen besetzten zentralen Oktaedern befinden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für die Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe.

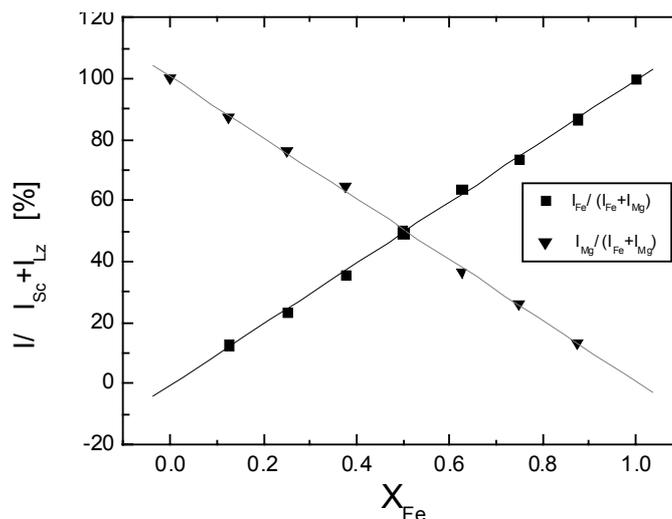


Abb. 6-7: Infrarot-Spektroskopie: relative Intensitäten der *A*-Bande der OH-Streckschwingung für OH-Gruppen, die sich an mit Magnesium besetzten zentralen Oktaedern befinden und der *B*-Bande der OH-Streckschwingung für OH-Gruppen, die sich an mit Eisen besetzten zentralen Oktaedern befinden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe.

6.1.5 Zellparameter

Untersucht man die Zellparameter, so ist ihr Verhalten in Abhängigkeit vom Eisengehalt der Proben unterschiedlich (Abb. 6-8) und lässt sich in zwei signifikante Bereiche unterteilen.

In Abbildung 6-8 und in Tabelle 6-4 (Anhang 10.3) sind die Zellparameter bei Standardbedingungen (gekennzeichnet als: a_0 , b_0 , c_0 und β_0) von $p=0.1\text{MPa}$ und 298 K für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe bei einer Sauerstofffugazität, die durch den QFI-Puffer eingestellt wurde, als Funktion der Zusammensetzung dargestellt. Im Zusammensetzungsbereich zwischen dem reinen Scorzalith und $x_{\text{Fe}} = 0.125$ nehmen die Zellparameter nahezu linear mit sinkendem Eisengehalt ab. Dagegen ändert sich unterhalb von $x_{\text{Fe}} = 0.125$ das Verhalten für b_0 und β_0 : beide nehmen mit sinkendem Fe-Gehalt wieder zu. Der Zellparameter a_0 nimmt sogar deutlich stärker zu. Nur der Parameter c_0 ist weiterhin linear abhängig von der Zusammensetzung.

Ein vergleichbares Verhalten tritt in Proben auf, die unter den Bedingungen des Ni/NiO-Puffers synthetisiert wurden. Dort setzt jedoch dieses nicht-lineare Verhalten, vor allem der Parameter a_0 und b_0 , schon bei einer Zusammensetzung zwischen 40 und 25 mol% Fe ein (Fig.3 aus Schmid-Beurmann et al., 1999).

Wenn man davon ausgeht, dass eine kontinuierliche Änderung der Zellparameter durch einen vorherrschenden Substitutionsmechanismus verursacht wird, dann kann man daraus schließen, dass in jedem der beiden Bereiche von $0 \leq x_{\text{Fe}} \leq 0.125$ und $0.125 \geq x_{\text{Fe}} \geq 1$ ein anderer Substitutionsmechanismus vorherrscht. Um diesen Wechsel zu erklären, wurde die Wertigkeit von Eisen in den Proben der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe untersucht.

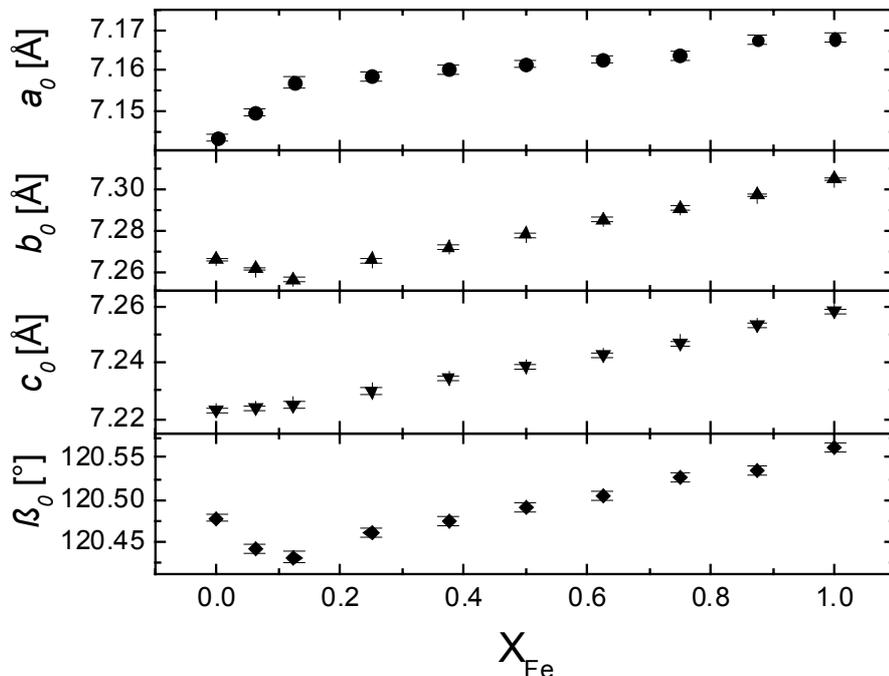


Abb. 6-8: Zellparameter (gemessen bei Standardbedingungen) der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe, die bei $T = 723\text{ K}$, $P = 0.3\text{ GPa}$ und unter den Bedingungen des QFI-Puffers hydrothermal synthetisiert wurde.

6.1.6 Fe^{3+} -Gehalt als Funktion des Sauerstoff-Partialdrucks

Mössbauer-Spektren

Um die Wertigkeit des Eisens sowie das Verhältnis der möglichen Wertigkeiten des Eisens für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle und das Endglied Scorzalith zu bestimmen, wurden ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren aufgenommen. Dabei sind zwei verschiedene Dubletten sowohl für synthetische wie für natürliche Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle charakteristisch. Die Abbildungen 6-9 a und b zeigen die Spektren des reinen Scorzaliths und der Probe Sc2-250 mit $x_{\text{Fe}} = 0.25$. Ein Dublett repräsentiert Fe^{2+} (high spin), das durch eine große Isomerieverschiebung (1.145 mm/s) und eine große Quadrupolaufspaltung (3.232 mm/s) charakterisiert ist. Das zweite Dublett wird durch Fe^{3+} verursacht und hat eine kleinere Quadrupolaufspaltung sowie eine Isomerieverschiebung, die zwischen 0.4 und 0.5 mm/s liegt. Die Mössbauer-Parameter der untersuchten Proben sind in Tabelle 6-5 (Anhang 10.3) aufgelistet.

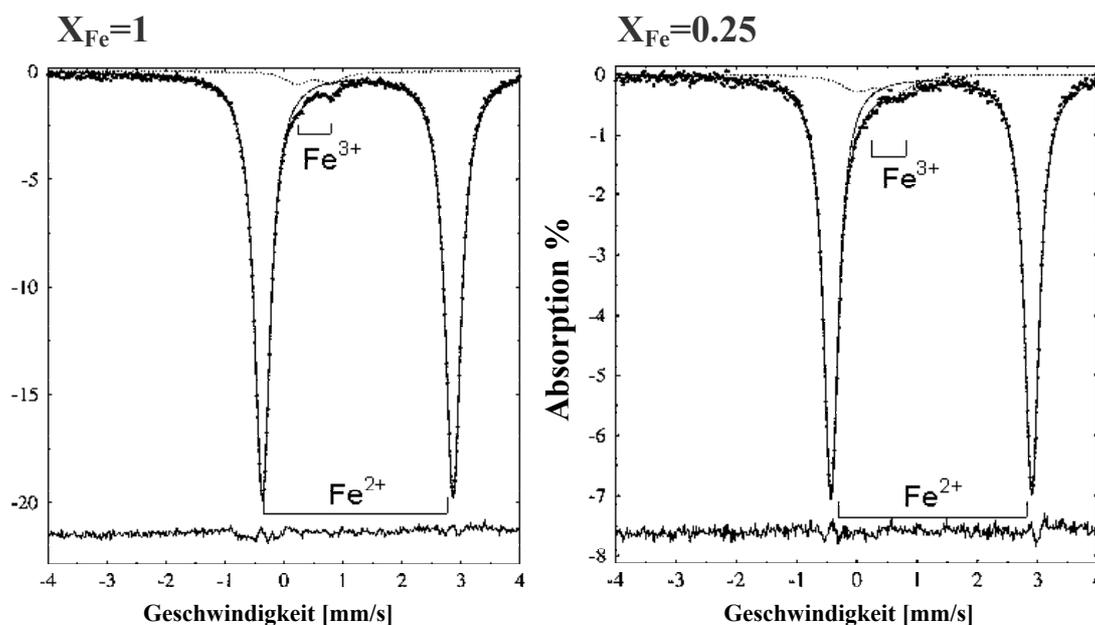


Abb. 6-9 a, b: Mössbauer Spektren für (a) Sc2-T mit $x_{\text{Fe}} = 1$ und (b) Sc2-250 mit $x_{\text{Fe}} = 0.25$, gemessen bei Raumtemperatur; die Synthese der Proben erfolgte in Gegenwart des QFI-Puffers.

In Abbildung 6-10 sind die Mössbauer-Parameter als Funktion des Eisengehaltes aufgetragen. Die Quadrupolaufspaltung für Fe^{2+} nimmt mit steigendem Eisengehalt zu, während die Isomerieverschiebung mit steigendem Eisengehalt abnimmt. Die Halbwertsbreite (I) ist unabhängig vom Eisengehalt der Proben. Die Quadrupolaufspaltung und die Isomerieverschiebung für Fe^{3+} zeigen keine signifikante Abhängigkeit vom Eisengehalt. Die Halbwertsbreite für Fe^{3+} ist im Vergleich zu der des Fe^{2+} vergrößert und nimmt mit sinkendem Eisengehalt schwach zu. Für die Messwerte der Mössbauer-Parameter kann ein mittlerer Fehler von ± 0.01 mm/s (Amthauer & Rossman, 1984) angenommen werden.

Der relative Gehalt an Fe^{3+} nimmt mit sinkendem Gesamteisengehalt zu. In den Proben der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe, die unter den Bedingungen der Sauerstoff fugazität (f_{O_2}) des QFI-Puffers hergestellt wurden, steigt der Fe^{3+} -Gehalt von 3.5 % des Gesamteisengehaltes im Endglied Scorzalith auf bis zu 6.6 % in einer Probe mit $x_{\text{Fe}} = 0.125$.

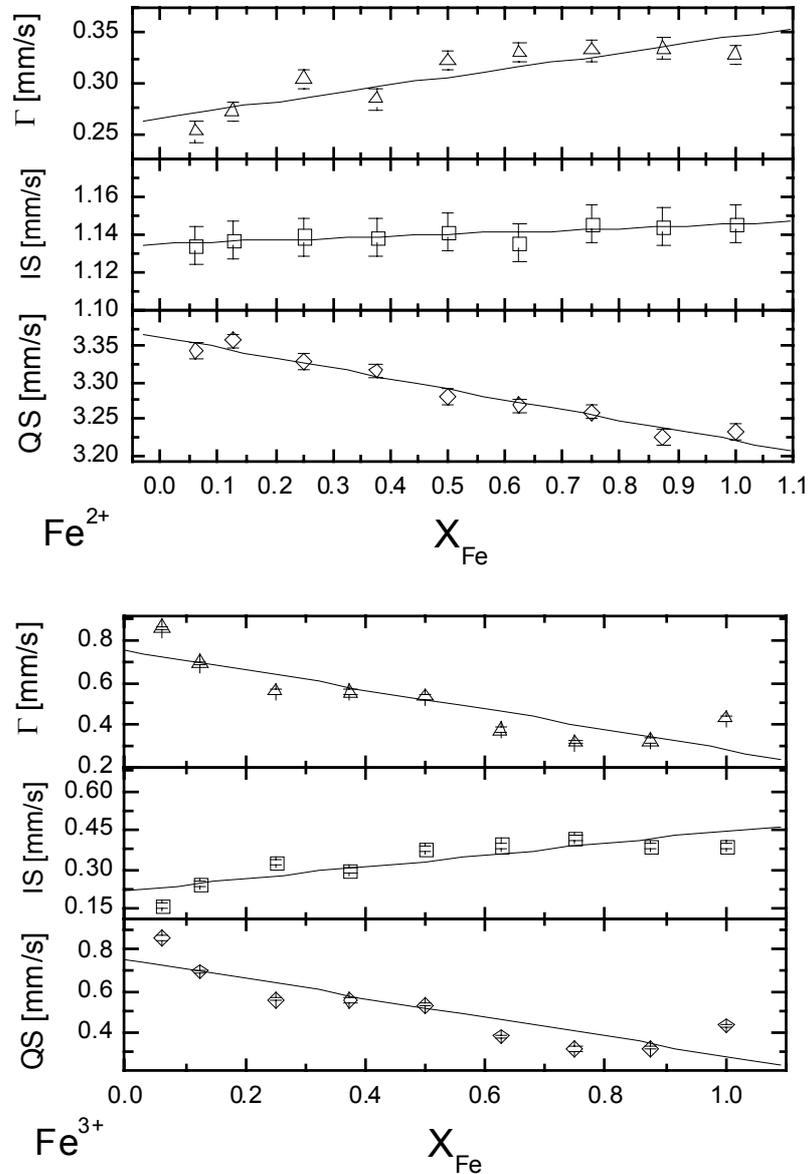


Abb. 6-10: Mössbauerparameter für Fe^{2+} und Fe^{3+} in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in der Mischkristallreihe Lazulith-Scorzalith; Quadrupolaufspaltung (QS); Isomerieverschiebung (IS); Halbwertsbreite (Γ). Bei niedrigen Eisengehalten nehmen die Quadrupolaufspaltung und die Linienbreite für Fe^{3+} zu. Isomerieverschiebung: gemessen relativ zu $\alpha\text{-Fe}$

Verhältnis $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

In Abbildung 6-11 ist das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis der Lazulith-Scorzalith-Proben, die bei den Bedingungen des QFI-Puffers hergestellt wurden, im Vergleich zu den Daten von mit Ni/NiO gepufferten Proben dargestellt. Das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis nimmt allgemein mit sinkender Sauerstoff fugazität ab.

Aber selbst bei der niedrigen Sauerstoffugazität des QFI-Puffers ist ein nachweisbarer Teil des Eisens als Fe^{3+} vorhanden. Bei einer Zusammensetzung von $x_{\text{Fe}} = 0.50$ liegt dieser bei 5% des relativen Gesamteisengehaltes. Bei beiden Sauerstoffugazitäten nimmt der Anteil des Fe^{3+} mit sinkendem Eisen-gehalt zu. Bei den QFI-gepufferten Proben steigt das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis von 0.03 im reinen Scorzalith auf ungefähr 0.15 in der Mg-reichsten Probe mit $x_{\text{Fe}} = 0.0625$ (Abb. 6-11). Auch in Fe^{3+} -haltigen Foititen wurde dieser Effekt von Velickov & Abs-Wurmbach (2000) beobachtet.

Die blaue Farbe der natürlichen Lazulithe wird durch den optisch induzierten *intervalence charge transfer* zwischen benachbarten Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Ionen verursacht (Amthauer & Rossman, 1984).

Die Beobachtung, dass die Linienbreite des Fe^{3+} -Mössbauer-Dubletts im Gegensatz zu der des Fe^{2+} auf 0.43-0.86 mm/s verbreitert ist, legt nahe, dass Fe^{3+} zwei kristallographisch verschiedene Positionen besetzt, die jedoch kristallchemisch ähnlich sind. Für natürliche Lazulithe wurde diese Erklärung von Amthauer & Rossman (1984) vorgeschlagen. In der Lazulith-Struktur kommen dafür die Me^{2+} - und die Al^{3+} -Oktaederplätze in Frage.

Im Gegensatz dazu sind im Barbosolith ($\text{FeFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$), der vom Lazulith-Typ ist, die Me^{2+} -Positionen ausschließlich mit Fe^{2+} und die Me^{3+} -Position mit Fe^{3+} besetzt. Die Mössbauerspektren zeigen zwei Dubletten, eins für Fe^{2+} und eins für Fe^{3+} . Beide Dubletten haben ähnliche Linienbreiten von 0.23 bis 0.25 mm/s (Redhammer et al., 2000).

Der Einbau von Fe^{3+} anstelle von Fe^{2+} in der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe kann als eine Defektreaktion beschrieben werden. Ein früheres Modell basierte auf der Annahme, dass die Defektreaktion mit der Bildung von Korund verknüpft ist (Schmid-Beurmann et al., 1999). In den Proben, die unter QFI-Pufferung synthetisiert wurden, konnten aber keine weiteren Phasen nachgewiesen werden. Rietveld-Simulationsrechnungen zeigten, dass in den Pulverdiffraktogrammen nicht mehr als 0.25 Gew % Korund vorhanden sein können. Für eine Defektreaktion, die auf diesem Modell beruht, wären ungefähr 1.0 Gew % Korund notwendig (Schmid-Beurmann et al., 1999).

Für die Proben muss ein Modell für die Bildung von Fe^{3+} gewählt werden, das folgende Bedingungen erfüllt:

1. keine Bildung weiterer Phasen;
2. Vorliegen benachbarter Paare von Fe^{2+} und Fe^{3+} , damit der optisch induzierten *intervalence charge transfer*, erkennbar an der blauen Farbe, möglich ist;
3. Verteilung von Fe^{3+} auf wenigstens zwei kristallographisch verschiedene, aber ähnliche Positionen, damit die Vergrößerung der Linienbreite des Fe^{3+} -Mössbauer-Dubletts erklärbar ist (in Übereinstimmung mit Amthauer & Rossman, 1984).

Modell für das Fe³⁺/Fe²⁺-Verhältnis in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

In Übereinstimmung mit Bedingung 1 kann ein Mechanismus formuliert werden, der auf einer oxidativen Entwässerungsreaktion beruht:



Dieser Mechanismus wurde von Millet (1998) zur Erklärung der Oxidation von Fe₃(PO₄)₂(OH)₂ in Katalysator-Experimenten eingeführt. Wie in Gleichung 6-3 dargestellt reagiert Fe²⁺ auf der Me²⁺-Position mit Protonen der Verbindung und mit Umgebungssauerstoff, so dass sich Fe³⁺ bildet; außerdem entstehen eine Leerstelle an einem Protonenplatz und H₂O.

In diesem Modell erfolgt der Ladungsausgleich für die Oxidation von Fe²⁺ zu Fe³⁺ über das abgegebene Proton. Um Bedingung 2 und 3 zu erfüllen, die einen Austausch von Fe³⁺ auf den Me²⁺- und Me³⁺-Positionen erfordert, so dass benachbarte Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen erhalten werden, kann folgende Austauschreaktion formuliert werden:



Diese beschreibt den Austauschprozess zwischen Fe³⁺ und Al³⁺ auf den Me²⁺- und Me³⁺-Positionen.

Um eine Abschätzung für das Fe³⁺/Fe²⁺-Verhältnis zu erreichen, kann man die Reaktionsgleichung (6-2) weiter entwickeln; unter der Annahme, dass thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt, gilt dann:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 - RT \ln K = \Delta G_R^0 - RT \ln \left(\frac{a[\text{Fe}^{3+}] a[\text{V}_\text{H}] f_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{a[\text{Fe}^{2+}] a[\text{H}^+] f_{\text{O}_2}^{1/4}} \right) \quad (6-5).$$

Da die Aktivitätskoeffizienten γ_i in dem Ausdruck für die Aktivitäten $a_i = \gamma_i \cdot x_i$ nicht bekannt sind, ist es notwendig, für eine weitere semi-quantitative Betrachtung Gleichung (6-5) näherungsweise zu vereinfachen und die Aktivitäten durch die Konzentrationen zu ersetzen. So gilt für die Gleichgewichtskonstante K :

$$K = \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{V}_\text{H}] f_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{H}^+] f_{\text{O}_2}^{1/4}} \right) \quad (6-6).$$

Nach Gleichung 6-3 ist die Konzentration von Fe^{3+} gleich der Konzentration der Protonenleerstellen $[Fe^{3+}] = [V_H]$. Die Konzentration von $[H^+]$ kann als konstant betrachtet werden, da nur einige Prozent der Protonen an der Reaktion beteiligt sind.

Im reinen Scorzalith beträgt der Anteil der freigesetzten Protonen 4 %. In einem Mischkristall $Laz_{0.935}Sco_{0.0625}$ (QFI-Pufferung), der ein Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnis von 0.15 besitzt, sind nur $0.0625 \cdot 0.15 = 0.9\%$ der Protonen beteiligt. Da die Versuche bei konstantem Druck, Temperatur und Sauerstoff fugazität durchgeführt wurden, sind f_{H_2O} und f_{O_2} konstant. Weil Fe^{2+} die vorherrschende Wertigkeit des Eisens ist, kann man $[Fe^{2+}]$ mit dem Molenbruch der Mischkristalle gleichsetzen. Gleichung (6-4) ändert sich wie folgt:

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \left(\frac{K \cdot [H^+] \cdot f_{O_2}^{1/4}}{f_{H_2O}^{1/2}} \right)^{1/2} \frac{1}{[Fe^{2+}]^{1/2}} = \frac{K'}{x_{Fe}^{1/2}} \quad (6-7).$$

Diese Gleichung macht es also möglich, das Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnis als eine hyperbolische Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu beschreiben.

Anwendung des Modells auf das Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnis

Man kann die hyperbolische Abhängigkeit des Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnisses von der Zusammensetzung mit Gleichung (6-7) beschreiben. Da diese aus der oxidativen Entwässerungsreaktion (6-3) abgeleitet ist, ist diese Reaktion geeignet, um die Bildung von Fe^{3+} in der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe zu erklären.

Für das gemessene Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnis der Proben unter QFI- und Ni/NiO-Pufferung zeigt Abbildung 6-11 die entsprechenden berechneten hyperbolischen Kurven. Angewandt wurde dafür die Beziehung $Fe^{3+}/Fe^{2+} = K' / x_{Fe}^n$. K' und n wurden als Fit-Parameter benutzt. In beiden Fällen zeigt der Exponent n mit $n = 0.51(8)$ für Ni/NiO-Puffer und $n = 0.56(7)$ für QFI-Puffer gute Übereinstimmung zum theoretischen Wert von $n = 0.5$ für Gleichung (6-7).

Die hyperbolische Abhängigkeit des Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnisses von der Zusammensetzung führt dazu, dass bei hohen Eisengehalten der relative Anteil an Fe^{3+} gering ist und nur sehr langsam zunimmt. Diese Zunahme erfolgt in dem Zusammensetzungsbereich, in dem die Zellparameter a_0 , b_0 , c_0 , und β linear abnehmen. Daher ist anzunehmen, dass der vorherrschende Substitutionsmechanismus ein Austausch von Fe^{2+} durch das kleinere Mg^{2+} ist.

Im Mg-reichen Teil zeigt die hyperbolische Kurve des Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnisses einen starken Anstieg. Dieser Anstieg kann experimentell beobachtet werden (Abb. 6-11). Für den Zusammensetzungsbereich von $0 \leq x_{Fe} \leq 0.125$ kann man annehmen, dass der hohe relative Fe^{3+} -Gehalt den Substitutionsmechanismus des Fe-Einbaus im Lazulith verändert. Dies beeinflusst dann die Abhängigkeit der Zellparameter von der Zusammensetzung, die offensichtlich verschieden von jener im eisenreichen Teil des Systems ist (Abb. 6-11).

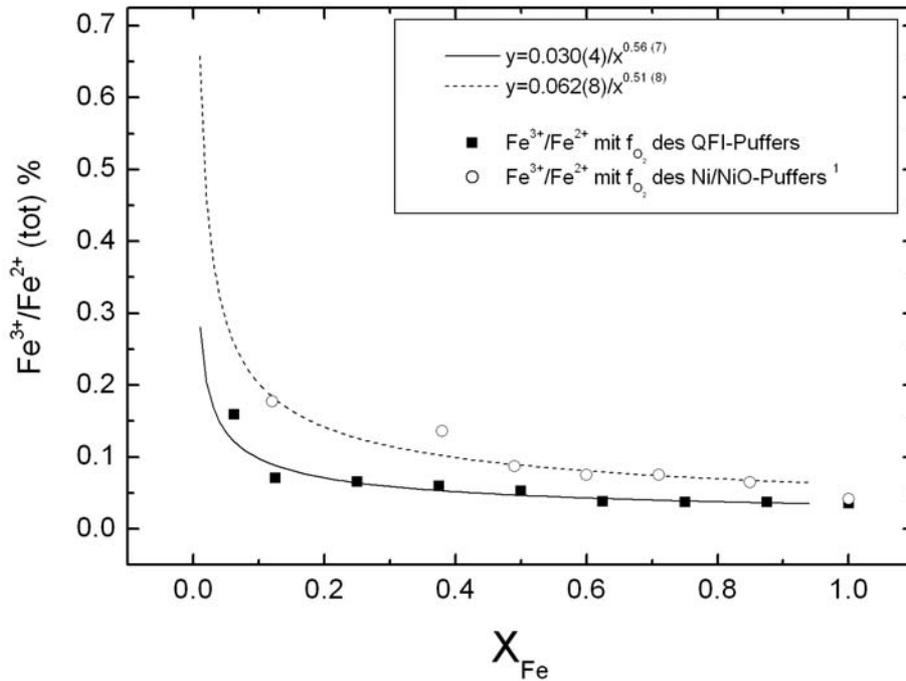


Abb. 6-11: Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnis für die Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei der f_{O_2} des QFI- und des Ni/NiO-Puffers (¹:Daten aus Schmid-Beurmann et al, 1999); die durchgezogene Kurve wurde für die Proben bei den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers und die gestrichelte Kurve wurde für die Proben bei den Bedingungen der f_{O_2} des Ni/NiO-Puffers berechnet.

6.1.7 Strukturelle Parameter

Für eine Erklärung des Substitutionsmechanismus, der auch Einfluss auf die Struktur der Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle haben sollte, wurden einige strukturelle Parameter wie die Länge der Trimer-Ketten und die mittleren Bindungslängen der Me^{2+} -Oktaeder untersucht (Abb. 6-12 a, b).

Beim Übergang vom Scorzalith zu geringeren Eisengehalten wird der abnehmende Einbau des größeren Fe^{2+} -Ions ($r = 0.78 \text{ \AA}$) durch eine lineare Reduktion der Zellparameter kompensiert. Auf dieselbe Weise verringern sich die mittleren Bindungslängen der Me^{2+} -Oktaeder und die Längen der Trimer-Ketten mit abnehmendem Eisengehalt. Ab einem Eisengehalt von $x_{Fe} = 0.125$ ist das verkleinerte Gitter zu klein für die Kompensation des Fe^{2+} -Gehalts, aber noch zu groß für den Ausgleich mit dem korrespondierendem Mg^{2+} ($r = 0.72 \text{ \AA}$). Unter Berücksichtigung der Mössbauer-Ergebnisse kann diese Kompensation durch den zunehmenden Einbau von *high-spin*- Fe^{3+} ($r = 0.645 \text{ \AA}$) erfolgen. Dieser erhöht das Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnis. Da Fe^{3+} einen kleineren Ionenradius als Mg^{2+} und *high-spin*- Fe^{2+} hat, kann es den Einfluss des Fe^{2+} auf die Bindungslängen so lange kompensieren, wie das Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnis hoch ist. Die Bindungslängen verringern sich kaum (Abb. 6-12 b). Deshalb kann der plötzliche Anstieg des Fe^{3+} -Gehalts die Änderung kompensieren und das Gitter wieder stabilisieren.

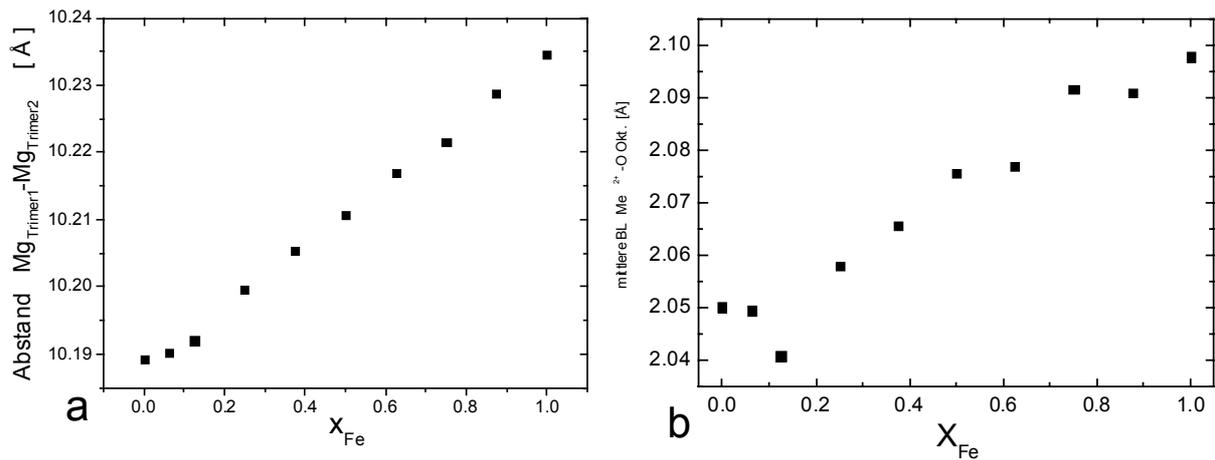


Abb. 6-12 a, b: (a) Abstand zwischen den zentralen Oktaederplätzen in den Trimerketten entlang $[110]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$. (b) Mittlere Bindungslänge (BL) der $Me^{2+}-O$ -Bindung im $[Me^{2+}O_6]^{2-}$ -Oktaeder in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle.

6.2 Eigenschaften der $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristallreihe

6.2.1 Mischbarkeit

Zwischen β - $MgAl(PO_4)O$ und β - $FeAl(PO_4)O$, die bei 0.2 GPa sowie 1023 K synthetisiert und anschließend abgeschreckt wurden, besteht bei Raumtemperatur und Normaldruck eine vollständige Mischkristallreihe. Für die Bedingungen der f_{O_2} des Ni/NiO-Puffers konnte dies von Knitter et al. (1999) nachgewiesen werden. Die unter den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers synthetisierte Mischkristallreihe kann dieses Ergebnis bestätigen. Hinweise auf eine nicht vollständige Mischbarkeit sind Reflexverdopplungen oder Zunahme der Reflexbreiten. Dazu wurde der $\bar{1}31$ -Reflexes (Abb. 6-13 a, b) untersucht, da er eine genügend starke Intensität aufweist, nur geringfügig mit anderen Reflexen überlappt und einen hohen Beugungswinkel hat.

Die Halbwertsbreiten des Reflexes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung streuen um einen Mittelwert und zeigen keine Abweichungen gegenüber den Endgliedern. Ebenso unterstützen die EPMA-Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung die Annahme der vollständigen Mischbarkeit (Tabelle 6-6, Anhang 10.3), da in den Proben keine Entmischung in zwei Mischkristalle mit unterschiedlicher Zusammensetzung gefunden wurde.

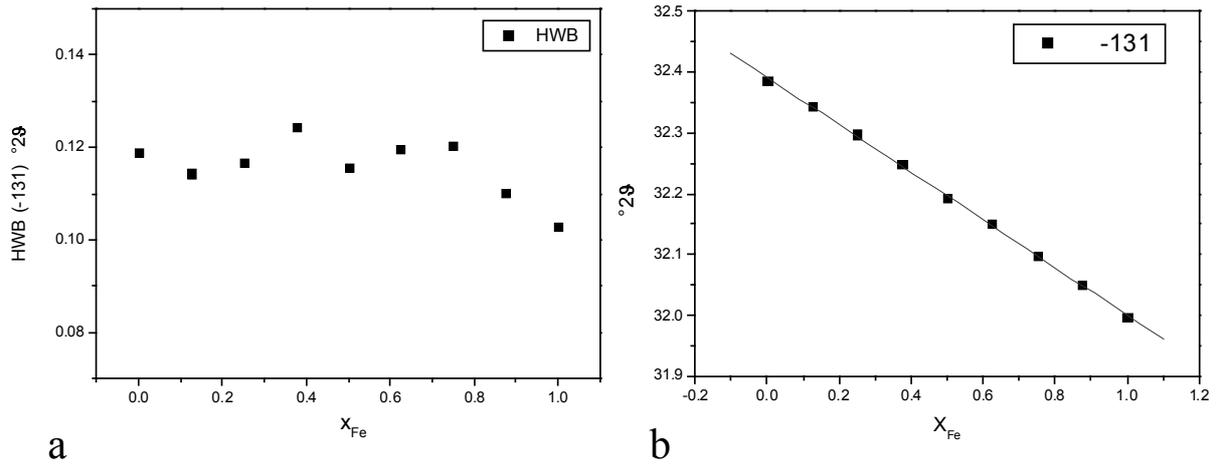


Abb. 6-13 a, b: Halbwertsbreite (*HWB*) (a) und Lage der Reflexposition (b) für den $\bar{1}31$ Reflex in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe.

6.2.2 Chemische Zusammensetzung

In den EPMA-Untersuchungen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung an Proben der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe, die hydrothermal bei 0.2 GPa und 1023 K synthetisiert wurden, zeigte sich, dass die Kristalle kleiner als 10 μm und bei allen eisenhaltigen Proben stark zerklüftet sind. Beim reinen Mg-Endglied MgAl(PO₄)O sind zwar die Kristalle nicht signifikant größer, aber sie zeigen keine Zerklüftung (Abb. 6-14). Die Anzahl der gesetzten Messpunkte pro Probe lag im Durchschnitt bei 15 (Tabelle 6-6, Anhang 10.3). Für die Gesamtzusammensetzung (in Oxid-%) konnten bei den Messungen Werte zwischen 96 und 100 Ox%, die der theoretischen Zusammensetzung entsprechen, erreicht werden (Tabelle 6-6, Anhang 10.3). In Tabelle 6-6 sind die Ergebnisse der Messungen der chemischen Zusammensetzungen der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe zusammengefasst. Tabelle 6-7 (Anhang 10.3) und Abb. 6-15 zeigen die Unterschiede zwischen der stöchiometrischen Zusammensetzung der Einwaage, den in den EPMA-Untersuchungen gemessenen und den über die Fe-Mg-Besetzung aus Röntgendaten nach der Rietveld-Methode bestimmten Zusammensetzungen. Sowohl die in EPMA-Untersuchungen gemessenen Zusammensetzungen als auch die mit der Rietveld-Methode bestimmten weichen von der Einwaage ab, zeigen dabei aber keinen eindeutigen Trend. Ein Einfluss durch die in den Proben vorhandenen Fremdphasen ist nicht signifikant.

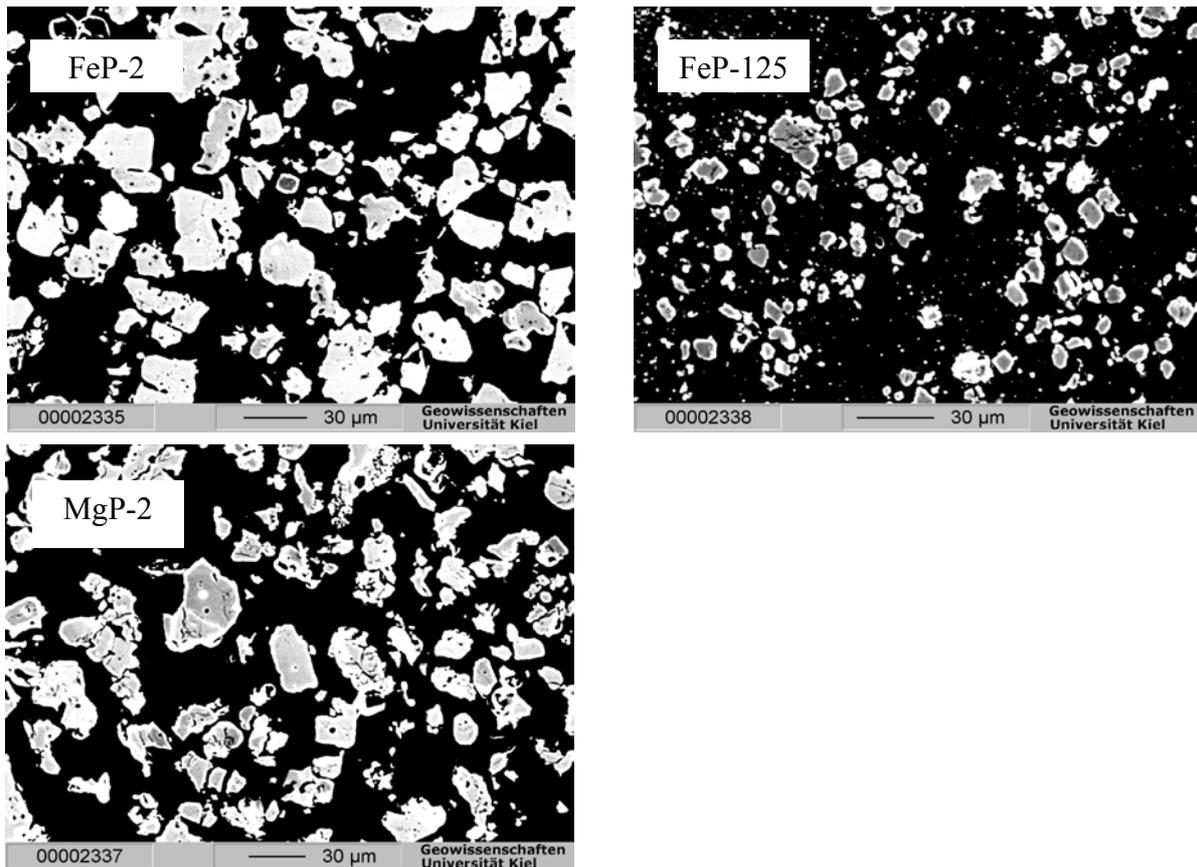


Abb. 6-14: EPMA-Aufnahmen des reinen $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, (FeP-2) des reinen $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ (MgP-2) und eines Mischkristalls mit $x_{\text{Fe}}=0.125$ (FeP-125). Die Proben der reinen Endglieder FeP-2 und MgP-2 unterscheiden sich kaum. Es liegen einzelne unzerklüftete Kristalle von bis zu $25\ \mu\text{m}$ vor. Die Kristalle der Mischkristalle, hier am Beispiel der Probe FeP-125, sind maximal $10\ \mu\text{m}$ groß und zeigen ebenfalls keine Zerklüftungen.

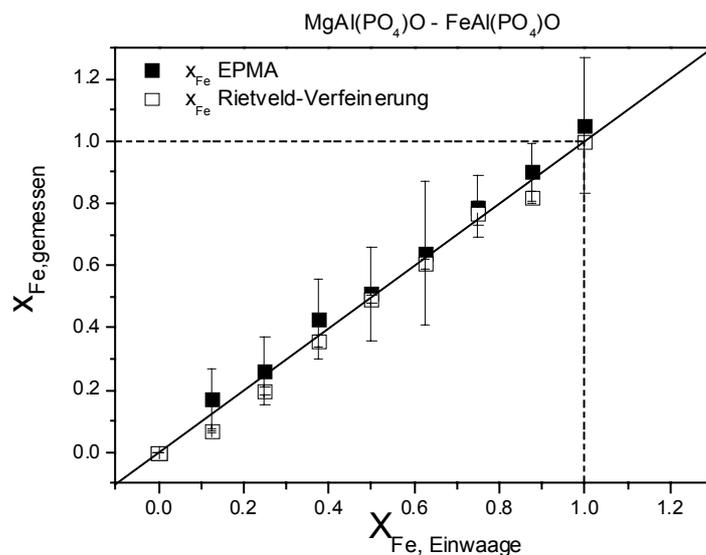


Abb. 6-15: Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe röntgenographisch (offene Quadrate) und aus den EPMA-Untersuchungen (gefüllte Rhomben). Die durchgezogene Linie entspricht $x_{\text{Fe, Einwaage}} = x_{\text{Fe, gemessen}}$. Die gestrichelten Linien markieren den Wert $x_{\text{Fe}}=1$.

6.2.3 Mittlere Molvolumina

Für die mittleren Molvolumina der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe besteht unter den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers ebenfalls ideales Mischungsverhalten (Abb. 6-16). Ergebnisse aus Versuchen unter Ni/NiO-Pufferung zeigen vergleichbare Eigenschaften (Knitter et al., 1999).

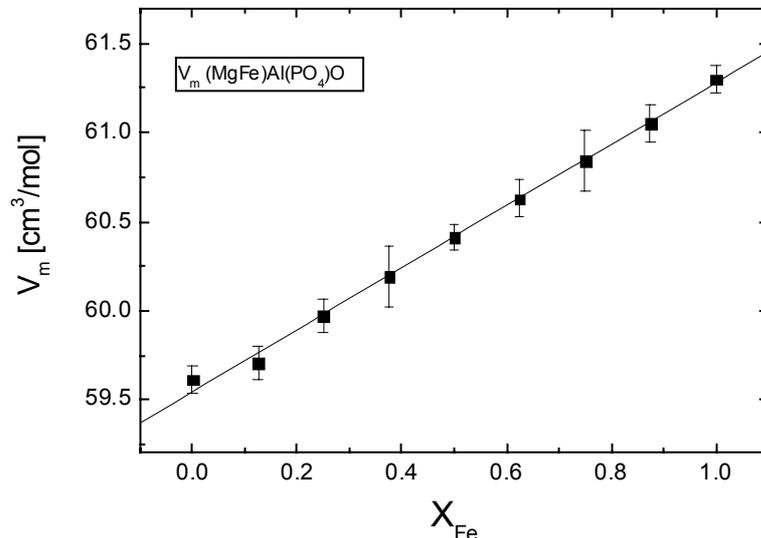


Abb. 6-16: Mittlere Molvolumina der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe, die bei $T = 1023$ K, $p = 0.2$ GPa und unter den Bedingungen des QFI-Puffers hydrothermal synthetisiert wurde; das Molvolumen ist dargestellt als Funktion der Zusammensetzung für ideales Mischungsverhalten.

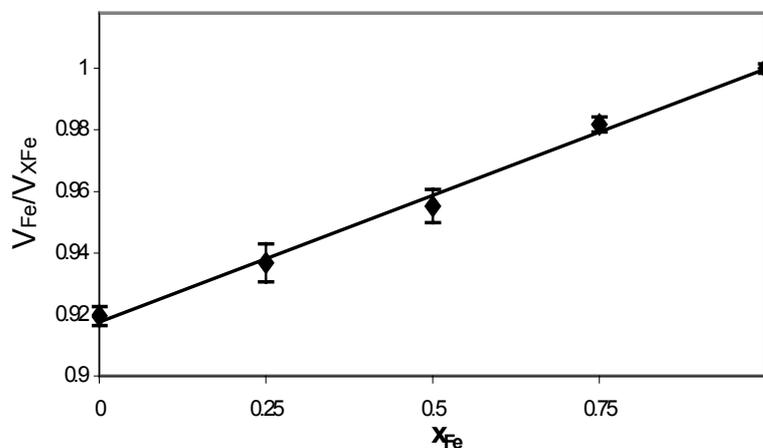


Abb. 6-17: Die relativen mittleren Molvolumina von α' -FeAl(PO₄)O, α' -MgAl(PO₄)O und dreier Mischkristalle bei ~ 3.1 GPa und Raumtemperatur. Die relativen Molvolumina zeigen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung einen linearen Verlauf. Normiert wurden die relativen Werte auf V_m von α' -FeAl(PO₄)O.

Wie in Kapitel 5 beschrieben wurde die β'' - α' -Phasenumwandlung auch für die (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristalle bei *In-situ*-Röntgenpulverdiffraktometrie beobachtet. Unter Verwendung der Zellparameter der Endglieder konnten die Gitterparameter und damit die Molvolumina der Mischkristalle mit der LeBail-Methode angepasst werden. Die relativen Molvolumina der α' -Modifikationen zeigten bei einem Druck von ungefähr ~ 3.1 GPa einen linearen Verlauf (Abb. 6-17). Normiert wurden die relati-

ven Molvolumina auf V_m von α' -FeAl(PO₄)O. Es ist also durchaus möglich, dass auch für die α' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe vollständige Mischbarkeit besteht. Auch hier gilt, dass sich diese Mischkristallreihe in Bezug auf ihre volumetrischen Eigenschaften ideal verhält.

6.2.4 Zellparameter

Die Zellparameter der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe in Gegenwart des QFI-Puffers sind in Abbildung 6-18 und in der Tabelle 6-8 (Anhang 10.3) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung dargestellt. Die Zellparameter a_0 , b_0 , c_0 und β_0 (Standardbedingungen) der gesamten Mischkristallreihe sind im Rahmen der Fehler linear vom Eisengehalt abhängig. Dabei werden die Zellparameter a_0 , b_0 und c_0 mit steigendem Eisengehalt größer, wobei die Gitterkonstante a_0 des reinen MgAl(PO₄)O als einzige Ausnahme von diesem Verhalten abweicht und geringfügig wieder größer ist. Der Parameter β_0 dagegen wird mit steigendem Eisengehalt kleiner.

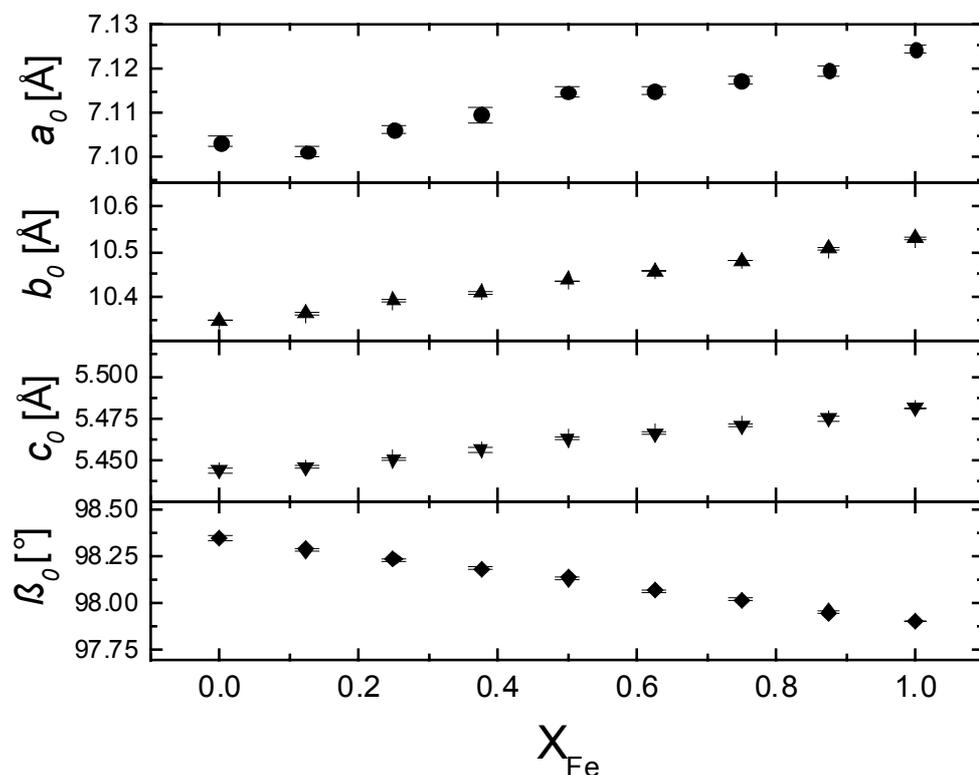


Abb. 6-18: Zellparameter der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe bei Standardbedingungen als Funktion der Zusammensetzung. Die Proben wurden bei $T = 973$ K, $p = 0.2$ GPa und den Bedingungen des QFI-Puffers hydrothermal synthetisiert.

6.2.5 Fe^{3+} -Gehalt als Funktion des Sauerstoff-Partialdrucks

Von den eisenhaltigen Proben der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe und dem Fe-Endglied wurden ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren aufgenommen. Diese zeigen ein einzelnes Dublett, das aufgrund seiner großen Isomerieverschiebung von (1.184 mm/s) (Hawthorne, 1988) wie auch der großen Quadrupolaufspaltung (2.555 mm/s) charakteristisch für Fe^{2+} (high spin) ist, welches hier auf einer fünffach koordinierten Position sitzt (Knitter et al., 1999). Die Isomerieverschiebung zeigt keine signifikante Abhängigkeit vom Eisengehalt. Die Halbwertsbreite für Fe^{2+} nimmt bei niedrigen Eisengehalten geringfügig zu und bleibt bei höheren Eisengehalten nahezu konstant. Die Quadrupolaufspaltung dagegen ist abhängig vom Gesamteisengehalt der Proben: sie nimmt mit sinkendem Eisengehalt zu. In Abbildung 6-19 ist das Dublett für reines $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ dargestellt.

Abbildung 6-20 und Tabelle 6-9 (Anhang 10.3) zeigen die Mössbauer-Parameter der Mischkristallreihe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Der mittlere Messfehler der Mössbauer-Parameter kann als ± 0.01 mm/s (Amthauer & Rossman, 1984) angenommen werden.

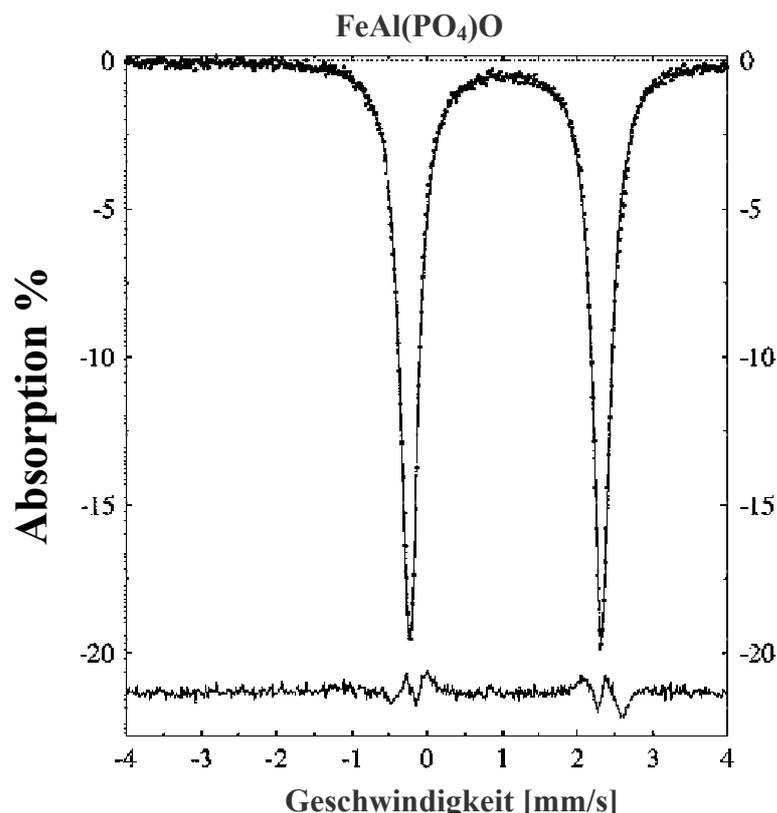


Abb. 6-19: Mössbauer-Spektrum für $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ (Probe FeP2-5) mit $x_{\text{Fe}} = 1$, gemessen bei Raumtemperatur; die Synthese der Probe erfolgte in Gegenwart des QFI-Puffers.

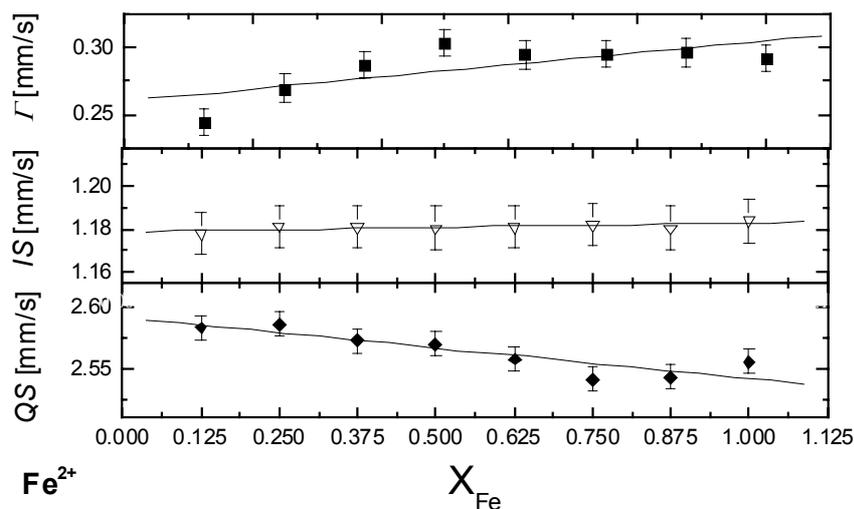


Abb. 6-20: Mössbauer-Parameter für Fe^{2+} (*high-spin*) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in der Mischkristallreihe; Quadrupolaufspaltung (QS); Isomerieverschiebung (IS); Halbwertsbreite (Γ). Bei niedrigen Eisengehalten nimmt die Quadrupolaufspaltung zu. Isomerieverschiebung: gemessen relativ zu $\alpha\text{-Fe}$

6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

6.3.1 Lazulith-Scorzalith

Für die Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers konnte die vollständige Mischbarkeit für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe, die bei 773 k und 0.3 GPa synthetisiert wurde, nachgewiesen werden. Charakteristische Hinweise auf eine Mischungslücke wie Reflexverdopplungen oder Vergrößerung der Linienbreiten konnten in den Untersuchungen des $44\bar{2}$ -Reflexes nicht beobachtet werden. Auch die EPMA-Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe geben keinen Hinweis auf eine Mischungslücke wie etwa das Vorkommen von zwei deutlich verschiedenen Mischkristallen innerhalb einer Probe. Beobachtet werden konnte für jede Probe nur eine gewisse Streuung um die pauschale Zusammensetzung.

Dies wird durch die Ergebnisse der Untersuchung der Molvolumina der Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle unterstützt: mit steigendem Eisengehalt nehmen aufgrund der Substitution von Mg^{2+} , durch Fe^{2+} mit einem größeren Ionenradius die Molvolumina kontinuierlich zu. Auch dies zeigt, dass für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe unter den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers ideales Mischungsverhalten bezüglich der Molvolumina gilt.

Die Ergebnisse der Untersuchung der OH-Streckschwingung mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie ergaben ein typisches bimodales Verhalten für die Mischkristallreihe und geben weder für vollständige Mischbarkeit noch für das Auftreten einer Mischungslücke einen Hinweis. Weil die Position der OH-Banden von der Art der Besetzung des zentralen Oktaeders mit Me^{2+} -Kationen abhängig ist, geben die

Banden die lokale Umgebung der OH-Ionen in den Endgliedern und in der Mischkristallreihe als zwei überlappende Absorptionsbanden mit den relativen Intensitäten wieder, die nur von der Pauschalzusammensetzung abhängig sind.

Insgesamt beweisen die Untersuchungen, dass vollständige Mischbarkeit für die synthetische Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe sowohl bei der f_{O_2} des QFI-Puffers wie auch bei der des Ni/NiO-Puffers (Schmid-Beurmann et al., 1999) vorliegt.

Das Verhalten der einzelnen Zellparameter, das durch die Substitution von Fe^{2+} durch Mg^{2+} unter Berücksichtigung des Fe^{3+} -Einbaus beeinflusst wird, ist in Abhängigkeit vom Eisengehalt der Proben unterschiedlich. Es lässt sich in zwei signifikante Abschnitte von $0 \leq x_{Fe} \leq 0.125$ und $0.125 \geq x_{Fe} \geq 1$ unterteilen, in denen erst der eine und dann der andere Substitutionsmechanismen vorherrscht.

In Übereinstimmung mit dem Wechsel des vorherrschenden Substitutionsmechanismus kann die Änderung des Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnisses in Abhängigkeit von der Zusammensetzung mit einer hyperbolischen Funktion beschrieben werden. Bei hohen Eisengehalten ist der relative Anteil an Fe^{3+} gering und nimmt nur sehr langsam zu. Dies gilt in dem Zusammensetzungsbereich, in dem die Zellparameter a , b , c , und β linear abnehmen. Für diesen Abschnitt kann man annehmen, dass der vorherrschende Substitutionsmechanismus ein Austausch von Fe^{2+} durch das kleinere Mg^{2+} ist. Im Mg-reichen Teil zeigt die hyperbolischen Kurve des Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnisses einen starken Anstieg. Für den Zusammensetzungsbereich von $0 \leq x_{Fe} \leq 0.125$ ist es deshalb wahrscheinlich, dass der relativ hohe Fe^{3+} -Gehalt den Substitutionsmechanismus des Fe-Einbaus im Lazulith verändert. In diesem Bereich ist das verkleinerte Gitter inzwischen zu klein für die weitere Kompensation des Fe^{2+} -Gehalts, aber noch zu groß für den Ausgleich mit dem korrespondierendem Mg^{2+} ($r = 0.72 \text{ \AA}$), wie die Änderungen zweier struktureller Parameter, die mittleren Bindungslängen des Me^{2+} -Oktaeder und die Länge der Trimer-Ketten, mit abnehmendem Eisengehalt zeigen. Durch den zunehmenden Einbau von *high-spin*- Fe^{3+} ($r = 0.645 \text{ \AA}$) kann diese Kompensation aber aufrecht erhalten werden.

Da Fe^{3+} einen kleineren Ionenradius als Mg^{2+} und *high-spin*- Fe^{2+} hat, kann es den Einfluss des Fe^{2+} auf die Bindungslängen wie auch auf die Zellparameter so lange kompensieren, wie das Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnis hoch ist. Deshalb kann ein plötzlicher Anstieg des relativen Fe^{3+} -Gehalts die Änderung kompensieren und das Gitter wieder stabilisieren.

6.3.2 (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe

In Untersuchungen bei Raumtemperatur und Normaldruck besteht zwischen β'' -MgAl(PO₄)O und β'' -FeAl(PO₄)O, sowohl für die Bedingungen der f_{O_2} des Ni/NiO-Puffers (Knitter et al., 1999) als auch für die des QFI-Puffers eine vollständige Mischbarkeit. Bestätigt wird dieses durch die Untersuchungen des $\bar{1}31$ -Reflexes, der weder eine Vergrößerung der Halbwertsbreite noch eine Peakaufspaltung zeigt. Dies unterstützen auch die Ergebnisse der EPMA-Messungen, in denen die Zusammensetzungen der Proben nur um die stöchiometrische Einwaage streuen.

Sowohl die Zellparameter a_0 , b_0 , c_0 und β_0 als auch das Molvolumen der Mischkristallreihe sind nahezu linear vom Eisengehalt abhängig. Mit steigendem Eisengehalt werden die Zellparameter a , b und c größer, β dagegen kleiner.

Die lineare Abnahme des Molvolumens in Abhängigkeit vom sinkenden Eisengehalt der Proben wird durch den zunehmenden Ersatz des größeren Fe^{2+} ($r = 0.78 \text{ \AA}$) durch das kleinere Mg^{2+} ($r = 0.72 \text{ \AA}$) (Shannon & Prewitt, 1969) verursacht. Dabei weisen die Untersuchungen des Eisens in der Mischkristallreihe ausschließlich Fe^{2+} (high spin) auf einer fünffach koordinierten Position nach.

Das Mischungsverhalten bezüglich des Molvolumens der Mischkristallreihe kann als ideal betrachtet werden.

7. Bestimmung der thermischen Ausdehnung und der Kompressibilität

7.1 p,T - Abhängigkeit der Molvolumina

7.1.1 Allgemeines

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Molvolumina wird durch den isothermen Kompressibilitätskoeffizienten χ und den isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten α definiert:

$$\chi = -\frac{1}{V_{m,0}} \cdot \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T \quad (7-1)$$

$$\alpha = \frac{1}{V_{m,0}} \cdot \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (7-2).$$

Anstelle des Kompressibilitätskoeffizienten χ wird auch das Kompressionsmodul κ verwendet, definiert als der reziproke Wert des Kompressionskoeffizienten :

$$\kappa = \frac{1}{\chi} \quad (7-3).$$

7.1.1.1 Kompressionsmodul $K_{T,0}$

Das isotherme Kompressionsmodul (bulk modul) $K_{T,0}$ kann mit der folgenden Form der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung (Birch, 1986; Boehler & Kennedy, 1980; Grevel et al., 2000) aus den Daten der druckabhängigen Molvolumina bei Raumtemperatur bestimmt werden:

$$p = 3/2 K_{T,0} \cdot \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right) \cdot \left(1 - 3/4 \cdot (4 - K'_{T,0}) \cdot \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right) \right) \quad (7-4).$$

Dabei ist $K'_{T,0}$ die Änderung des isothermen Kompressionsmodul in Abhängigkeit vom Druck (Birch, 1986):

$$K'_{T,0} = \left(\frac{\partial K}{\partial p} \right)_T \quad (7-5).$$

Wenn wenige Daten vorhanden sind oder die Werte streuen, kann dieser Wert durch $K'=4$ angenähert werden, was Gleichung (7-4) vereinfacht (Pawley et al., 1998, Holland et al., 1996):

$$p = 3/2 K_{T,0} \cdot \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right) \quad (7-6).$$

Die Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung (Birch, 1986; Boehler & Kennedy, 1980; Grevel et al., 2000) beschreibt den Effekt, dass sich bei großen Drücken mit steigendem Druck die Volumenkompression verringert. Der Verlauf der Kurve weicht dann von der Linearität ab (z.B. Pavese et al., 2003).

Bei der linearen Abhängigkeit der Molvolumina vom Druck lässt sich eine vereinfachte Berechnung anwenden nach Gleichung (7-1) (Cemič, 1988; Wedler, 1985).

7.1.1.2 Thermischer Ausdehnungskoeffizient α

Die temperaturabhängige Volumenänderung bei konstantem Druck lässt sich durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α beschreiben. Bei konstantem Druck gilt dafür folgender Zusammenhang (Pawley et al., 1998):

$$V_{0,T} / V_{0,298} = 1 + \alpha_0 (T - 298) \quad (7-7).$$

7.1.2 Das p, T -abhängige Verhalten der Molvolumina von Lazulith und Scorzalith

Die Molvolumina von Lazulith und Scorzalith nehmen bei steigendem Druck bis zu 6.0 GPa linear ab und bei steigender Temperatur linear zu. In Abbildung 7-1 ist am Beispiel des reinen Scorzaliths das Verhalten der Molvolumina bei steigendem Druck dargestellt. Abbildung 7-2 zeigt entsprechend die Volumenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur für reinen Scorzalith.

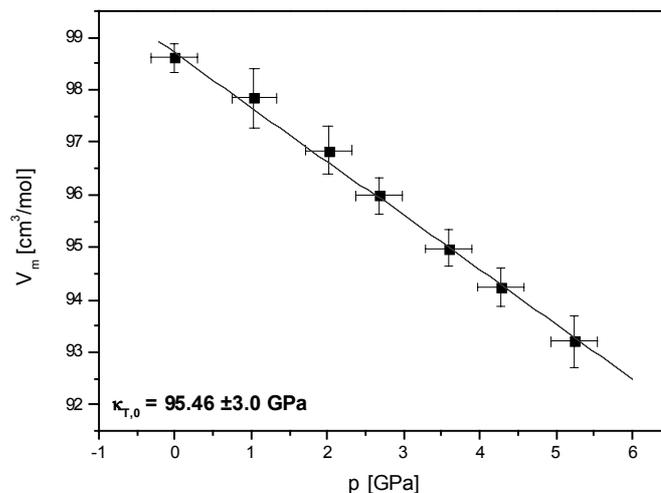


Abb. 7-1: Änderung der Molvolumina des reinen Scorzaliths in Abhängigkeit vom Druck. Gemessen wurde bei Raumtemperatur von 0.1 MPa bis 5.4 GPa. Das Molvolumen $V_{0,298}$ betrug 98.61 ± 0.3 cm^3/mol .

Die mit der Rietveld-Methode berechneten Molvolumina in Abhängigkeit von Druck und Temperatur der beiden Phasen fasst Tabelle 7-1 (Anhang 10.4) zusammen.

Aus diesen Daten für Lazulith und Scorzalith wurde das Kompressionsmodul κ mit der vereinfachten Formel (7-1) berechnet, die benutzt werden konnte, da der Verlauf der Molvolumina in Abhängigkeit vom Druck linear ist. Tabelle 7-2 fasst die Daten des Kompressionsmoduls κ für Scorzalith und Lazulith zusammen. Die isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten α wurden nach der Formel (7-7) für Scorzalith und Lazulith berechnet und sind ebenfalls in Tabelle 7-2 dargestellt.

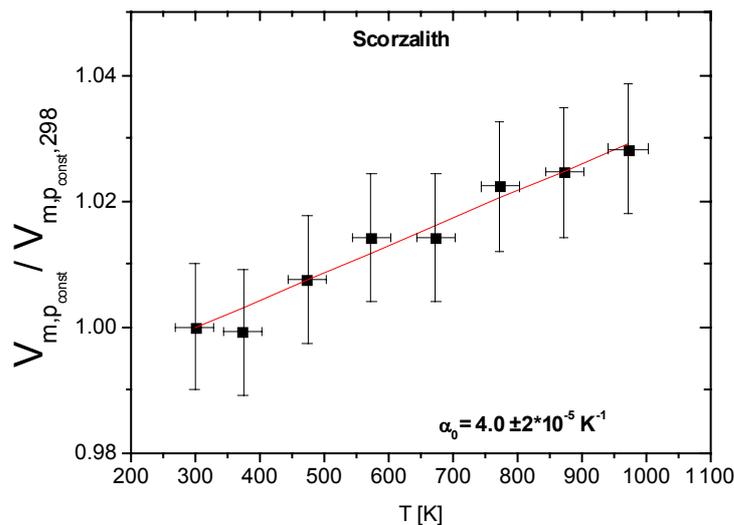


Abb. 7-2: Änderung der Molvolumina des reinen Scorzaliths in Abhängigkeit von der Temperatur. Gemessen wurde bei einem Druck von ca. 4.4 GPa und Temperaturen von 298 bis 973 K. Das Molvolumen $V_{4.4,298}$ betrug $93.73 \pm 0.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

7.1.3 MgAl(PO₄)O, FeAl(PO₄)O und ihre Mischkristalle

7.1.3.1 MgAl(PO₄)O und FeAl(PO₄)O

Die mangelnde Qualität der Messdaten bereitete erhebliche Schwierigkeiten bei der Auswertung. Dies äußert sich in der starken Peakverbreiterung und den starken Überlappungen der Peaks. Ein zusätzliches Problem war die relativ schwache Intensität der Messreihen des Jahres 2003 (T-Messreihen).

Besonders erschwerend kommt hinzu, dass durch die Inhomogenität des Druckes über dem Probenbereich für Drücke bis zu ~ 3.0 GPa sowohl die β' - als auch die α' -Modifikation nebeneinander vorliegen und deren Zellparameter daher auch nebeneinander bestimmt werden müssen.

Für die Berechnung der Molvolumina wurden die Daten für die Zellparameter von α' -MgAl(PO₄)O aus Schmid-Beurmann et al. 2002 und für α' -FeAl(PO₄)O die Zellparameter aus den in dieser Arbeit beschriebenen Messungen an Einkristallen (Kapitel 5.2.2) zugrunde gelegt. Mit diesen Startwerten ließen sich die Zellparameter in Abhängigkeit von Druck und Temperatur aus den Röntgenspektren bestimmen.

Für α' -MgAl(PO₄)O wurde die Rietveld-Methode angewandt, mit der in diesem Fall nur die Zellparameter, nicht aber die Atompositionen verfeinert wurden. Da für α' -FeAl(PO₄)O nur Zellparameter bestimmt werden konnten (Kapitel 5.2.2), aber keine Atompositionen bekannt sind, wurde das Strukturmodell des α' -MgAl(PO₄)O übernommen.

Aufgrund der Datenqualität ließ sich dieses Verfahren nicht auf die Mischkristalle anwenden. Daher wurden die Zellparameter der drei Mischkristalle mit der LeBail-Methode verfeinert, bei der keine Strukturinformationen wie die Atompositionen benötigt werden. Zum Vergleich wurden auch die Zellparameter für α' -MgAl(PO₄)O und α' -FeAl(PO₄)O nach derselben Methode bestimmt. Aus den so erhaltenen Zellparametern wurden die Molvolumina in Abhängigkeit von Druck und Temperatur berechnet. Die unter Verwendung der Rietveld-Methode bzw. der LeBail-Methode bestimmten Molvolumina der Endglieder sind in Tabelle 7-1 (Anhang 10.4) aufgeführt. Bei beiden nehmen die Molvolumina mit steigendem Druck linear ab und mit steigender Temperatur linear zu.

MgAl(PO₄)O und FeAl(PO₄)O haben sich bei Drücken von 1.0 GPa bereits von der β'' - in die α' -Modifikation umgewandelt. Das isotherme Kompressionsmodul κ und der isobaren thermischen Ausdehnung α konnten nur für die α' -Modifikationen der beiden Phasen bestimmt werden.

Aus den unter diesen Bedingungen bestimmten Daten wurden das isotherme Kompressionsmodul κ und die isobare thermische Ausdehnung α für MgAl(PO₄)O und FeAl(PO₄)O bestimmt. In Tabelle 7-2 sind diese Daten zusammengefasst.

Die Werte des Kompressionsmoduls κ für α' -MgAl(PO₄)O, die aus den mit der Rietveld-Methode bzw. mit der LeBail-Methode bestimmten Molvolumina berechnet wurden, zeigen signifikante Unterschiede. Ebenso zeigen die Ergebnisse verschiedener Messreihen deutlich abweichende Werte. Verursacht wurde dies durch die großen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Molvolumina aus den Röntgenspektren, die unabhängig von der verwendeten Auswertungsmethode auftreten.

Für α' -MgAl(PO₄)O konnte aus den mit der Rietveld-Methode bestimmten Molvolumina ein Kompressionsmodul von 62.0 ± 2.0 GPa für die Messreihe T03 und von 32.3 ± 2.5 GPa für die Messreihe T02 bestimmt werden. Ein Kompressionsmodul, das aus Molvolumina berechnet wurde, die mit der LeBail-Methode bestimmt worden waren, erbrachte einen dritten Wert von 25.3 ± 0.5 GPa.

Die starke Streuung dieser Werte erschwert die Interpretation. Vergleicht man den Wert von 62.0 ± 2.0 GPa mit den Kompressionsmodulen von Lazulith (119.8 ± 0.3 GPa) und α -Berlinit (36.0 GPa) (Christie & Chelikowsky, 1998), so erscheint der Wert für α' -MgAl(PO₄)O nicht ausgeschlossen zu sein. Der zweite Wert von 32.3 ± 2.5 GPa aus der Messreihe T02 stimmt sogar nahezu mit dem Wert für Berlinit überein. Für die große Kompressibilität des Berlinit nehmen Sowa et al. (1990) an, dass sich analog zum Verhalten von SiO₂ ($\kappa=42$ GPa) und GeO₂ aufgrund der Verkürzungen der O-O-Bindungen in den Tetraedern und der Formänderung der Dirichlet-Domänen der Sauerstoffatome die Kugelpackung des Sauerstoffs ändert.

Das Kompressionsmodul des α' -FeAl(PO₄)O wurde auf zwei verschiedene Weisen bestimmt. Aus Molvolumina, die mit der LeBail-Methode bestimmt wurden, ergab sich ein Wert von 126.1 ± 0.2 GPa. Der aus

den mit der Rietveld-Methode durch Näherung bestimmten Molvolumina erhaltene Wert betrug 119 ± 4.0 GPa. Beide Werte stimmen diesem Fall im Rahmen ihrer Fehler gut überein.

Beim Vergleich der Werte für das Kompressionsmodul zeigt sich ein auffälliger Unterschied von 60-100 GPa zwischen dem Fe- und dem Mg-Endglied, was bedeuten würde, dass das Mg-Endglied extrem und das Fe-Endglied sehr viel weniger komprimierbar ist. Der Unterschied zwischen den Kompressionsmodulen des Lazuliths und Scorzaliths ist dagegen nur klein, ihre Komprimierbarkeit ist dementsprechend nicht sehr unterschiedlich. Auch wenn man Silikate wie Mg,Fe-Olivine zum Vergleich heranzieht, zeigt sich wie bei Lazulith und Scorzalith nur ein geringer Unterschied zwischen den Mg- und den Fe-Endgliedern: für Forsterit, einen reinen Mg-Olivin (Mg_2SiO_4), wird ein Kompressionsmodul von 127.9 GPa und für Fayalit, einen reinen Fe-Olivin (Fe_2SiO_4), eines von 135.1 GPa angegeben (Sumino & Anderson 1984). Diese Daten deuten stark darauf hin, dass die Werte, die für das Kompressionsmodul des α' -MgAl(PO_4)O berechnet wurden, zu klein sind und näher an denen des α' -FeAl(PO_4)O liegen sollten. Es ist aber unwahrscheinlich, dass bei α' -MgAl(PO_4)O ein ähnlicher Mechanismus vorherrscht, der bei Berlinit die starke Komprimierbarkeit (Sowa et al., 1990 verursacht und im α' -FeAl(PO_4)O nicht.

Beim Vergleich der Werte für die thermischen Ausdehnung von α' -MgAl(PO_4)O, die ebenfalls nach den beiden oben erwähnten unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der Molvolumina erhalten wurden, zeigt sich, dass diese im Rahmen der Fehler mit $5.0 \cdot (6) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und $5.0 \cdot (1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ identisch sind. Der Wert für die thermische Ausdehnung von α' -FeAl(PO_4)O liegt mit $2.0 (1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ deutlich unter dem des Mg-Endgliedes. Da der konstante Druck bei diesen Messungen aber für α' -MgAl(PO_4)O bei ~ 4 GPa und für α' -FeAl(PO_4)O nur bei ~ 1.9 GPa lag, ist es nicht möglich diese Unterschiede zu interpretieren.

7.1.3.2 (Mg,Fe)Al(PO_4)O-Mischkristalle

Die untersuchten Proben der (Mg,Fe)Al(PO_4)O-Mischkristallreihe mit Fegehalten von $x_{\text{Fe}} = 0.750$, $x_{\text{Fe}} = 0.500$ und $x_{\text{Fe}} = 0.250$ verhalten sich identisch zu den Endgliedern. Auch hier findet ab 1.0 GPa für die drei verschiedenen Zusammensetzungen jeweils eine Phasenumwandlung statt.

Für die Bestimmung der Molvolumina wurde aus den oben genannten Gründen die LeBail-Methode verwendet. Die Daten der Molvolumina der Mischkristalle sind in Tabelle 7-1 (Anhang 10.4) zusammengefasst. Unter Verwendung der Gleichung (7-1) und (7-7) wurden das isotherme Kompressionsmodul κ und die isobare thermische Ausdehnung α auch für die drei Mischkristalle berechnet. Die Daten sind in Tabelle 7-2 zusammengefasst. In Abbildung 7-3 ist das Verhalten der Molvolumina in Abhängigkeit von Druck und Zusammensetzung für die (Mg,Fe)Al(PO_4)O-Mischkristallreihe dargestellt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Qualität der Bestimmung der Molvolumina unzureichend ist und die Ergebnisse daher nur als Trend betrachtet werden können.

Mit steigendem Druck verringern sich die Molvolumina, wobei der Effekt mit steigendem Mg-Gehalt anscheinend zunimmt (Abb. 7-3).

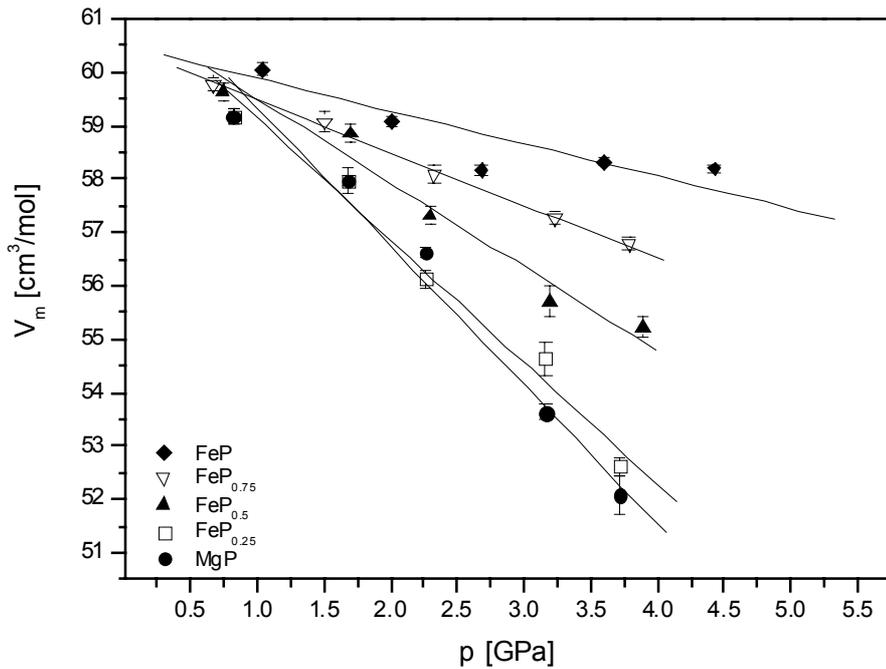


Abb. 7-3: Verhalten der Molvolumina in Abhängigkeit von Druck und Zusammensetzung bei Raumtemperatur für die (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe; mit steigendem Druck verringern sich die Molvolumina, wobei der Effekt mit sinkendem Fe-Gehalt zunimmt.

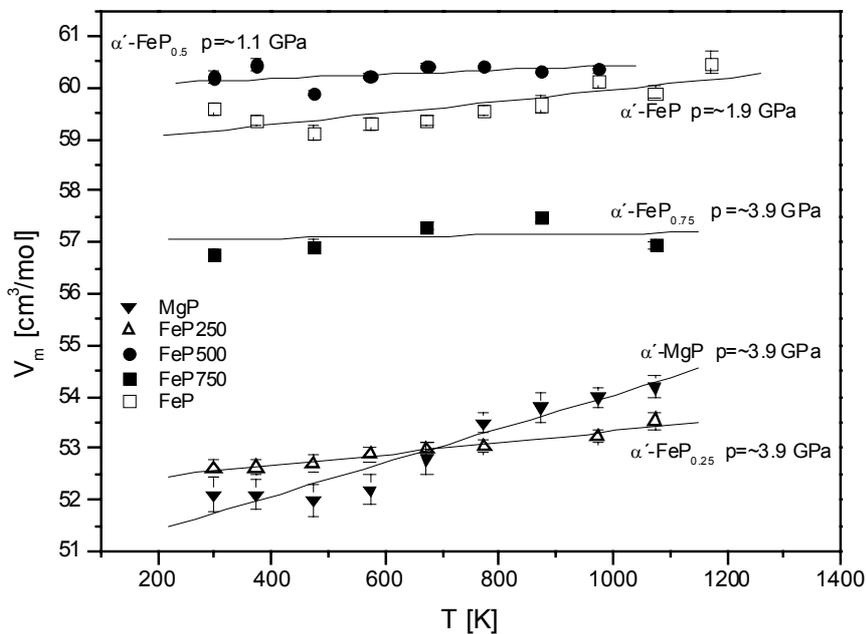


Abb. 7-4: Verhalten der Molvolumina in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung bei konstantem Druck für die (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe; bei konstantem Druck, der für die einzelnen Zusammensetzungen nicht identisch ist, nehmen mit steigender Temperatur die Molvolumina zu. Ein signifikanter Trend ist aufgrund der unterschiedlichen Werte für den konstanten Druck und der Streuung der Messwerte nicht erkennbar.

Vergleicht man die Kompressionsmodule bei Raumtemperatur für die Endglieder und die drei (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristalle miteinander, so ergibt sich, dass mit steigendem Fe-Gehalt der Proben das Kompressionsmodul κ zunimmt. Da Mg²⁺ ($r = 0.72 \text{ \AA}$) einen kleineren Ionenradius als Fe²⁺ ($r = 0.78 \text{ \AA}$) hat (Shannon & Prewitt, 1969), nimmt in erster Näherung das freie Volumen in der Struktur mit steigendem Mg²⁺-Gehalt zu. Zwar wird die Struktur mit abnehmendem Fe-Gehalt insgesamt kleiner (Kapitel 6, Abb. 6-16), aber nicht das gesamte durch den Einbau von Mg²⁺ freigewordene Volumen könnte durch die Reduzierung der Gitterparameter kompensiert werden. Dies würde bedeuten, dass eine stärkere Komprimierung möglich wäre.

Die Werte für die isobare thermische Ausdehnung der α' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe streuen zwischen $0.4 \cdot 10^{-5}$ und $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Für die thermische Ausdehnung lässt sich aus diesen Daten kein Trend ermitteln. Dies ist in Abbildung 7-4 zu sehen, in der die Molvolumina der Mischkristallreihe in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt sind.

Der konstante Druck, bei dem die temperaturabhängigen Molvolumina bestimmt wurden, war für die verschiedenen Messreihe nicht identisch. Er lag zwischen 1.9 und 3.7 GPa. Wie aus Abb. 7-5 zu ersehen ist, zeigen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowohl von Lazulith und Scorzalith als auch von der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe keinen erkennbaren Trend, wenn man sie gegen den Druck aufträgt, bei dem sie bestimmt wurden.

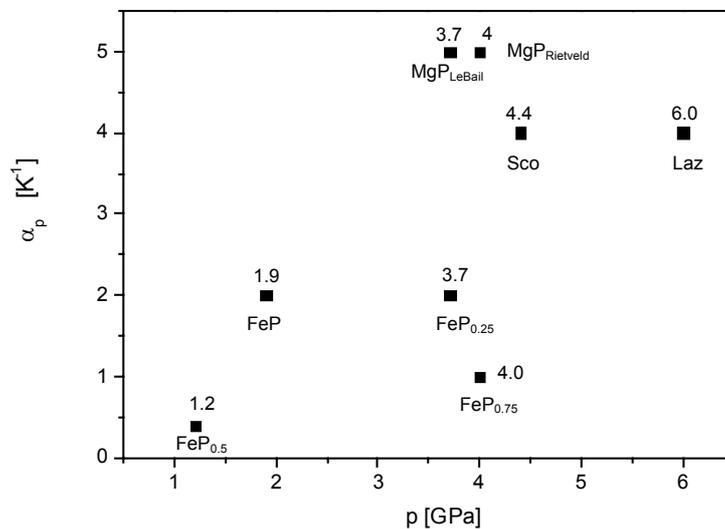


Abb. 7-5: Isobarer thermischer Ausdehnungskoeffizient α für Lazulith, Scorzalith und die (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe in Abhängigkeit von dem Druck, bei dem gemessen wurde. Die Messpunkte sind mit der Kennung der Probe und dem jeweiligen Druck beschriftet.

Tabelle 7-2: Der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{T,p=const}$ und das isotherme Kompressionsmodul $\kappa_{T,0}$ für Scorzalith, Lazulith, $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und drei Proben der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe. Für die ersten drei Proben wurden die Molvolumina nach der Rietveld-Methode unter Verwendung von Strukturdaten bestimmt. Für die anderen Proben wurde die *pattern-matching*-Methode zur Bestimmung der Molvolumina benutzt.

Probe	Messreihe	T [K] isotherm	κ [GPa]
Scorzalith ¹	S07	298	95.0 (3)
Lazulith ¹	R07 ³	298	119.8 (3)
α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ¹	T03	298	62.0 (2)
α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ¹	T02	298	32.0 (3)
α' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ¹	S07	298	119.0 (4)
α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ²	T01	298	25.3 (5)
α' - $\text{Mg}_{0.750}\text{Fe}_{0.250}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ ²	T01	298	31.8 (4)
α' - $\text{Mg}_{0.500}\text{Fe}_{0.500}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ ²	T02	298	40.9 (4)
α' - $\text{Mg}_{0.250}\text{Fe}_{0.750}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ ²	T03	298	61.9 (4)
α' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ²	S07	298	126.1 (2)

Probe	Messreihe	P [GPa] Isobar	$\alpha_{T,p=const}$ [K ⁻¹ · 10 ⁻⁵]
Scorzalith ¹	S14	4.4	4.0 (2)
Lazulith ¹	S15	6.0	4.0 (3)
α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ¹	T03	4.0	5.0 (6)
α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ²	T01	3.7	5.0 (1)
α' - $\text{Mg}_{0.750}\text{Fe}_{0.250}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ ²	T01	3.7	2.0 (1)
α' - $\text{Mg}_{0.500}\text{Fe}_{0.500}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ ²	T07	1.2	0.4 (9)
α' - $\text{Mg}_{0.250}\text{Fe}_{0.750}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ ²	T03	4.0	1.0 (1)
α' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ²	S12	1.9	2.0 (1)

1: nach der Rietveld-Methode

2: nach der LeBail-Methode

3: Daten der Messreihe R07: Schmid-Beurmann, 2001

7.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei steigenden Drücken nehmen die Molvolumina der reinen Endglieder Lazulith und Scorzalith linear ab und mit steigender Temperatur linear zu.

Das Kompressionsmodul κ wurde für Lazulith mit 119.8(3) GPa (Messungen von Schmid-Beurmann, 2001) und für Scorzalith mit 95(3) GPa bestimmt. Aus diesen Werten kann man schließen, dass Scorzalith geringfügig stärker komprimierbar ist als Lazulith. Die thermische Ausdehnung für beide Minerale liegt bei $4.0(2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und $4.0(3) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und zeigt somit keine Unterschiede im Rahmen der Messgenauigkeit.

Bei Normaldruck besteht unter den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers für die (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe ideales Mischungsverhalten bezüglich der Molvolumina. Sobald sie Drücken von mehr als 1.0 GPa ausgesetzt sind, wandeln sich die β' -Modifikationen in die α' -Modifikationen um, so dass das Kompressionsmodul und die thermische Ausdehnung nur für die α' -Modifikationen berechnet werden kann. Die Molvolumina der Endglieder MgAl(PO₄)O und FeAl(PO₄)O sowie dreier Mischkristalle nehmen mit steigendem Druck linear ab und mit steigender Temperatur linear zu.

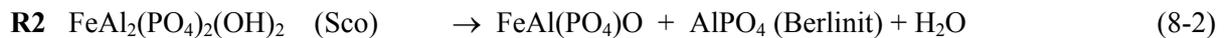
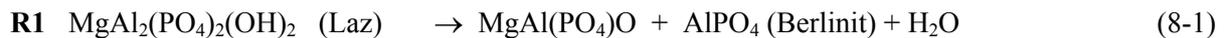
Für α' -FeAl(PO₄)O ergaben sich in Abhängigkeit von der Methode der Molvoluminabestimmung Kompressionsmodule von 126.1 ± 0.2 und 119 ± 4.0 GPa. Für α' -MgAl(PO₄)O dagegen streuten die Werte stark. Außerdem wichen sie extrem vom Wert des Fe-Endglieds ab. Die Werte für die Kompressionsmodule der Mischkristalle, deren Molvolumina mit der LeBail-Methode bestimmt wurden, lagen mit 31.8 ± 0.4 , 40.9 ± 0.4 und 61.9 ± 0.4 GPa zwischen den Werten der Endglieder und zeigten steigende Werte bei steigendem Fe-Gehalt. Als Trend kann man daraus ablesen, dass mit der Zunahme des Fe-Gehalts die Komprimierbarkeit der α' -Modifikation innerhalb der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe abnimmt. Vergleicht man diesen Trend mit dem Verhalten der Endglieder Lazulith und Scorzalith, so zeigt sich, dass diese im Gegensatz zur (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe eine sehr ähnliche Komprimierbarkeit aufweisen. Dies deutet stark darauf hin, dass die bestimmten Kompressionsmodule für die Mischkristalle und α' -MgAl(PO₄)O nur eine geringe Aussagekraft haben. Grund ist die weiter oben beschriebenen Mess- und Auswertungsproblematik.

Die beiden Werte für die thermische Ausdehnung von α' -MgAl(PO₄)O, die auf Zellparametern basieren, die einerseits mit der Rietveldmethode und andererseits mit der LeBail-Methode berechnet wurden, unterscheiden sich nur in ihren Fehlern. Für α' -MgAl(PO₄)O, α' -FeAl(PO₄)O und die drei Mischkristalle streuten die Werte für die thermische Ausdehnung. Daher ist es nicht möglich, Vergleiche zu ziehen, da der konstante Druck, bei dem die Molvolumina bestimmt wurden, von Messreihe zu Messreihe nicht identisch war, sondern zwischen 1.9 und 3.7 GPa lag. Aus den Ergebnissen lässt sich kein Trend für die thermische Ausdehnung nachweisen.

8. Bestimmung von thermodynamischen Daten aus geklammerten Stabilitätsversuchen

Die Stabilitätsgrenzen für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe können in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und f_{O_2} durch ein $T-x_{Fe}$ -Diagramm beschrieben werden. Abbildung 8.1 zeigt einen pseudo-binären Schnitt des Systems entlang der Verbindungslinie Lazulith-Scorzalith. Die untere $T(x_{Fe})$ -Kurve in Abb. 8-1 gibt die Zusammensetzung der Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle an, während die obere die Zusammensetzung der koexistierenden (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristalle darstellt.

Unterhalb der Zersetzungstemperatur des Scorzaliths ist das ternäre Phasendiagramm durch eine vollständige Mischbarkeit sowohl im System Lazulith-Scorzalith als auch im System MgAl(PO₄)O-FeAl(PO₄)O charakterisiert. Zwischen den Zersetzungstemperaturen von Lazulith und Scorzalith liegt ein Vier-Phasen-Feld, das durch die Zersetzungsreaktionen der Komponenten gekennzeichnet ist:



Mit steigender Temperatur zerfallen die Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle in koexistierende Paare von Mg-reicheren Lazulithen und Fe-reicheren (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallen, die mit Berlinit und H₂O im Gleichgewicht sind (Abb. 8-1).

Um diese Phasengrenzlinien zu bestimmen, wurden hydrothermal bei 0.2 und 0.3 GPa Klammerexperimente durchgeführt und bei 0.8 GPa Zerfallsreaktionen in der Stempel-Zylinder-Pressen untersucht.

Aus den so bestimmten Phasengrenzlinien des p, T -Stabilitätsfeldes für das System Lazulith-Scorzalith können thermodynamische Größen wie die Reaktionsenthalpien ΔH_{R1}^0 und ΔH_{R2}^0 , Reaktionsentropien ΔS_{R1}^0 und ΔS_{R2}^0 sowie die Wechselwirkungsparameter $W_{(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}}^G$ und $W_{\text{Laz-Sco}}^G$ aus den Entwässerungsreaktionen (8-1) und (8-2) berechnet werden, wobei das Modell einer symmetrischen Mischung der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe und der MgAl(PO₄)O-FeAl(PO₄)O-Mischkristallreihe benutzt wurde

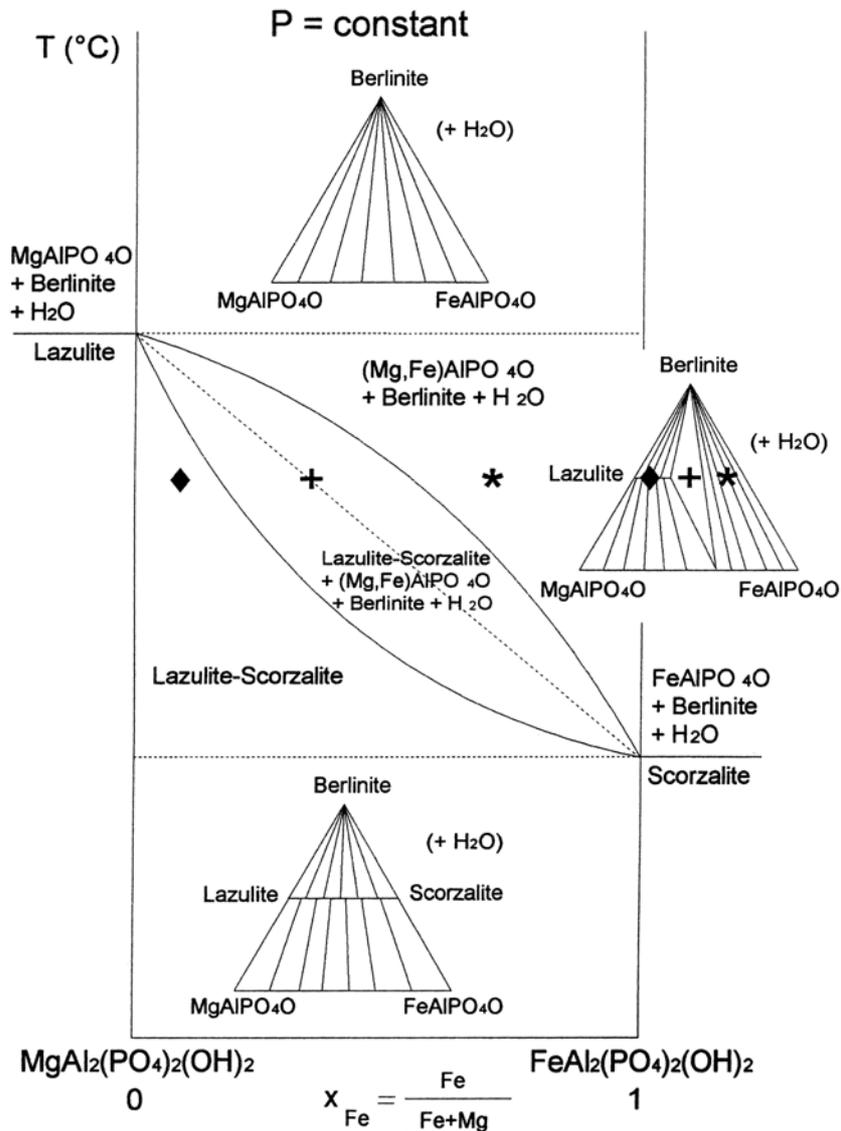


Abb. 8-1: T - x_{Fe} -Diagramm des pseudo-binären Systems $MgAl_2(PO_4)_2(OH)_2$ - $FeAl_2(PO_4)_2(OH)_2$ (Lazulith-Scorzalith). Die Dreiecke sind Projektionen des quaternären Systems $MgAl(PO_4)O$ - $FeAl(PO_4)O$ - $AlPO_4$ - H_2O auf die wasserfreie Basisfläche. Die untere Stabilitätskurve des T - x_{Fe} -Diagramms stellt die Zusammensetzung $x_{Fe} = (Fe / (Fe+Mg))$ für die Mischkristallreihe Lazulith-Scorzalith dar. Die obere Kurve zeigt die Zusammensetzung $x_{Fe} = (Fe / (Fe+Mg))$ für die koexistierenden Mischkristalle der $MgAl(PO_4)O$ - $FeAl(PO_4)O$ -Mischkristallreihe (Schmid-Beurmann et al., 2000).

8.1 Das thermodynamische Modell

Aus der freien Reaktionsenthalpie ΔG_r werden die thermodynamischen Größen ΔH_{R1}^0 , ΔH_{R2}^0 , ΔS_{R1}^0 , ΔS_{R2}^0 , $W_{(Mg,Fe)Al(PO_4)O}^G$ und $W_{Laz-Sco}^G$ für die Entwässerungsreaktionen (R1) und (R2) hergeleitet (Schmid-Beurmann et al., 2000). Dabei wird angenommen, dass sich das System, welches durch die Reaktionen R1 und R2 beschrieben wird, im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Für die freie Reaktionsenthalpie eines Systems im Gleichgewicht gilt:

$$\Delta G_r = 0. \quad (8-3).$$

Mehrere Bedingungen werden für die Berechnungen vorausgesetzt. Die Abhängigkeit der Molvolumina der an den Reaktionen beteiligten festen Phasen von Druck und Temperatur wird, da sie bei festen Phasen keinen großen Einfluss hat, nicht berücksichtigt. Der Gesamtdruck p_{tot} entspricht dem hydrostatischen Druck $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Die bei der α - β -Phasenumwandlung von AlPO_4 (Berlinit) auftretenden Entropie- (1.5 kJ/mol) und Enthalpiewerte (1.5 J/mol) sind so klein, dass sie vernachlässigt werden können (Knacke et al., 1991).

Damit lassen sich für die Reaktionen (**R1**) und (**R2**) mit der Reaktionsenthalpie ΔH_{Ri}^0 , der Reaktionsentropie ΔS_{Ri}^0 , dem Reaktionsvolumen $\Delta V_{\text{solid},Ri}^0$ der beteiligten festen Phasen, der H_2O -Fugazität $f_{\text{H}_2\text{O}}$, der Änderung der Wärmekapazität ΔC_p , dem Standarddruck $p_0 = 10^{-4}$ und den Aktivitäten a_i der beteiligten Komponenten folgende Gleichgewichtsbeziehungen formulieren:

$$\Delta G_{R1} = 0 = \Delta H_{R1}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{R1}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \Delta V_{\text{solid},R1}^0 (P_{\text{H}_2\text{O}} - P_0) + RT \ln \frac{a_{\text{MgAl}(\text{PO}_4)_2} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2}} \quad (8-4)$$

$$\Delta G_{R2} = 0 = \Delta H_{R2}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{R2}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \Delta V_{\text{solid},R2}^0 (P_{\text{H}_2\text{O}} - P_0) + RT \ln \frac{a_{\text{FeAl}(\text{PO}_4)_2} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{FeAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2}} \quad (8-5).$$

Die Gleichungen (8-2) und (8-3) müssen gleichzeitig erfüllt sein, so dass gilt:

$$\Delta G_{R1} = 0 = \Delta G_{R2} \quad (8-6).$$

Das Reaktionsvolumen berechnet sich aus den Molvolumina der beteiligten festen Phasen wie folgt:

$$\Delta V_{\text{solid},Ri}^0 = \sum v_i \tilde{V}_i \quad (8-7).$$

Das Molverhältnis der Reaktionsteilnehmer bezüglich der betrachteten Reaktion (hier **R1** und **R2**) wird durch die stöchiometrischen Koeffizienten v_i beschrieben.

Die Änderung der Wärmekapazität einer Reaktion wird aus den Wärmekapazitäten nach folgender Formel bestimmt:

$$\Delta C_{p,Ri} = \sum v_i C_{p,i} \quad (8-8).$$

Diese kann mit Hilfe einer Näherung für die Entwässerungsreaktionen (8-1) berechnet werden (Brunet & Chopin, 1995). Allgemein wird die Wärmekapazität einer Reaktion aus den aufsummierten Wärmekapazitäten der beteiligten Phasen berechnet (Wedler, 1985). Für die Reaktion (R1) ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\Delta C_{p,R1} = C_{p,Ber} + C_{p,MgAl(PO_4)O} + C_{p,H_2O(fluid)} - C_{p,Laz} \quad (8-9)$$

Die Wärmekapazitäten der einzelnen Phasen werden nach Berman und Brown (1985) als Summe der Wärmekapazitäten ihrer Oxide dargestellt.

$$\Delta C_{p,Laz} = C_{p,MgO} + C_{p,Al_2O_3} + C_{p,P_2O_5} - C_{p,H_2O(strukturell)} \quad (8-10)$$

$$\Delta C_{p,Ber} = 0.5 C_{p,Al_2O_3} + 0.5 C_{p,P_2O_5} \quad (8-11)$$

$$\Delta C_{p,MgAl(PO_4)O} = C_{p,MgO} + 0.5 C_{p,Al_2O_3} + 0.5 C_{p,P_2O_5} \quad (8-12)$$

Werden die Gleichungen (8-10)-(8-12) in Gleichung (8-9) eingefügt, so kann man für die Reaktionen **R1** und **R2** die Reaktionswärmekapazität über nichts als die Änderung der Wärmekapazitäten des beteiligten Wassers näherungsweise bestimmen.

$$\Delta C_p \approx \Delta C_p^{approx} = C_{p,H_2O(fluid)} - C_{p,H_2O(strukturell)} \quad (8-13)$$

Die Änderung der Wärmekapazitäten kann für das Wasser in der Struktur bzw. das an der Reaktion beteiligte Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur mit den Polynomen von Knacke et al. (1995) respektive Berman und Brown (1985) berechnet werden:

$$C_{p,H_2O(fluid)} = 34.376 + 7.841 \times 10^{-3} T - 0.423 \times 10^6 T^{-2} \quad [J / molK] \quad \text{Knacke et al.} \quad (8-14)$$

$$C_{p,H_2O(strukturell)} = 106.33 - 12.4322 \times 10^2 T^{-0.5} - 9.0628 \times 10^7 T^{-3} \quad [J / molK] \quad \text{Berman \& Brown} \quad (8-15)$$

Die Aktivitäten der einzelnen Komponenten setzen sich aus dem Molenbruch, der die chemischen Zusammensetzung beschreibt, und dem Aktivitätskoeffizienten γ_i zusammen. Der Aktivitätskoeffizient beschreibt die Abweichung der Komponente vom idealen Mischungsverhalten. Es gilt:

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i \quad (8-16)$$

Wird ein einfaches, reguläres Mischungsmodell für die Mischkristallreihen Lazulith-Scorzalith bzw. $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O} - \text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ zu Grunde gelegt, dann können die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten in Abhängigkeit von den Wechselwirkungsparametern $W_{(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}}$ und $W_{\text{Laz-ScO}}$ dargestellt werden:

$$RT \ln \gamma_{\text{MgP}} = (1 - x_{\text{MgP}})^2 W_{(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}}^{\text{G}} \quad (8-17)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{FeP}} = (1 - x_{\text{FeP}})^2 W_{(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}}^{\text{G}} \quad (8-18)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{Laz}} = (1 - x_{\text{Laz}})^2 W_{\text{Laz-ScO}}^{\text{G}} \quad (8-19)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{ScO}} = (1 - x_{\text{ScO}})^2 W_{\text{Laz-ScO}}^{\text{G}} \quad (8-20)$$

Die Aktivitätskoeffizienten können durch den Molenbruch der Komponenten und den Wechselwirkungsparameter der Mischkristallreihen ersetzt werden. Kann man jedoch die Mischkristallreihen Lazulith-Scorzalith und $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O} - \text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ mit einem idealen Mischungsmodell beschreiben, dann ist der Aktivitätskoeffizient der jeweiligen Komponenten: $\gamma_i = 1$.

Bislang wurden das Reaktionsvolumen bzw. die Molvolumina der einzelnen beteiligten festen Komponenten als unabhängig von Druck und Temperatur betrachtet. Die Druckabhängigkeit des Molvolumens wird mit dem Kompressionsmodul κ beschrieben und die Temperaturabhängigkeit des Molvolumens durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α dargestellt.

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Molvolumina der an der Zerfallsreaktion beteiligten Komponenten erweitert diese Gleichung dann auf folgende Art:

$$\begin{aligned} \Delta G_{R1} = 0 = & \Delta H_{R1}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT - T \Delta S_{R1}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT + [\Delta V_{\text{solid},R1}^0 + \Delta(\alpha_i \tilde{V}_{i,\text{solid}})(T - 298) \\ & - \frac{\Delta(\chi_i \tilde{V}_i)^{\text{solid}}}{2} \cdot p](P_{\text{H}_2\text{O}} - P_0) + RT \ln \frac{a_{\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2}} \end{aligned} \quad (8-21)$$

$$\Delta G_{R2} = 0 = \Delta H_{R2}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT - T \Delta S_{R2}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT + [\Delta V_{solid,R2}^0 + \Delta(\alpha_i \tilde{V}_{i,solid})](T - 298) - \frac{\Delta(\chi_i \tilde{V}_i)^{solid}}{2} \cdot p](P_{H_2O} - P_0) + RT \ln \frac{a_{FeAl(PO_4)O} \cdot f_{H_2O}}{a_{FeAl_2(PO_4)_2(OH)_2}} \quad (8-22)$$

Mit der folgenden Umformung der Gleichungen lassen sich die thermodynamischen Größen berechnen (Gleichung 8-23, 8-24), indem die bekannten Größen wie die Wärmekapazitäten, Reaktionsvolumina, Wechselwirkungsparameter, H₂O-Fugazitäten, der Druck, die Temperatur und die Zusammensetzung in einem Term F_R (Gleichung 8-25, 8-26) zusammengefasst werden :

$$F_1 = \int_{298}^T \Delta C_P dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT + [\Delta V_{solid,R1}^0 + \Delta(\alpha_i \tilde{V}_{i,solid})](T - 298) - \frac{\Delta(\chi_i \tilde{V}_i)^{solid}}{2} \cdot p](P_{H_2O} - 1) + RT \ln \frac{x_{MgAl(PO_4)O} \cdot f_{H_2O}}{x_{MgAl_2(PO_4)_2(OH)_2}} = -\Delta H_{R1}^0 + T \Delta S_{R1}^0 - (1 - x_{MgAlPO_4O})^2 W_{(Mg,Fe)AlPO_4O}^G + (1 - x_{MgAl_2(PO_4)_2(OH)_2})^2 W_{Laz-Sco}^G \quad (8-23)$$

und

$$F_2 = \int_{298}^T \Delta C_P dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT + [\Delta V_{solid,R2}^0 + \Delta(\alpha_i \tilde{V}_{i,solid})](T - 298) - \frac{\Delta(\chi_i \tilde{V}_i)^{solid}}{2} \cdot p](P_{H_2O} - 1) + RT \ln \frac{x_{FeAl(PO_4)O} \cdot f_{H_2O}}{x_{FeAl_2(PO_4)_2(OH)_2}} = -\Delta H_{R2}^0 + T \Delta S_{R2}^0 - (1 - x_{FeAlPO_4O})^2 W_{(Mg,Fe)AlPO_4O}^G + (1 - x_{FeAl_2[OH/PO_4]_2})^2 W_{Laz-Sco}^G \quad (8-24)$$

So dass gilt:

$$F_1 = -\Delta H_{R1}^0 + T \Delta S_{R1}^0 - (1 - x_{MgAlPO_4O})^2 W_{(Mg,Fe)AlPO_4O}^G + (1 - x_{MgAl_2[OH/PO_4]_2})^2 W_{Laz-Sco}^G \quad (8-25)$$

und

$$F_2 = -\Delta H_{R2}^0 + T \Delta S_{R2}^0 - (1 - x_{FeAlPO_4O})^2 W_{(Mg,Fe)AlPO_4O}^G + (1 - x_{MgAl_2[OH/PO_4]_2})^2 W_{Laz-Sco}^G \quad (8-26)$$

Gleichungen 25 und 26 definieren ein lineares Gleichungssystem mit sechs Unbekannten, und zwar sind dies die Reaktionsenthalpien und -entropien ΔH_{Ri}^0 und ΔS_{Ri}^0 der Reaktionen **R1** und **R2** sowie die Wechselwirkungsparameter $W_{(Mg,Fe)AlPO_4O}^G$ and $W_{Laz-Sco}^G$ für beide Mischkristallreihen. Diese Parameter wurden mittels eines *least-squares*-Verfahren bestimmt, indem die Summe der Quadrate

der Abweichungen der Modellrechnung von den experimentellen Daten mit N als der Anzahl der für die Rechnung verwendeten Stabilitätsversuche minimiert wird:

$$\chi^2 = \sum_i^N ((F_{1,i}^{\text{exp}} - F_{1,i}^{\text{cal}})^2 + (F_{2,i}^{\text{exp}} - F_{2,i}^{\text{cal}})^2) = \text{min} . \quad (8-27).$$

8.1 Klammerung der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe

8.1.1 Klammerexperimente

Hydrothermal-Versuche

Um das p,T -Stabilitätsfeld, in dem Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle mit $(\text{Mg,Fe})\text{AlPO}_4\text{O}$ -Mischkristallen, Berlinit und H_2O koexistieren, bei konstanten Drücken von 0.2 und 0.3 GPa und konstanter Sauerstoffugazität (QFI-Puffer) zu bestimmen, wurde das folgende Verfahren angewandt:

Ausgehend von der Lage des p,T -Stabilitätsfeldes, die für die Bedingungen des Ni/NiO-Puffers bei Drücken von 0.2 und 0.3 GPa bestimmt wurde (Schmid-Beurmann et al., 2000), wurden die zu niedrigeren Temperaturen verschobenen Phasengrenzen der Endglieder unter den Bedingungen des QFI-Puffers bei 0.3 GPa aus Daten von Klammerversuchen von Schmid-Beurmann & Cemič (1995) und Schmid-Beurmann et al. (1997) und unter Berücksichtigung der H_2 - bzw. H_2O -Fugazitäten berechnet.

Diese Verschiebung, die aus der Änderung der Sauerstoffugazität berechnet worden war, wurde benutzt, um auch die Phasengrenzen für 0.2 GPa bei QFI-Pufferung theoretisch vorzugeben.

Abhängig von den angenommenen Phasengrenzen für 0.2 und 0.3 GPa wurden Messpunkte für die Klammerung der oberen und der unteren Stabilitätsgrenze ausgewählt. Für die Klammern wurde eine Größe von 20 K gewählt (Abb. 8-3). Für jede Zusammensetzung mit konstantem x_{Fe} wurden bei konstantem Druck zwei Klammern gesetzt, eine davon für die obere und die andere für die untere Grenze des Vier-Phasen-Feldes. Für jede Klammer wurden zwei Experimente, die auch als Halbklammern bezeichnet werden können, durchgeführt (Abb. 8-2).

Für die Klammerung der unteren Phasengrenze wurden Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle als Startsubstanzen für die ersten Halbklammerversuche benutzt. Diese Halbklammerversuche wurden bei einer Versuchstemperatur knapp über der hypothetischen Phasengrenze durchgeführt, und es wurde geprüft, ob sich $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristalle und Berlinit gebildet hatten (1. in Abb. 8-2). Da sich neue Phasen bilden sollten, brauchten mögliche Textureffekte nicht berücksichtigt zu werden. Die Produkte wurden in einem weiteren Halbklammerversuch wieder eingesetzt, um zu prüfen, ob die Reaktion bei einer um 20 K niedrigeren Versuchstemperatur wieder in Richtung der Scorzalith-Mischkristalle abläuft (2. in Abb. 8-2).

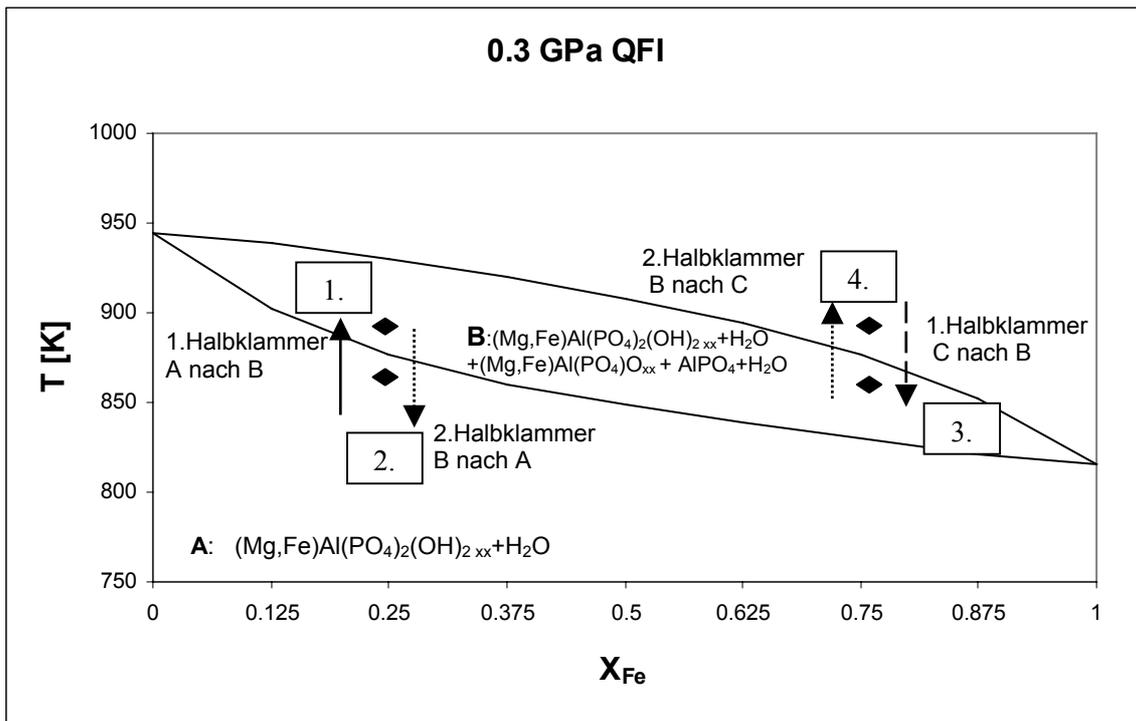


Abb. 8-2: Edukte und Versuchsdurchführung für $p = 0.3$ GPa bei Verwendung des QFI-Puffers. Dargestellt ist die Klammermethode mit eingezeichneten Halbklammern an Beispielen.

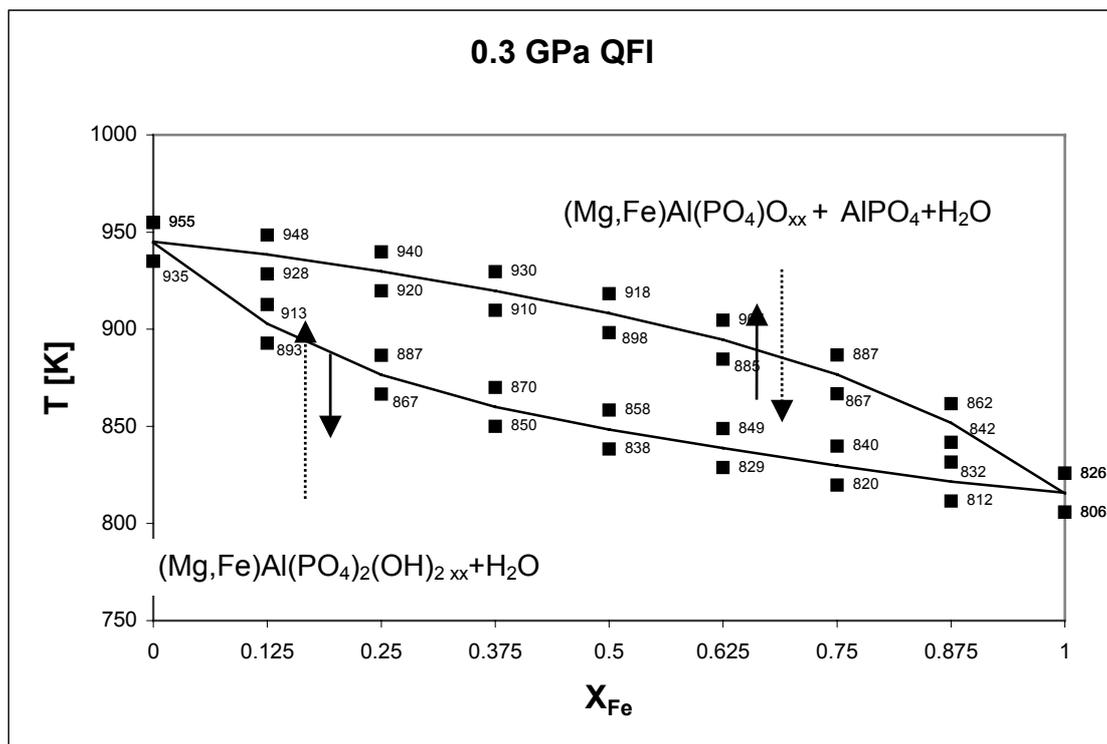


Abb. 8-3: Edukte und Versuchsdurchführung für $p=0.3$ GPa bei Verwendung des QFI-Puffers. Dargestellt sind die ausgewählten Messpunkte für die verschiedenen Zusammensetzungen.

Für die Klammerung der oberen Phasengrenze wurde jeweils eine stöchiometrische Mischung aus $(\text{Mg,Fe})\text{AlPO}_4\text{O}$ und Berlinit hergestellt, die einem Scorzalith-Mischkristall identischer Zusammen-

setzung x_{Fe} entspricht. Für diese wurde in einem Halbklammerversuch geprüft, ob bei der Versuchstemperatur unterhalb der oberen Stabilitätsgrenze die Bildung von Scorzalith-Mischkristallen stattfand und somit die Phasengrenze überschritten wurde (3. in Abb. 8-2). Das Produkt wurde für einen weiteren Halbklammerversuch eingesetzt, bei dem untersucht wurde, ob bei der jetzt höheren Versuchstemperatur die Reaktion wieder in Richtung (Mg,Fe)AlPO₄O-Mischkristall, Berlinit und H₂O verläuft (4. in Abb. 8-2).

8.1.2 Präparation

Alle Hydrothermal-Experimente wurden als Doppelkapselversuche (Eugster, 1962) unter den Bedingungen des QFI-Puffers durchgeführt (Abschnitt 2.2). Dafür wurden ~ 30 mg Probenmischung aufgemörsert, mit 20 µl Wasser in die innere Ag-Kapsel gefüllt und verschweißt. Die innere Kapsel wurde mit ~350 mg QFI-Puffer und 60 µl Wasser in die äußere Au-Kapsel gefüllt und verschweißt.

8.1.3 Ergebnisse der Klammerversuche

Die Produkte der hydrothermalen Klammerversuche bei 0.2 und 0.3 GPa bestehen aus einem feinkörnigen Pulver, das je nach Zusammensetzung eine weiße oder schwach hellblaue bis hellblaue Farbe zeigt. Die Größe der Kristalle liegt für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle zwischen 1 und 10 µm und für die MgAl(PO₄)O-FeAl(PO₄)O-Mischkristalle und Berlinit im Bereich bis zu 15 µm.

Bei den Klammerversuchen wurde der pauschale x_{Fe} -Gehalt für die jeweilige Klammer konstant gehalten. Die Änderung der Phasenzusammensetzung wurde abhängig von der Temperatur beobachtet. Mit Röntgendiffraktogrammen über einen Bereich von 25-30°2θ, in dem für Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle, (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristalle und Berlinit jeweils ein charakteristischer Reflex vorhanden ist, lässt sich qualitativ feststellen, welche der Phasen vorhanden sind und wie sich ihr Anteil abhängig von der Temperatur verändern. Wenn sich wie in diesem Fall neue Phasen bilden oder vollständig verschwinden, brauchen mögliche Textureffekte nicht berücksichtigt zu werden.

In Tabelle 8-1 (Anhang 10.5) und den Abb. 8-4, Abb. 8-5 sind die Ergebnisse der Klammerversuche für p = 0.3 GPa und p = 0.2 GPa unter den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers dargestellt. Die gefüllten Quadrate zeigen an, dass bei der Reaktion (Halbklammer) eindeutig eine der Grenzen des Vier-Phasen-Feldes überschritten wird, so dass sich erstmalig neue Phasen gebildet haben. Bei den Reaktionen, die mit offenen Quadraten gekennzeichnet sind, findet die Rückreaktion zu der ersten Halbklammer-Reaktion statt. Für die Endglieder, die als äußerste Punkte das Vier-Phasen-Feldes begrenzen, gibt es nur jeweils eine Klammer. Dabei ist die Reaktion bei den Endgliedern eindeutig, gekennzeichnet durch schwarze Quadrate, wenn sich bei einer Halbklammer entweder neue Phasen bilden oder bei einem Gemisch der auf beiden Seiten vorliegenden Phasen, die Phasen der einen Seite eindeutig zunehmen und die der anderen Seite eindeutig abnehmen.

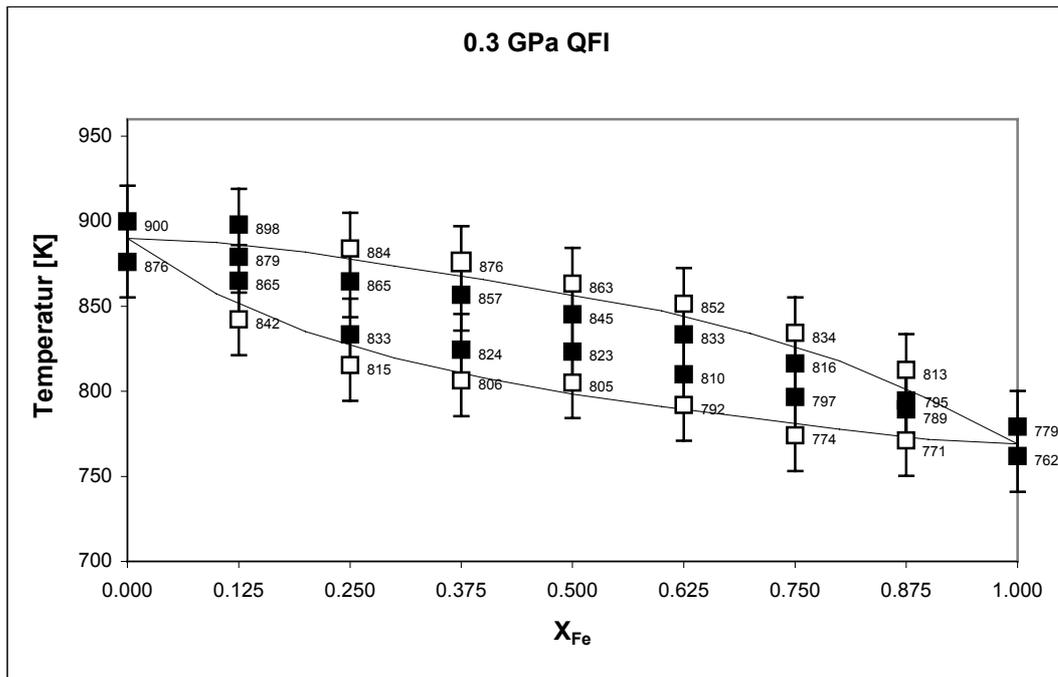


Abb. 8-4: Ergebnis der Klammerversuche bei $p = 0.3$ GPa und der f_{O_2} des QFI-Puffers; die gefüllten Quadrate zeigen an, dass bei der Reaktion (Halbklammer) eindeutig eine der Grenzen des Vier-Phasen-Feldes überschritten wird. Bei den Reaktionen, die mit offenen Quadraten gekennzeichnet sind, findet nur die Rückreaktion statt. Die dargestellten Phasengrenzlinien beruhen nicht auf Messergebnissen, sondern sollen nur die ungefähre Lage des Vier-Phasen-Feldes wiedergeben.

Bei 0.2 GPa wurde für einige Pauschalzusammensetzungen keine Reaktion beobachtet.

Die Ausgangsmischungen und ihre Reaktionsprodukte sind in Tabelle 8-1 (Anhang 10.5) aufgelistet. Für die Bestimmung der Phasengrenzlinien aus den Versuchsergebnissen wird für jede Klammer aus ihrem oberen und ihrem unteren Temperaturwert der Mittelwert berechnet. Die Phasengrenzlinie kann zwar durch jeden anderen beliebigen Punkt verlaufen, der von den beiden Halbklammern begrenzt wird, aber für die weitere Auswertung der Daten ist es notwendig, sich für jede Klammer auf einen eindeutigen Wert zu beschränken. Sinnvoll ist es dann, alle Klammern gleich zu behandeln. Hierfür bietet sich der Mittelwert an.

Die eine der Phasengrenzlinien ergibt sich als ein Polynom durch die Mittelwerte der oberen Klammerversuche und die andere entsprechend als ein Polynom durch die Mittelwerte der unteren Klammerversuche. In Abb. 8-6 und Abb. 8-7 sind die Phasengrenzlinien dargestellt, die aus den Versuchen für 0.2 und 0.3 GPa bestimmt wurden, sowie mögliche koexistierende Paare von Lazulith-Scorzalith-Mischkristallen, $MgAl(PO_4)O$ - $FeAl(PO_4)O$ -Mischkristallen und Berlinit. Die Zusammensetzung dieser koexistierenden Paare wurde mit Hilfe der Polynome berechnet worden.

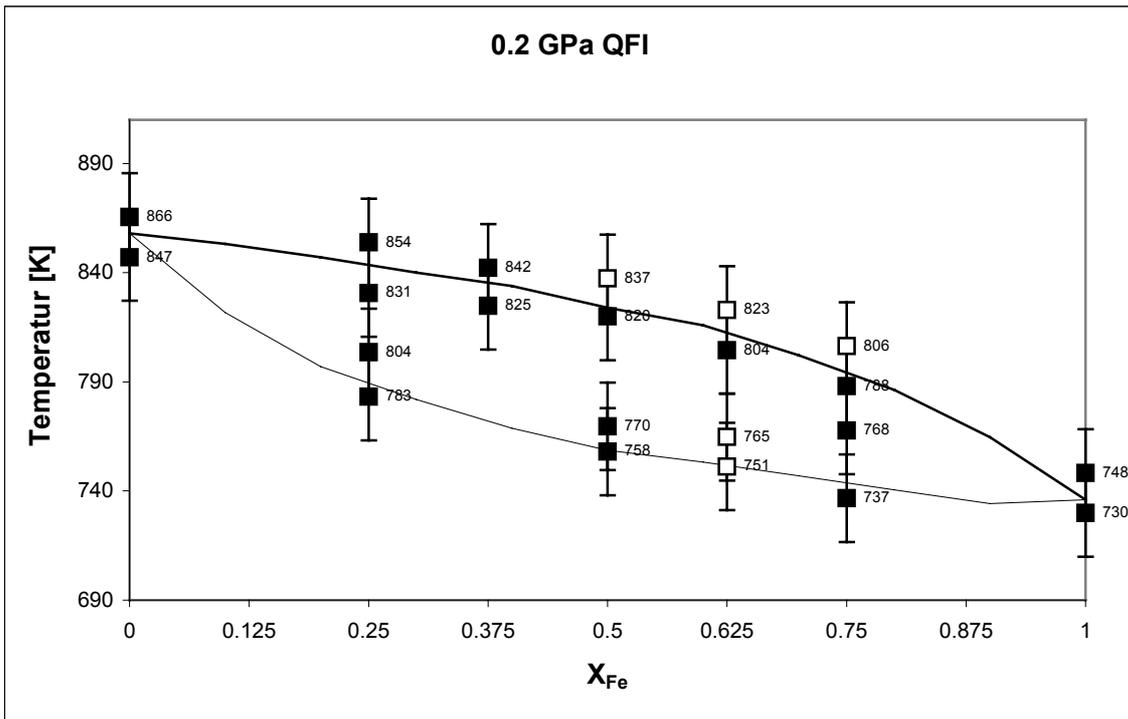


Abb. 8-5: Ergebnis der Klammerversuche bei $p = 0.2$ GPa und der f_{O_2} des QFI-Puffers; die gefüllten Quadrate zeigen an, dass bei der Reaktion (Halbklammer) eindeutig eine der Grenzen des Vier-Phasen-Feldes überschritten wird. Bei den Reaktionen, die mit offenen Quadraten gekennzeichnet sind, findet nur die Rückreaktion statt. Die dargestellten Phasengrenzl意思en beruhen nicht auf Messergebnissen, sondern sollen nur die ungefähre Lage des Vier-Phasen-Feldes wiedergeben.

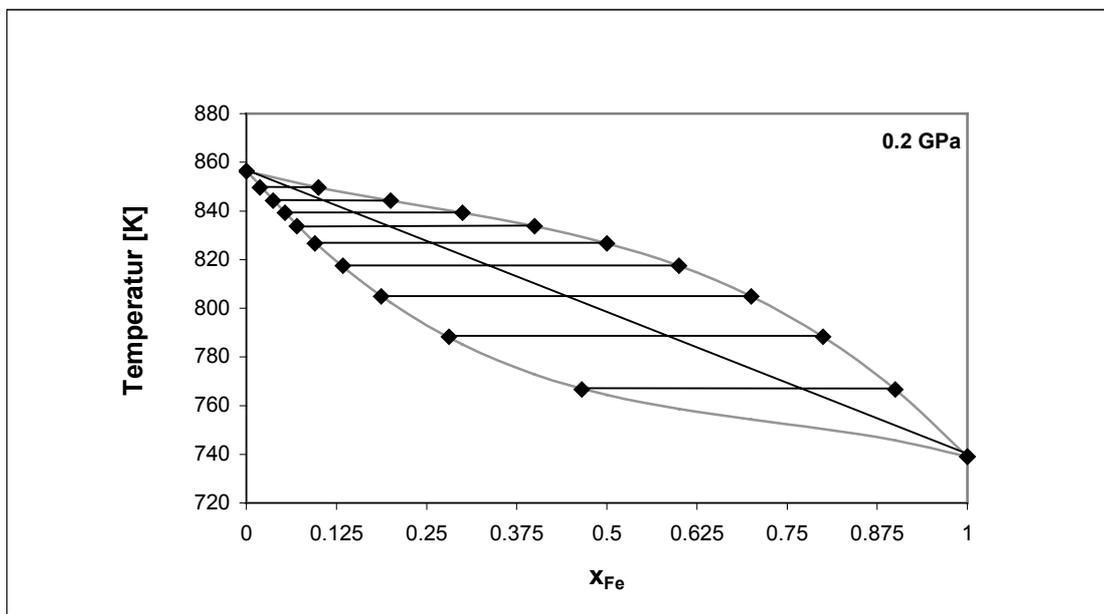


Abb. 8-6: Phasengrenzl意思en, die aus den Klammerversuchen bei 0.2 GPa für die koexistierenden Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle, $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$, Berlinit und H_2O bestimmt wurden. Die Rhomben stellen theoretisch koexistierende Zusammensetzungspaare dar.

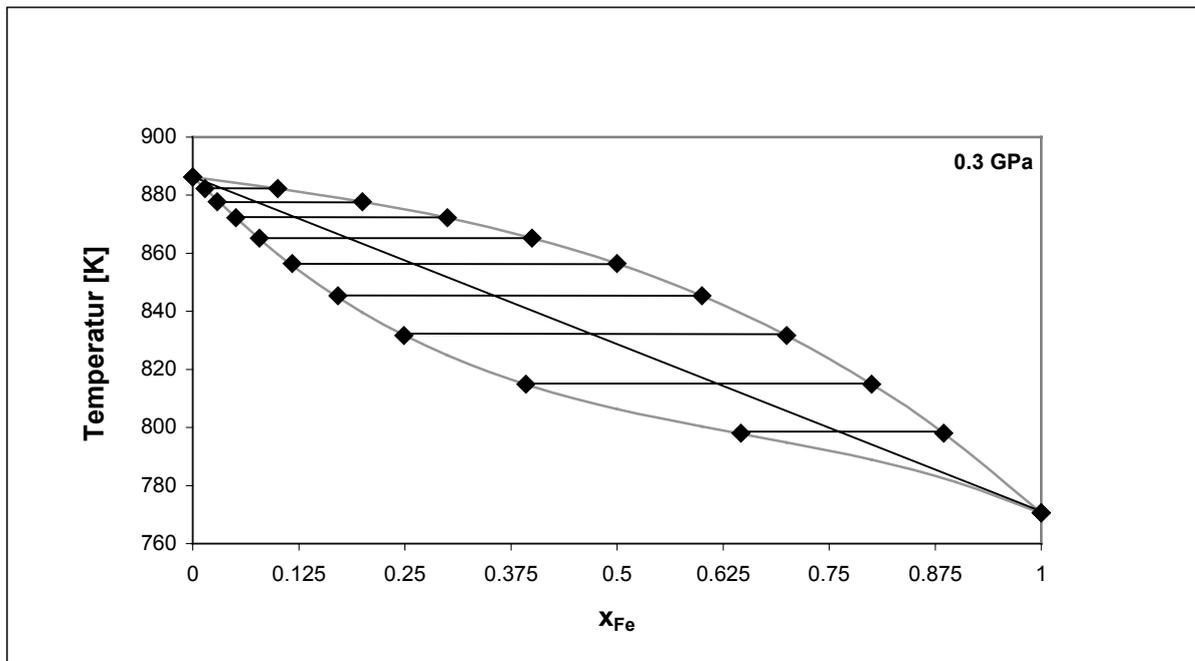
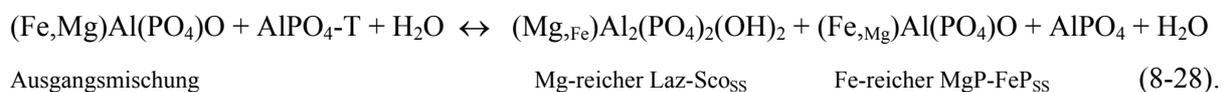


Abb. 8-7: Phasengrenzzlinien, die aus den Klammerversuchen bei 0.3 GPa für die koexistierenden Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle, $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$, Berlinit und H_2O bestimmt wurden. Die Rhomben stellen theoretisch koexistierende Zusammensetzungs-paare dar.

8.2 Hochdruckexperimente im System Lazulith-Scorzalith

Die Phasengrenzzlinien des Vier-Phasen-Feldes, in dem Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle mit $(Mg,Fe)AlPO_4O$ -Mischkristallen, Berlinit und H_2O koexistieren, wurden bei einem konstanten Druck von 0.8 GPa und konstanter Sauerstoff fugazität (QFI-Puffer) bestimmt. Diese Versuche, bei denen $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristalle in Gegenwart von $AlPO_4$ und H_2O in Mg-reichere Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle und Fe-reichere $(Fe,Mg)Al(PO_4)O$ -Mischkristalle zerfallen, wurden basierend auf der folgenden Reaktion durchgeführt:



8.2.1 Präparation und Durchführung

Für fünf verschiedene Zusammensetzungen von $x_{Fe}=0.25$ bis 0.75 wurden in 12.5-mol%-Schritten Mischungen hergestellt. Verwendet wurden als Edukte die $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristalle aus Hydrothermalsynthesen und $AlPO_4\text{-T}$. Alle Versuche wurden nach der Doppelkapselmethode (Eugster, 1962) durchgeführt (Kapitel 3). Die Versuchstemperaturen waren so gewählt, dass sie für jede Zu-

sammensetzung auf der Verbindungsgeraden lagen, die von der Stabilitätsgrenze des Lazuliths bis zur Stabilitätsgrenze des Scorzaliths das Vier-Phasen-Feld in zwei Hälften teilt (Abb. 8-8). Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 8-2 (Anhang 10.5) zusammengefasst.

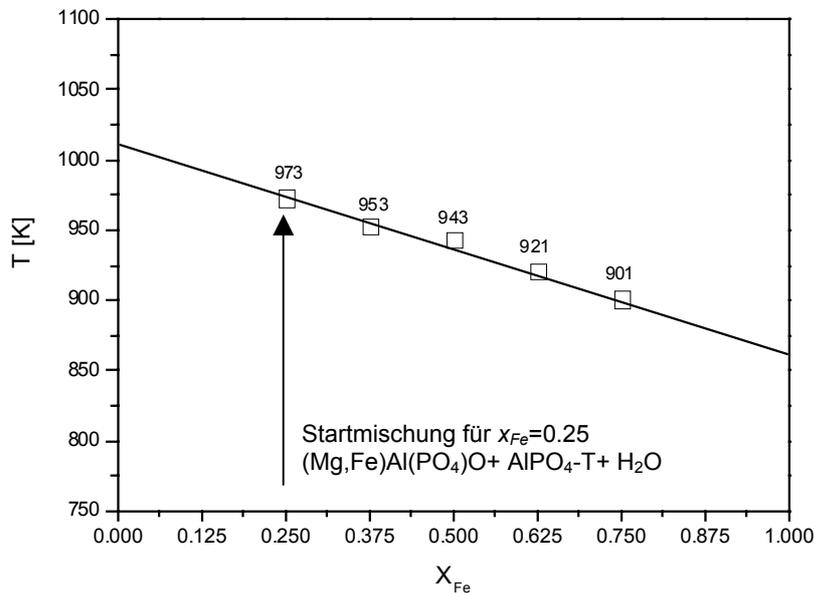


Abb. 8-8: Messpunkte der Hochdruckexperimente bei 0.8 GPa: die fünf Messpunkte für die Zerfallsreaktionen der vier koexistierenden Phasen sind durch graue Quadrate dargestellt.

Zur Kontrolle der Zellparameter wurden bei 0.8 GPa zusätzliche Synthesen der Endglieder Lazulith und Scorzalith und der Endglieder $MgAl(PO_4)O$ und $FeAl(PO_4)O$ unter den Bedingungen des QFI-Puffers durchgeführt.

8.2.2 Ergebnisse der Hochdruckexperimente

Die Produkte der Zerfallsversuche, bei denen $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristalle in Gegenwart von $AlPO_4-T$ und H_2O in Mg-reichere Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle und Fe-reichere $(Fe,Mg)Al(PO_4)O$ -Mischkristalle zerfallen, bestehen bei 0.8 GPa und den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers aus feinkörnigen Pulvern. Diese haben je nach Zusammensetzung eine weiße oder hellblaue Farbe. Auch bei Hochdruckbedingungen sind die Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle nicht größer als $10 \mu m$, aber sie sind besser auskristallisiert als die unter hydrothermalen Bedingungen synthetisierten und zeigen keine Zerklüftungen. Die $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristalle sind deutlich größer, wobei einzelne Kristalle eine Größe von bis zu $40 \mu m$ haben. Die Abb. 8-9 zeigt aus den EPMA-Untersuchungen erhaltene Aufnahmen, die für die Ausgangsmischungen mit $x_{Fe}=0.5$ und $x_{Fe}=0.75$ die koexistierenden Phasen nebeneinander erkennen lassen. Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle bilden gerundete Querschnitte und liegen in den Sekundär-Elektronen-Bildern (SE-Bilder: EPMA) scheinbar „auf“ den Berliniten. Die $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristalle haben längliche Querschnitte.

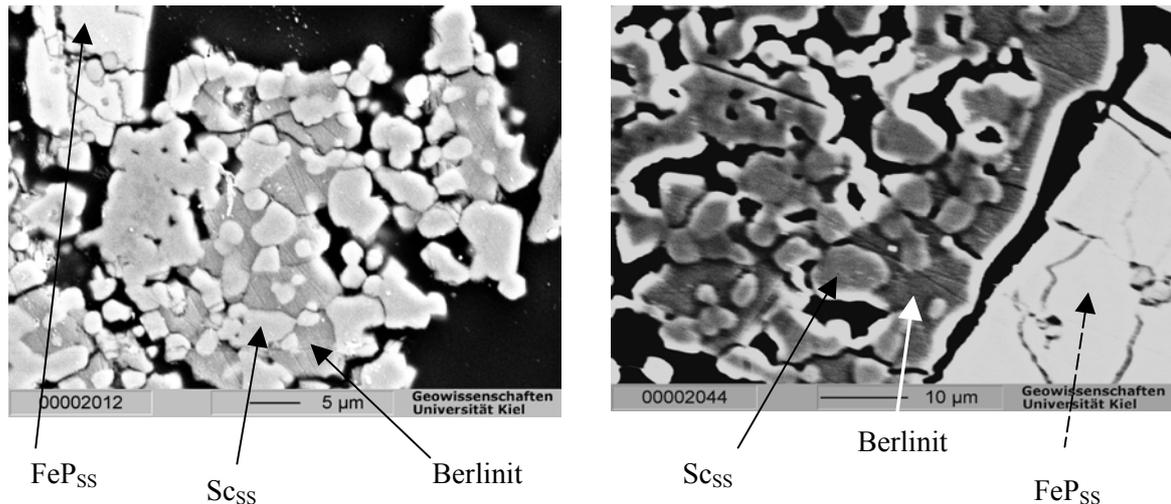


Abb. 8-9: Sekundär-Elektronen-Bilder (EPMA) der Proben mit der pauschalen Zusammensetzung $x_{\text{Fe}}=0.5$ (a) und $x_{\text{Fe}}=0.75$ (b) aus den Zerfallsreaktionen; bei den kleineren gerundeten Kristallen handelt es sich um Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle (Sc_{SS}), die „auf“ den Berlinitkristallen liegen. Die längsgestreckten Kristalle links oben bzw. rechts unten sind die $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristalle (FeP_{SS}).

Die chemische Zusammensetzung der Zerfallsprodukte $(\text{Mg,Fe})\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, und $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ wurden sowohl in EPMA-Untersuchungen als auch röntgenographisch bestimmt (Tabelle 8-3, 8-4; Anhang 10.5). Die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen konnte aus den Röntgendaten nur über die Molvolumina der Mischkristalle berechnet werden. Wenn das Molvolumen innerhalb einer Mischkristallreihe von der Zusammensetzung abhängig ist, kann auf diese Weise auf die Zusammensetzung zurückgeschlossen werden. Hier wurden die mittleren Molvolumina der synthetisierten Mischkristallreihe (Kapitel 6, Abb. 6-4 und 6-16) zur Bestimmung herangezogen.

Die Ergebnisse der beiden Methoden sind in Tabelle 8-5 (Anhang 10.5) dargestellt. Teilweise weichen die Ergebnisse der beiden Methoden deutlich voneinander an, wie zum Beispiel für den Lazulith-Scorzalith-Mischkristall aus der Probe mit $x_{\text{Fe}}=0.75$ als Ausgangsmischung.

Aus den koexistierenden Phasenpaaren können die Phasengrenzlinien bestimmt werden (Abb.8-10), indem die obere Phasengrenzlinie als Polynom durch die $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallzusammensetzungen und die untere als Polynom durch die koexistierenden Lazulith-Scorzalith-Mischkristallzusammensetzungen berechnet wird.

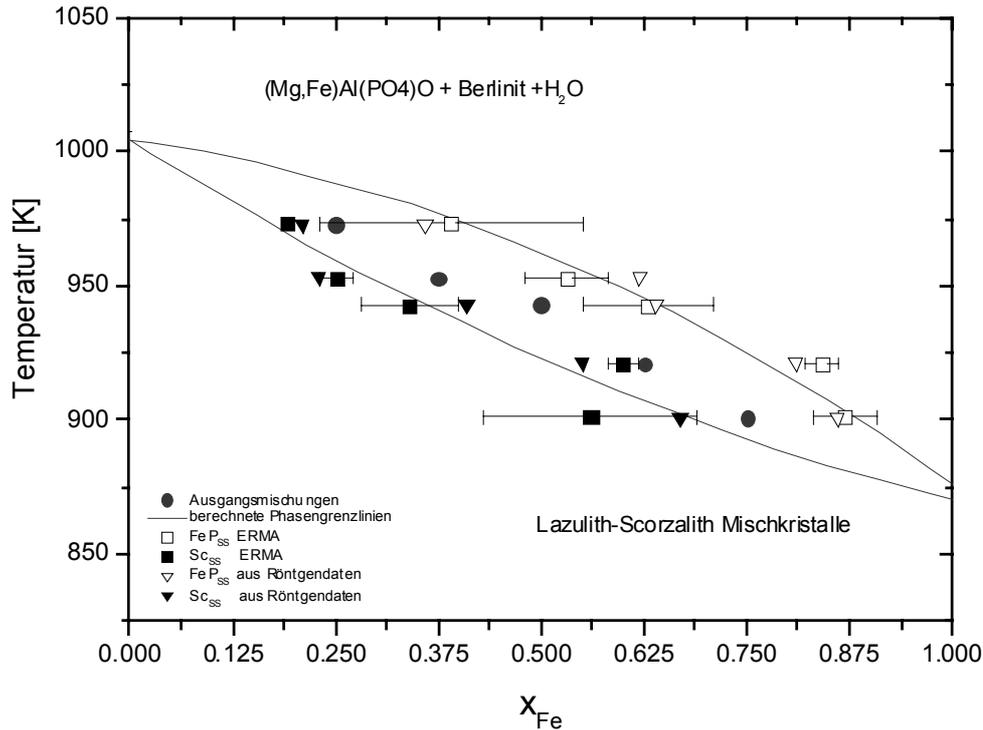


Abb. 8-10: Bestimmung der Phasengrenzlinien für die koexistierenden Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle, $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$, Berlinit und H_2O aus den Zerfallsversuchen bei 0.8 GPa. Die gefüllten Dreiecke stellen die röntgenographisch bestimmten und die Quadrate die aus den EPMA-Untersuchungen bestimmten chemischen Zusammensetzungen für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle dar. Die offenen Symbole sind die Ergebnisse für die $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Zusammensetzungen. Die Kreise stellen die pauschalen Zusammensetzungen der Ausgangsmischungen dar. Die Phasengrenzlinien wurden als Polynome aus den Messergebnissen berechnet.

8.1 Auswertung der Ergebnisse der Hydrothermal- und Hochdruckversuche

Da für die Molvolumina der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe und der Mischkristallreihe $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ideales Mischungsverhalten voraus gesetzt wird (Kapitel 7), wurden die thermodynamischen Größen mit den Gleichungen (8-25) und (8-26) bestimmt. Weil die Werte für die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Molvolumina, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und das Kompressionsmodul aufgrund der Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Molvolumina (Kapitel 7) nur als Trendwerte zu betrachten sind, wurden sie für die weiteren thermodynamischen Berechnungen nicht berücksichtigt.

Die Messpunkte, die den koexistierenden Paaren von Lazulith-Scorzalith-Mischkristallen mit $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallen entsprechen, werden dargestellt, indem der Term F_R (Gleichung 8-25 und 8-26), der die bekannten Werte enthält, gegen die berechneten Werte aufgetragen wird. Dabei streuen die Messpunkte um einen linearen Kurvenverlauf. Für die koexistierenden Mischkristallphasen

bei 0.2, 0.3 und 0.8 GPa und der f_{O_2} des QFI-Puffers sind die Messpunkte in Abbildung 8-11 dargestellt.

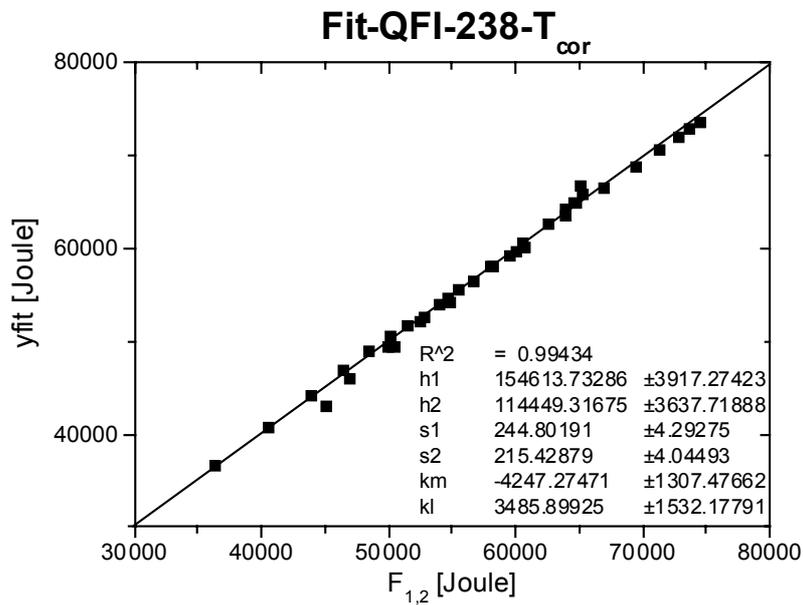


Abb.8-11: Darstellung der Messpunkte bei 0.2, 0.3 und 0.8 GPa und der f_{O_2} des QFI-Puffers, die den koexistierenden Paaren von Lazulith-Scorzalith-Mischkristallen mit $MgAl(PO_4)O$ - $FeAl(PO_4)O$ -Mischkristallen entsprechen, indem $F_{1,2}$, der die bekannten Werte enthält, gegen die berechneten Werte aufgetragen wird. Dabei streuen die Messpunkte um einen linearen Kurvenverlauf.

Die Ergebnisse für die thermodynamischen Größen ΔH^0_{R1} , ΔH^0_{R2} , ΔS^0_{R1} , ΔS^0_{R2} , $W^G_{(Mg,Fe)AlPO_4O}$ und $W^G_{Laz-SCO}$ sind in Tabelle 8-6 zusammengefasst. Dabei werden die thermodynamischen Größen für die Bedingungen der f_{O_2} des Ni/NiO-Puffers mit denen der f_{O_2} des QFI-Puffers verglichen. Für die Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers wurden einmal zur Bestimmung der thermodynamischen Größen nur die hydrothermalen Experimente bei 0.2 und 0.3 GPa berücksichtigt und im zweiten Fall zusätzlich die Ergebnisse der Hochdruckexperimente bei 0.8 GPa.

Die Werte für die Reaktionsenthalpien und -entropien einmal für Ni/NiO-Pufferung (Schmid-Beurmann et al., 2000) und andererseits für QFI-Pufferung stimmen im Bereich ihrer großen Fehlerwerte überein. Dabei die wurden die Hochdruckexperimente nicht berücksichtigt. Unter Ni/NiO-Pufferung kann aufgrund der Wechselwirkungsparameter für die Mischkristallreihe Lazulith-Scorzalith ein symmetrisches und für die $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristallreihe ein ideales Mischungsmodell angenommen werden, da der Wert des Wechselwirkungsparameter $W^G_{(Mg,Fe)AlPO_4O} = 2.8$ (4.4) kJ/mol unter Berücksichtigung seines Fehlers nicht signifikant von Null verschieden ist. Unter den Bedingungen der QFI-Pufferung bei 0.2 und 0.3 GPa ist $W^G_{(Mg,Fe)AlPO_4O} = 2.3$ (0.9) kJ/mol und $W^G_{Laz-SCO} = -2.5$ (1.3) kJ/mol, so dass beide Mischkristallreihen näherungsweise mit einem symmetrischen Mischungsmodell beschrieben werden können.

Tabelle 8-6: Die thermodynamischen Größen ΔH^0_{R1} , ΔH^0_{R2} , ΔS^0_{R1} , ΔS^0_{R2} , $W^G_{(Mg,Fe)AlPO_4O}$ und $W^G_{Laz-Sco}$ sind für die f_{O_2} des QFI-Puffers im Vergleich zu denen des Ni/NiO-Puffers aufgelistet. Zusätzlich wurden unter den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers die Ergebnisse der Hochdruckversuche bei 0.8 GPa mit berücksichtigt. Die Fehlerangabe entspricht 2σ . R^2 ist der Korrelationskoeffizient.

Parameter		Ni/NiO ^{1,2}	QFI ³	QFI ⁴
ΔH^0_{R1}	[kJ/mol]	130 (20)	110 (7)	150 (4)
ΔH^0_{R2}	[kJ/mol]	101 (20)	110 (7)	110 (4)
ΔS^0_{R1}	[J/molK]	200 (20)	200 (10)	250 (4)
ΔS^0_{R2}	[J/molK]	190 (30)	210 (10)	220 (4)
$W^G_{(Mg,Fe)AlPO_4O}$	[kJ/mol]	2.8 (4.4)	2.3 (0.9)	-4.2 (1.3)
$W^G_{Laz-Sco}$	[kJ/mol]	-12.6 (6.3)	-2.5 (1.3)	3.5 (1.5)
(R^2)		0.98232	0.99579	0.99434

¹: Berechnung nach Daten für Ni/NiO-Pufferung aus Schmid-Beurmann et al.2000

²: Experimente bei Drücken von p=0.1, p=0.2, p=0.3 [GPa]

³: Experimente bei Drücken von p=0.2, p=0.3 [GPa]

⁴: Experimente bei Drücken von p=0.2, p=0.3, p=0.8 [GPa]

Berücksichtigt man aber auch die Hochdruckexperimente bei 0.8 GPa unter QFI-Pufferung, dann steigen die Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien geringfügig an. Auffällig ist dagegen der Wechsel der Vorzeichen zwischen den Wechselwirkungsparametern $W^G_{(Mg,Fe)AlPO_4O}$ und $W^G_{Laz-Sco}$. Die Ursache hierfür könnten in der Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden Mischkristalle liegen. Teilweise wichen die Ergebnisse der EPMA- und der röntgenographischen Messungen deutlich voneinander ab. Insgesamt ist das Vier-Phasen-Feld bei 0.8 GPa deutlich schmaler als die beiden Felder bei 0.2 und 0.3 GPa.

8.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

Aus den ermittelten Phasengrenzlinien des p, T -Stabilitätsfeldes für das System Lazulith-Scorzalith bei 0.2, 0.3 und 0.8 GPa wurden die thermodynamische Größen wie Reaktionsenthalpien ΔH^0_{R1} und ΔH^0_{R2} , Reaktionsentropie ΔS^0_{R1} und ΔS^0_{R2} sowie die Wechselwirkungsparameter $W^G_{(Mg,Fe)Al(PO_4)O}$ und $W^G_{Laz-Sco}$ für das Modell einer symmetrischen Mischung bestimmt.

Die Werte für die Reaktionsenthalpien und -entropien für Ni/NiO-Pufferung (Schmid-Beurmann et al., 2000) und für QFI-Pufferung sind im Bereich der Fehlerwerte in Übereinstimmung, wenn dabei die Hochdruckexperimente nicht berücksichtigt werden. Unter Ni/NiO-Pufferung kann aufgrund der Wechselwirkungsparameter für die Mischkristallreihe Lazulith-Scorzalith ein symmetrisches und für die $MgAl(PO_4)O-FeAl(PO_4)O$ -Mischkristallreihe ein ideales Mischungsmodell angenommen werden, da der Wert des Wechselwirkungsparameter $W^G_{(Mg,Fe)AlPO_4O} = 2.8 (4.4)$ kJ/mol im Rahmen seines Fehlers nicht signifikant von Null verschieden ist. Unter den Bedingungen der QFI-Pufferung bei 0.2 und 0.3 GPa ist $W^G_{(Mg,Fe)AlPO_4O} = 2.3 (0.9)$ kJ/mol und $W^G_{Laz-Sco} = -2.5 (1.3)$ kJ/mol, so dass beide

Mischkristallreihen näherungsweise mit einem symmetrischen Mischungsmodell beschrieben werden können.

Berücksichtigt man aber auch die Hochdruckexperimente bei 0.8 GPa unter QFI-Pufferung, dann steigen die Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien geringfügig an. Auffällig ist in diesem Fall auch der Wechsel der Vorzeichen zwischen den Wechselwirkungsparametern $W_{(Mg,Fe)AlPO_4O}^G$ und $W_{Laz-ScO_3}^G$, der durch die abweichenden Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden Mischkristalle bei den Hochdruckversuchen verursacht sein könnte.

9. Schlussbetrachtungen

9.1 Diskussion

Für das System Lazulith-Scorzalith wurden thermodynamische Daten mittels der Bestimmung der Lage des p, T -Stabilität des Vier-Phasen-Feld extrahiert. In diesem Vier-Phasen-Feld koexistieren Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle neben $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallen, Berlinit und H_2O .

Eigenschaften wie die vollständige Mischbarkeit der beiden beteiligten Mischkristallreihen, deren p, T -Stabilitäten und der Fe^{3+} -Gehaltes des Systems wurden intensiv untersucht, um deren Einfluss auf die thermodynamischen Daten berücksichtigen zu können.

9.1.1 Mischbarkeit

Da bei natürlichen Lazulithen Hinweise auf eine mögliche Mischungslücke beobachtet wurden (Duggan et al., 1990) und dies einen Einfluss auf die thermodynamischen Daten hat, wurde eingehend geprüft, ob vollständige Mischbarkeit für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe vorliegt.

Die vollständige Mischbarkeit für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe unter den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers konnte in Untersuchungen bei Standardbedingungen nachgewiesen werden.

Bei röntgenographischen Untersuchungen des $44\bar{2}$ -Reflexes wurde keine Reflexverdopplung oder Aufweitung der Linienbreiten gefunden, die charakteristische Hinweise auf eine Mischungslücke wären. Sowohl in der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels Rietveld-Verfeinerung an röntgenographischen Daten als auch in EPMA-Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung konnte kein Vorliegen von zwei signifikant verschiedenen Mischkristallen innerhalb einer Probe beobachtet werden (Abb.9-1a). Allerdings sind EPMA-Untersuchungen an (Mg,Fe) -Phosphaten und dabei besonders an Scorzalith und den Fe-haltigen Mischkristallen mit großen Messungenauigkeiten behaftet. Verursacht wird dies einerseits durch die Porosität und die geringe Größe der Kristalle bei eisenhaltigen Proben und andererseits durch die Instabilität der magnesiumreichen Proben gegenüber dem Elektronenstrahl, in dem Teile des Probenmaterial verdampfen. Trotzdem lässt sich mit dieser Methode nachweisen, dass nur Kristalle einer Zusammensetzung, wenn auch mit einer gewissen Streuung, in den jeweiligen Proben vorhanden sind.

Für die β'' - $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe wurde ebenfalls vollständige Mischbarkeit bei Standardbedingungen festgestellt. Eingehendere röntgenographische Untersuchungen am $\bar{1}31$ -Reflex, Bestimmung der chemischen Zusammensetzung durch Rietveld-Verfeinerungen sowie EPMA-Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung zeigten keinen Hinweis auf eine mögliche Mischungslücke. Die Ergebnisse der beiden Methoden zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

zung zeigten Werte, die im Rahmen der Fehler streuten (Abb.9-1b). Bei den EPMA-Untersuchungen traten ähnliche Effekte durch verdampfende Probensubstanz wie bei der Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe auf, obwohl die Kristalle nicht porös waren. Die Ergebnisse zeigten keinen Hinweis auf zwei unterschiedliche nebeneinander vorkommende Mischkristalle in den Proben.

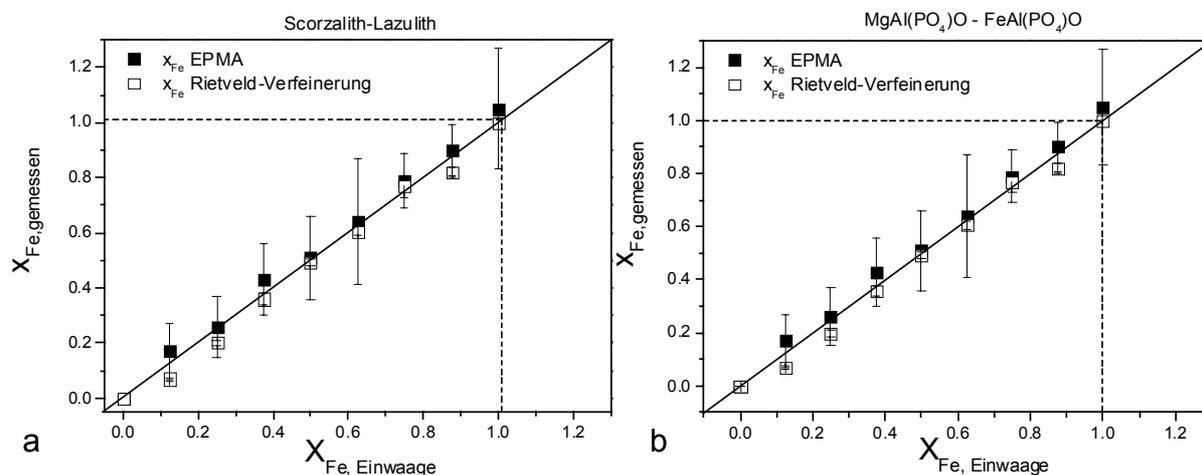


Abb. 9-1 a, b: Ergebnisse für die chemische Zusammensetzung der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe (a) und der β' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe (b) aus EPMA-Messungen (gefüllte Quadrate) und röntgenographisch (offene Quadrate) im Vergleich. Die durchgezogene Linie entspricht $X_{\text{Fe, Einwaage}} = X_{\text{Fe, gemessen}}$ ist. Die aus den Röntgendaten bestimmten Zusammensetzungen weichen signifikant zu höheren Fe-Gehalten ab. Die gestrichelten Linien markieren den Wert $x_{\text{Fe}}=1$.

Diese Untersuchungen beweisen, dass vollständige Mischbarkeit für die synthetische Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe und die β' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe bei der f_{O_2} des QFI-Puffers vorliegt. Diese Ergebnisse stimmen mit den Daten aus Schmid-Beurmann et al. 1999 und Knitter et al. 1999 bezüglich der vollständigen Mischbarkeit unter den Bedingungen des Ni/NiO-Puffers überein. Ebenso wird die These, dass bei natürlichen Lazulithen vollständige Mischbarkeit vorliegt, wie sie von Abernathy & Blanchard (1982), Pecora & Fahey (1949 a, b; 1950), Campell (1962), Frasolet (1975), Meyers (1948) und Palache & Gonyer (1930) aufgestellt wurde, verifiziert und Duggan et al. (1990) widerlegt, der eine Mischungslücke postulierte.

9.1.2 Fe³⁺-Gehalt und der Einfluss auf die p, T -Stabilität

9.1.2.1 Fe³⁺-Gehalt

Da natürliche Lazulithe, (Mg,Fe)Al₂(PO₄)₂(OH)₂, in der Natur als Mischkristalle mit dem Eisen-Endglied Scorzalith, FeAl₂(PO₄)₂(OH)₂, (Pecora & Fahey, 1950) vorliegen, muss bei einer umfassenden Untersuchung der kristallchemischen und thermodynamischen Eigenschaften des Systems Lazulith diese Eisenkomponente berücksichtigt werden. Die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe lässt

sich über einen einfachen Substitutionsmechanismus, bei dem Fe^{2+} durch Mg^{2+} ersetzt wird, als Zwei-Komponentensystem beschreiben. Da aber ein Teil des Eisens sowohl in natürlichen als auch in synthetischen Lazulithen in Form von Fe^{3+} vertreten ist, muss für Synthesen von Lazulith-Scorzalith mit minimalen Fe^{3+} -Gehalt eine möglichst niedrige f_{O_2} mit einem entsprechendem Puffer eingestellt werden.

Um den Fe^{3+} -Anteil zu reduzieren und dessen Einfluss auf die thermodynamischen Daten zu minimieren, wird der reduzierende QFI-Puffer (Quarz-Fayalit-Eisen) ausgewählt, der eine niedrigere Sauerstoffugazität als der in früheren Untersuchungen benutzte Ni/NiO-Puffer (Knitter et al., 1999 und Schmid-Beurmann et al., 1995) einstellt.

Unter Verwendung des QFI-Puffers wurden Scorzalith und Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle synthetisiert, die einen deutlich niedrigeren Fe^{3+} -Gehalt von 3.5(1.0) % bei reinem Scorzalith bis zu 6.6(1.0) % bei $x_{\text{Fe}}=0.125$ haben, als die unter den Bedingungen des Ni/NiO-Puffers synthetisierten (Schmid-Beurmann et al. 1999). Bei letzteren Synthesen lagen die Fe^{3+} -Gehalte zwischen 4% bei reinem Scorzalith und 15 % bei $x_{\text{Fe}}=0.12$. Bei QFI-Pufferung konnte erst bei $x_{\text{Fe}}=0.0625$ ein starker Anstieg des Fe^{3+} -Gehaltes auf 13.8(1.0)% nachgewiesen werden.

Mössbauerspektroskopische Untersuchungen des Eisens in der β'' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe unter den Bedingungen der QFI-Pufferung weisen im Unterschied zur Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe ausschließlich Fe^{2+} (*high-spin*) auf einer fünffach koordinierten Position nach. Dieses Ergebnis ist analog zu den Untersuchungen bei Ni/NiO-Pufferung (Knitter et al., 1999). Damit kann für die β'' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe der Substitutionsmechanismus bei zwei unterschiedlichen Sauerstoffugazitäten und Normaldruck durch die einfache Substitution von Fe^{2+} durch Mg^{2+} beschrieben werden.

In natürlichen Lazulithen können deutlich höhere Fe^{3+} -Gehalte festgestellt werden. Ein Lazulith aus Diamantina (Brasilien) wies einen Fe^{3+} -Gehalt von 27 % auf und einer aus Graves Mts. (USA) einen von 31.5 %. Ein grüner Lazulith aus Pakistan enthielt dagegen nur geringe Spuren an Fe^{3+} (Andrut et al., 2001). Bei einem Gesamt Eisengehalt von 2.0 % konnte in mössbauerspektroskopischen Untersuchungen kein Fe^{3+} in grünen Lazulithen nachgewiesen werden, wobei die Nachweisgrenze bei 1% liegt. In dessen optischen Absorptionsspektrum wurde jedoch eine sehr schwache Bande für den optisch induzierten *intervalence charge transfer* für $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ beobachtet, so dass Fe^{3+} wenigstens in Spuren vorhanden sein muss.

9.1.2.2 Abhängigkeit des Fe^{3+} -Gehalts von der Zusammensetzung

Da also ein Teil des Eisens sowohl in natürlichen als auch in synthetischen Lazulithen in Form von Fe^{3+} vertreten ist, wurde nach einem Modell gesucht, dass die Bildung von Fe^{3+} in der Mischkristallreihe Lazulith-Scorzalith erklärt.

Ausgangspunkt waren dabei die Beobachtungen für die Proben der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe unter QFI-Pufferung: bei hohen Fe-Gehalten ist der relative Anteil an Fe^{3+} geringer

und mit sinkendem Gesamteisenengehalt nimmt er sehr langsam zu. Im Mg-reichen Teil steigt dagegen des $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis stark an (Abb. 9-2). Dabei kann das Verhalten des $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis mit einer hyperbolischen Funktion beschrieben werden. Über eine Defektreaktion kann dann der Einbau von Fe^{3+} anstelle von Fe^{2+} in der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe beschrieben werden.

Für die Proben muss daher ein Modell für die Bildung von Fe^{3+} gewählt werden, das folgende Bedingungen erfüllt:

1. keine Bildung weiterer Phasen;
2. Vorliegen benachbarter Paare von Fe^{2+} und Fe^{3+} , damit der optisch induzierte *intervalence charge transfer*, erkennbar an der blauen Farbe, möglich ist;
3. Verteilung von Fe^{3+} auf wenigstens zwei kristallographisch verschiedene, aber ähnliche Positionen, damit die Vergrößerung der Linienbreite des Fe^{3+} -Mössbauer-Dubletts erklärbar ist (in Übereinstimmung mit Amthauer & Rossman, 1984).

In Übereinstimmung mit Bedingung 1 kann ein Mechanismus formuliert werden, der auf folgender oxidativen Entwässerungsreaktion beruht:



In diesem Modell erfolgt der Ladungsausgleich für die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} über das abgegebene Proton. Um Bedingung 2 und 3 zu erfüllen, die einen Austausch von Fe^{3+} auf den Me^{2+} - und Me^{3+} -Positionen erfordert, so dass benachbarte Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen erhalten werden, kann folgende Austauschreaktion formuliert werden:



Die Herleitung aus den Gleichungen (Kapitel 6, 6-3 bis 6-7), die das Defektmodell beschreiben, macht es also möglich, das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis als folgende hyperbolische Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu beschreiben:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \left(\frac{K \cdot [\text{H}^+] \cdot f_{\text{O}_2}^{1/4}}{f_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}} \right)^{1/2} \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]^{1/2}} = \frac{K'}{x_{\text{Fe}}^{1/2}} \quad (6-7).$$

Da diese aus der oxidativen Entwässerungsreaktion (6-3) abgeleitet ist, ist diese Reaktion geeignet, um die Bildung von Fe^{3+} in der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe zu erklären.

Diese hyperbolische Abhängigkeit des $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnisses von der Zusammensetzung führt dazu, dass bei hohen Eisengehalten der relative Anteil an Fe^{3+} gering ist und nur sehr langsam zunimmt. Diese Zunahme erfolgt in dem Zusammensetzungsbereich, in dem die Zellparameter a_0 , b_0 , c_0 , und β_0

linear abnehmen. Daher ist anzunehmen, dass der vorherrschende Substitutionsmechanismus ein Austausch von Fe^{2+} durch das kleinere Mg^{2+} ist.

Im Mg-reichen Teil zeigt die hyperbolische Kurve des $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnisses einen starken Anstieg. Für den Zusammensetzungsbereich von $0 \leq x_{\text{Fe}} \leq 0.125$ kann man annehmen, dass der hohe relative Fe^{3+} -Gehalt den vorherrschenden Substitutionsmechanismus des Fe-Einbaus im Lazulith verändert. Dies beeinflusst auch kristallchemische Eigenschaften wie die Abhängigkeit der Zellparameter von der Zusammensetzung und die Bindungslängen in den Oktaedern, die offensichtlich verschieden von jener im eisenreichen Teil des Systems sind (Kapitel 6).

Ein analoges Verhalten wurde schon bei der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe unter Ni/NiO-Pufferung beobachtet und mit einem Defektmodell beschrieben (Schmid-Beurmann et al. 1999). Auch diese Daten lassen sich mit dem Modell einer oxidativen Entwässerungsreaktion beschreiben und bestätigen somit die Gültigkeit dieses Modells auch bei einer anderen Sauerstoff fugazität.

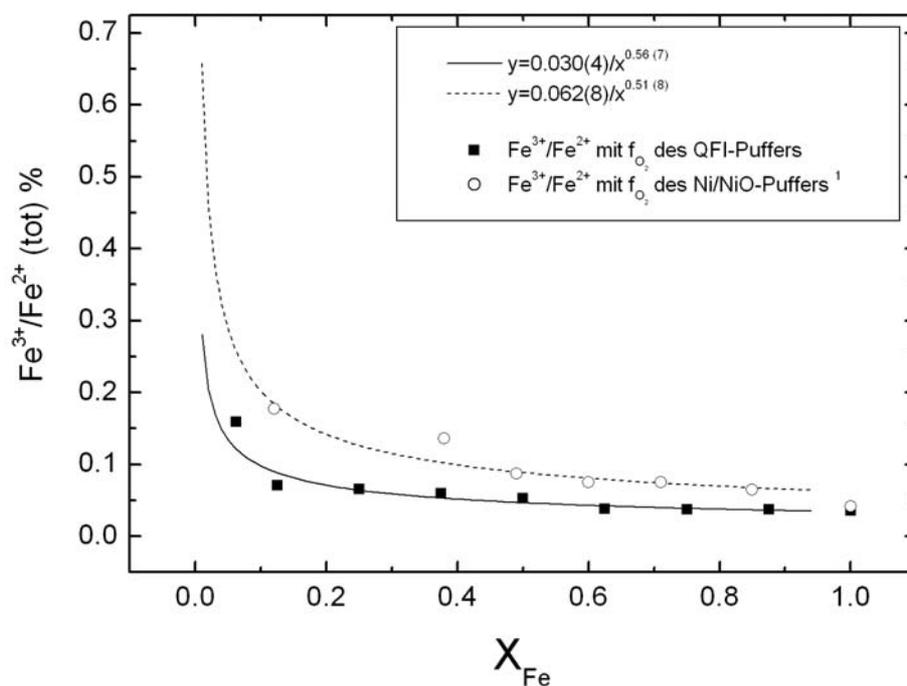


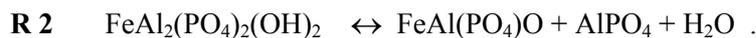
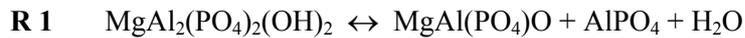
Abb. 9-2: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis für die Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei der f_{O_2} des QFI- und des Ni/NiO-Puffers (¹ Daten aus Schmid-Beurmann et al, 1999); die durchgezogene Kurve wurde für die Proben bei den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers und die gestrichelte Kurve wurde für die Proben bei den Bedingungen der f_{O_2} des Ni/NiO-Puffers berechnet.

Ein ähnliches Verhalten wurde auch in (Mg,Fe)-Foititen (Turmalinen) beobachtet. Unter den oxidierenden Bedingungen des Ni/NiO-Puffers steigt das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$ -Verhältnis mit steigendem Mg-Gehalt an (Veličkov & Abs-Wurmbach, 2000). Dabei findet eine Austauschreaktion zwischen Mg^{2+} - Fe^{2+} und Fe^{3+} - Al^{3+} statt. Als mögliche Erklärung wurde auf die Puffer-Kapazität des Ni/NiO-Puffers und den relativen Fe-Gehalt in der Gesamtzusammensetzung der Turmaline hingewiesen.

9.1.2.3 p, T - Stabilität des Scorzaliths unter QFI-Pufferung

In Synthesen und Untersuchungen der p, T - Stabilität des Scorzaliths zeigte sich, dass dieser unter den Bedingungen der niedrigen Sauerstoffugazität des QFI-Puffers stabil ist.

Die p, T - Stabilität von Scorzalith, Lazulith und von Lazulith-Scorzalith-Mischkristallen kann mit folgenden Zerfallsreaktionen in Komponentenschreibweise beschrieben werden:



Um den Einfluss des Fe^{3+} -Gehaltes auf die Stabilität von Scorzalith zu prüfen, wurden ergänzend Bestimmungen der p, T -Stabilität der Zerfallsreaktionen der Endglieder Lazulith und Scorzalith mit folgenden Ergebnissen durchgeführt:

Für das Endglied Scorzalith zeigte sich für zwei Messpunkte, dass bei gleichen p, T -Bedingungen unter QFI-Pufferung $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, Berlinit und H_2O , dagegen ohne Pufferung Scorzalith stabil ist. Diese Versuche beweisen, dass die Stabilität des Scorzaliths unter QFI-Puffer im Vergleich zur Stabilität unter den Bedingungen ohne Pufferung zu niedrigeren Temperaturen verschoben wurde. Beim Lazulith konnte bei keinem Versuch ein Unterschied zwischen den Produkten der QFI-gepufferten und denen der ungepufferten Versuche nachgewiesen werden. Daher konnte auch nicht entschieden werden, ob durch die unterschiedlichen f_{O_2} eine Verschiebung der p, T -Stabilität verursacht wird. Es war nicht möglich festzustellen, um welchen Betrag die beiden Stabilitätskurven des Scorzaliths auseinander liegen, da die Temperaturfehler der angewandten Messmethode jedenfalls größer als dieser Unterschied waren.

Eine mögliche Ursache für die Verschiebung der p, T -Stabilität des Scorzaliths kann der Einfluss der Sauerstoffugazität sein, die bei QFI-Pufferung niedriger ist als bei Versuchen ohne Pufferung. Bekannt ist, dass mit sinkender Sauerstoffugazität das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis im Scorzalith abnimmt. Wenn dies die Ursache für die Verschiebung der Stabilitätskurve ist, dann bedeutet es, dass der Einbau dreiwertigen Eisens den Scorzalith stabilisiert. Beim Lazulith dürfte die Stabilitätskurve in diesem Fall keine Verschiebung zeigen, da bei Mg keine Änderung der Oxidationsstufe stattfinden kann.

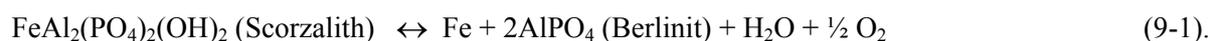
Eine andere Erklärung wäre, dass sich die Reduzierung des Wasserstoffpartialdrucks und der Wasseraktivität auf die Verschiebung der Stabilitätskurve auswirken könnte, da sich bei sinkender f_{O_2} das Gleichgewicht der Reaktion $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ in Richtung H_2 und O_2 verschiebt. Dies würde auch das Reaktionsgleichgewicht der Entwässerungsreaktion beeinflussen. Dieser Effekt müsste dann einen analogen Einfluss auf die Stabilitätsgrenze des Lazuliths haben.

Eine eindeutige Zuordnung zu einer der beiden alternativen Erklärungen ist nach den derzeitigen Ergebnissen nicht möglich, da für Lazulith kein Einfluss des Puffers auf die Stabilität festgestellt werden

konnte. Aufgrund der Größe der Klammern ist nicht zu entscheiden, ob die Stabilität des Lazuliths möglicherweise doch von der f_{O_2} abhängig sein könnte.

9.1.2.4 Zerfall des Scorzaliths in Abhängigkeit von der f_{O_2}

Da unter den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers Scorzalith eine stabile Phase ist, müssen mögliche Reduktionsreaktionen des Scorzaliths im $\log f_{O_2}$ -T-Feld bei niedrigeren f_{O_2} als der des QFI-Puffers anzutreffen sein. Als mögliche Reduktionsreaktion kommt die Bildung von Fe^0 , Berlinit und H_2O in Frage:



Mit obiger Redox-Reaktion kann der Zerfall von Scorzalith in Form einer Pufferreaktion in Abhängigkeit von der f_{O_2} beschreiben werden. In Abbildung 9-2 ist diese univariante Linie in einem $\log f_{O_2}$ -T-Diagramm im Vergleich zu anderen Puffersystemen dargestellt. Da Scorzalith unter der f_{O_2} des QFI-Puffers noch stabil ist, muss diese Pufferreaktion zu niedrigeren f_{O_2} verschoben sein und ist in Abbildung 9-2 schematisch eingezeichnet.

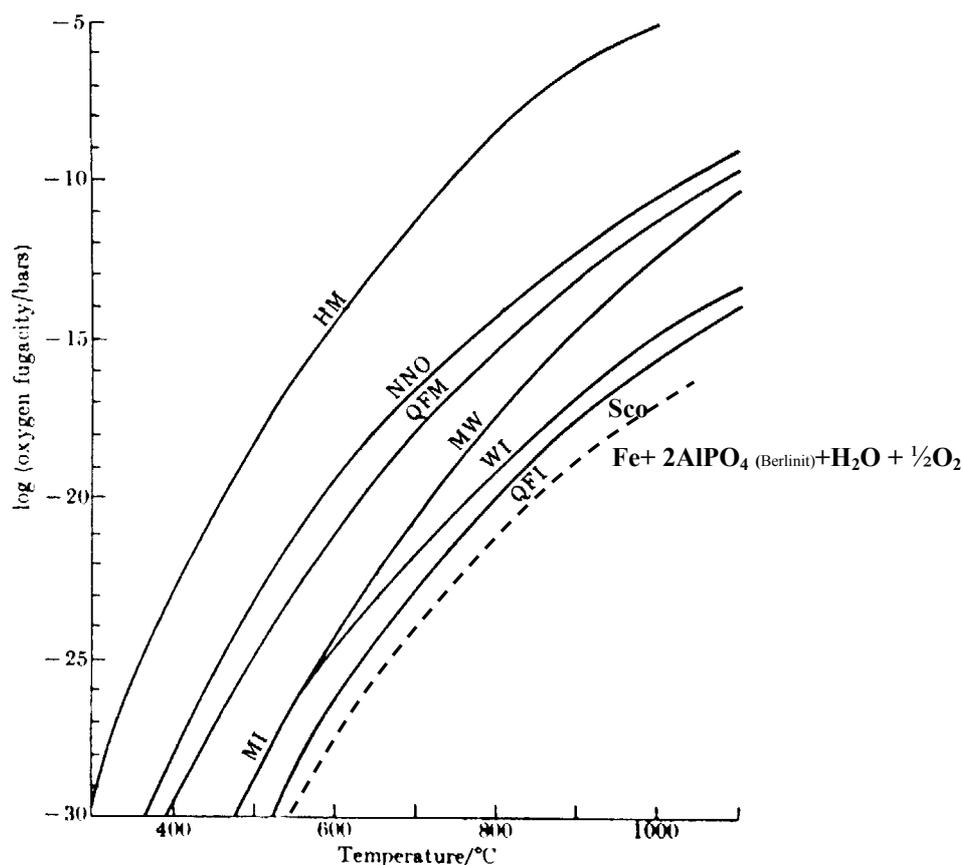


Abb. 9-3: Sauerstofffugazitäten einiger Redoxpuffer in Abhängigkeit von der Temperatur (Eugster & Wones, 1962); schematischer Verlauf einer möglichen Pufferreaktion bei der Scorzalith zerfällt (gestrichelte Linie). Da Scorzalith unter QFI-Pufferung stabil ist, muss sie unterhalb der Kurve des QFI-Puffers verlaufen.

9.1.3 Phasenumwandlungen im System Lazulith-Scorzalith

Um mögliche Phasenumwandlungen unter Druck und Temperatur festzustellen, ist grundsätzlich die *In-situ*-Röntgenpulverdiffraktometrie an der Viel-Stempel-Hochdruck-Apparatur eine geeignete Methode.

Allerdings ist diese Methode nicht in der Lage, Datensätze zu erzeugen, mit denen die Klärung eines Strukturmodells möglich ist. Es können extreme Verbreiterung der Reflexe auftreten und zu einer starken Überlappung der Reflexe führen, die schließlich die Auswertung erschweren. Daher kann die Indizierung der Reflexe einer neuen Modifikation besonders im Fall von Proben mit einer niedrig-symmetrischen Raumgruppe mit extremen Schwierigkeiten verbunden sein.

In diesen Fällen bietet es sich an, andere röntgenographische Methoden anzuwenden, wie *In-situ*-Röntgeneinkristalldiffraktometrie in einer Diamantstempelzelle. Mit dieser Methode wurden Reflexe indiziert und Zellparameter bestimmt.

Lazulith-Scorzalith

Untersuchungen der p, T -Stabilität von Lazulith und Scorzalith bei Drücken, die höher lagen als diejenigen, bei denen die thermodynamischen Daten extrahiert wurden, zeigten, dass Lazulith und Scorzalith über einen großen p, T -Bereich stabil sind. *In-situ*-Röntgenpulverdiffraktionsexperimenten bei variablen p, T -Bedingungen ergaben, dass für Lazulith und Scorzalith bei Drücken bis zu 5.3 GPa weder eine Phasenumwandlung noch ein Zerfall in andere Phasen stattfindet. Das gleiche gilt bei einem konstanten Druck von 5.3 GPa und Temperaturen bis zu 873 K (Lazulith) respektive 973 K (Scorzalith).

(Mg,Fe)Al(PO₄)O

Bei Messungen an MgAl(PO₄)O und FeAl(PO₄)O bei 1.0 GPa kann festgestellt werden, dass zwischen Normaldruck und 1.0 GPa in beiden Fällen eine Phasenumwandlung stattgefunden hat. Hierbei wandelt sich die bei Raumtemperatur vorliegende β'' -Modifikation von MgAl(PO₄)O und FeAl(PO₄)O in eine α' -Modifikation um. Diese β'' - α' -Phasenumwandlung ist reversibel.

Für das Endglied MgAl(PO₄)O war bereits bekannt, dass es sich um eine isomorphe Phasenumwandlung handelt (Schmid-Beurmann, 2003). Für FeAl(PO₄)O konnte in Messungen in einer Diamantstempelzelle am AED nachgewiesen werden, dass sich dessen Phasenumwandlung analog dazu verhält.

Bei beiden Endgliedern verringert sich bei dieser Phasenumwandlung der monokline Winkel β signifikant von $\sim 98^\circ$ zu $\sim 91^\circ$. Der Zellparameter b nimmt linear ab, der Zellparameter c ändert sich

sprunghaft. Der Zellparameter a dagegen zeigt eine Abweichung vom Verhalten, da er sich für $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ sprunghaft vergrößert, für $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ dagegen gleich bleibt.

Ebenso reduziert sich das Molvolumen deutlich bei $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ um $\sim 2.2\%$ und bei $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ um $\sim 2.3\%$. Daraus lässt sich schließen, dass beide α' -Modifikationen in Übereinstimmung mit dem druckabhängigen Verhalten der Zellparameter isotyp sind.

Mit diesen Ergebnissen ist es möglich, das Strukturmodell des α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ auf α' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ zu übertragen und für die Auswertung der In-situ-Hochdruck-Temperatur-Experimente zu verwenden, obwohl die vollständige Struktur des α' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ noch nicht bestimmt werden konnte.

Für die untersuchten $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristalle zeigte sich bei 1.0 GPa, dass zwischen Normaldruck und 1.0 GPa ebenfalls eine Phasenumwandlung stattgefunden hatte. Ein Vergleich der Röntgenspektren der Mischkristalle mit denen der Endglieder lässt den Schluss zu, dass diese Phasenumwandlung analog zu der der Endglieder ist. Dabei entspricht das Spektrum eines Mischkristalls mit $x_{\text{Fe}}=0.25$ dem des Mg-Endgliedes, die Spektren der Fe-haltigeren Mischkristalle entsprechen dagegen dem des Eisen-Endgliedes. Es lässt sich aus diesen Ergebnissen nicht schließen, ob es sich um Textur-effekte handelt oder nicht.

Neben der β'' - α' -Phasenumwandlung von $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ konnte in Hochdruck-Experimenten bei 0.8 GPa und 1023 K eine weitere Stabilitätsgrenze beobachtet werden. Unter diesen Bedingungen zerfallen beide Phasen zu Farringtonit bzw. Graftonit, Korund und Berlinit.

9.1.3.1 Phasendiagramme des $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$

Aus den Ergebnissen der Experimente lässt sich für $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ein Phasendiagramm erstellen (Abb. 9-3 a). Es entspricht den bereits bekannten Phasenbeziehungen des $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ (Abb. 5-7 b aus Schmid-Beurmann et al. 2002).

Die Lage der Stabilitätsgrenze zwischen der β'' -Phase und der α' -Phasen des $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ wird durch zwei Wertepaare (Klammern) definiert (Abb. 9-4 a). Die erste Klammer ergibt sich, da bei Raumtemperatur und 1.0 GPa noch die β'' -Phase vorliegt, wie in AED-Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. In Untersuchungen am Max 80 konnte in diesem p,T-Bereich bereits die α' -Phasen nachgewiesen werden. Dies zeigt, dass hier die Stabilitätsgrenze lokalisiert werden kann. Die zweite Klammer wird einerseits durch den Messpunkt bei 0.4 GPa und 773K, an dem noch die α' -Phase (Max 80) vorliegt, definiert. Ihr zweiter Wert folgt andererseits aus der Beobachtung, dass bis 925 K bei Normaldruck für die β'' -Phase keine Phasenumwandlung in DSC-Messungen (Schmid-Beurmann et al. 2002) nachgewiesen werden konnte. Daraus folgt, dass erst bei Temperaturen oberhalb von 925 K eine β'' - α' -Phasenumwandlung bei Normaldruck möglich ist.

Die so definierte Stabilitätsgrenze der β'' - α' -Phasenumwandlung bei $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ist analog zu der des $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ (Abb. 5-7 b aus Schmid-Beurmann et al. 2002). Beide Stabilitätsgrenzen haben eine schwach negative Steigung.

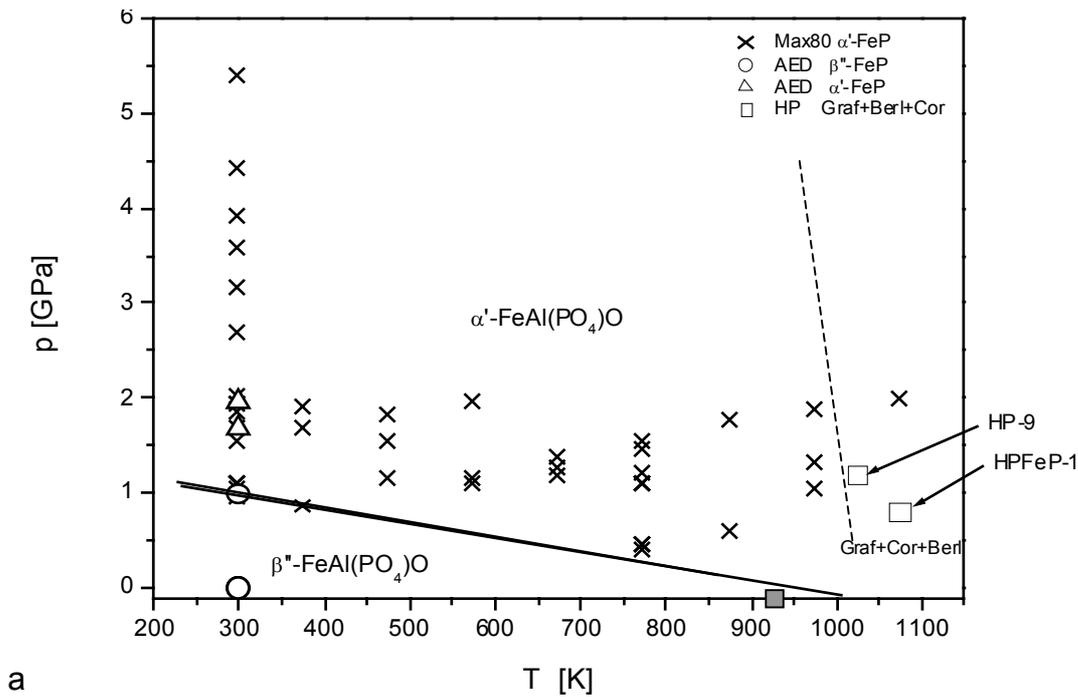


Abb. 9-4 a: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den p, T -Stabilitätsuntersuchungen an $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ in Form eines Phasendiagramms. Die schwarzen Kreuze stellen Messpunkte aus den *In-situ*-Hochdruck-Temperatur-Experimenten, bei denen α' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ auftrat, dar. Die Dreiecke sind Messpunkte mit α' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und die Kreise sind Messpunkte mit β'' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ aus den AED-Untersuchungen. Das geschlossene Quadrat zeigt, dass bei Normaldruck bis ~ 925 K für β'' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ keine Phasenumwandlung festgestellt werden konnte. Die Klammern bei 1.0 GPa (AED: β'' ; Max80: α') und 298 K sowie bei 0.4 GPa und 773 K (Max80: α') bzw. 0.1 MPa und 925 K (DSC: β'') definieren die β'' - α' -Phasengrenze des $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$. Die offenen Quadrate zeigen den Zerfall zu Graftonit, Berlinit und Korund in Hochdruckexperimenten. Diese Phasengrenze könnte analog zu der des $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ verlaufen (Abb.9-4 b).

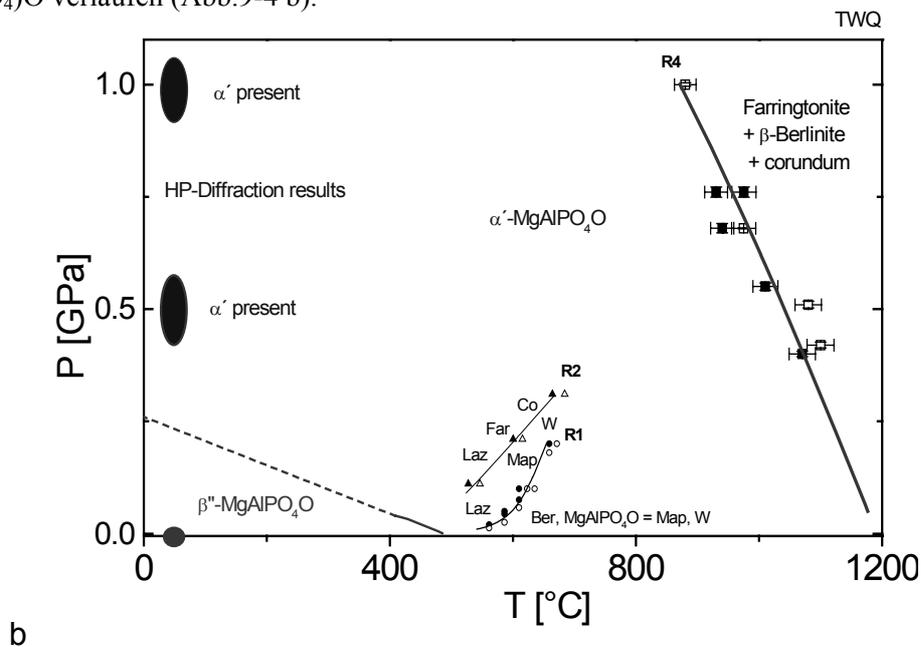


Abb. 9-4 b: Ergebnisse aus unterschiedlichen p, T -Stabilitätsuntersuchungen an $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ sind im Phasendiagramm des $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ dargestellt (aus Schmid-Beurmann et al. 2002).

Bei diesen Untersuchungen der β' - α' -Phasenumwandlung zeigte sich, dass die Stabilitätsgrenze des $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ gegenüber der des $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ zu höheren Drücken verschoben ist (Abb. 9-5a). Hieraus kann geschlossen werden, dass zwischen $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ eine Mischungslücke vorliegen könnte. Dabei koexistieren in einem Zwei-Phasen-Feld Fe-reiche Mischkristalle der β' -Modifikation mit Mg-reichen der α' -Modifikation. Diese möglichen Phasenbeziehungen sind schematisch in Abbildung 9-5b dargestellt.

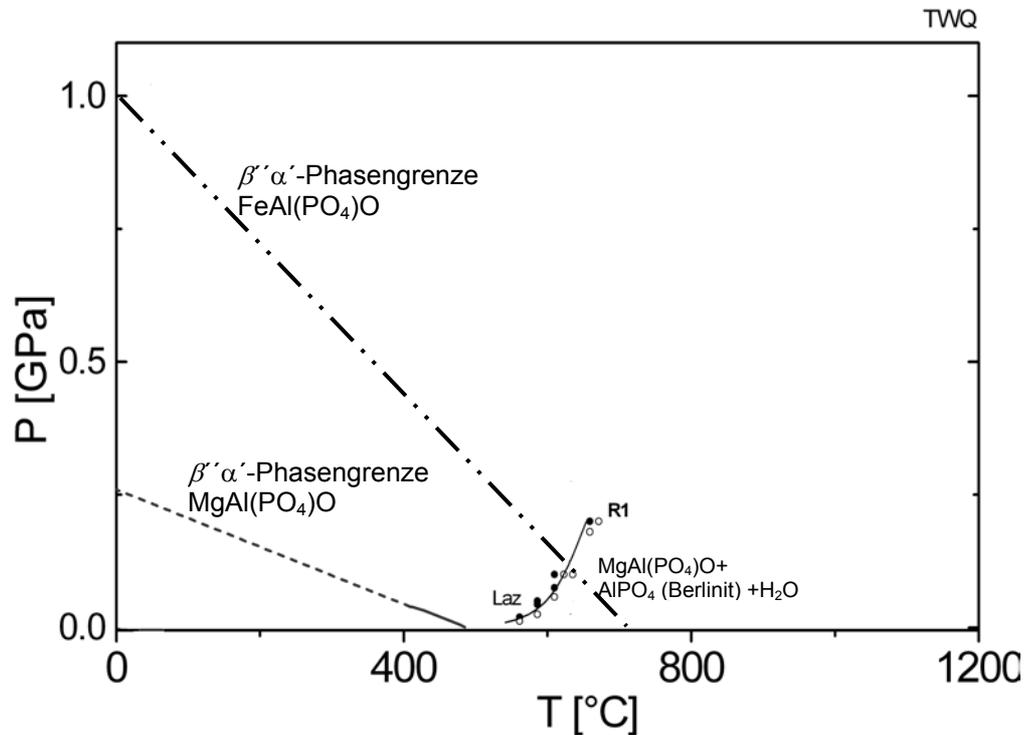


Abb.9-5 a: Verlauf der β' - α' -Phasengrenze des $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ im Vergleich zu der des $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$. Zwischen den beiden Phasengrenzen liegt eine binäre Mischungslücke; p,T -Stabilitätskurve für den Zerfall von Lazulith unter Ni/NiO-Pufferung (Schmid-Beurmann et al. 1995, 2002).

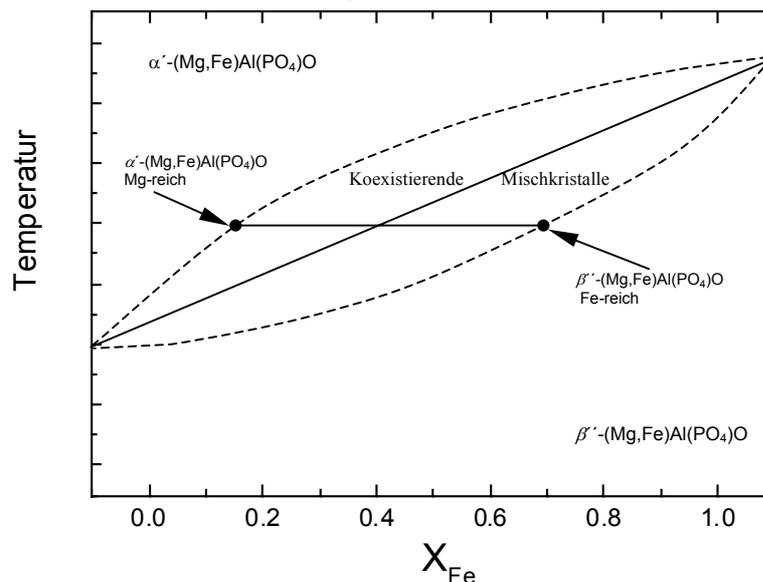


Abb.9-5 b: schematische Darstellung der Mischungslücke zwischen der β' - und α' -Phasen im System $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ mit zwei koexistierenden Mischkristallen (α' : Mg-reich; β' : Fe-reich)

Bisher konnten jedoch keine weiteren Hinweise auf eine binäre Mischungslücke gefunden werden. Synthesen im Bereich der Mischungslücke bei Versuchsbedingungen von 0.2 GPa und 1023 K ergaben keine Hinweise auf das Vorliegen einer solchen. Auch in EPMA-Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung müssten im Falle einer Mischungslücke zwei deutlich definierte Mischkristalle nebeneinander beobachtet werden, wobei einer von ihnen Fe-reicher und der andere Mg-reicher wäre. Dies war aber bei den durchgeführten Untersuchungen nicht der Fall.

Für die Stabilitätsuntersuchungen im Vier-Phasen-Feld stellt sich die Frage, ob die Mischungslücke so schmal sein könnte, dass ein Einfluss auf das Verhalten der Mischkristallreihe sehr gering ist. In diesem Fall kann das Vorhandensein der Mischungslücke für die thermodynamischen Daten des Systems Lazulith-Scorzalith vernachlässigt werden.

9.1.4 Thermodynamische Daten des Systems Lazulith-Scorzalith

Zu den thermodynamischen Daten des Systems Lazulith-Scorzalith gehören die Reaktionsenthalpie, die Reaktionsentropie und die Wechselwirkungsparameter der beiden Mischkristallreihen sowie deren Molvolumina. Im Zusammenhang mit den Molvolumina wurde daher auch das Verhalten der Zellparameter und das Mischungsverhalten der Molvolumina in Abhängigkeit von der Zusammensetzung untersucht, um deren Einfluss auf die thermodynamischen Daten zu prüfen.

9.1.4.1 Mittlere Molvolumina und Mischungsverhalten

Für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe wurde ideales Mischungsverhalten bezüglich der Molvolumina unter den Bedingungen der f_{O_2} der QFI-Puffers nachgewiesen. Die mittleren Molvolumina nehmen für eine Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe, die bei 0.3 GPa und 773 K hydrothermal synthetisiert wurde, mit steigendem Eisengehalt linear zu. Dabei wurde keine signifikante Abweichung vom linearen Verhalten der mittleren Molvolumina nachgewiesen. Verursacht wird diese Zunahme der mittleren Molvolumina in Abhängigkeit von der Zusammensetzung durch die Substitution des Mg^{2+} durch Fe^{2+} , welches einen größeren Ionenradius als Mg^{2+} aufweist (Shannon & Prewitt, 1969). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen bezüglich des Mischungsverhalten der Molvolumina an der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe unter den Bedingungen der f_{O_2} der Ni/NiO-Puffers (Schmid-Beurmann et al. 1999).

Auch bei der $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristallreihe lässt sich aus den Molvolumina der β'' -Modifikation bei Standardbedingungen und der f_{O_2} des QFI-Puffers ideales Mischungsverhalten feststellen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen an der $(Mg,Fe)Al(PO_4)O$ -Mischkristallreihe unter Ni/NiO-Pufferung, die ebenfalls ideales Mischungsverhalten bezüglich der Molvolumina zeigte (Knitter et al., 1999).

Für die (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe liegt ideales Mischungsverhalten bezüglich der Molvolumina nicht nur bei Raumtemperatur und Normaldruck vor, sondern auch bei hohen Drücken, wie bei *In-Situ*-Röntgenpulveruntersuchungen festgestellt werden konnte. Bei einem Druck von ~ 3.1 GPa zeigen die relativen mittleren Molvolumina der α' -Modifikationen der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe einen linearen Verlauf. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die volumetrischen Eigenschaften der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe in petrologisch relevanten p,T -Bereich als ideal einzustufen sind.

Der Vergleich der relativen Molvolumina für die Mischkristallreihen Lazulith-Scorzalith, β'' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O und α' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O zeigt, dass diese Mischkristallreihen sich bezüglich ihrer volumetrischen Eigenschaften ideal verhalten (Abb.9-6).

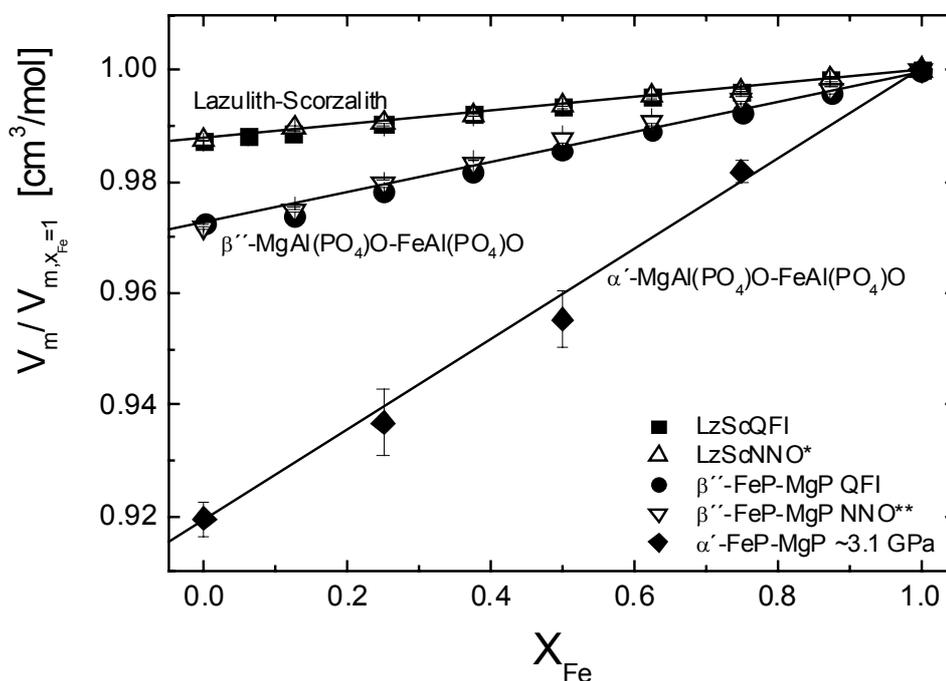


Abb. 9-6: relative Molvolumina bezogen auf die reinen Fe-Endglieder der Mischkristallreihen Lazulith-Scorzalith, β'' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O und α' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O. Für die Mischkristallreihen Lazulith-Scorzalith (*Schmid-Beurmann et al.,1999) und β'' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O (** Knitter et al.,1999) sind zum Vergleich die Daten aus Versuchen unter Ni/NiO-Pufferung dargestellt.

Dabei gibt es weder für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe noch für die β'' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O Mischkristallreihe einen Hinweis auf eine Abhängigkeit der relativen Molvolumina von der f_{O_2} .

Deutlich erkennbar ist, dass die relativen Molvolumina der β'' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe mit sinkendem Fe-Gehalt stärker abnehmen als die der Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe. Der Austausch von Fe²⁺ durch Mg²⁺ führt bei den beiden unterschiedlichen Strukturen also zu einer unterschiedlichen Verringerung des Molvolumens. Dabei stellt sich die Frage, ob unabhängig von der unterschiedlichen Struktur der beiden Minerale der Fe³⁺-Gehalt einen Beitrag zur geringeren Abnahme des Molvolumens der Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle liefert. In mössbauerspektroskopische Untersuchungen konnte für die β'' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe weder unter QFI-Pufferung, Das

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis in der Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe dürfte dabei keine Rolle spielen, da sein, da sich die Molvolumina auch bei niedrigen Mg-Gehalten ideal verhalten. Im Gegensatz dazu zeigen die Zellparameter unterhalb von $x_{\text{Fe}}=0.125$ bei QFI-Pufferung und $x_{\text{Fe}}=0.4$ bei Ni/NiO-Pufferung (Schmid-Beurmann et al., 1999) ein verändertes Verhalten.

9.1.4.2 Zellparameter der Mischkristallreihen

Die Untersuchungen der kristallchemischen Eigenschaften der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe zeigen, dass bei Standardbedingungen das Verhalten der Zellparameter a_0 , b_0 , c_0 , und β_0 in Abhängigkeit vom Eisengehalt der Proben unterschiedlich ist. Im Zusammensetzungsbereich zwischen dem reinen Scorzalith und $x_{\text{Fe}} = 0.125$ nehmen die Zellparameter nahezu linear mit sinkendem Eisengehalt ab. Dagegen ändert sich unterhalb von $x_{\text{Fe}} = 0.125$ das Verhalten der einzelnen Zellparameter unterschiedlich.

Die kontinuierliche Änderung der Zellparameter wird durch den vorherrschenden Substitutionsmechanismus des Austausches von Fe^{2+} durch das kleinere Mg^{2+} verursacht. Diese Beobachtungen verlaufen analog zur hyperbolischen Abhängigkeit des $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnisses von der Zusammensetzung. Bei hohen Eisengehalten ist der relative Anteil an Fe^{3+} gering und steigt nur sehr langsam an. Auch strukturelle Aspekte bestätigen diese Änderung. Beim Übergang vom Scorzalith zu geringeren Eisengehalten wird der abnehmende Einbau des größeren Fe^{2+} -Ions ($r = 0.78 \text{ \AA}$) durch eine lineare Abnahme der Zellparameter kompensiert. Dabei verringern sich die mittleren Bindungslängen der Me^{2+} -Oktaeder und die Längen der Trimer-Ketten mit abnehmendem Eisengehalt.

Im Bereich von $0 \leq x_{\text{Fe}} \leq 0.125$ wechselt der vorherrschende Substitutionsmechanismus, wobei das Verhalten der einzelnen Zellparameter sich jetzt unterschiedlich ändert und die hyperbolische Kurve des $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnisses einen starken Anstieg zeigt. In diesem Bereich ist das Gitter bereits zu klein für die Kompensation des Fe^{2+} -Gehalts, aber noch zu groß für den Ausgleich mit dem korrespondierendem Mg^{2+} ($r = 0.72 \text{ \AA}$). Ein Ausgleich kann daher durch den zunehmenden Einbau von *high-spin*- Fe^{3+} ($r = 0.645 \text{ \AA}$) erfolgen. Da Fe^{3+} einen kleineren Ionenradius als Mg^{2+} und *high-spin*- Fe^{2+} hat, kann es den Einfluss des Fe^{2+} auf die Bindungslängen so lange kompensieren, wie das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis hoch ist. Die Bindungslängen verringern sich im stark Mg-reichen Bereich kaum (Abb. 6-12 b). Deshalb kann der plötzliche Anstieg des Fe^{3+} -Gehalts die Änderung kompensieren und das Gitter wieder stabilisieren.

Ein vergleichbares Verhalten bezüglich der Zellparameter und des $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnisses tritt in Proben auf, die unter den Bedingungen des Ni/NiO-Puffers synthetisiert wurden. Dort setzt jedoch dieses nicht-lineare Verhalten der Zellparameter und der Anstieg des Fe^{3+} -Gehaltes schon bei einer Zusammensetzung zwischen 40 und 25 mol% Fe ein (Fig.3 aus Schmid-Beurmann et al., 1999). Auch der Anstieg des Fe^{3+} -Gehaltes ist stärker und setzt bei höheren Fe-Gesamtgehalten ein.

Dagegen sind die Zellparameter a_0 , b_0 , c_0 und β_0 der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe nahezu linear vom Fe-Gehalt abhängig. Die Zellparameter a_0 , b_0 und c_0 werden mit sinkendem Eisengehalt klei-

ner, während β_0 zunimmt. Auch auf die vorhandene Mischungslücke zwischen der β' - und der α' -
(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe, die durch die zu höheren Drücken verschobene β' - α' -
Phasenumwandlung des FeAl(PO₄)O gegenüber MgAl(PO₄)O verursacht wird, geben die Zellparame-
ter keinen Hinweis.

9.1.4.3 Kompressionsmodul und thermische Ausdehnung

Für die Lazulith, Scorzalith und die (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe wurden Kompressionsmodu-
le und die thermische Ausdehnung, die die p, T -Abhängigkeit der Molvolumina beschreiben, bestimmt.
Insgesamt zeigte sich bei den Auswertungen der Messdaten, dass für aussagekräftige Ergebnisse
bezüglich der Kompressionsmodule und der thermischen Ausdehnung der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-
Mischkristallreihe deutlich bessere Intensitäten und Auflösungen der Röntgenspektren nötig sind als
sie an der Viel-Stempel-Hochdruckapparatur möglich waren. Da diese Ergebnisse schwer interpretier-
bar waren, wurden die Werte für die Kompressionsmodule und die thermischen Ausdehnung der
(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe nicht in die Bestimmung der thermodynamischen Daten mit
einbezogen. Aufgrund der Gleichbehandlung der beiden Mischkristallreihen wurde auch für Lazulith-
Scorzalith-Mischkristallreihe auf die Verwendung der Werte verzichtet.

Es zeigt sich, dass mit steigendem Druck die Molvolumina der reinen Endglieder Lazulith und Scorza-
lith linear ab- und mit steigender Temperatur linear zunehmen.

Die Molvolumina der Endglieder MgAl(PO₄)O und FeAl(PO₄)O sowie die der untersuchten Misch-
kristalle nehmen mit steigendem Druck linear ab und mit steigender Temperatur linear zu.

9.1.4.4 Kompressibilitäten

Lazulith und Scorzalith

Das Kompressionsmodul κ wurde für Lazulith mit 119.8(3) GPa (aus Messungen von Schmid-
Beurmann, 2001) und für Scorzalith mit 95(3) GPa aus den Molvolumina bestimmt (Abb.9-7). Im
Vergleich zu Silikaten wie Mg,Fe-Olivine, zeigt sich bei Lazulith und Scorzalith nur ein geringer Un-
terschied zwischen den Mg- und den Fe-Endgliedern. Für Forsterit, einen reinen Mg-Olivin
(Mg₂SiO₄), wird ein Kompressionsmodul von 127.9 GPa und für Fayalit, einen reinen Fe-Olivin
(Fe₂SiO₄), eines von 135.1 GPa angegeben (Sumino & Anderson, 1984).

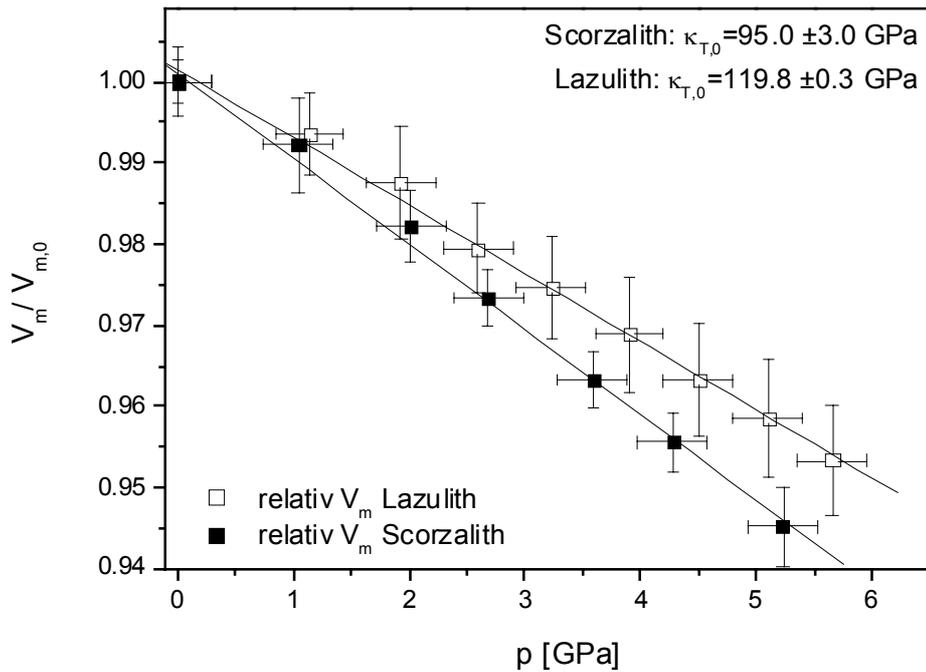


Abb. 9-7: Änderung der relativen Molvolumina für Lazulith und Scorzalith in Abhängigkeit vom Druck. Gemessen wurde bei Raumtemperatur von 0.1 MPa und 5.6 bzw. 5.4 GPa. Das Molvolumen $V_{0,298}$ betrug für Lazulith $97.2 \pm 0.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und für Scorzalith $98.6 \pm 0.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Lazulith (R07: Messungen von Schmid-Beurmann, 2001)

(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe

Da zwischen Normaldruck und 1.0 GPa die β'' - α' -Phasenumwandlung bereits stattgefunden hat, konnten das Kompressionsmodul und die thermische Ausdehnung nur für die α' -Modifikationen berechnet werden

Für α' -MgAl(PO₄)O konnten aus verschiedenen Messreihen und nach unterschiedlichen Methoden der Bestimmung der Molvolumina Kompressionsmodule von 25.3 ± 0.5 , 32.3 ± 2.5 und 62.0 ± 2.0 GPa bestimmt werden. Für α' -FeAl(PO₄)O ergaben sich je nach der Methode der Molvoluminabestimmung Kompressionsmodule von 126.1 ± 0.2 und 119 ± 4.0 GPa, die im Rahmen der Fehlergenauigkeit in guter Übereinstimmung sind. Die Werte für die Kompressionsmodule der Mischkristalle, deren Molvolumina mit der LeBail-Methode bestimmt wurden, lagen mit 31.8 ± 0.4 , 40.9 ± 0.4 und 61.9 ± 0.4 GPa mit steigenden Werten für steigenden Eisengehalt zwischen den Werten der Endglieder.

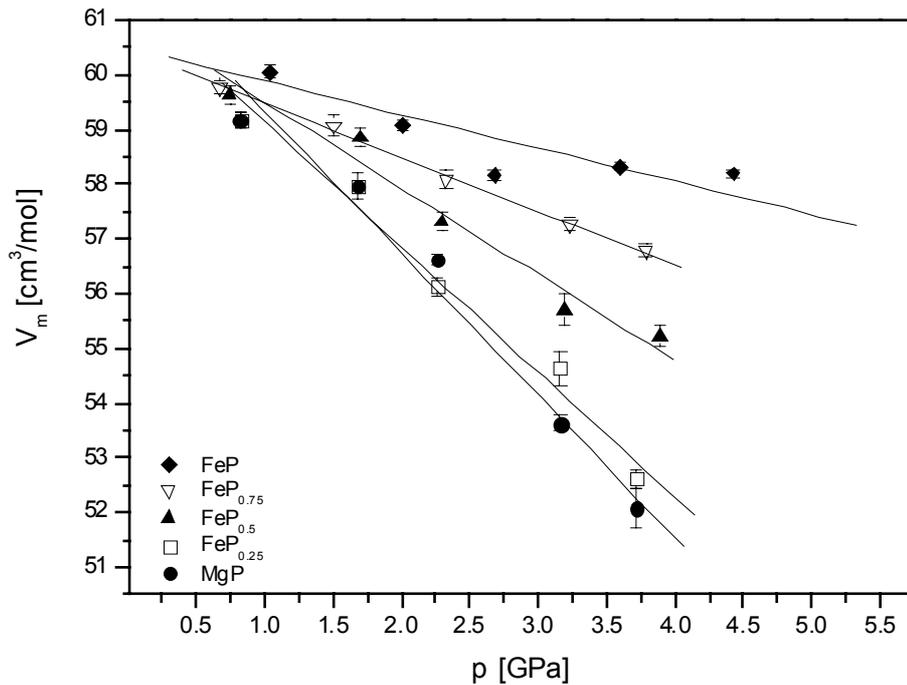


Abb. 9-8: Verhalten der Molvolumina in Abhängigkeit von Druck und Zusammensetzung bei Raumtemperatur für die $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe. Mit steigendem Druck verringern sich die Molvolumina, wobei der Effekt mit sinkendem Eisengehalt zunimmt.

Als Trend kann man daraus ablesen, dass mit steigendem Eisengehalt die Komprimierbarkeit der α' - $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe abnimmt (Abb. 9-8). Da Mg^{2+} einen kleineren Ionenradius als Fe^{2+} hat (Shannon & Prewitt, 1969), nimmt in erster Näherung das freie Volumen in der Struktur mit steigendem Mg^{2+} -Gehalt zu. Zwar wird das Molvolumen der Struktur mit abnehmendem Eisengehalt kleiner (Kapitel 6, Abb. 6-16), aber nicht das gesamte durch den Einbau von Mg^{2+} freigewordene Volumen würde durch die Reduzierung der Gitterparameter kompensiert. Dies würde bedeuten, dass eine stärkere Komprimierung möglich wäre.

Die Werte des Kompressionsmoduls für α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ weisen eine starke Streuung auf. Ursache ist wahrscheinlich die mangelnde Qualität der Messdaten für α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ aufgrund der relativ schwachen Intensität der Messreihen des Jahres 2003 (T-Messreihen). Gleiches gilt auch für die Messdaten der untersuchten Mischkristalle. Im Falle von α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ führen verschiedene Methoden der Zellparameterverfeinerung zu voneinander abweichenden Molvolumina und dementsprechend zu voneinander abweichenden Kompressionsmodulen

Für α' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, dessen Messdaten eine deutlich höhere Qualität aufweisen, sind die Werte im Rahmen der Fehler in Übereinstimmung.

Im Vergleich zu anderen (Mg,Fe) -Mischkristallreihen lässt sich das Verhalten der Kompressibilität in der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe erklären. Der Unterschied zwischen den Kompressionsmodulen des Lazuliths (119.8(3) GPa) und Scorzaliths (95(3) GPa) ist nur klein, ihre Komprimierbarkeit ist dementsprechend nicht sehr unterschiedlich. Auch wenn man Silikate wie Mg,Fe -Olivine heranzieht, zeigt sich wie bei Lazulith und Scorzalith nur ein geringer Unterschied zwischen den Mg- und

den Fe-Endgliedern. Für Forsterit, einen reinen Mg-Olivin (Mg_2SiO_4), wird ein Kompressionsmodul von 127.9 GPa und für Fayalit, einen reinen Fe-Olivin (Fe_2SiO_4), eines von 135.1 GPa angegeben (Sumino & Anderson 1984). Diese Daten deuten stark darauf hin, dass die Werte der Kompressionsmodule für α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und die untersuchten Mischkristalle zu klein sind und näher an denen des α' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ liegen sollten.

Durch den Vergleich des Kompressionsmoduls von α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ mit dem von 36.0 GPa für α -Berlinit (Christie & Chelikowsky, 1998) könnte sich möglicherweise eine weitere Erklärung finden lassen. Dessen niedriges Kompressionsmodul zeigt, dass ein sehr niedriger Wert und damit eine große Komprimierbarkeit für α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ nicht ausgeschlossen ist. Für die große Kompressibilität des Berlinits nehmen Sowa et al. (1990) an, dass sich analog zum Verhalten von SiO_2 ($\kappa=42$ GPa) und GeO_2 aufgrund der Verkürzungen der O-O-Bindungen in den Tetraedern und der Formänderung der Dirichlet-Domänen der Sauerstoffatome die Kugelpackung des Sauerstoffs ändert. Wenn ein ähnlicher Mechanismus für das Mg-Endglied gilt, so dürfte dieser im Fe-Endglied aufgrund des größeren Kompressionsmoduls von 119 ± 4.0 GPa nicht vorhanden sein. Ein schwacher Hinweis wären die Röntgenspektren der untersuchten Mischkristalle bei ~ 3.1 GPa. Die Spektren für α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und α' - $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ sind nahezu identisch. Die Spektren von α' - $\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ und α' - $\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ entsprechen stattdessen dem des α' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ (Kapitel 5.2.3). Daraus könnte man schließen, dass bis einschließlich α' - $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ ein solcher Mechanismus auftritt und die Unterschiede in den Spektren verursacht. Nicht erklären würde dies den nahezu linearen Anstieg des Kompressionsmoduls in der Mischkristallreihe mit steigendem Fe-Gehalt.

9.1.4.5 Thermische Ausdehnung

Lazulith und Scorzalith

Die thermische Ausdehnung für Lazulith und Scorzalith liegt bei $4.0(2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ beziehungsweise $4.0(3) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und zeigt somit keine signifikanten Unterschiede im Rahmen der Messgenauigkeit. Daher kann man annehmen, dass die Molvolumina beider Phasen bei steigender Temperatur gleichermaßen zunehmen.

In Übereinstimmung zu Silikaten, wie zum Beispiel Lawsonit ($\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), dessen Werte für die thermische Ausdehnung mit $3.7(3) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ bis $4.0(5) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ angegeben werden (Grevel et al., 2000), befinden sich die Werte für Lazulith und Scorzalith in einem sinnvollen Wertebereich.

(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe

Die Werte der thermischen Ausdehnung für α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, die ebenfalls nach den beiden erwähnten unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der Molvolumina erhalten wurden, sind im Rahmen der

Fehler mit $5.0(6) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und $5.0(1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ identisch. Bei α' -FeAl(PO₄)O liegt der Wert für die thermische Ausdehnung mit $2.0(1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ deutlich unter dem des Mg-Endgliedes. Da der konstante Druck bei diesen Messungen aber für α' -MgAl(PO₄)O bei $\sim 4 \text{ GPa}$ und für α' -FeAl(PO₄)O nur bei $\sim 1.9 \text{ GPa}$ lag, ist es nicht möglich, diese Unterschiede zu interpretieren. Die Werte für die isobare thermische Ausdehnung der Endglieder und der untersuchten α' -(Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristalle streuen zwischen $0.4 \cdot 10^{-5}$ und $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Für die thermische Ausdehnung lässt sich aus diesen Daten kein Trend ermitteln.

9.1.4.6 Reaktionsenthalpie, Reaktionsentropien und Wechselwirkungsparameter bei QFI-Puffer

Mittels der p, T -Stabilität des Vier-Phasen-Feldes wurden die thermodynamische Größen für die Zerfallsreaktionen R1 und R2 wie Reaktionsenthalpien ΔH^0_{R1} und ΔH^0_{R2} , Reaktionsentropien ΔS^0_{R1} und ΔS^0_{R2} sowie die Wechselwirkungsparameter $W^G_{(Mg,Fe)Al(PO_4)O}$ und $W^G_{Laz-Sco}$ für das Modell einer symmetrischen Mischung extrahiert.

Für die Reaktionsenthalpien konnten Werte von $\Delta H^0_{R1} = 110(7) \text{ kJ/mol}$ und $\Delta H^0_{R2} = 110(7) \text{ kJ/mol}$ erhalten werden. Die Reaktionsentropien lagen bei $\Delta S^0_{R1} = 200(10) \text{ J/molK}$ und $\Delta S^0_{R2} = 210(10) \text{ J/molK}$. Unter den Bedingungen der QFI-Pufferung beträgt bei 0.2 und 0.3 GPa der Wert für $W^G_{(Mg,Fe)AlPO_4O} = 2.3(0.9) \text{ kJ/mol}$, und $W^G_{Laz-Sco}$ ist $-2.5(1.3) \text{ kJ/mol}$, so dass beide Mischkristallreihen näherungsweise mit einem symmetrischen Mischungsmodell beschrieben werden können.

Bezieht man die Daten aus den Hochdruckexperimente bei 0.8 GPa unter QFI-Pufferung mit ein, dann steigen die Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien geringfügig an. Auffällig ist in diesem Fall der Wechsel des Vorzeichens zwischen den Wechselwirkungsparametern $W^G_{(Mg,Fe)AlPO_4O}$ und $W^G_{Laz-Sco}$. Insgesamt ist das Vier-Phasen-Feld bei 0.8 GPa deutlich schmaler als die beiden Felder bei 0.2 und 0.3 GPa. Dies würde auf Phänomene hindeuten, die erst ab Drücken oberhalb von 0.3 GPa zum Tragen kommen und das Vier-Phasen-Feld verkleinern. Eine Erklärung hierfür kann derzeit nicht angegeben werden.

Eine wahrscheinlichere Ursache könnte in der Messungenauigkeit der verwendeten Methoden bei der Bestimmung der Zusammensetzung für die koexistierenden Mischkristalle liegen. Teilweise wichen die Ergebnisse aus den EPMA-Messungen und aus den röntgenographischen Untersuchungen deutlich voneinander ab. Dabei sind die Zusammensetzungen der Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle bei Proben aus den Hochdruckexperimenten zu höheren Fe-Gehalten verschoben. Damit verkleinert sich das Vier-Phasen-Feld. Ursache könnten die experimentellen Effekte sein (Kapitel 6.1.2), die bei EPMA-Untersuchungen an Scorzalith-haltigen Mischkristallen allgemein auftreten. Auch die Methode, bei der die Zusammensetzungen mittels der Molvolumina der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe bestimmt wurden, ist nicht aussagekräftig genug.

Es kann auch nicht ganz ausgeschlossen werden, dass bei den Hochdruckversuchen noch kein Gleichgewichtszustand erreicht war. Dann würden die ermittelten Zusammensetzungen der koexistierenden

Mischkristalle nicht den Zusammensetzungen entsprechen, die im Gleichgewichtszustand vorliegen müssten. Daher sollten die Ergebnisse der Hochdruckexperimente bei 0.8 GPa nicht für die Bestimmung der thermodynamischen Daten herangezogen werden.

Mit den Daten aus den Hydrothermal-Experimenten steht jetzt ein erweiterter Satz thermodynamischer Daten für das System Lazulith unter Berücksichtigung der Mischkristallbildung mit Scorzalith und der Abhängigkeit von der Sauerstoff fugazität zur Verfügung, der somit die thermodynamischen Datensätze der Phosphatminerale ergänzt.

9.1.4.7 Vergleich thermodynamische Daten unter QFI- und Ni/NiO-Pufferung

Die thermodynamischen Daten, die mittels der Untersuchungen bei 0.2 und 0.3 GPa unter den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers extrahiert wurden, wurden mit den schon bekannten Werten unter Ni/NiO-Pufferung verglichen, um zu prüfen, ob ein Einfluss der Sauerstoff fugazität besteht.

Die Werte für die Reaktionsenthalpien und -entropien für Ni/NiO-Pufferung (Schmid-Beurmann et al., 2000) und für QFI-Pufferung sind im Rahmen der Fehlerwerte in Übereinstimmung (Kapitel 8, Tabelle 8-6).

Unter Ni/NiO-Pufferung wurde aufgrund der Wechselwirkungsparameter für die Mischkristallreihe Lazulith-Scorzalith ein symmetrisches und für die (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe ein ideales Mischungsmodell angenommen, da der Wert des Wechselwirkungsparameter $W_{(Mg,Fe)AlPO_4O}^G = 2.8$ (4.4) kJ/mol kleiner als sein Fehler ist und somit gleich Null gesetzt werden kann. Für QFI-Pufferung konnten dagegen für beide Mischkristallreihen ein symmetrisches Modell angenommen werden. Außerdem ist unter den Bedingungen der Ni/NiO-Pufferung der Wert für $W_{Laz-SCO}^G$ mit -12.6 (6.3) kJ/mol signifikant kleiner als unter QFI-Pufferung ($W_{Laz-SCO}^G = -2.5$ (1.3) kJ/mol).

Die Lage des Vier-Phasen-Feldes, aus der die thermodynamischen Daten extrahiert wurden, wurde unter Ni/NiO-Pufferung mittels Syntheseveruche und unter QFI-Pufferung durch Klammerversuche bestimmt. Aufgrund der unterschiedlichen experimentellen Verfahrensweisen ist es nicht möglich die genaueren Ursachen für den Unterschied bezüglich der thermodynamischen Daten bei zwei verschiedenen Puffern festzustellen.

Daher ist auch die Beobachtung, dass der Wechselwirkungsparameters $W_{Laz-SCO}^G$ für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe unter QFI-Pufferung größer wird und somit eher auf ein ideales Mischungsmodell hindeutet, keine Bestätigung für den Einfluss des Fe³⁺-Gehaltes auf das Mischungsverhalten.

9.2 Zusammenfassung

Ein erweiterter Satz thermodynamischer Daten steht für das System Lazulith unter Berücksichtigung der Mischkristallbildung mit Scorzalith und der Abhängigkeit von der Sauerstoffugazität zur Verfügung, der somit die thermodynamischen Datensätze der Phosphatminerale ergänzt.

Die p, T -Stabilität des Vier-Phasen-Feldes, in dem Lazulith-Scorzalith-Mischkristalle mit $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallen neben Berilit und H_2O koexistieren, wurde bei der f_{O_2} des QFI-Puffers bestimmt. Dabei konnten Werte von $\Delta H^0_{R1}=110(7)$ kJ/mol und $\Delta S^0_{R1}=200(10)$ J/mol·K für die Zerfallsreaktion des Lazuliths und von $\Delta H^0_{R2}=110(7)$ kJ/mol und $\Delta S^0_{R2}=210(10)$ J/mol·K für Scorzalith unter QFI-Pufferung bestimmt werden. Dies entspricht im Rahmen der Fehler den schon bekannten Werten bei Ni/NiO-Pufferung. Unter den Bedingungen des QFI-Puffers betragen bei 0.2 und 0.3 GPa die Werte für die Wechselwirkungsparameter der beiden Mischkristallreihen $W^G_{(\text{Mg,Fe})\text{AlPO}_4\text{O}}=2.3(0.9)$ kJ/mol und $W^G_{\text{Laz-Sco}}=-2.5(1.3)$ kJ/mol. Beide Mischkristallreihen können daher näherungsweise mit einem symmetrischen Mischungsmodell beschrieben werden.

Für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe ist der berechnete Wert für den Wechselwirkungsparameter deutlich kleiner als der unter Ni/NiO-Pufferung ermittelte Wert. Berücksichtigt man auch die Hochdruckexperimente bei 0.8 GPa unter QFI-Pufferung, dann steigen die Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien nur geringfügig auf $\Delta H^0_{R1}=150(4)$ kJ/mol und $\Delta S^0_{R1}=250(4)$ J/mol·K für die Zerfallsreaktion des Lazuliths und $\Delta H^0_{R2}=110(4)$ kJ/mol und $\Delta S^0_{R2}=220(4)$ J/mol·K für Scorzalith unter QFI-Pufferung an. Auffällig ist in diesem Fall der Wechsel der Vorzeichen zwischen den Wechselwirkungsparametern $W^G_{(\text{Mg,Fe})\text{AlPO}_4\text{O}}=-4.2(1.3)$ kJ/mol und $W^G_{\text{Laz-Sco}}=3.5(1.5)$ kJ/mol.

Die p, T -Stabilität des Scorzaliths bei QFI-Pufferung wird gegenüber den Bedingungen ohne Pufferung zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Beim Lazulith konnte bei keinem Versuch ein Unterschied zwischen den Produkten der QFI-gepufferten und denen der ungepufferten Versuche nachgewiesen werden.

Über die p, T -Stabilität von Lazulith und Scorzalith bei hohen Drücken lässt sich aussagen, dass bei Drücken bis zu 5.3 GPa weder eine Phasenumwandlung noch ein Zerfall in andere Phasen beobachtet werden konnte. Dabei nehmen die Molvolumina der reinen Endglieder Lazulith und Scorzalith linear ab. Identisches Verhalten der Molvolumina zeigt sich bei einem konstanten Druck von 5.3 GPa und Temperaturen von 873 K (Lazulith) respektive 973 K (Scorzalith).

Die Mischbarkeit wurde bei Standardbedingungen untersucht, und für die Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe konnte unter den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers vollständige Mischbarkeit nachgewiesen werden. Hierbei liegt ideales Mischungsverhalten bezüglich der Molvolumina vor.

Diese Untersuchungen der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Molvolumina ergaben ein Kompressionsmodul κ für Lazulith von 119.8(3) GPa (aus Messungen von Schmid-Beurmann, 2001) und für Scorzalith von 95(3) GPa. Damit ist Scorzalith geringfügig stärker komprimierbar. Die thermische

Ausdehnung α von $4.0(2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und $4.0(2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ zeigt dagegen keine signifikanten Unterschiede unter Berücksichtigung der Messfehler.

Im Gegensatz zu den Molvolumina, die ideales Mischungsverhalten zeigen, ändern sich die Zellparameter a_0 , b_0 , c_0 , und β_0 , der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe gemessen bei Standardbedingungen und unter QFI-Pufferung nicht linear. Daraus konnte auf den Wechsel des vorherrschenden Substitutionsmechanismus bei ungefähr $x_{\text{Fe}}=0.125$ geschlossen werden.

Dies zeigt sich auch in der hyperbolischen Abhängigkeit des $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnisses von der Zusammensetzung, das im Mg-reichen Teil stark ansteigt. Der Anstieg des $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnisses kann quantitativ mittels einer oxidativen Entwässerungsreaktion beschrieben werden.

Untersuchungen der Zerfallsprodukte $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ und $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, die oberhalb des Vier-Phasenfeldes des Systems Lazulith-Scorzalith stabil sind, zeigten, dass zwischen Normaldruck und einem Druck von 1.0 GPa in beiden Fällen eine isomorphe Phasenumwandlung stattgefunden hat. Diese β'' - α' -Phasenumwandlung, die für das Mg-Endglied bereits bekannt war, ist reversibel. Auch die untersuchten $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristalle zeigten diese β'' - α' -Phasenumwandlung. Für α' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ wurden aus *In-situ*-Einkristalluntersuchungen in einer Diamant-Stempel-Zelle die Zellparameter zu $a = 7.151(9) \text{ \AA}$, $b = 10.481(8) \text{ \AA}$, $c = 5.235(6) \text{ \AA}$ und $\beta = 91.1(2)^\circ$ bei 1.95 GPa bestimmt. Da das druckabhängige Verhalten der Zellparameter der α' -Modifikationen analog ist, sind sie möglicherweise auch isotyp.

Aufgrund der zu höheren Drücken verschobenen Stabilitätsgrenze für die β'' - α' -Phasenumwandlung von $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ gegenüber $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$, liegt für die $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe eine Mischungslücke in Form eines Zweiphasenfeldes von koexistierenden Fe-reichen β'' -Mischkristallen und Mg-reichen α' -Mischkristallen vor. In allen weiteren Untersuchungen konnten allerdings keine Hinweise auf diese Mischungslücke gefunden werden. Unter anderem zeigten die Zellparameter a_0 , b_0 , c_0 , und β_0 der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe bei Standardbedingungen und unter QFI-Pufferung einen linearen Verlauf in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt

Ebenso konnte für die $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe bei Standardbedingungen und unter den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers vollständige Mischbarkeit nachgewiesen werden. Auch hier ist kein Hinweis auf die Mischungslücke zu erkennen. Hierbei liegt ideales Mischungsverhalten bezüglich der Molvolumina vor. Zudem ist wahrscheinlich, dass dies auch für die Hochdruckmodifikation α' der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe gilt.

Aus diesen Molvolumina wurden das Kompressionsmodul und die thermische Ausdehnung für die α' -Modifikationen berechnet, deren Molvolumina in Abhängigkeit vom Druck linear zu- und abhängig von der Temperatur ebenfalls linear abnehmen.

Für α' - $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ ergaben sich je nach der Methode der Molvoluminabestimmung Kompressionsmodule von 126.1 ± 0.2 und 119 ± 4.0 GPa, für α' - $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ dagegen stark streuende und vom Wert des Eisenendglieds extrem abweichende Werte von 25.3 ± 0.5 , 32.3 ± 2.5 und 62.0 ± 2.0 GPa. Die Werte für die Kompressionsmodule der Mischkristalle, deren Molvolumina nur mit der LeBail-

Methode bestimmt wurden, lagen mit 31.8 ± 0.4 , 40.9 ± 0.4 und 61.9 ± 0.4 GPa mit steigenden Werten bei steigendem Eisengehalt zwischen den Werten der Endglieder. Im Vergleich zu anderen (Mg,Fe)-Mineralen deuten diese Daten stark darauf hin, dass die Werte des Kompressionsmoduls für α' -MgAl(PO₄)O und die untersuchten Mischkristalle zu klein sind und näher an denen des α' -FeAl(PO₄)O liegen sollten.

Die Werte für die thermische Ausdehnung α von α' -MgAl(PO₄)O, α' -FeAl(PO₄)O und den untersuchten Mischkristallen streuen zwischen $0.4(9) \cdot 10^{-5}$ und $5.0(1) \cdot 10^{-5}$ K⁻¹, da bei unterschiedlichen Drücken gemessen wurde. Ein Trend für die thermische Ausdehnung lässt sich nicht nachweisen.

9.3 Ausblick

Während der Untersuchungen an der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe und ihren Zerfallsprodukten, der $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe, ergaben sich einige Ansatzpunkte für die weitere Erforschung dieser (Mg,Fe) -Phosphate.

Da die thermodynamischen Daten für das System Lazulith-Scorzalith bestimmt wurden, während mittels der QFI-Pufferung der Fe^{3+} -Gehalt stark minimiert wurde, stellt sich die Frage, wie sich die thermodynamische Daten verändern, wenn die Fugazitätsbedingungen einen höheren Fe^{3+} -Gehalt zulassen. Unter solchen Bedingungen müsste man im System Lazulith-Scorzalith nicht nur den binären Austausch von Mg^{2+} gegen Fe^{2+} betrachten, sondern auch den verstärkten Einbau von Fe^{3+} . Dies ist auch deshalb besonders interessant, da natürliche Lazulithe hohe Gehalte an Fe^{3+} aufweisen. Da die Lage der Stabilitätsgrenzen der Lazulith-Scorzalith-Mischkristallreihe, wie in diesen Untersuchungen gezeigt, von der Sauerstoffugazität abhängen könnten, wäre zu prüfen, ob oder wie sich die Lage der Stabilitätsgrenzen unter höheren Sauerstoffugazitäten verändern.

Die FTIR-Spektroskopie liefert mit der Untersuchung der OH-Streckschwingungen nur eine Aussage über die statistische Verteilung von Mg^{2+} und Fe^{2+} in den einzelnen Proben. Eine Methode, um Informationen über die nähere Umgebung der zentralen Oktaeder zu erhalten, ist die Protonen-NMR-Spektroskopie. Unter Umständen ermöglicht diese die Klärung von Ordnungsprozessen und Austauschreaktionen zwischen den verschiedenen Oktaederplätzen und der Leerstelle unter Einbeziehung von Fe^{3+} .

Für die bisher unbekannt α' -Modifikation des $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ konnten die Zellparameter bestimmt werden. Als weiterer Schritt wäre deren Struktur zu klären. Bisher ungeklärt ist auch der Mechanismus der β'' - α' -Phasenumwandlung. Es wäre interessant zu untersuchen, welche strukturellen Aspekte dazu führen, dass bei $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ diese Phasenumwandlung schon bei Normaldruck und einer Temperatur von ~ 485 K stattgefunden hat und bei $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$ im bisher untersuchten Temperaturbereich bei Normaldruck keine Phasenumwandlung beobachtet werden konnte.

Für die Bestimmung der Kompressibilität und der thermischen Ausdehnung für die $(\text{Mg,Fe})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ -Mischkristallreihe sollten neue Verfahren gewählt oder bestehende modifiziert werden, die mit weniger großen Fehlern behaftet sind. Da die Auswertungen der Messungen, die an der Viel-Stempel-Hochdruck-Apparatur durchgeführt wurden, wegen der Peakverbreiterungen und starken Überlappungen mit großen Problemen behaftet waren, wäre zu überlegen, ob dafür nicht zum Beispiel Einkristalluntersuchungen in der Diamantstempelzelle oder hochauflösende Röntgenpulverdiffraktometrie besser geeignet wären.

Ein interessanter Aspekt ist die Eigenschaft der Phosphate, mit Silikaten Mischkristalle basierend auf einem eingeschränkten Si^{4+} - P^{5+} -Austausch zu bilden. Ein Beispiel ist dafür das AlPO_4 -System. Die Strukturen im AlPO_4 -System zeigen Ähnlichkeiten mit denen des SiO_2 -Systems (Flörke, 1960), wobei eine Mischkristallbildung durch den Austausch von Si^{4+} gegen Al^{3+} und von Si^{4+} gegen P^{5+} stattfinden kann. Unter anderem konnte auch in natürlichen Granaten der Einbau von P^{5+} nachgewiesen werden

(Breiter & Koller, 2003). Es wäre zu prüfen, in welchen Silikaten tatsächlich derartige Mischkristallbildungen vorkommen und welchen Einfluss dies auf die p, T -Eigenschaften und thermodynamischen Größen hat. Weitere intensive Forschung an der Mischkristallbildung zwischen Silikaten und Phosphaten könnte die bisherige isolierte Betrachtung beider Mineralgruppen stark verändern.

10. Anhang

10.1 Anhang: Kapitel 4

Tabelle 4-1: Versuchsbedingungen der Vorsynthesen

Syntheseprodukt	Methode	Temperatur [K]	Puffer	Dauer [Tage]	Edukte
„ γ - Al_2O_3 “ **	erhitzen	> 373	-	-	Al gelöst in HCl
$\text{AlPO}_4\text{-T}$ *	erhitzen	> 373	-	-	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Fe_2SiO_4 (Fayalit)	SiO_2 -Ampulle	1223	Fe	3	Fe + Fe_2O_3 + SiO_2
MgO	Trocknen	1273	-	0.5	MgO
$\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$	Pt-Tiegel	1573	-	2	MgO + $\text{AlPO}_4\text{-T}$
$\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$	SiO_2 -Ampulle	1223	Fe	3	Fe + Fe_2O_3 + AlPO_4 , Berlinit

* Mischung: eine der Modifikation hat eine dem Tridymit ähnlichen Struktur (Graetsch, 2001, 2000)

** Mischung

Tabelle 4-2: Versuchsbedingungen der Hydrothermal-Synthesen

Syntheseprodukt	Temp. [K]	Druck [GPa]	Puffer	Kapsel- technik	Dauer [Tage]	Edukte
Berlinit I AlPO_4	773	0.3	-	Ag o. Au	3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + H_3PO_4 (im Überschuss)
Berlinit II AlPO_4	773	0.3	-	Au + 5 μl H_2O	3	$\text{AlPO}_4\text{-T}^1$
Lazulith $\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	773	0.3	QFI	DK ⁴	3	MgP^2 + $\text{AlPO}_4\text{-T}^1$ + (H_2O)
Scorzalith $\text{FeAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	773	0.3	QFI	DK ⁴	3	FeP^3 + $\text{AlPO}_4\text{-T}^1$ + (H_2O)
$\text{Mg}_{0.9375}\text{Fe}_{0.0625}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	773	0.3	QFI	DK ⁴	3	$x\text{MgP}^2$ + $(1-x)\text{FeP}^3$ + $\text{AlPO}_4\text{-T}^1$ + (H_2O)
$\text{Mg}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	773	0.3	QFI	DK ⁴	3	$x\text{MgP}^2$ + $(1-x)\text{FeP}^3$ + $\text{AlPO}_4\text{-T}^1$ + (H_2O)
$\text{Mg}_{0.750}\text{Fe}_{0.250}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	773	0.3	QFI	DK ⁴	3	$x\text{MgP}^2$ + $(1-x)\text{FeP}^3$ + $\text{AlPO}_4\text{-T}^1$ + (H_2O)
$\text{Mg}_{0.625}\text{Fe}_{0.375}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	773	0.3	QFI	DK ⁴	3	$x\text{MgP}^2$ + $(1-x)\text{FeP}^3$ + $\text{AlPO}_4\text{-T}^1$ + (H_2O)

$\text{Mg}_{0.500}\text{Fe}_{0.500}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	773	0.3	QFI	DK ⁴	3	$x\text{MgP}^2 + (1-x)\text{FeP}^3 + \text{AlPO}_4\text{-T}^1 + (\text{H}_2\text{O})$
$\text{Mg}_{0.375}\text{Fe}_{0.625}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	773	0.3	QFI	DK ⁴	3	$x\text{MgP}^2 + (1-x)\text{FeP}^3 + \text{AlPO}_4\text{-T}^1 + (\text{H}_2\text{O})$
$\text{Mg}_{0.250}\text{Fe}_{0.750}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	773	0.3	QFI	DK ⁴	3	$x\text{MgP}^2 + (1-x)\text{FeP}^3 + \text{AlPO}_4\text{-T}^1 + (\text{H}_2\text{O})$
$\text{Mg}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	773	0.3	QFI	DK ⁴	3	$x\text{MgP}^2 + (1-x)\text{FeP}^3 + \text{AlPO}_4\text{-T}^1 + (\text{H}_2\text{O})$
Scorzalith $\text{FeAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	773	0.3	-	Ag +10 μl H ₂ O	3	$\text{FeP}^3 + \text{AlPO}_4\text{-T}^1 + (\text{H}_2\text{O})$
Scorzalith $\text{FeAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	773	0.3	HM	DK ⁴	3	$\text{FeP}^3 + \text{AlPO}_4\text{-T}^1 + (\text{H}_2\text{O})$
$\text{Mg}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	773	0.3	HM	DK ⁴	3	$x\text{MgP}^2 + (1-x)\text{FeP}^3 + \text{AlPO}_4\text{-T}^1 + (\text{H}_2\text{O})$
$\text{Mg}_{0.500}\text{Fe}_{0.500}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	773	0.3	HM	DK ⁴	3	$x\text{MgP}^2 + (1-x)\text{FeP}^3 + \text{AlPO}_4\text{-T}^1 + (\text{H}_2\text{O})$
$\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$	1023	0.2	QFI	DK ⁴	7	$\text{MgO} + \text{AlPO}_4\text{-T}^1$
$\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$	1023	0.2	QFI	DK ⁴	7	$\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{AlPO}_4\text{-T}^1$
$\text{Mg}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$	1023	0.2	QFI	DK ⁴	7	$x \cdot \text{MgO} + (1-x)(\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{AlPO}_4\text{-T}^1$
$\text{Mg}_{0.750}\text{Fe}_{0.250}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$	1023	0.2	QFI	DK ⁴	7	$x \cdot \text{MgO} + (1-x)(\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{AlPO}_4\text{-T}^1$
$\text{Mg}_{0.625}\text{Fe}_{0.375}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$	1023	0.2	QFI	DK ⁴	7	$x \cdot \text{MgO} + (1-x)(\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{AlPO}_4\text{-T}^1$
$\text{Mg}_{0.500}\text{Fe}_{0.500}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$	1023	0.2	QFI	DK ⁴	7	$x \cdot \text{MgO} + (1-x)(\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{AlPO}_4\text{-T}^1$
$\text{Mg}_{0.375}\text{Fe}_{0.625}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$	1023	0.2	QFI	DK ⁴	7	$x \cdot \text{MgO} + (1-x)(\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{AlPO}_4\text{-T}^1$
$\text{Mg}_{0.250}\text{Fe}_{0.750}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$	1023	0.2	QFI	DK ⁴	7	$x \cdot \text{MgO} + (1-x)(\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{AlPO}_4\text{-T}^1$
$\text{Mg}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$	1023	0.2	QFI	DK ⁴	7	$x \cdot \text{MgO} + (1-x)(\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{AlPO}_4\text{-T}^1$

¹ Modifikation mit einer dem Tridymit ähnlichen Struktur (Graetsch, 2001, 2000)

² Abkürzung für $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}$; ³ Abkürzung für $\text{FeAl}(\text{PO}_4)\text{O}$; ⁴ Doppelkapseltechnik nach Eugster (1962)

Tabelle 4-3: Phasenbestand der Proben für die (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe, die hydrothermal synthetisiert wurde bei $T = 923$ K, $p = 0.2$ GPa und den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers.

Probe	x_{Fe} [Molenbruch]	(Mg,Fe)Al(PO ₄)O Gew%	(Mg,Fe) ₃ (PO ₄) ₂ Gew%	AlPO ₄ Gew%	weitere Gew%
MgP2-2	0	92.2	4.8 Farr	3.0 Berl	
FeP-125-2	0.125	99.6		0.4 Berl*	
FeP-250	0.250	95.6	1.3 Farr		3.1 Laz
FeP-375-2	0.375	98.9		1.1 Berl	
FeP-500	0.500	97.4		2.6 Berl	
FeP-625	0.625	96.3	3.7 Sarc		
FeP-750-2	0.750	100.0			
FeP-875	0.875	94.3	4.7 Sarc	1.0 Berl	
FeP2-2	1	96.0	3.8 Sarc	0.2 Berl *	
MgP4-3	0	98.9	-	1.1 AlPO ₄	
FeP-950	1	95.8	3.2 Graft	0.6 AlPO ₄ *	

* Werte der berechneten Ergebnisse sind nicht signifikant

10.2 Anhang: Kapitel 5

Tabelle 5-1: Ergebnisse der Klammerversuche für reinen Scorzalith. Es wurden sowohl Versuche unter Verwendung des QFI-Puffers als auch ungepufferte („Ni/NiO-Puffer) durchgeführt. Die Ausgangsmischung SFB bestand aus Scorzalith, FeAl(PO₄)O und Berlinit (+H₂O). Markiert sind die Experimente mit Ergebnisse, die die Abhängigkeit der Stabilität vom Puffer zeigen.

Probe	Puffer	Druck [GPa]	T _{Ak} [K]	T _{V, Innen} [K]	Edukte	Produkte
SFB-1i*	QFI	0.2	791	764	SFB	FePB
SFB-1a**	„Ni/NiO“	0.2	791	764	SFB	FePB
SFB-2i	QFI	0.2	771	745	SFB	FePB
SFB-2a	„Ni/NiO“	0.2	771	745	SFB	Sco
SFB-3i	QFI	0.1	742	718	SFB	FePB
SFB-3a	„Ni/NiO“	0.1	742	718	SFB	FePB
SFB-4i	QFI	0.1	722	700	SFB	Sco
SFB-4a	„Ni/NiO“	0.1	722	700	SFB	Sco
SFB-5i	QFI	0.3	793	766	SFB	Sco
SFB-5a	„Ni/NiO“	0.3	793	766	SFB	Sco
SFB-6i	QFI	0.3	813	785	SFB	FePB
SFB-6a	„Ni/NiO“	0.3	813	785	SFB	FePB
SFB-8i	QFI	0.2	744	720	FePB ^{***}	Sco
SFB-12i	QFI	0.3	838	808	SFB	FePB
SFB-12a	„Ni/NiO“	0.3	838	808	SFB	Sco
SFB-13i	QFI	0.2	788	761	SFB	Sco
SFB-13a	„Ni/NiO“	0.2	788	761	SFB	Sco
KSc3-1000-3	QFI	0.3	772	762	FePB	Sc+, FePB-
KSc3-1000-4	QFI	0.3	790	779	Sc, FePB	FePB+
KSc2-1000-1	QFI	0.2	739	730	FePB	Sc+FePB-
KSc2-1000-2	QFI	0.2	758	748	Sc, FePB	FePB

*** Start: SFB-2i; * Innenkapsel in einer Doppelkapsel ; ** Außenkapsel

Tabelle 5-2: Ergebnisse der Klammerversuche für reinen Lazuliths. Es wurden sowohl Versuche unter Verwendung des QFI-Puffers als auch ungepufferte („Ni/NiO-Puffer) durchgeführt.. Die Ausgangsmischung LMB bestand aus Lazulith, MgAl(PO₄)O und Berlinit (+H₂O).

Probe	Puffer	Druck [GPa]	T_{Ak} [K]	T_{V, Innen} [K]	Edukte	Produkte
LMB-1i*	QFI	0.2	875	843	LMB	Laz
LMB-1a**	„Ni/NiO“	0.2	875	843	LMB	Laz
LMB-2i	QFI	0.2	899	865	LMB	Laz
LMB-2a	„Ni/NiO“	0.2	899	865	LMB	Laz
LMB-3i	QFI	0.1	862	831	LMB	Laz
LMB-3a	„Ni/NiO“	0.1	862	831	LMB	Laz
LMB-4i	QFI	0.1	843	813	LMB	Laz
LMB-5i	QFI	0.2	899	865	LMB	Laz
LMB-6i	QFI	0.1	898	864	LMB	Laz
LMB-7i	QFI	0.2	952	915	LMB	MgP+B
LMB-8i	QFI	0.1	922	887	LMB	kR
LMB-9i	QFI	0.1	932	896	LMB	MgP+B
LMB-11i	QFI	0.2	952	915	LMB	MgP+B
LMB-11a	„Ni/NiO“	0.2	952	915	LMB	MgP+B
LMB-12i	QFI	0.1	932	896	LMB	MgP+B
LMB-12a	„Ni/NiO“	0.1	932	896	LMB	MgP+B
LMB-13i	QFI	0.1	917	882	LMB	MgP+B
LMB-13a	„Ni/NiO“	0.1	917	882	LMB	MgP+B
KLz3-1000-3	QFI	0.3	890	876	Lz, MgPB	Lz+ MgPB-
KLz3-1000-4	QFI	0.3	915	900	Lz , MgPB	MgPB+
KLz2-1000-1	QFI	0.2	860	847	MgPB	Lz+ MgPB-
KLz2-1000-2	QFI	0.2	879	866	Lz, MgPB	Lz- MgPB+

* Innenkapsel in einer Doppelkapsel ; ** Außenkapsel; kR: keine Reaktion

Tabelle 5-3: Gitterkonstanten des FeAl(PO₄)O aus Einkristallmessungen am AED in einer Diamant-Stempel-Zelle bei verschiedenen Drücken. Bei einem Druck von 1.950 und 1.688 GPa liegt die Hochdruck-Phase α' vor, die durch den Winkel von 91.1° charakterisiert ist. Beide Modifikationen haben die Raumgruppe P2₁/c (β'' -FeAl(PO)₄O: Hesse & Cemič, 1994).

Messung	Modifikation	p [GPa]	T [K]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V_m [cm ³ /mol]
FeP-00	β'' -FeAl(PO) ₄ O	0.0001	298	7.127(7)	10.534(6)	5.482(6)	98.0(1)	61.4(1)
FeP-01	β'' -FeAl(PO) ₄ O	1.007(6)	298	7.119(2)	10.497(3)	5.459(4)	97.86(5)	60.84(6)
FeP-04	α' -FeAl(PO) ₄ O	1.950(5)	298	7.146(5)	10.465(5)	5.230(4)	91.1(1)	58.9(1)
FeP-05	α' -FeAl(PO) ₄ O	1.688(4)	298	7.151(9)	10.481(8)	5.235(6)	91.1(2)	59.06(5)
FeP-07	β'' -FeAl(PO) ₄ O	0.0001	298	7.145(8)	10.538(8)	5.500(4)	97.8(1)	61.76(9)
MgP-R06	β'' -FeAl(PO) ₄ O	0.0001	298	7.104(3)	10.349(4)	5.449(2)	98.33(3)	59.68(4)
MgP-R06	α' -FeAl(PO) ₄ O	1.500	298	7.103(2)	10.278(4)	5.247(3)	90.71(4)	57.67(4)

10.3 Anhang: Kapitel 6

Tabelle 6-1: Chemische Zusammensetzung für Proben der Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe aus EPMA Untersuchungen.

	$x_{\text{Fe}}=0$		$x_{\text{Fe}}=0.125$		$x_{\text{Fe}}=0.250$		$x_{\text{Fe}}=0.375$		$x_{\text{Fe}}=0.500$	
n*	10		9		5		6		5	
Oxid%										
Al ₂ O ₃	33.05	0.3	29.71	1.48	28.24	1.29	31.76	0.19	22.8	2.08
FeO	0.08	0.07	2.73	1.29	3.86	0.61	9.01	0.40	7.64	1.06
MgO	12.83	0.14	9.96	1.39	9.41	1.09	7.33	0.18	4.35	0.52
P ₂ O ₅	47.64	0.38	43.03	2.15	42.09	1.98	45.67	0.28	32.97	3.03
Σ	93.6	0.72	85.44	4.2	83.59	3.82	93.76	0.78	67.76	6.45
Al	1.97	0.01	1.96	0.02	1.92	0.03	1.97	0.01	1.97	0.01
Fe	0.003	0.003	0.13	0.06	0.19	0.04	0.4	0.02	0.47	0.03
Mg	0.97	0.01	0.83	0.08	0.81	0.06	0.57	0.01	0.47	0.03
P	2.03	0.01	2.04	0.01	2.05	0.02	2.03	0.01	2.04	0.01
Σ	4.97	0.01	4.96	0.02	4.96	0.02	4.97	0.01	4.95	0.02
	$x_{\text{Fe}}=0.625$		$x_{\text{Fe}}=0.750$		$x_{\text{Fe}}=0.875$		$x_{\text{Fe}}=1.0$		$x_{\text{Fe}}=1.0$	$x_{\text{Fe}}=0.0$
n*	6		5		5		6		theor.	theor.
Oxid%										
Al ₂ O ₃	20.71	1.81	29.81	1.59	26.49	0.6	25.19	1.94	30.549	33.737
FeO	8.59	0.81	16.03	1.15	16.29	0.7	20.75	4.63	21.525	0.0
MgO	2.97	0.59	2.53	0.23	1.18	0.17	0.03	0.02	0.0	13.336
P ₂ O ₅	30.2	2.69	42.8	1.65	38.31	0.69	38.15	3.26	42.528	46.966
Σ	62.48	5.65	91.18	4.25	82.28	1.72	84.12	8.89	94.602	94.039
									5.398 ¹	5.961 ¹
Al	1.96	0.03	1.97	0.02	1.96	0.02	1.88	0.12	2.0	2.0
Fe	0.58	0.03	0.75	0.02	0.86	0.02	1.08	0.15	1.0	0.0
Mg	0.35	0.04	0.21	0.02	0.11	0.02	0.003	0.002	0.0	1.0
P	2.05	0.02	2.03	0.01	2.04	0.01	2.04	0.03	2.0	2.0
Σ	4.94	0.01	4.97	0.01	4.96	0.01	5.00	0.05	5.0	5.0

n*: Anzahl der Messpunkte; ¹ H₂O-Gehalt (Ox%)

Tabelle 6-2: Vergleich der Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung bestimmt nach der Rietveld-Methode und aus EPMA-Untersuchungen für Proben der Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe.

Probe	x_{Fe} [Molenbruch] Einwaage	x_{Fe} [Molenbruch] Rietveld-Methode	x_{Fe} [Molenbruch] EPMA gemessen
Lz3-6	0	0	0.003(3)
Sc2-125	0.125	0.16(1)	0.13(6)
Sc2-250	0.250	0.31(1)	0.19(4)
Sc2-375	0.375	0.44(1)	0.4(2)
Sc2-500	0.500	0.54(1)	0.47(3)
Sc2-625	0.625	0.668(9)	0.58(3)
Sc2-750	0.750	0.781(9)	0.75(2)
Sc2-875	0.875	0.89(1)	0.86(2)
Sc2-B	1	1	1.08(15)

Tabelle 6-3: Parameter der Banden der OH-Streckschwingung für die Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe bei der f_{O_2} des QFI-Puffers. Es wurden die Bandenposition in [cm^{-1}], ihre Halbwertsbreite in [cm^{-1}], und die relative Intensität (area) verfeinert; A ist die Bande für Fe^{2+} -Besetzung des zentralen Oktaeders (wie im Endglied Scorzalith) und B die Bande für Mg^{2+} -Besetzung des zentralen Oktaeders (wie im Endglied Lazulith).

	Lz3-6	Sc2-125	Sc2-250	Sc2-375	Sc2-500	Sc2-625	Sc2-750	Sc2-875	Sc2-T
A Position		3381.5	3381.0	3381.1	3382.0	3381.9	3380.3	3382.0	3379.3
Halbwertsbreite		15.9	19.4	24.5	25.6	27.7	28.6	29.5	27.7
Relative Intensität		3.5	8.7	15.4	19.6	23.8	35.4	36.0	28.8
B Position	3406.6	3408.0	3407.0	3407.0	3406.0	3405.0	3404.0	3405.0	
Halbwertsbreite	23.1	21.9	21.2	22.1	21.3	22.8	21.7	26.4	
Relative Intensität	29.4	24.5	28.5	28.1	20.0	13.6	12.6	5.5	

Tabelle 6-4: Zellparameter der Proben der Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe bei Standardbedingungen ($p=0.1$ MPa, $T=298$ K). Die Proben wurden hydrothermal synthetisiert bei $T = 773$ K, $p = 0.3$ GPa und den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers.

Probe	x_{Fe} [mol-%] ¹	a_0 [Å]	b_0 [Å]	c_0 [Å]	β_0 [°]	V_m [cm ³ /mol]
Lz3-6	0.0	7.1447(8)	7.2641(7)	7.2236(7)	120.482(6)	97.28(2)
Sc2-62,5	6.25	7.1497(8)	7.2610(7)	7.2239(7)	120.441(5)	97.35(2)
Sc2-125	12.5	7.157(1)	7.256(1)	7.224(1)	120.430(7)	97.41(3)
Sc2-250	25.0	7.158(1)	7.265(1)	7.229(1)	120.459(6)	97.59(3)
Sc2-375	37.5	7.160(1)	7.271(1)	7.234(1)	120.473(6)	97.74(3)
Sc2-500	50.0	7.161(1)	7.277(1)	7.238(1)	120.490(6)	97.88(2)
Sc2-625	62.5	7.162(1)	7.285(1)	7.2427(9)	120.503(6)	98.05(2)
Sc2-750	75.0	7.163(1)	7.2913(9)	7.2469(9)	120.527(6)	98.17(2)
Sc2-875	87.5	7.167(1)	7.2973(9)	7.253(1)	120.533(6)	98.38(2)
Sc2-T	100.0	7.168(1)	7.305(1)	7.258(1)	120.562(6)	98.53(2)

Tabelle 6-5: ⁵⁷Fe-Mössbauer Parameter bestimmt bei Raumtemperatur für die Lazulith-Scorzalith Mischkristallreihe bei der f_{O_2} des QFI-Puffers; die Messfehler der Mössbauer Parameter können mit ± 0.01 mm/s angenommen werden (Amthauer & Rossman, 1984) *IS*: Isomerieverschiebung relativ zu α -Fe; *QS*: Quadrupolaufspaltung; *Γ* : Halbwertsbreite (HWB); *A*: relative Resonanz-Absorption (± 1.0 %) (Amthauer & Rossman, 1984).

Probe	Fe ²⁺				Fe ³⁺				Fe^{3+}/Fe^{2+}
	<i>IS</i> [mm/s]	<i>Γ</i> [mm/s]	<i>QS</i> [mm/s]	<i>A</i> [%]	<i>IS</i> [mm/s]	<i>Γ</i> [mm/s]	<i>QS</i> [mm/s]	<i>A</i> [%]	
Sc2-62,5	1.134	0.252	3.344	86.2	0.163	0.858	0.680	13.8	0.160
Sc2-125	1.137	0.272	3.357	93.4	0.241	0.694	0.605	6.6	0.071
Sc2-250	1.139	0.304	3.328	93.8	0.324	0.560	0.635	6.2	0.066
Sc2-375	1.138	0.284	3.316	94.4	0.294	0.558	0.765	5.6	0.060
Sc2-500	1.141	0.322	3.280	95.0	0.375	0.534	0.623	5.0	0.053
Sc2-625	1.136	0.330	3.268	96.4	0.394	0.378	0.649	3.6	0.038
Sc2-750	1.146	0.332	3.259	96.5	0.424	0.318	0.554	3.5	0.037
Sc2-875	1.144	0.334	3.224	96.5	0.391	0.324	0.547	3.5	0.037
Sc2-T	1.145	0.328	3.232	96.5	0.393	0.432	0.585	3.5	0.036

Tabelle 6-6: Chemische Zusammensetzung der Proben der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe aus EPMA Untersuchungen.

	$x_{Fe}=0$		$x_{Fe}=0.125$		$x_{Fe}=0.250$		$x_{Fe}=0.375$		$x_{Fe}=0.500$	
n*	15		15		15		15		14	
Oxid%										
Al ₂ O ₃	31.56	0.72	30.27	0.65	27.87	7.19	28.84	0.83	28.17	1.07
FeO	0.02	0.02	7.15	2.03	10.82	2.26	17.59	2.42	20.29	2.8
MgO	24.65	0.39	19.94	1.51	19.02	4.26	13.38	1.53	11.59	2
P ₂ O ₅	42.6	1.06	41.38	0.94	41.26	2.07	39.94	0.56	39.42	0.66
Σ	98.83	1.01	98.74	1.44	98.97	0.98	99.75	0.69	99.47	0.64
Atome										
Al	2.04	0.06	2.02	0.05	1.88	0.48	2	0.05	1.98	0.07
Fe	0.001	0.001	0.34	0.1	0.52	0.11	0.87	0.13	1.02	0.15
Mg	2.01	0.02	1.68	0.11	1.63	0.39	1.17	0.13	1.03	0.17
P	1.97	0.03	1.98	0.02	2.01	0.12	1.99	0.02	1.99	0.02
Σ	6.02	0.02	6.02	0.01	6.05	0.06	6.02	0.01	6.02	0.02

	$x_{Fe}=0.625$		$x_{Fe}=0.750$		$x_{Fe}=0.875$		$x_{Fe}=1.0$		$x_{Fe}=1.0$	$x_{Fe}=0.0$
n*	16		14		15		15		theor.	theor.
Oxid%										
Al ₂ O ₃	26.64	1.75	26.95	0.74	26.86	0.58	25.60	3.67	26.306	31.420
FeO	24.25	3.82	30.19	1.72	33.84	1.42	38.77	3.42	37.072	0.0
MgO	8.52	2.22	4.99	0.99	2.34	0.79	0.06	0.01	0.0	24.840
P ₂ O ₅	37.34	3.28	37.84	0.32	36.65	0.74	36.29	1.07	36.622	43.741
Σ	96.75	3.67	99.98	0.47	99.7	0.61	100.72	0.71	100.0	100.0
Atome										
Al	1.98	0.17	1.98	0.04	2.02	0.05	1.95	0.26	2.0	2.0
Fe	1.28	0.23	1.57	0.10	1.80	0.09	2.10	0.22	2.0	0.0
Mg	0.79	0.19	0.46	0.09	0.22	0.07	0.01	0.001	0.0	2.0
P	1.98	0.10	2.00	0.01	1.98	0.03	1.99	0.08	2.0	2.0
Σ	6.04	0.08	6.01	0.01	6.02	0.02	6.04	0.04	6.0	6.0

n* : Anzahl der Messpunkte

Tabelle 6-7: Vergleich der Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung nach der Rietveld-Methode und aus den EPMA-Untersuchungen für Proben der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe.

Probe	x_{Fe} [mol] Einwaage	x_{Fe} [mol] Rietveld-Methode	x_{Fe} [mol] EPMA pro Formeleinheit
MgP2-2	0	0	0
FeP-125-2	0.125	0.070(3)	0.17(10)
FeP-250	0.250	0.200(6)	0.26(11)
FeP-375-2	0.375	0.36(1)	0.43(13)
FeP-500	0.500	0.492(7)	0.51(15)
FeP-625	0.625	0.605(8)	0.64(23)
FeP-750-2	0.750	0.77(2)	0.79(10)
FeP-875	0.875	0.82(1)	0.90(9)
FeP2-2	1	1	1.05(22)

Tabelle 6-8: Zellparameter der Proben der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe bei Standardbedingungen ($p=0.01$ MPa, $T=298$ K). Die Proben wurden hydrothermal synthetisiert bei $T = 923$ K, $p = 0.2$ GPa und den Bedingungen der f_{O_2} des QFI-Puffers.

Probe	x_{Fe} [mol-%]	a_0 [Å]	b_0 [Å]	c_0 [Å]	β_0 [°]	V_m [cm ³ /mol]
MgP2-2	0.0	7.103(1)	10.34(2)	5.443(1)	98.348(1)	59.61(2)
FeP-125-2	12.5	7.101(1)	10.364(2)	5.4456(9)	98.290(7)	59.71(2)
FeP-250	25.0	7.106(1)	10.390(2)	5.4511(8)	98.238(7)	59.97(2)
FeP-375-2	37.5	7.109(2)	10.411(3)	5.456(1)	98.19(1)	60.19(3)
FeP-500	50.0	7.114(1)	10.435(2)	5.4628(9)	98.138(7)	60.45(2)
FeP-625	62.5	7.115(1)	10.457(2)	5.4664(8)	98.073(6)	60.63(2)
FeP-750-2	75.0	7.117(1)	10.481(1)	5.4710(7)	98.022(6)	60.84(1)
FeP-875	87.5	7.119(1)	10.504(2)	5.4746(8)	97.956(7)	61.05(2)
FeP2-2	100.0	7.1243(9)	10.528(1)	5.4807(6)	97.907(6)	61.30(1)

Tabelle 6-9. ^{57}Fe -Mössbauer Parameter bestimmt bei Raumtemperatur für die Proben der (Mg,Fe)Al(PO₄)O-Mischkristallreihe bei der f_{O_2} des QFI-Puffers; die Messfehler der Mössbauer-Parameter können mit ± 0.01 mm/s angenommen werden (Amthauer & Rossman, 1984) *IS*: Isomerieverschiebung relativ zu α -Fe; *QS*: Quadrupolaufspaltung; *F*: Halbwertsbreite (HWB); *A*: relative Resonanz-Absorption (± 1.0 %) (Amthauer & Rossman, 1984).

Fe^{2+}					
Probe	x_{Fe}	<i>IS</i> [mm/s]	<i>F</i> [mm/s]	<i>QS</i> [mm/s]	<i>A</i> [%]
FeP-125-2	0.125	1.178	0.245	2.583	100
FeP-250-2	0.250	1.181	0.270	2.586	100
FeP-375-2	0.375	1.181	0.288	2.573	100
FeP-500-2	0.500	1.181	0.304	2.570	100
FeP-625-2	0.625	1.181	0.295	2.558	100
FeP-750-2	0.750	1.182	0.295	2.541	100
FeP-875-2	0.875	1.181	0.296	2.543	100
FeP-5	1.0	1.184	0.291	2.555	100

10.4 Anhang: Kapitel 7

Tabelle 7-1: Molvolumina in Abhängigkeit von Druck und Temperatur für Lazulith, Scorzalith, MgAl(PO₄)O, FeAl(PO₄)O und Mischkristalle mit $x_{Fe}=0.25$, $x_{Fe}=0.5$ und $x_{Fe}=0.75$. Bei MgAl(PO₄)O (Schmid-Beurmann et al. 2003), FeAl(PO₄)O und den Mischkristallen tritt oberhalb von 0.1 GPa eine Phasenumwandlung auf, so dass in diesen Fällen die α' -Modifikation untersucht und verfeinert wurde.

Probe	P [GPa]	T [K]	Vm [cm ³ /mol]	Probe	P [GPa]	T [K]	Vm [cm ³ /mol]
Scorzalith ¹	0.0	298	98.6(3)	Lazulith ¹	0.0	298	96.6(3)
S07	1.0	298	97.8(6)	S15	3.5	298	94.8(3)
	2.0	298	96.8(5)		6.1	298	92.2(8)
	2.7	298	95.9(4)		6.2	373	91.7(11)
	3.6	298	94.9(4)		6.1	473	92.6(6)
	4.3	298	94.2(4)		6.0	573	93.1(3)
	5.2	298	93.2(5)		6.0	673	93.5(1)
					6.0	773	93.5(2)
S14	0.0	298	98.2(7)		5.3	873	94.2(2)
	2.3	298	96.0(12)				
	4.2	298	93.7(9)	MgAl(PO ₄)O ¹	0.0	298	59.9(0)
	4.2	373	93.7(9)	T03	0.7	298	59.37
	4.1	473	94.4(9)	β' -MgP	1.5	298	58.69
	4.2	573	95.1(8)	α' -MgP	0.7	298	57.3(4)
	4.2	673	95.1(7)		1.5	298	56.4(11)
	4.4	773	95.8(8)		2.3	298	55.9(9)
	4.4	873	96.0(8)		3.2	298	54.7(11)
	4.3	973	96.4(8)		3.8	298	54.5(10)
					3.9	473	55.4(8)
					3.9	673	55.9(8)
					4.5	873	56.1(8)
					3.9	1073	56.1(8)
				X _{Fe} =0.250 ²	0.8	298	59.2(1)
MgAl(PO ₄)O ²	0.8	298	59.2(15)	T01	1.7	298	58.0(3)
T01	1.7	298	57.96(9)	α' -FeP _{0.25}	2.3	298	56.1(2)
α' -MgP	2.3	298	56.6(1)		3.2	298	54.6(3)
	3.2	298	53.63(15)		3.7	298	52.6(2)
	3.7	298	52.1(3)		4.1	373	52.6(1)
	4.1	373	52.1(3)		4.1	473	52.7(2)
	4.1	473	52.0(3)		4.0	573	52.9(1)
	4.0	573	52.2(3)		4.0	673	53.0(1)
	4.0	673	52.8(3)		3.9	773	53.0(1)
	3.9	773	53.5(2)		4.0	973	53.2(1)
	3.9	873	53.8(3)		4.0	1073	53.5(2)
	4.0	973	54.0(2)				
	4.0	1073	54.2(2)				

				$X_{\text{Fe}}=0.750$ ²	0.7	298	59.8(1)
$X_{\text{Fe}}=0.500$ ²	0.8	298	59.6(2)	T03	1.5	298	59.1(2)
T02,T07	1.7	298	58.9(2)	α' -FeP _{0.75}	2.3	298	58.1(2)
α' -FeP _{0.5}	2.3	298	57.3(2)		3.2	298	57.3(1)
	3.2	298	55.7(3)		3.8	298	56.8(1)
	3.9	298	55.2(2)		3.9	473	56.9(1)
	1.0	298	60.2(1)		3.9	673	57.32(8)
	0.9	373	60.5(1)		4.1	873	57.50(9)
	1.2	473	59.90(6)		3.9	1073	56.96(7)
	1.2	573	60.23(3)				
	1.2	673	60.43(5)				
	1.5	773	60.41(3)				
	0.6	873	60.33(4)				
	1.3	973	60.38(3)				
				FeAl(PO ₄)O ²	1.1	298	60.58(9)
FeAl(PO ₄)O ²	1.0	298	60.1(1)	S12	1.9	298	59.6(1)
S07	2.0	298	59.1(1)	α' -FeP	1.9	373	59.4(1)
α' -FeP	2.7	298	58.2(1)		1.8	473	59.1(1)
	3.6	298	58.32(7)		2.0	573	59.3(1)
	4.4	298	58.19(7)		1.4	673	59.4(1)
	5.4	298	57.50(5)		1.6	773	59.55(9)
					1.8	873	59.7(2)
					1.9	973	60.1(1)
					2.0	1073	59.9(1)
					2.0	1173	60.5(2)

1: Rietveld-Methode; 2: LeBail-Methode

10.5 Anhang: Kapitel 8

Tabelle 8-1 a: Ergebnisse der Klammerversuche bei 0.2 und 0.3 GPa hydrothermal

Probe	X_{Fe} [Molenbruch] Pauschalzu- sammensetzung	P [GPa]	T [K]	Edukte	Produkte
KLz2-1000-1	0	0.2	847	MgPB	Lz+MgPB-
KLz2-1000-4	0	0.2	866	Lz, MgPB	Lz-MgPB+
KSc2-250-21	0.25	0.2	804	Sc	S-FePB+
KSc2-250-2x	0.25	0.2	783	S, FB	S
KSc2-250-40	0.25	0.2	831	FB	S+FB-
KSc2-250-30	0.25	0.2	854	S, FB	S-FB+
KSc2-375-40	0.375	0.2	825	FB	S+FB-
KSc2-375-4x	0.375	0.2	842	S, FB	FB
KSc2-500-21	0.5	0.2	770	S	S-FB+
KSc2-500-10	0.5	0.2	758	S, FB	S+
KSc2-500-40	0.5	0.2	820	FB	S+FB-
KSc2-500-4x	0.5	0.2	837	S, FB	S-FB+
KSc2-625-2x	0.625	0.2	751	S, FB	S+
KSc2-625-24	0.625	0.2	765	S	S-FB+
KSc2-625-40	0.625	0.2	804	FB	S+FB-
KSc2-625-4x	0.625	0.2	823	S, FB	S-FB+
KSc2-750-22	0.75	0.2	768	S	S-FB+
KSc2-750-2y	0.75	0.2	737	S, FB	S+
KSc2-750-40	0.75	0.2	788	FB	S+FB-
KSc2-750-4x	0.75	0.2	806	S, FB	S-FB+
KSc2-1000-1	1	0.2	730	FePB	Sc+FePB-
KSc2-1000-2	1	0.2	748	Sc, FePB	FePB

S: Lazulith-Scorzalith Mischkristall; F: (Mg,Fe)Al(PO₄)O Mischkristall, B: AlPO₄; MgP: MgAl(PO₄)O
FeP: FeAl(PO₄)O; Lz:Lazulith; Sc:Scorzalith

Tabelle 8-1 b: Ergebnisse der Klammerversuche bei 0.2 und 0.3 GPa hydrothermal

Probe	X_{Fe} [Molenbruch] Pauschal- zusammen- setzung	P [GPa]	T [K]	Edukte	Produkte
KLz3-1000-3	0	0.3	876	Lz, MgPB	Lz +, MgPB-
KLz3-1000-4	0	0.3	900	Lz, MgPB	MgPB+
KSc3-125-2	0.125	0.3	865	S	S, FB+
KSc3-125-3	0.125	0.3	842	S, FB	Sc+
KSc3-125-5	0.125	0.3	879	FB	Sc+, FB
KSc3-125-6	0.125	0.3	898	S, FB	FB+
KSc3-250-1	0.25	0.3	833	S	S-, FB+
KSc3-250-2	0.25	0.3	815	S, FB	S+, FB-
KSc3-250-3	0.25	0.3	865	FB	S+, FB-
KSc3-250-4	0.25	0.3	884	S, FB	S-, FB+
KSc3-375-2	0.375	0.3	824	S	S-, FB+
KSc3-375-3	0.375	0.3	806	Sc, FB	Sc+
KSc3-375-4	0.375	0.3	857	FB	Sc+FB-
KSc3-375-5	0.375	0.3	876	Sc, FB	FB+
KSc3-500-3	0.5	0.3	823	S	Sc-, FB+
KSc3-500-4	0.5	0.3	805	Sc, FB	S+
KSc3-500-6	0.5	0.3	845	FB	S+FB-
KSc3-500-7	0.5	0.3	863	Sc, FB	S-, FB+
KSc3-625-3	0.625	0.3	810	S	S-, FB+
KSc3-625-4	0.625	0.3	792	S, FB	S, (F, B-)-
KSc3-625-5	0.625	0.3	833	FB	S+, FB-
KSc3-625-6	0.625	0.3	852	S+, FB-	S-, FB+
KSc3-750-2	0.75	0.3	797	S	S-, FB+
KSc3-750-3	0.75	0.3	774	S, FB	S+FB-
KSc3-750-4	0.75	0.3	816	FB	S+FB-
KSc3-750-5	0.75	0.3	834	S, FB	S-, FB+
KSc3-875-2	0.875	0.3	789	S	S-, FB+
KSc3-875-3	0.875	0.3	771	S, FB	S+FB-
KSc3-875-4	0.875	0.3	795	FB	S+FB-
KSc3-875-5	0.875	0.3	813	S, FB	S-, FB+
KSc3-1000-3	1	0.3	762	FePB	Sc+, FePB-
KSc3-1000-4	1	0.3	779	Sc, FePB	FePB+

S: Lazulith-Scorzalith Mischkristall; F: (Mg,Fe)Al(PO₄)O Mischkristall, B: AlPO₄; MgP: MgAl(PO₄)O
 FeP: FeAl(PO₄)O; Lz:Lazulith; Sc:Scorzalith

Tabelle 8-2: Versuchsbedingungen für die Hochdruckexperimente

X_{Fe} der Probe	Versuch	P_{Versuch} [GPa] $P_{O_1} = 65.8 \text{ bar}$	Temperatur [K]	Puffer	Edukte
0.250	Zerfallsreaktion	0.8	973	QFI	(Mg,Fe)Al(PO ₄)O + AlPO ₄ -T ¹ + H ₂ O
0.375	Zerfallsreaktion	0.8	953	QFI	(Mg,Fe)Al(PO ₄)O + AlPO ₄ -T ¹ + H ₂ O
0.500	Zerfallsreaktion	0.8	943	QFI	(Mg,Fe)Al(PO ₄)O + AlPO ₄ -T ¹ + H ₂ O
0.625	Zerfallsreaktion	0.8	921	QFI	(Mg,Fe)Al(PO ₄)O + AlPO ₄ -T ¹ + H ₂ O
0.750	Zerfallsreaktion	0.8	901	QFI	(Mg,Fe)Al(PO ₄)O + AlPO ₄ -T ¹ + H ₂ O
0.0	Synth.: Lz	0.8	773	QFI	MgP ² +AlPO ₄ -T ¹ + H ₂ O
1.0	Synth.: Sc	0.8	773	QFI	FeP ³ +AlPO ₄ -T ¹ + H ₂ O
0.0	Synth.:MgP ² +B ⁴	0.8	1038	QFI	MgO + AlPO ₄ -T ¹ + H ₂ O
1.0	Synth.: FeP ³ +B ⁴	0.8	953	QFI	Fe + Fe ₂ O ₃ + AlPO ₄ -T ¹ + H ₂ O
0.0	Synth.:Far ⁵ +B ⁴ + Cor ⁶	0.8	1073	QFI	MgO + AlPO ₄ -T ¹ + H ₂ O
1.0	Synth.:Graf ⁷ +B ⁴ +Cor ⁶	0.8	1073	QFI	Fe + Fe ₂ O ₃ + AlPO ₄ -T ¹ + H ₂ O

¹Modifikation mit einer dem Tridymit ähnlichen Struktur (Graetsch, 2001, 2000)

² MgAl(PO₄)O; ³ FeAl(PO₄)O; ⁴ Berilit; ⁵ Farringtonit Mg₃PO₄; ⁶ Korund Al₂O₃; ⁷ Graftonit Fe₃PO₄

Tabelle 8-3: EPMA-Untersuchungen der chemische Zusammensetzung der Proben der Lazulith-Scorzalith Mischkristalle aus den Zerfallsversuchen bei p=0.8 GPa und der f_{O_2} des QFI-Puffers.

	$x_{Fe}=0.750$	$x_{Fe}=0.625$	$x_{Fe}=0.500$	$x_{Fe}=0.375$	$x_{Fe}=0.250$					
n*	9	9	10	8	7					
Oxid%										
Al ₂ O ₃	32.93	0.48	32.87	0.36	33.46	0.5	32.4	1.39	34.55	1.37
FeO	12.63	2.81	13.71	0.64	7.88	1.27	5.61	0.61	3.82	0.56
MgO	5.5	1.68	4.97	0.29	8.24	0.8	8.88	0.67	8.68	1.03
P ₂ O ₅	44.46	0.49	44.56	0.51	45.23	0.72	44.37	1.88	47.16	1.81
Σ	95.51	0.88	96.11	1.23	94.81	1.3	91.26	3.05	94.21	2.21
Al	2.04	0.02	2.04	0.01	2.04	0.01	2.03	0.04	2.07	0.03
Fe	0.56	0.13	0.6	0.02	0.34	0.06	0.25	0.02	0.16	0.03
Mg	0.43	0.13	0.39	0.02	0.64	0.06	0.71	0.07	0.66	0.09
P	1.98	0.01	1.98	0.01	1.98	0.01	2	0.03	2.03	0.03
Σ	5.01	0.01	5.01	0.01	5.00	0.01	4.99	0.04	4.92	0.06

n*: Anzahl der Messpunkte

Tabelle 8-4: EPMA-Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Proben der (Mg,Fe)Al(PO₄)O Mischkristalle aus den Zerfallsversuchen bei p=0.8 GPa und der f_{O_2} des QFI-Puffers.

	$x_{Fe}=0.750$		$x_{Fe}=0.625$		$x_{Fe}=0.500$		$x_{Fe}=0.375$		$x_{Fe}=0.250$	
n*	11		12		14		8		12	
Oxid%										
Al ₂ O ₃	27.35	0.18	27.54	0.17	28.43	0.3	28.99	0.23	29.72	0.54
FeO	33.35	0.78	32.61	0.45	24.98	1.45	21.52	0.89	16.08	3.01
MgO	2.68	0.22	3.61	0.17	8.5	0.9	10.56	0.8	13.46	2.19
P ₂ O ₅	37.62	0.22	38.25	0.28	39.33	0.44	39.87	0.44	40.85	0.63
Σ	101	0.76	102.01	0.68	101.24	0.6	100.94	0.7	100.11	0.89
Al	1.01	0.01	1.01	0.01	1.01	0.01	1.01	0.01	1.02	0.01
Fe	0.87	0.02	0.84	0.01	0.63	0.04	0.53	0.02	0.39	0.08
Mg	0.12	0.01	0.17	0.01	0.38	0.04	0.46	0.03	0.58	0.09
P	1.00	0.01	1.00	0.01	1.00	0.01	1.00	0.01	1.00	0.01
Σ	3.00	0.01	3.00	0.01	3.00	0.01	3.00	0.01	2.99	0.01

n*: Anzahl der Messpunkte

Tabelle 8-5: Chemische Zusammensetzungen der Proben der koexistierenden Lazulith-Scorzalith Mischkristalle und der (Mg,Fe)Al(PO₄)O Mischkristalle aus den Zerfallsversuchen bei p=0.8 GPa und der f_{O_2} des QFI-Puffers. Zur Bestimmung aus den Röntgendaten wurde eine Eichkurve der jeweiligen Molvolumina benutzt.

Probe	x_{Fe} [mol] Einwaage	x_{Fe} [mol]		x_{Fe} [mol]	
		Eichkurve Vm (Mg,Fe)Al ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₂	EPMA gemessen	Eichkurve Vm (Mg,Fe)Al(PO ₄)O	EPMA gemessen
HPSc250-	0.250	0.21	0.16(3)	0.36	0.39(8)
HPSc375	0.375	0.23	0.25(2)	0.62	0.53(2)
HPSc500	0.500	0.41	0.34(6)	0.64	0.63(4)
HPSc625	0.625	0.55	0.60(2)	0.81	0.84(1)
HPSc750	0.750	0.67	0.56(13)	0.86	0.87(2)

10.6 Anhang: Kapitel 4 Abbildungen

Berlinit aus AlPO₄-T

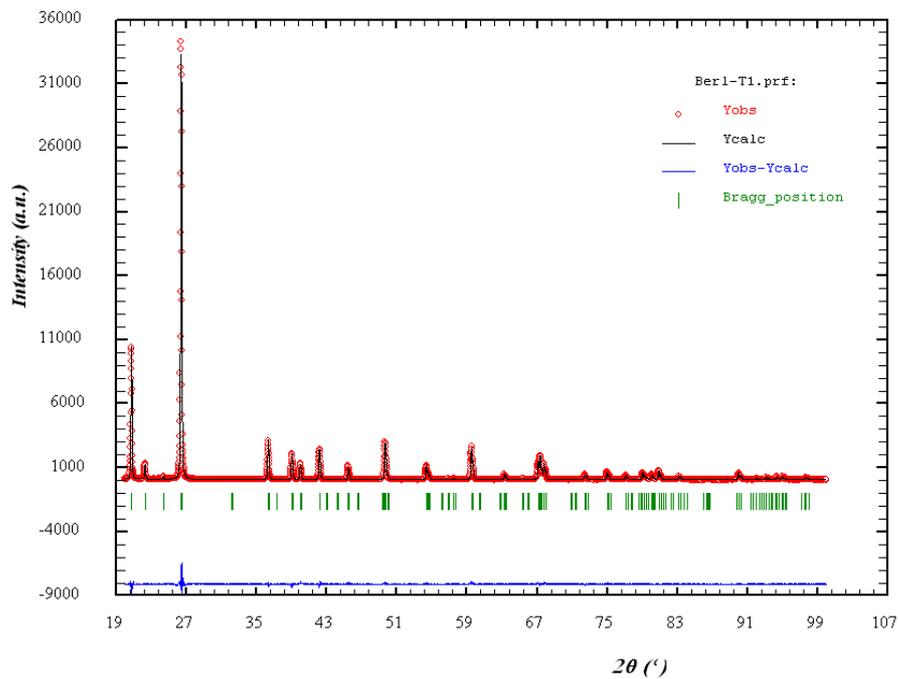


Abb. 10-6, a: Ergebnis der Rietveldverfeinerungen für Berlinit, synthetisiert bei 0.3 GPa und 773 K.

Lz HTh QFI

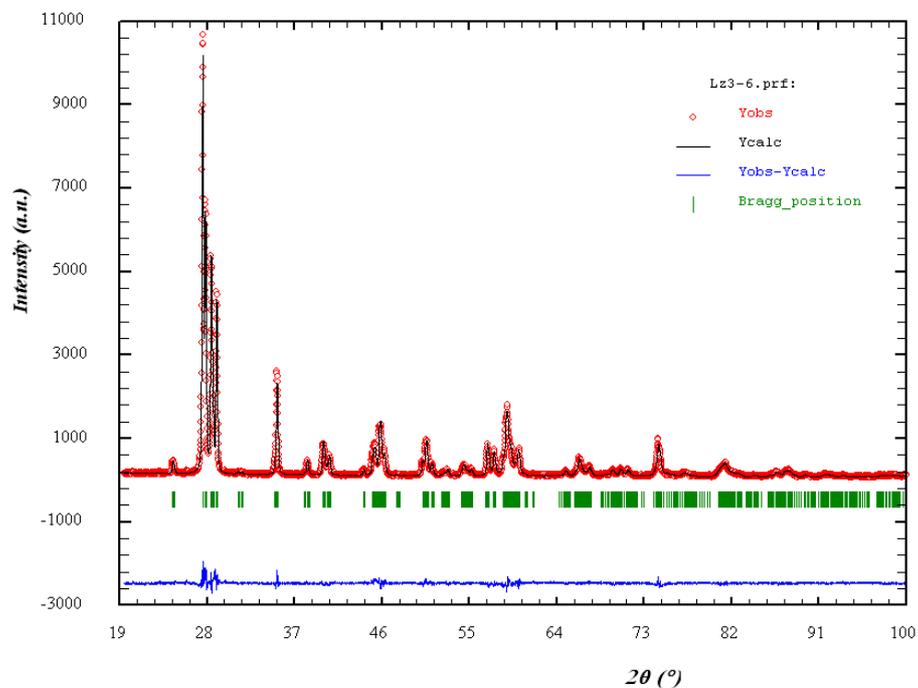


Abb. 10-6, b: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen Lazulith, synthetisiert bei 0.3 GPa, 773 K und QFI-Pufferung..

Sc HTh QFI

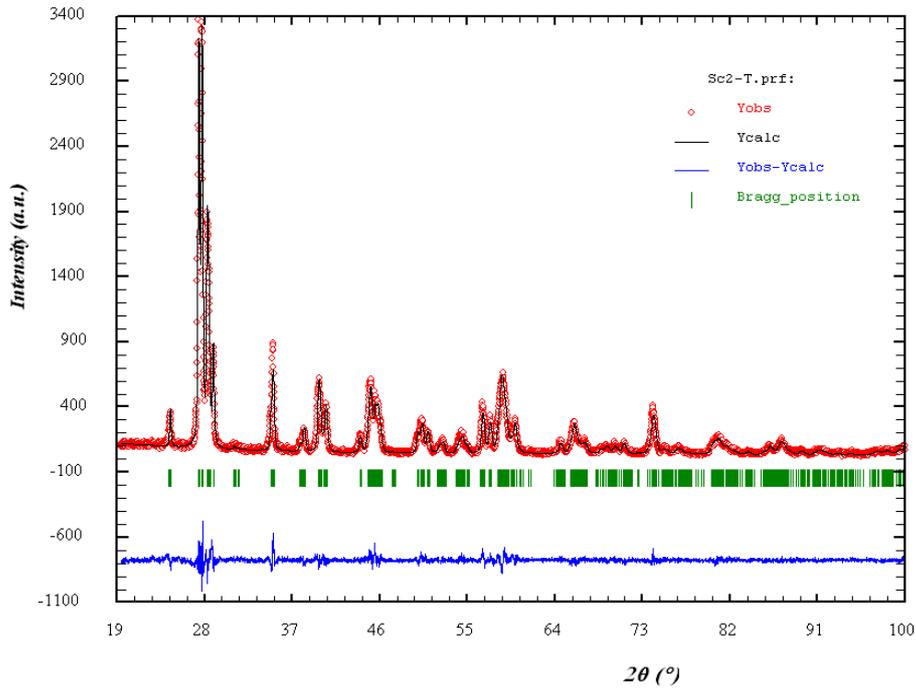


Abb. 10-6, c: Ergebnis der Rietveldverfeinerungen für Scorzalith, synthetisiert bei 0.3 GPa, 773 K und QFI-Pufferung..

Sc62.5 HTh QFI-Puffer

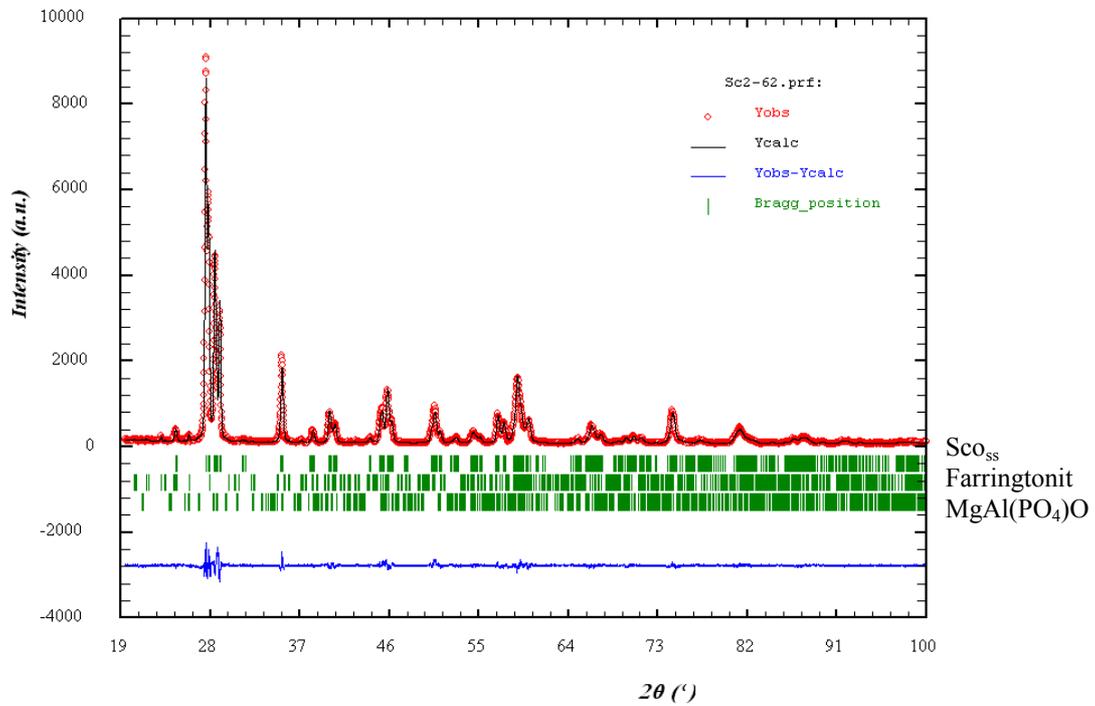


Abb. 10-6, d: Ergebnis der Rietveldverfeinerungen für einen Lazulith-Scorzalith-Mischkristall mit $x_{Fe}=0.0625$, synthetisiert bei 0.3 GPa, 773 K und QFI-Pufferung.

MgAlPO4O HTh QFI-Puffer

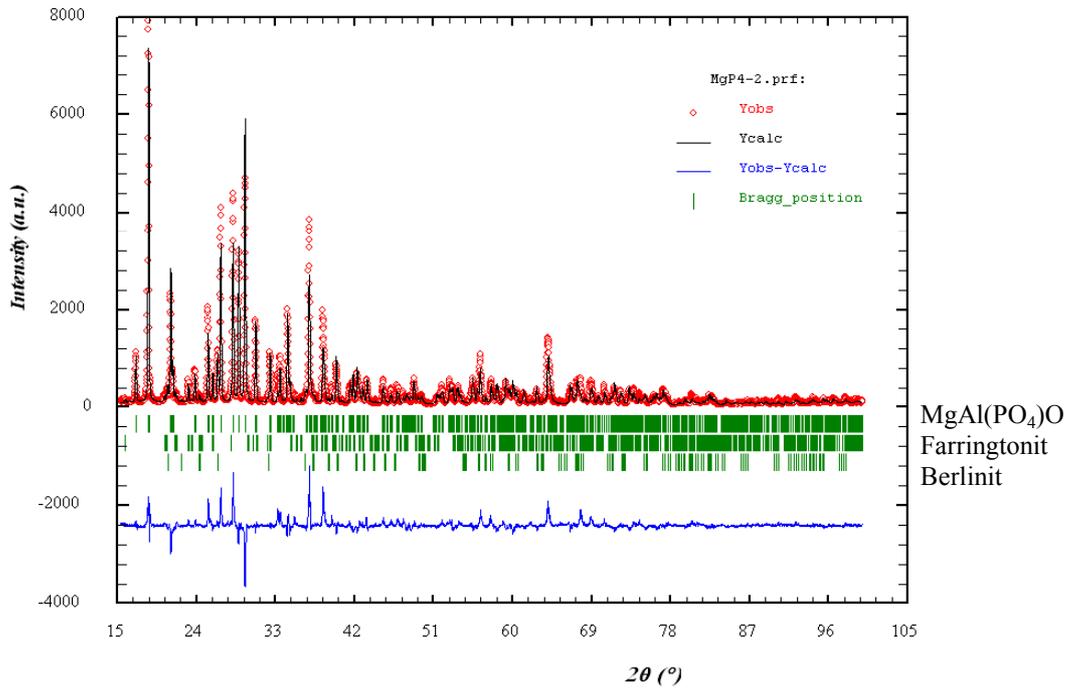


Abb. 10-6, e: Ergebnis der Rietveldverfeinerungen für MgAl(PO₄)O, synthetisiert bei 0.2 GPa, 1023 K und QFI-Pufferung.

FeP HTh QFI

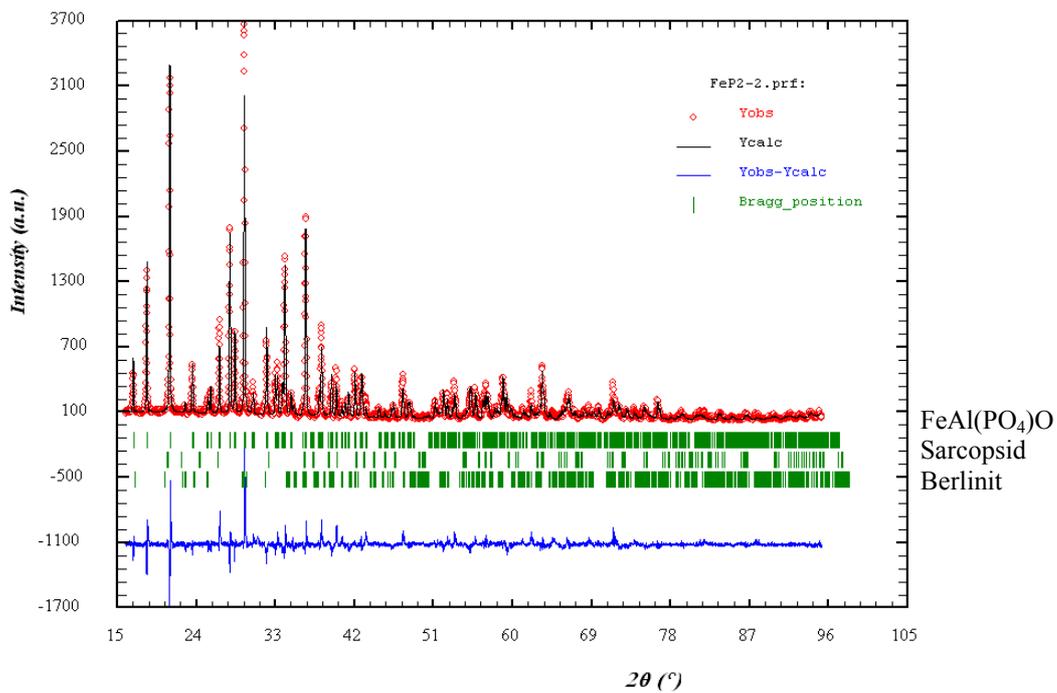


Abb. 10-6, f: Ergebnis der Rietveldverfeinerungen für FeAl(PO₄)O, synthetisiert bei 0.2 GPa, 1023 K und QFI-Pufferung.

MgAlPO4O 1573 K

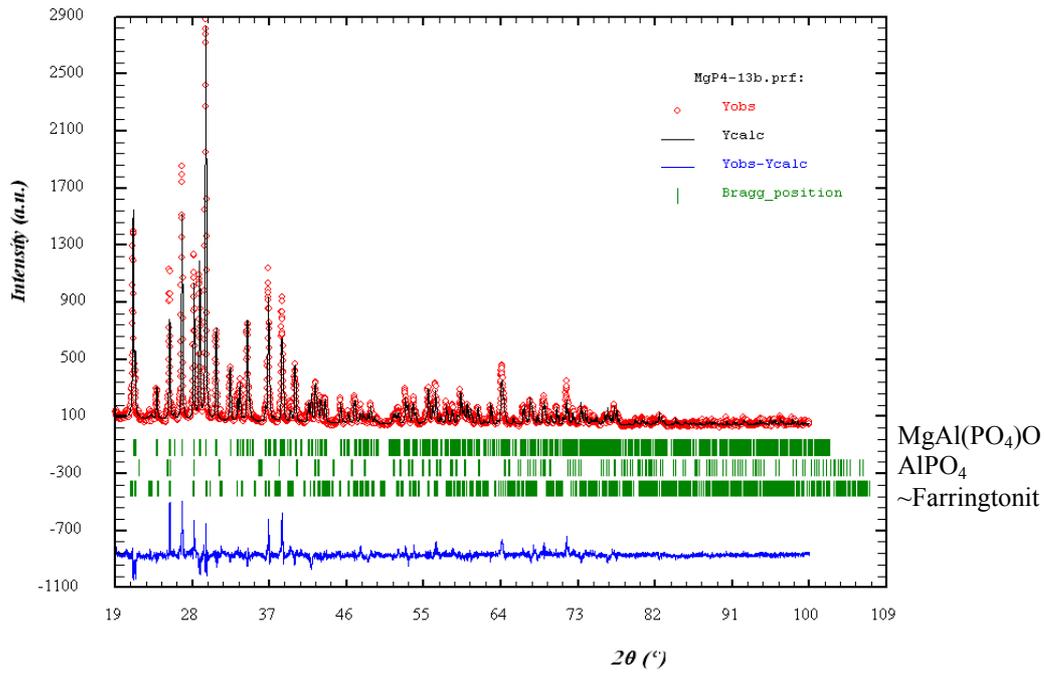


Abb. 10-6, g: Ergebnis der Rietveldverfeinerungen für MgAl(PO₄)O, synthetisiert bei Normaldruck, 1573 K.

FeP 950 IW

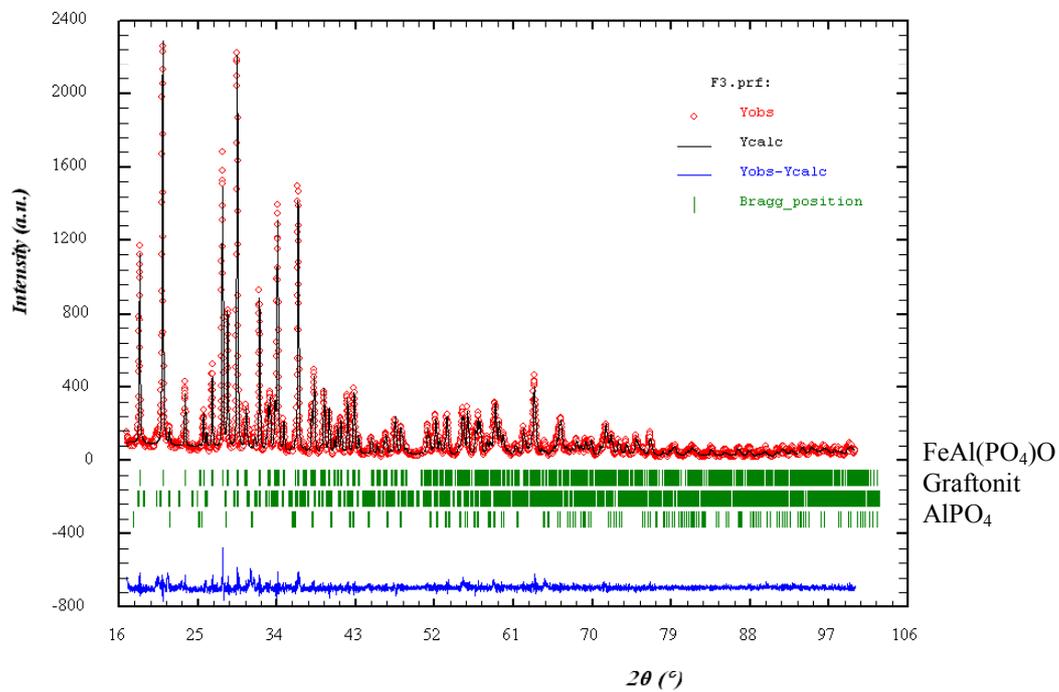


Abb. 10-6, h: Ergebnis der Rietveldverfeinerungen für FeAl(PO₄)O, synthetisiert bei Normaldruck, 1223 K und Fe-Pufferung.

11. Literatur

- Abernathy, S.A. & Blanchard, F.N. (1982): Variations in unit cell parameters and in the X-ray diffraction intensity ratio $I(200)/I(100)$ in the Lazulite-Scorzalite series. *Am. Mineral.* 67, 610-614.
- Alker, A. (1957): Römische Bausteine, Mörtel und Wandfarben von Forst/Thalerhof bei Graz. *Min. Mitteilungsblatt, Joanneum 1*, 7. zitiert in Ertl, R.F. & Ertl, S. (1974)
- Amthauer, G. & Rossman, G.R. (1984): Mixed valence of iron in minerals with cation clusters. *Phys. Chem. Minerals*, 11, 37-51.
- Andrut, M., Hammer, V.M.F., Lengauer, C.L., Ntaflou, T., Redhammer, G.J. (2001): Untersuchungen zur Farbe des Lazuliths. *Mitt.Österr.Mineral.Ges.*, 146, 23-25.
- Annersten, H., Ericsson, T., Nord, A.G. (1980): The cation ordering in iron-containing zinc and magnesium orthophosphates determined from Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. Chem. Solids*, 41, 1235-1240.
- Armstrong & Carpenter (1993): EPMA: Program CITZAF 3.50
- Bajanik, S. (1979): Lazulite from Jaklovce in the Spis-Gemer Mountains; eastern Slovakia. *Min. Slovaca*. 11; 5, 473-476.
- Bass, J.D. & Sclar, C.B.: (1979): The stability of trolleite and the Al_2O_3 - $AlPO_4$ - H_2O phase diagram. *Am. Min.*, 64, 1175-1183.
- Bell, P.M., Williams, D.W. (1971): Pressure calibration in Piston-Cylinder-Apparatus at High Temperature. Ulmer, G.C. (ed): *Research techniques for high pressure and high temperature*. Springer Verlag, Berlin.
- Berman, R.G. & Brown, T.H. (1985): Heat capacity of minerals in the system Na_2O - K_2O - CaO - MgO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - CO_2 : representation, estimation, and high temperature extrapolation. *Contrib. Mineral Petrol.*, 89, 168-183.
- Birch, F. (1986): Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in the high temperature domain. *J.Geophys. Res.*, 83, 1257-1268.
- Boehler, R. and Kennedy, G.C. (1980): Equation of state of sodium chloride up to 32 kbar and 500°C. *J.Phys.Chem. Solids*, 41, 517-523.
- Boettcher, A.L.; Kerrick, D.M. (1971): Temperature calibration in cold-seal pressure vessels. Ulmer, G.C. (ed): *Research techniques for high pressure and high temperature*. Springer Verlag, Berlin.
- Bouchdoug, M., Courtois, A., Gerardin, R., Venturini, G., Steinmetz, J., Gleitzer, C. (1982): *J.Solid State Chem.*, 42, 149.
- Boyd, F.R., & England, J.L. (1960): Apparatus for phase equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and 1750 °C. *J.Geophys.Res.*, 65, 741-748.
- Breiter, K. & Koller, F. (2003): Phosphorus-rich garnets from Leucocrate igneous rocks (Pribyslavice, Moldanubikum, Czech Republik. *Mitt.Österr.Mineral.Ges.*, 148, 97.
- Bridgeman, P.T. (1935): Polymorphism principally of the elements up to 50.000 kg/cm², *Phys.Rev.*, 48, 893-906.

- Brunet, F. & Chopin, C. (1995): Bearthite, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_2\text{OH}$: stability, thermodynamic properties and phase relations. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 121, 256-266.
- Brunet, F. & Vielzeuf, D. (1996): The farringtonite / $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -II transformation: a new curve for pressure calibration in piston-cylinder apparatus. *Eur. J. Mineral*, 8, 349-354.
- Brunet, F. Chopin, C., Seifert, F. (1998): Phase relations in the $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ system and the stability of phosphoellenbergite: petrological implications. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 131, 54-70.
- Campbell, F.A. (1962): Lazulite from Yukon, Canada. *Am.Min.* 47, 157-160.
- Cassedanne, J.P. (1990): Un nouveau matériaux gemme: le quartzite à lazulite (Bahia-Brésil). *Rev. Gemmol.*, 105, 16-18.
- Cemič, L. & Schmid-Beurmann, P. (1995): Lazulite stability in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlPO}_4\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$. *Eur. J. Mineral.*, 7, 921-929.
- Cemič, L. (1988): *Thermodynamik in der Mineralogie*. Springer Verlag, Berlin - Heidelberg.
- Cemič, L. Geiger, C.A., Hoyer, W.W., Koch-Müller, M., Langer, K.(1990): Piston-cylinder techniques: Pressure and temperature calibration of a pyrophyllit-based assembly by means of DTA measurements, a salt based assembly, and a cold sealing sample encapsulation method. *N.Jb.Min.*, 2, 49-64.
- Chopin, C., Brunet, F., Gebert, W., Medenbach, O., Tillmanns, E.(1993): Bearthite, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_2\text{OH}$, a new mineral from high pressure terranes of the western alps. *Schweiz. Mineral.Petrogr.Mitt.* 73, 1-9.
- Christie, D.M. and Chelikowsky, J.R. (1998): Structural properties of α -berlinite (AlPO_4). *Phys.Chem.Minerals*, 25, 222-226.
- Coda, A., Guiseppetti, G., Tadini, C., Carobbi, S.G. (1967): The crystal structure of wagnerite. *Atti Accad.Naz.Lincei.Cl.Sci.*, 8, 212.
- Cornelius, H.P., (1936): Ein Vorkommen von Lazulith am Graulahnerkopf (Granatspitzgruppe, Hohe Tauern). *Verh. Geol.B-A Wien*, 4, 115-116.
- Cortesogno, L., Gaggero, L., Lucchetti, G. (1987): Phosphate mineralizations in a Permo-Triassic sequence (Giorgo di Toirano, Italy). *N. Jb. Miner. Mh.*, 7, 305-313.
- Decker, D.L. (1971): High-Pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl. *J. of applied Physics*, 42, 3239-3244.
- Duggan, M.B., Jones, M.T., Richards, D.N.G., Kamprad, J.L. (1990): Phosphate minerals in altered andesite from Mount Perry, Queensland, Australia. *Canad. Mineral.*, 2, 125-131.
- Ertl, R.F. & Ertl, S. (1974): Die bemerkenswertesten Lazulithvorkommen in Österreich. *Der Aufschluss*, SH.25; 10, 526-530.
- Eugster, H.P. (1957): Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures. *J.Chem.Phys.*, 26, 1760-1761.
- Farmer, V.C. (1974): *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical society, London.
- Flörke, O.W. (1967): Kristallisation und Polymorphie von AlPO_4 und $\text{AlPO}_4\text{-SiO}_2$ -Mischkristallen: *Z.Kristallogr.*, 125, 134-146.

- Forman, R.A., Piermarini, G.J., Barnett, J.D., Block, S. (1972): Pressure measurement by utilisation of ruby sharp-line luminescence. *Science*, 176, 284-285.
- Fransolet, A.M. (1975) : On scorzalite from the Angarf-Sud Pegmatite, Zenaga Plain, Anti-Atlas, Morocco. *Forts Min.* 52, Spec. Issue, 285-291.
- Geijer, P. (1964): Genetic relationships of the association of Al_2SiO_5 -Lazulite-rutile. *Ark.Mineral.Geol.*, 24, 423-464.
- Giuseppetti, G. & Tadini, C.(1983): Lazulite, $(\text{Mg,Fe})\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$: structure refinement and hydrogen bonding. *N. Jb. Miner. Mh.*, 9, 410-416.
- Graetsch, H.A. (2000): Two forms of aluminium phosphate tridymite from x-ray powder data. *Acta Cryst.*, C 56(4), 401-403.
- Graetsch, H.A. (2001): Hexagonal high-temperature form of aluminium phosphate tridymite from x-ray powder data. *Acta Cryst.*, C 57(6), 665-667.
- Grevel, K.-D. (1993): Modified redlich-Kwong equation of state for CH_4 and $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$. *N.Jb.Mineral.Mh.*, 1993, 462-480.
- Grevel, K.-D., Nowlan, E.U., Fasshauer, D.W., Burchard, M. (2000): In-situ X-ray diffraction of lawsonite and zoisite at high pressures and temperatures. *Am.Min.*, 85, 206-216.
- Guerra, W.J., (1979): Stratigraphie und Sedimentologie des proterozoischen Moeda-Quarzites der Minas-Serie des eisernen Vierecks, Minas Gerais/Brasilien. *Clausthal.Geowiss.Diss.*, H. 1-271.
- Halbach, P. (1971): Zum Phosphorgehalt der Eisenerze von Moncorvo (Portugal). *Erzmetall*, 24, 70-74.
- Hanfland, M. (1989): Optische Untersuchungen an kristallinen Modifikationen von C, Si, Ge, Si-Ge unter hohen Drücken. Dissertation Universität Düsseldorf.
- Hawthorne, F.C. (1988): Mössbauer spectroscopy. Review in *Mineralogy, Spectroscopic methods in Mineralogy and Geology*. 18, 254-340.
- Henriques, A. (1955): An iron-rich scorzalite from Hallsjöberget (Horrstöberget), Sweden. *Arkiv för Mineralogi och Geologi*. 2; 1-2, 127-131.
- Hesse, K.-F. & Cemič, L. (1994 a): Crystal structure of MgAlPO_5 . *Z.f.Kr.*, 209, 660-661.
- Hesse, K.-F.; Cemic, L. (1994 b): Crystal structure of FeAlPO_5 . *Z.f.Kr.*, 209, 346-347.
- Holland, A.E. & Segnit, E.R. (1980): Subsolidus relationships in the ternary system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. *J.Australian Ceram.Soc.*, 16, (2), 17-19.
- Holland, T.J.B., Redfern, S.A.T., Pawley, A.R. (1996): Volume behaviour of hydrous minerals at high pressure and temperature: Compressibilities of lawsonite, zoisite, clinozoisite, and epidote. *Am.Min.*, 81, 341-348.
- Huebner, J.S. (1971): Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures. High temperature and high pressure research. Ulmer, G.C. (ed): *Research techniques for high pressure and high temperature*. Springer Verlag, Berlin.
- Jahn, J. (1985): Two new localities of lazulite in the tribec Mountains. *Mineralog. Slovaca*, 17, 333-334.

- Knacke, O., Kubaschewski, O., Hesselmann, K. (1991): Thermochemical properties of inorganic substances. Springer Verlag, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf.
- Knitter, S., Schmid-Beurmann, P., Cemič, L., (1999): Substitution of Mg²⁺ and Fe²⁺ in the trigonal bipyramidal coordinated site in β''-(Mg,Fe)Al(PO₄)O. *Sol. State Chem.*, 124, 51-56.
- Kostiner, E. & Rea, J.R. (1974): *Inorg. Chem.*, 13, 2876.
- Kostiner, E.S. (1972): A mössbauer effect study of triplite and related minerals. *Am. Min.*, 57, 1109.
- Lindberg, M.L. & Christ, C.L. (1959): Crystal structures of the isostructural minerals lazulite, scorzalite and barbosalite. *Acta Cryst.*, 12, 695-697.
- Lottermoser, W., Kaliba, P., Forcher, K., Amthauer, G. (1994): MOESALZ: A computer program for the evaluation of Mössbauer spectra. University of Salzburg (unpublished).
- Malaman, B., Ijjaali, M., Gerardin, R., Venturini, G., Gleitzer, C. (1992): *Eur.J.Solid State Inorg.Chem.*, 29, 1269.
- Malló, A., Fontan, F., Melgarejo, J.C., Mata, J.M. (1995): The Albera zoned pegmatite field, Eastern Pyrenees, France. *Mineralogy and Petrology*. 55; 103-116. 1995.
- Mao, H.K. & Bell, P.M. (1978): High physics: sustained static generation of 1.36 to 1.72 megabars. *Science*, 200, 1145.
- Mao, H.K., Xu, J., Bell, P.M. (1986): Calibration of the ruby gauge to 800 kbar under quasihydrostatic conditions. *J.Geophys Res B*, 91, 4673-4676.
- Menzel, M. (1976): Zwei Lazulith-Fundstellen im Werfener Tonschiefer aus dem Salzburgerischen/Oesterreich. *Der Aufschluss*. 27; 6, 204.
- Meyers, T.R. (1948): Green lazulite from Stoddard, New Hampshire. *Am.Min.* 33; 366-368.
- Miletich, R., Allan, D.R., Kuhs, W.F. (2000): High-pressure single-crystal techniques. High temperature and high-pressure crystal chemistry, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 41, 445-520.
- Millet, J.M.M. (1998): FePO Catalysts for the Selective Oxidative Dehydrogenation of Isobutyric Acid into Methacrylic Acid. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 40(1&2), 1-38.
- Moore, P.B. (1970): Crystal chemistry of the basic iron phosphates. *Am. Min.*, 55, 135-169.
- Morteani, G. & Ackermann, D (1990): Die Aluminiumphosphate in den Muskovit-Disthen-Turmalin-Quarziten des Pfitscher Joches (Tauernwestende, Südtirol). *Ber.Dt.Mineral.Ges., beih.z.Eur.J.Mineral.*, Vol. 2, 1, 179.
- Morteani, G. & Ackermann, D. (1996): Aluminium in muscovite-kyanite metaquartzites from Passo di Vizze (Alto Adige, NE Italy). *Eur. J. Mineral.*, 8, 853-869.
- Nord, A.G. & Kierkegaard, P. (1968): *Acta Chem. Scand.*, 22, 1466.
- Olsen, E. (1962): Nickeliferous lazulite from Baraboo, Wisconsin. *Am. Min.* 47; 773-774.
- ORIGIN 4.0: Microcal Software, Inc.
- Owens, E.O. & Hodder, R.W. (1993): Aluminosilicate mineral assemblages in the Cargo Muchacho mountains, southern California: metasomatism and gold concentration associated with magmatism and deformation in mesozonal environments. *Can.J.Earth Sci.*, 31, 310-322.

- Palache, C. & Gonyer, F.A. (1930): Lazulite from Chittenden, Vermont. *Am.Min.* 15; 338-339.
- Parsons, C.A.(1888): Experiments on carbon at high temperatures and under great pressures, and in contact with other substances. *Proc.Royal Soc.*, 44, 320-323.
- Pawley, A.R., Chinnery, N.J., Clark, S.M. (1998): Volume measurements of zoisite at simultaneously elevated pressure and temperature. *Am. Min.*, 83, 1030-1036.
- Pecora, W.T. & Fahey, J.J. (1949 a): The Corrego Frio pegmatite, Minas Gerais; scorzalite and souzalite, two new phosphate minerals. *Am. Min.*, 34, 83-93.
- Pecora, W.T. & Fahey, J.J. (1949 b): Scorzalite from South Dakota, a new occurrence. *Am. Min.*, 34; 685-687.
- Pecora, W.T. & Fahey, J.J. (1950): The lazulite-scorzalite isomorphous series. *Am. Mineral.*, 35, 1-18.
- Peun, T., Zinn, P., Lauterjung, J., Hinze, E. (1995): Minerals under high pressure: In-situ X-ray diffraction experiments with MAX 80 using synchrotron radiation. *Bochumer geolog. und geotech. Arbeiten*, 44, 139-143.
- Piermarini, G.J., Block, S., Barnett, J.D., Forman, R.A.(1975): Calibration of the R₁ ruby fluorescence line to 195 kbar. *J.Appl.Phys.*, 46, 2774-2780.
- Rancourt, D.G.; McDonald, A.M.; Lalonde, A.E. (1993): Mössbauer absorber thickness for accurate site populations in Fe-bearing minerals. *Am. Min.*, 78, S. 1-7.
- Redhammer, G.J., Tippelt, G., Roth, G., Lottermoser, W., Amthauer, G. (2000): Structure and Mössbauer spectroscopy of barbosalite Fe²⁺Fe³⁺(PO₄)₂(OH)₂ between 80 K and 300 K. *Phys. Chem. Minerals*, 27, 419-429.
- Robert, J.-L., Della Ventura, G., Thauvin, J.-L. (1989): The infrared OH-stretching region of synthetic richterites in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-SiO₂-H₂O-HF. *Eur. J. Mineral.*, 1, 203-211.
- Robertson, B.T. (1982): Occurrence of epigenetic phosphate minerals in a phosphatic iron-formation, Yukon Territory. *Canad.Min.*, 20, 177-187.
- Rodrigues da Silva, R. (1975): Phosphate minerals from pegmatites of northeastern Brazil. *Fortschr. Miner.*, 52, 293-301.
- Rodriguez-Carvajal, J. (2001): PROGRAM FullProf.2k (Version 2.00 - Nov2001-LLB JRC).
- Rømming, C. & Rade, G. (1980): The crystal structure of althausite, Mg₄(PO₄)₂(OH)(F, □). *Am. Min.*, 65, 488.
- Schmid-Beurmann, P., Brunet, F., Lathe, C. (2002): Thermodynamic properties of Mg-Al-Phosphates: Polymorphism and stability of MgAlPO₄O, a key phase in the MgO-Al₂O₃-P₂O₅-H₂O Lazulite system: abstracts EMPG IX, 7, 94-95.
- Schmid-Beurmann, P., Knitter, St., Cemič, L. (1999): Crystal chemical properties of synthetic lazulite-scorzalite solid-solution series. *Phys. Chem. Minerals*, 26, 496-505.
- Schmid-Beurmann, P., Knitter, S., Cemič, L. (2000): P-T stability of the lazulite-scorzalite solid-solution series. *Mineralogy and Petrology*, 70, 55-71.

- Schmid-Beurmann, P., Morteani, G., Cemič, L. (1997): Experimental determination of the upper stability of scorzalite, $\text{FeAl}_2[\text{OH}/\text{PO}_4]_2$, and the occurrence of minerals with a composition intermediate between scorzalite and lazulite(ss) up to the conditions of the amphibolite facies. *Mineralogy and Petrology*, 61, 211-222.
- Schreyer, W. (1987): Pre- or synmetamorphic metasomatism in peraluminous metamorphic rocks. In Helgeson, H.C. (ed), *chemical transport in metasomatic processes*. Reidel, Dodrecht, 265-296.
- Shannon, R.D.; Prewitt, C.T. (1969): Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst.*, B 25, 925-946.
- Sieber, N.H.W., Tillmanns, E., Hofmeister, W. (1987): Structure of hentschelite, $\text{CuFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, a new member of the lazulite group. *Acta Cryst.*, C 43, 1855-1857.
- Sowa, H., Macavei, J., Schulz, H. (1990): The crystal structure of AlPO_4 at high pressure. *Z.f.Kr.*, 192, 119-136.
- Staněk, J. (1994): Fe-Mn Phosphatmineralen und ihre Rolle in den Pegmatiten aus der Umgebung von Bory in westmähren, Tschechische Republik. *Mitt.Österr.Mineral.Ges.*, 139, 373.
- Stephenson, D.A. & Moore, P.B. (1968): The crystal structure of grandidierite, $(\text{Mg,Fe})\text{Al}_3\text{SiBO}_9$. *Acta Cryst.* B24, 1518.
- Sumino and O. Anderson, in *Handbook of Physical Properties of Rocks III*, R. S. Carmichael, Ed. (CRC Press, Boca Raton, FL, 1984), 139-280; J. D. Bass, (50), 45-63; E. Knittle, *ibid.*, 98-142.
- Turnock, A.C., Lindsley, D.H., Grover, J.E. (1973) : Synthesis and cellparameters of Ca-Mg-Fe pyroxenes. *Am.Min.*, 58, 50-59.
- Van Valkenburg, A. (1964): Diamond high-pressure windows. *Diamond res.* 17-20.
- Velickov, B. & Abs-Wurmbach, I. (2000): Fe-tourmaline: a good petrogenetic indicator for oxygen-fugacity (f_{O_2})? *Ber. dtsh. Mineral. Ges., Beih. z. Eur. J. Mineral.*, 12, 221.
- Vergasova, L.P., Filatov, S.K., Gorskaya, M., Molchanov, A.A., Krivovichev, S.V., Ananiev, V.V. (2000) : Urusovite, $\text{Cu}[\text{AlAsO}_5]$, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Eur. J. Mineral.*, 12, 1041-1044.
- Watson, T.L. (1921): Lazulite of the Graves Mountain, Georgia, with notes on other occurrences in the United States. *J. Washington Acad Sci*, 11, 386-391.
- Wedler, G. (1985): *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Wise, W.S. & Loh, S. (1976): Equilibria and origin of minerals in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlPO}_4\text{-H}_2\text{O}$. *Am. Mineral.*, 61, 409-413.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr. L. Cemič, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit zurückgeht. Ebenso danke ich meinem zweiten Betreuer, Dr. habil. P. Schmid-Beurmann, mit dem zu diskutieren stets lehrreich war.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes Phasenpetrologische Untersuchungen im System Lazulith-Scorzalith (Ce 20/8-2; Ce 20/8-3).

Des weiteren danke ich den Drs. P. Appel, S. Fretzdorf, C. Bertoldi und Frau B. Mader für ihre Unterstützung bei der Arbeit an der Mikrosonde, sowie Herrn A. Fehler für die Probenpräparation.

Ein Dank geht auch an Dr. C. Lathe von der Max80 Beamline am HASYLAB in Hamburg.

Ein besonderer Dank gilt der Werkstatt unter der Leitung von G. Bresa für die technische Unterstützung und besonders Herrn H.-P. Kowallik für die Hilfe bei der Hydrothermalanlage.

Ein Dankeschön ist an Dr. S. Rath und Dr. K.-F. Hesse gerichtet für die Betreuung am AED.

P.Kluge sei für die Hilfe bei der praktischen Durchführung dieser Arbeit gedankt.

Den Dipl.-Mineralogen L. Peters und G. Lentz, sowie der Dipl.-Chemikerin P. Warmann danke ich für ihr unermüdliches Korrekturlesen in der Endphase und viele hilfreiche Diskussionen.

Dr. H. Voigtländer, Dipl.Min. N.S. Rahmoun und Dipl.Min. S.U. Weber danke ich für die interessanten Gespräche und Tips.

Auch den bisher nicht genannten Mitarbeitern des Institutes für Geowissenschaften (auch den ehemaligen) sei hiermit gedankt.

Zu guter Letzt richtet sich ein herzliches Dankeschön an meine Familie und meinen Freundeskreis für ihre Geduld und Unterstützung.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Regina Selke
Anschrift	Kronshagener Weg 69 24116 Kiel
Geburtsdatum	27.02.1968
Geburtsort	Marburg
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

Abitur	1987 in Osterholz-Scharmbeck, Gymnasium Osterholz
Studium	Studium der Chemie von WS 1987/88 bis SS 1988 Studium der Mineralogie seit WS 1988/89 Abschluss Juni 2000 als Diplom-Mineralogin Promotionsstudium (Mineralogie) seit SS 2000

Kiel, den 15.12.2004

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Regina Selke, dass die vorgelegte Abhandlung, abgesehen von der Beratung durch meinen akademischen Lehrer Professor Dr. L. Cemič, nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist.

Kiel, den 15.12.2004