

WASSER IM ERDMANTEL

von

Hans Keppler⁺

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft
in Wien

am 17. Oktober 1994

Zusammenfassung

Neue experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Wasser in nominal wasserfreien Mineralen des Erdmantels werden vorgestellt. Der Gehalt von chemisch gebundenem Wasser (OH-Gruppen) im Olivin im Gleichgewicht mit einer freien Fluidphase nimmt mit steigendem Druck stark zu und erreicht etwa 1200 ppm bei 130 kbar und 1100 °C. Die Löslichkeit von Wasser in der β -Phase (β -(Mg,Fe)₂SiO₄) ist nochmals um mehr als eine Größenordnung höher und erreicht Werte von 2,4 Gew. % Wasser bei 140 - 150 kbar und 1100 °C. Diese Daten zeigen, daß der gesamte gegenwärtige Wassergehalt des oberen Erdmantels allein in dem Mineral Olivin untergebracht werden könnte und daß eine freie wasserreiche Fluidphase im geochemisch normalen oberen Mantel nicht stabil sein kann. Falls ein chemisches Gleichgewicht besteht zwischen dem oberen Mantel und der Übergangszone, so muß die Übergangszone des Erdmantels an Wasser angereichert sein. Freie wässrige Fluide können nur unter speziellen geochemischen Bedingungen, beispielsweise oberhalb von Subduktionszonen auftreten. Die Fluide in Subduktionszonen sind wahrscheinlich relativ konzentrierte chloridische Lösungen. Durch experimentelle Messungen von Verteilungskoeffizienten konnte gezeigt werden, daß diese Fluide bestimmte Spurenelemente wie Ba, Sr, Rb und Pb extrem gut transportieren, während andere Elemente wie Nb und Ta nicht mobilisiert werden. Mit Hilfe dieser Daten kann praktisch die gesamte Spurenelement- und Isotopensystematik von Kalkalkali-Magmatiten erklärt werden. Hierbei wird angenommen, daß eine chloridreiche Fluidphase Spurenelemente aus der subduzierten Platte und Teilen des Mantelkeils in die Zone der Schmelzbildung transportiert.

⁺ Dr. Hans Keppler
Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth
D-95440 Bayreuth, Deutschland

Einführung

Es ist seit langem bekannt (z. B. BERAN, 1969; BELL & ROSSMAN, 1992), daß die nominal wasserfreien Minerale des oberen Erdmantels wie Olivin, Granat und Pyroxene merkliche Mengen an chemisch gebundenem Wasser in Form von Hydroxylgruppen in ihre Struktur einbauen können. Diese Beobachtung ist im wesentlichen aus zwei Gründen interessant:

- MACKWELL et al. (1985) konnten zeigen, daß bereits geringe Spuren von Hydroxyldefekten die mechanische Festigkeit von Olivin drastisch herabsetzen können. Dies bedeutet, daß die Konvektion des Erdmantels und damit das gesamte tektonische Geschehen an der Erdoberfläche letztlich eine Funktion des Wassergehaltes im Olivin ist.
- Verschiedene geochemische Argumente (siehe BELL & ROSSMAN, 1992) zeigen, daß der Wassergehalt der meisten Reservoirs des oberen Erdmantels in der Größenordnung von wenigen hundert ppm liegt. Falls die Löslichkeit von Wasser in Olivin, Pyroxen oder Granat diesen Wert übersteigen sollte, könnte im geochemisch normalen oberen Erdmantel keine freie wässrige Fluidphase existieren.

Aus diesen Gründen wurden von KOHLSTEDT et al. (1995) experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Wasser in Olivin und der β -Phase (β -(Mg,Fe)₂SiO₄) bei Drücken bis zu 150 kbar ausgeführt.

Löslichkeit von Wasser in Olivin und β -Phase

Die Experimente von KOHLSTEDT et al. wurden in einer Multi-Anvil-Pressen ausgeführt, mit der Temperaturen von mehreren 1000 °C bei Drücken von bis zu 250 kbar erreicht werden können. Einkristalle von natürlichem San-Carlos-Olivin wurden mit einer wässrigen Fluidphase bei 1100 °C und bis zu 130 kbar ins Gleichgewicht gebracht und nach dem Abschrecken Infrarot-spektroskopisch untersucht. Durch Pufferung wurde die Sauerstoffugazität während der Experimente nahe Ni-NiO gehalten. Aus den IR-Spektren wurde der Wassergehalt im Olivin mit Hilfe der Methode von PATERSON (1984) berechnet. Diese Methode beruht auf einer empirischen Korrelation zwischen OH-Streckschwingungsfrequenz und Extinktionskoeffizient. Da diese Korrelation für Olivin und zahlreiche andere Minerale bisher noch nicht durch unabhängige Messungen verifiziert worden ist, ist diese Methode mit relativ hohen Unsicherheiten behaftet. Andererseits ist dies jedoch derzeit praktisch die einzige Methode, die es erlaubt, geringste Spuren von OH in Mineralen nachzuweisen.

Abbildung 1 zeigt typische polarisierte IR-Spektren von Olivinproben aus Hochdruckexperimenten. Offensichtlich enthalten diese Olivine mehrere strukturell verschiedene OH-Gruppen mit unterschiedlicher Orientierung des OH-Dipols. In Abbildung 2 ist die Abhängigkeit der OH-Konzentration im Olivin von der Wasserfugazität gezeigt. Wie man erkennt, biegt die Kurve bei hohen Drücken von dem Trend der Daten im Bereich < 3 kbar ab. Dieser Effekt ist darauf zurückzu-

führen, daß das Molvolumen des Olivins bei der Bildung von Hydroxylddefekten zunimmt. Bei Drücken oberhalb von 10 kbar sind die Molvolumina von Fluiden und von Feststoffen vergleichbar, so daß sich die Volumenänderung des Olivins auf die Druckabhängigkeit der Hydroxylierungsreaktion auswirkt.

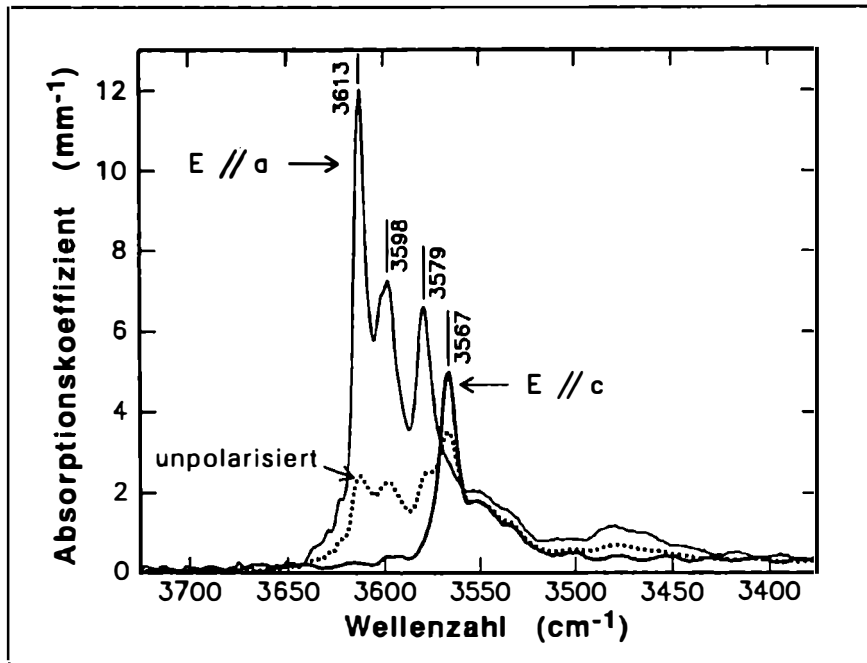


Abb. 1: Polarisierte IR-Spektren von wassergesättigten Olivinkristallen aus einem Experiment bei 50 kbar und 1100 °C. Umgezeichnet nach KOHLSTEDT et al. (1995).

KOHLSTEDT et al. konnten zeigen, daß die Druckabhängigkeit der Löslichkeit von Wasser in Olivin beschrieben werden kann durch die Gleichung

$$C_{OH} = A(T)f_{H_2O}\exp(-PDV/RT), \text{ mit } A(T) = 1,1 \text{ H}/10^6\text{Si}/\text{MPa}$$

bei 1100 °C und $DV = 10,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Der Einbau von Wasser erfolgt sehr wahrscheinlich in der Weise, daß ein Sauerstoffatom im Olivin protoniert und gleichzeitig eine interstitielle Hydroxylgruppe eingebaut wird. Der protonierte Sauerstoff und die interstitielle Hydroxylgruppe bilden einen Defekt-Komplex. Ein derartiger Mechanismus erklärt die nahezu lineare Abhängigkeit der OH-Konzentration von der Wasserfugazität bei niedrigem Druck sowie die beobachtete Expansion des Olivins beim Wassereinbau. Bei 130 kbar können etwa 1200 ppm H_2O im Olivin gelöst werden.

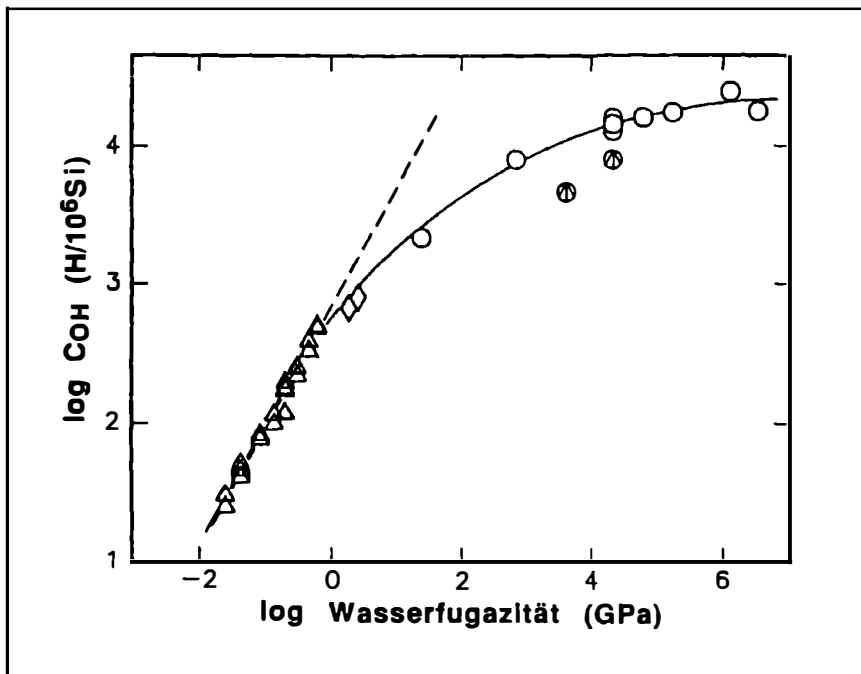


Abb. 2: Abhängigkeit der OH-Löslichkeit im Olivin von der Wasserfugazität bei 1100 °C. Umgezeichnet nach KOHLSTEDT et al. (1995). Kreise sind Daten von KOHLSTEDT et al. (1995), Dreiecke und Vierecke sind Daten aus BAI & KOHLSTEDT (1992, 1993).

In der Übergangszone des Erdmantels ist anstelle von Olivin die β -Phase (β - $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) stabil. Diese Phase hat eine ungewöhnliche Struktur mit Si_2O_7 -Gruppen und einem nicht an Si gebundenen Sauerstoffatom. Es wurde bereits von SMYTH (1987) vorgeschlagen, daß dieser Sauerstoff elektrostatisch nicht voll abgesättigt und daher wahrscheinlich sehr leicht protonierbar ist. Diese Vorhersage wurde mittlerweile experimentell bestätigt. KOHLSTEDT et al. (1995) konnten zeigen, daß in der β -Phase bei 1100 °C und 140 - 150 kbar etwa 2,4 Gew. % Wasser eingebaut werden können. Da die Löslichkeit von Wasser in der β -Phase weit höher ist als im Olivin, muß die Übergangszone des Erdmantels an Wasser angereichert sein, falls es ein chemisches Gleichgewicht zwischen oberem und unterem Mantel gibt.

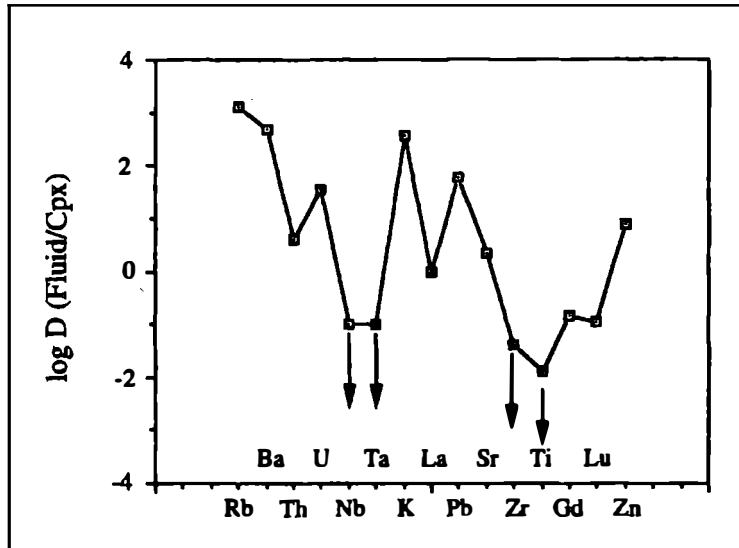


Abb. 3: Experimentell bestimmte Verteilungskoeffizienten von Spurenelementen zwischen Klinopyroxen und einer 5M (Na,K)Cl-Fluidphase bei 1100 °C und 3 kbar. Daten bis zu 20 kbar sind ähnlich. Pfeile markieren Elemente, bei denen nur eine Obergrenze des Verteilungskoeffizienten angegeben werden kann.

Transport von Spurenelementen durch Fluide in Subduktionszonen

Die experimentellen Daten von KOHLSTEDT et al. (1995) zeigen, daß der gesamte Wassergehalt des geochemisch normalen oberen Mantels in das Mineral Olivin allein eingebaut werden könnte. Dies bedeutet, daß eine freie wässrige Fluidphase im Mantel normalerweise nicht stabil sein kann. Eine Ausnahme hiervon sind Subduktionszonen, in denen große Mengen von Wasser durch Dehydratation der subduzierten ozeanischen Platte freigesetzt werden. Die hierbei erzeugten Fluide sind wahrscheinlich sehr chloridreich, da die ozeanische Platte marine Sedimente sowie durch Meerwasser alterierte Basalte enthält. Durch Wechselwirkung mit Olivin und Pyroxenen, welche erhebliche Mengen von Wasser in ihr Kristallgitter einbauen können, wird diese Fluidphase noch weiter konzentriert werden. Eine derartige chloridreiche, wässrige Fluidphase könnte unter Umständen ein sehr gutes Transportmedium für bestimmte Spurenelemente sein. Diese Spurenelemente könnten aus der subduzierten Platte und Teilen des darüber liegenden Mantelkeiles extrahiert und in die Zone der Schmelzbildung transportiert werden.

Um zu testen, ob ein derartiges Modell die Spurenelementhäufigkeiten in Kalkalkali-Magmatiten aus Subduktionszonen erklären kann, müssen die Verteilungs-

koeffizienten dieser Elemente zwischen Mantel-Mineralen und chloridreichen Fluiden experimentell bestimmt werden. Eine direkte Messung dieser Verteilungskoeffizienten ist aber praktisch unmöglich, da aufgrund der geringen Diffusionskoeffizienten der meisten Spurenelemente in Mineralen innerhalb realistischer Versuchszeiten keine Gleichgewichtseinstellung zu erwarten ist. Man kann die Fluid/Mineral-Verteilungskoeffizienten aber berechnen aus den Fluid/Schmelze- und Mineral/Schmelze-Verteilungskoeffizienten:

$$D^{\text{Fluid/Mineral}} = D^{\text{Fluid/Schmelze}} / D^{\text{Mineral/Schmelze}}$$

Es wurden daher die Verteilungskoeffizienten einer großen Zahl von Spurenelementen gemessen zwischen einer 5M (Na,K)Cl-Fluidphase und einer andesitischen Schmelze bei 1100 °C und 3 bis 20 kbar (KEPPLER, unpublizierte Daten). Aus diesen Daten wurden dann Fluid/Mineral-Verteilungskoeffizienten berechnet unter Verwendung von publizierten Daten zur Mineral/Schmelze-Verteilung. Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse für Klinopyroxen. Man erkennt, daß genau diejenigen Elemente, wie Ba, Rb, K, Pb und andere, die in Kalkalkali-Magmatiten angereichert sind, durch chloridische Fluide gut transportiert werden. Andererseits werden high-field-strength-Elemente (Zr, Ti, Nb, Ta), die in Kalkalkaligesteinen abgereichert sind, durch Fluide praktisch nicht transportiert. Dies bedeutet, daß Fluidtransport in der Tat die wesentlichen geochemischen Charakteristika von Subduktionszonen-Vulkaniten erklären kann.

Literatur

- BAI, Q., KOHLSTEDT, D.L. (1992): Substantial hydrogen solubility in olivine and implications for water storage in the mantle. - *Nature*, **357**, 672 - 674.
- BAI, Q., KOHLSTEDT, D.L. (1993): Effects of chemical environment on the solubility and incorporation mechanisms for hydrogen in olivine. - *Phys. Chem. Minerals*, **19**, 460 - 471.
- BELL, D. R., ROSSMAN, G. R. (1992): Water in the earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals. - *Science*, **255**, 1391-1397.
- BERAN, A. (1969): Über (OH)-Gruppen in Olivin. - *Österr.Akad.Wissensch. math.-naturw. Kl., Anzeiger*, **73** - 74.
- KOHLSTEDT, D. L., KEPPLER, H., RUBIE, D. C. (1995): Solubility of water in the α , β and γ phases of $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, zum Druck eingereicht.
- MACKWELL, S. J., KOHLSTEDT, D. L., PATERSON, M. S. (1985): The role of water in the deformation of olivine single crystals. - *J.Geophys.Res.*, **90**, 11319- 11333.
- PATERSON, M.S. (1984): The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. - *Bull. Minéral.*, **105**, 20 - 29.
- SMYTH, J. R. (1987): β - Mg_2SiO_4 : a potential host for water in the mantle ? - *Amer. Mineral.*, **72**, 1051 - 1055.