

## **KINETIK HETEROGENER MINERALREAKTIONEN**

von

**Andreas Lüttge<sup>+</sup>**

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft  
in Wien und Graz  
am 21. und 22. November 1994

### **Einleitung und kurze methodische Übersicht**

Experimentelle Studien zum Mechanismus und zur Kinetik heterogener Mineralreaktionen haben gezeigt, daß die Umsetzung in einem großen Druck-Temperatur-Bereich über einen Lösungs-Kristallisations-Mechanismus (LKM) mit dem Transport der gelösten Spezies durch die Gasphase oder Lösung abläuft (s. u.a. MATTHEWS, 1980; RIMSTIDT & BARNES, 1980; MATTHEWS & GOLDSMITH, 1984; MATTHEWS, 1985; TANNER et al., 1985; HEINRICH et al., 1986; MOONSUP & FAWCETT, 1986; RUBIE et al., 1986; LÜTTGE et al., 1987; RUBIE & BREARLEY, 1987; SCHRAMKE et al., 1987; DACHS & METZ, 1988; DACHS et al., 1989; HEINRICH et al., 1989; LÜTTGE & METZ, 1991). Thompson & Rubie (1985) und Kerrick et al. (1991) geben exzellente Reviews vieler der in diesem Zusammenhang durchgeführten Arbeiten.

Der Mechanismus der Umsetzung beruht also auf der Wechselwirkung von (überkritischer) Gasphase oder Lösung mit den an der Reaktion beteiligten Festkörpern, d.h. der Auflösung der Eduktminerale sowie der Keimbildung und dem Wachstum der Produktminerale. Diese Art der Umsetzung bestimmt die meisten heterogenen Mineralreaktionen in weiten Bereichen der Erdkruste. Die Ursache liegt in der sehr viel größeren Geschwindigkeit dieses Mechanismus gegenüber einer Umsetzung via Volumendiffusion im festen Zustand. Daher ist ein besseres Verständnis dieser Prozesse und ihrer Zeitabhängigkeit notwendig, wenn die Gesteinsmetamorphose untersucht werden soll. Darüberhinaus ist die Klärung dieser Fragen nicht nur für die Metamorphose und die Bildung hydrothermalen Lagerstätten, sondern auch für die chemische Erosion von großer Bedeutung. Letztere ist von besonderer Bedeutung für umweltrelevante Probleme, wie z.B. der sicheren Endlagerung von

---

<sup>+</sup> Dr. Andreas Lüttge  
Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie, Universität Tübingen  
Wilhelmstraße 56, D-74072 Tübingen

radioaktiven und giftigen Abfällen bis hin zum Verständnis geologischer Kontrollfaktoren des Klimas.

In allen genannten Bereichen läßt sich das Problem meist auf zwei Fragen reduzieren, wenn die Randbedingungen des zu untersuchenden Systems bekannt sind:

- Welches sind die für die Wechselwirkung entscheidenden Prozesse?
- Wie schnell laufen diese Einzelprozesse (z.B. Lösungsgeschwindigkeiten von Mineralen) und damit die Gesamtreaktionen ab?

In den letzten 10 Jahren sind Fortschritte bei der Untersuchung sowohl im Bereich der Theorie als auch in der experimentellen Forschung erzielt worden. Das gegenwärtige Denken wird besonders in Bezug auf die Geschwindigkeitsgesetze, nach denen solche Reaktionen ablaufen, durch Arbeiten an der Yale University (USA) geprägt (z.B. LASAGA & BLUM, 1986; BLUM & LASAGA, 1987, 1988, 1991; BLUM et al., 1990; NAGY et al., 1990, 1991; NAGY & LASAGA, 1992, 1993; BURCH et al., 1994). Im gleichem Zeitraum wurden u.a. auch an der Universität Tübingen in der Arbeitsgruppe um Metz eine Anzahl experimenteller Arbeiten zur Kinetik verschiedener Reaktionen im System CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O durchgeführt (HEINRICH et al., 1986, 1989; DACHS & METZ, 1988; LÜTTGE & METZ, 1991, 1993; LÜTTGE et al., 1994 eingereicht; NEUMANN & LÜTTGE, 1993, 1994 eingereicht; JORDAN et al., 1993; WIDMER et al., 1994).

Die gängige, auch hier angewendete Methode zur experimentellen Untersuchung der Reaktionskinetik ist die Durchführung von zeitabhängigen Experimenten in Autoklaven unter höheren Drücken (P) und höheren Temperaturen (T). Der Reaktionsumsatz (a) wird nach verschiedenen Versuchszeiten z.B. gravimetrisch aus der Menge des gebildeten CO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>O bestimmt (u.a. KÄSE & METZ, 1980). Diese Möglichkeit ergibt sich aus der Trägheit der meisten Mineralreaktionen, die es erlaubt, verschiedene Stadien der Umsetzung "einzufrieren", wenn der Abkühlvorgang isobar und schnell genug durchgeführt wird.

Ziel solcher Untersuchungen ist stets die Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes, der Geschwindigkeitskonstanten (k) und letztlich der Aktivierungsenergie (E<sub>app</sub>). Durch Variation jeweils eines Parameters, z.B. von T, P oder der Oberfläche (A<sub>q</sub>) eines Reaktanden (q) kann der Einfluß dieser Größen auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden. Die Texturen, Lösungserscheinungen, Aufwuchsbeziehungen etc., die sich während der Reaktion bilden, werden lichtoptisch, vor allem aber mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Ergänzend bietet die energiedispersive Elementanalyse (EDX) eine punktgenaue, zumindest semiquantitative Bestimmung des Mineralchemismus. Für sehr genaue Messungen steht die Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) zur Verfügung. Der Einsatz der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht z.B. die präzise Untersuchung von Verwachsungen und dem Gitterbau der Reaktanden. Schließlich erlaubt die Röntgendiffraktometrie noch die Identifikation von unbekanntem Phasen. Aus der Summe der Informationen ergeben sich schließlich Hinweise auf den Reaktionsmechanismus.

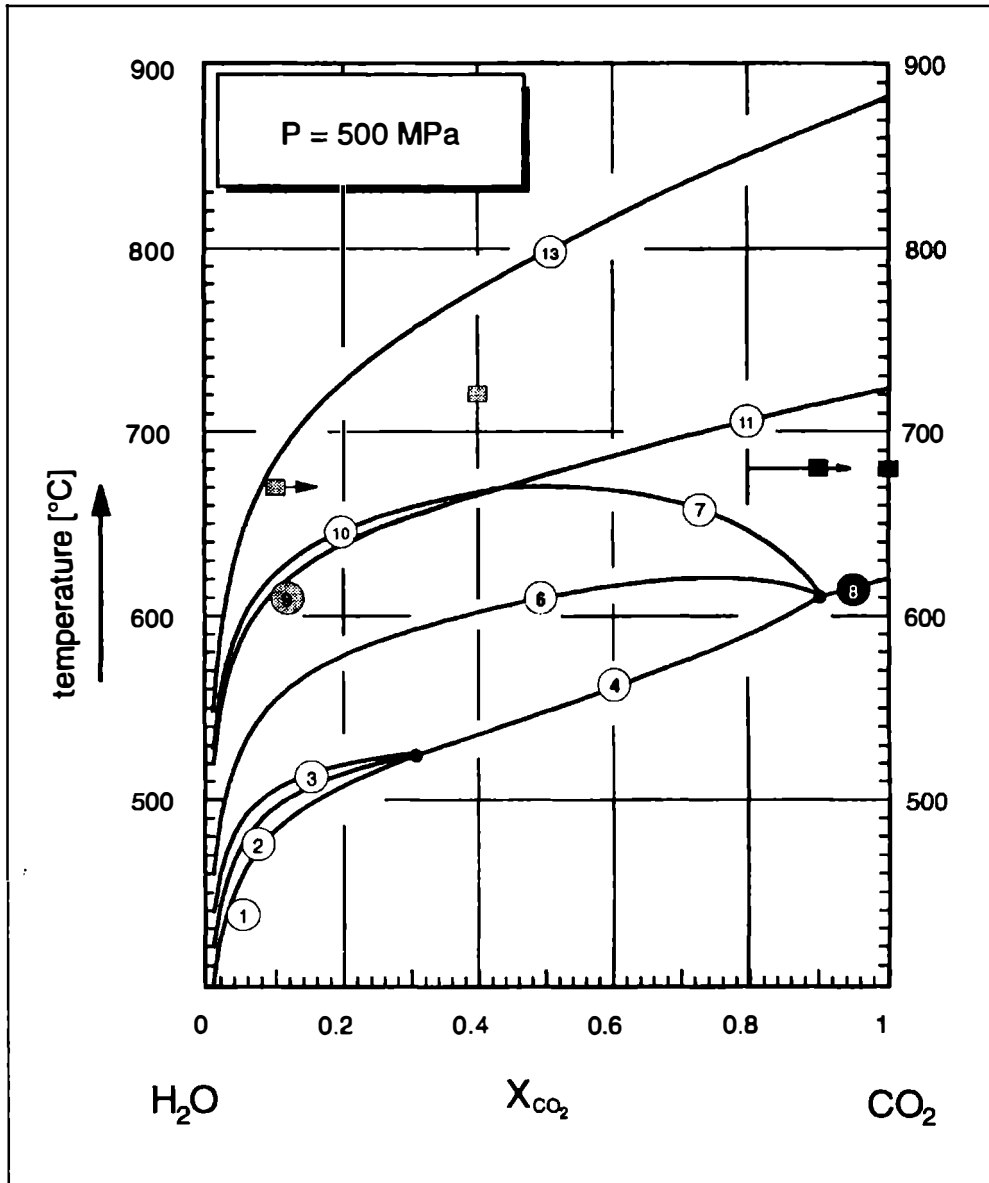


Abb. 1: T-X<sub>CO2</sub>-Diagramm für den konstanten Druck von 5000 bar des Systems: CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mit den von GOTTSCHALK (1990) berechneten Gleichgewichtsdaten für die Reaktionen (1) - (11), die im Zusammensetzungsbereich Quarz-Dolomit-Calcit ablaufen. Die Kurven (8) und (9) zeigen die Gleichgewichtsdaten der untersuchten Reaktionen. Die Signatur der Quadrate gibt die jeweiligen Versuchstemperaturen an, die Pfeile die Entwicklung der Zusammensetzung der fluiden Phase während der Experimente.

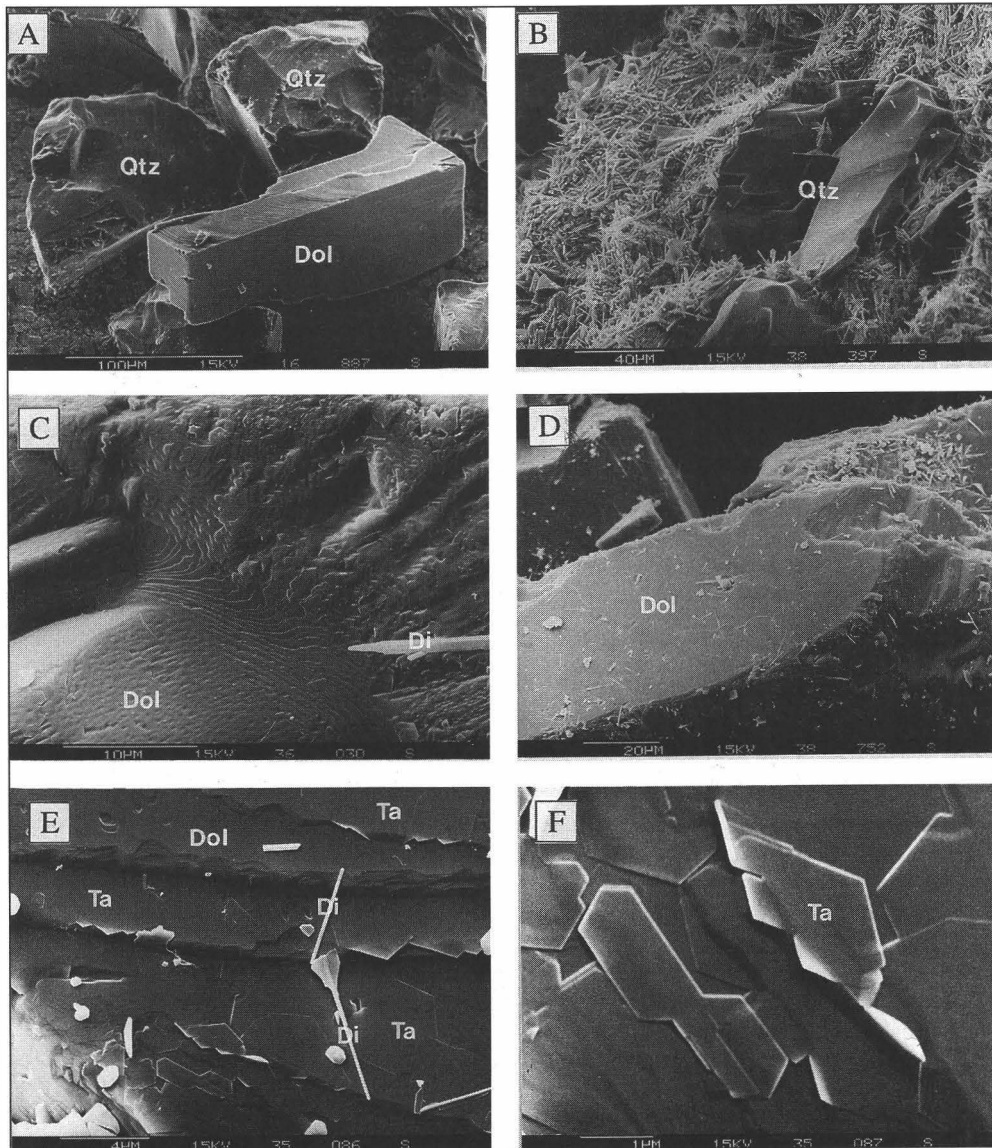


Abb. 2: REM-Aufnahmen des Ausgangsmaterials und der Reaktionsgemische aus Versuchen zur Reaktion (8). A: Ausgangsmaterial: Dolomit (Spaltrhomboeder) und zwei Quarzbruchstücke mit muscheligen Bruch; B: Reaktionsgemisch: angelöste Quarzkörner umgeben von Diopsidkristallen, die auf Dolomit wachsen; C: Lösungsstrukturen auf einer Dolomitoberfläche; D: Ausschnitt eines Dolomitkorns mit schwachem Diopsidbewuchs nach einem Jahr Reaktionszeit in "wasserfreier"  $\text{CO}_2$ -Phase; E: Paralleles Wachstum von sehr dünnen Talkplättchen und Diopsidnadeln auf Dolomitoberfläche; F: Ausschnittvergrößerung von Abb. 2E.

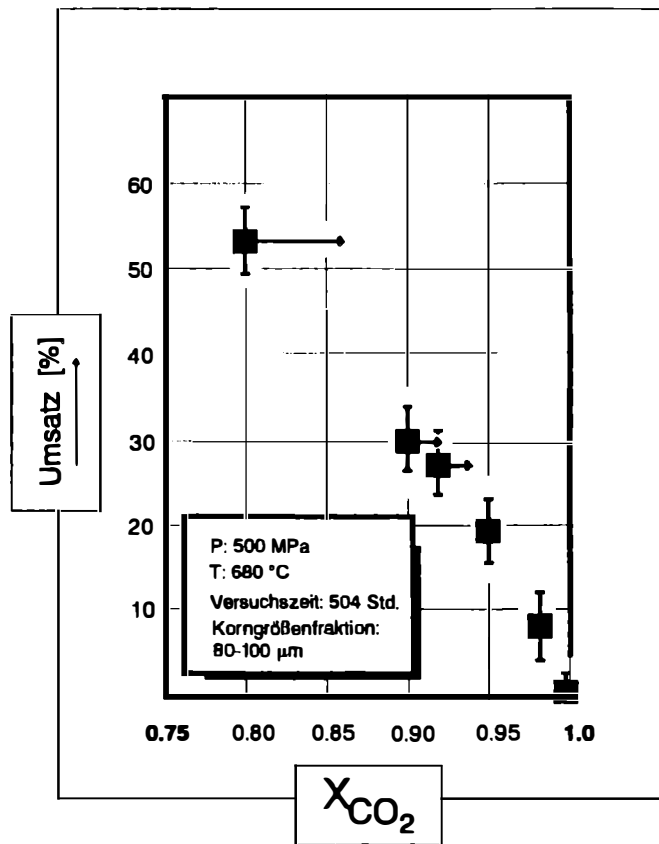


Abb. 3: Abhängigkeit des Reaktionsumsatz (der Reaktionsgeschwindigkeit) vom Wassergehalt der fluiden Phase (nach LÜTTGE & METZ, 1991).

Die hier dargestellten Ergebnisse beschränken sich im wesentlichen auf Untersuchungen zu zwei Dekarbonatisations- bzw. Dehydratisationsreaktionen. Die Arbeiten wurden durchgeführt in Zusammenarbeit mit P. Metz<sup>1</sup>, U. Neumann<sup>1</sup>, J. Walther<sup>2</sup>, E. Althaus<sup>2</sup>, W. Heinrich<sup>3</sup> und J. Widmer<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie, Universität Tübingen, Wilhelmstraße 56, D-74072 Tübingen

<sup>2</sup> Mineralogisches Institut, Universität Karlsruhe, Kaiserstraße 12, D-76131 Karlsruhe

<sup>3</sup> GeoForschungsZentrum, Telegrafenberg A17, D-14473 Potsdam

## Ergebnisse von Pulverexperimenten zur Reaktion: 1 Dolomit + 2 Quarz $\Rightarrow$ 1 Diopsid + 2 CO<sub>2</sub> und die Problematik gekoppelter Prozesse

Umsatz-Zeit-Experimente zur Diopsid-bildenden Hinreaktion aus Dolomit und Quarz (s. Abb. 2A) wurden bei 5000 bar und 680 °C (s. Abb. 1) in einer konventionellen Hydrothermalapparatur ausgeführt (LÜTTGE & METZ, 1991). Die Versuchszeiten betragen zwischen 20 Stunden und 365 Tagen (!). Der CO<sub>2</sub>-Gehalt der fluiden Phase, die binär aus H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> (produziert aus festem Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) gemischt wurde, variierte zwischen 80 und 100 Mol% CO<sub>2</sub> (s. Abb. 1). REM-Untersuchungen der Reaktionsgemische zeigen stets, daß die Reaktion über einen Lösungs-Kristallisations-Mechanismus (LKM) abläuft, und daß das einzige feste, thermodynamisch stabile Produkt Diopsid nahezu ausschließlich auf den Dolomitoberflächen kristallisiert (s. Abb. 2B, C). Der LKM wurde stets und unabhängig von den Wassergehalten der fluiden Phase beobachtet; d.h. auch unter "trockensten" Bedingungen, ohne die Zugabe von Wasser (Abb. 2D). Das bedeutet, daß die auf den Oberflächen der Reaktanden adsorbierte, äußerst geringe Wassermenge ausreicht, um einen Lösungsangriff zu erzielen. CO<sub>2</sub> hingegen mit keinem permanenten Dipolmoment und einem nur geringen Quadrupolmoment ist als weitgehend inert anzusehen. Als Folge nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmendem Wassergehalt ab (s. Abb. 3).

Die Abb. 4 - 7 zeigen Umsatz-Zeit-Ergebnisse, die mit unterschiedlichen Oberflächenverhältnissen der Edukte Dolomit und Quarz, bzw. durch Zugabe des Produkts Diopsid erzielt wurden. Durch unterschiedliche Wahl der verwendeten Korngrößenfraktionen lassen sich die Verhältnisse der Oberflächen problemlos variieren. Die Korrelation der Resultate mit REM-Studien belegt, daß die Reaktion solange grenzflächenkontrolliert abläuft, bis die Dolomitoberflächen vollständig mit Diopsid zugewachsen sind (s. LÜTTGE & METZ 1991). Die Resultate lassen den Schluß zu, daß die Reaktionsgeschwindigkeit während der ersten 600 - 800 Std. durch das Zusammenspiel von Dolomitauflösung und Diopsidkristallisation (Keimbildung und Wachstum) kontrolliert wird. Somit ist nicht, wie anfangs vermutet, die Auflösung eines der beiden Edukte allein, sondern die Auflösung des Dolomits gekoppelt mit den Prozessen der Diopsidkristallisation für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend. Im Vergleich dazu scheint die Auflösung von Quarz unter den angewendeten Versuchsbedingungen so schnell zu sein, daß sich bereits früh ein "steady state" der SiO<sub>2</sub>-Konzentration in der fluiden Phase einstellt. Diese Hypothese wird durch die von TESTER et al. (1994) erarbeiteten Ergebnisse zur Löslichkeit bzw. Lösungsgeschwindigkeit von Quarz sehr gestützt.

Alle bislang beschriebenen Teilschritte der Gesamtreaktion (Auflösung, Transport, Keimbildung und Produktwachstum) sind wiederum komplexe Prozesse, die aus einer Vielzahl von Elementarreaktionen bestehen.

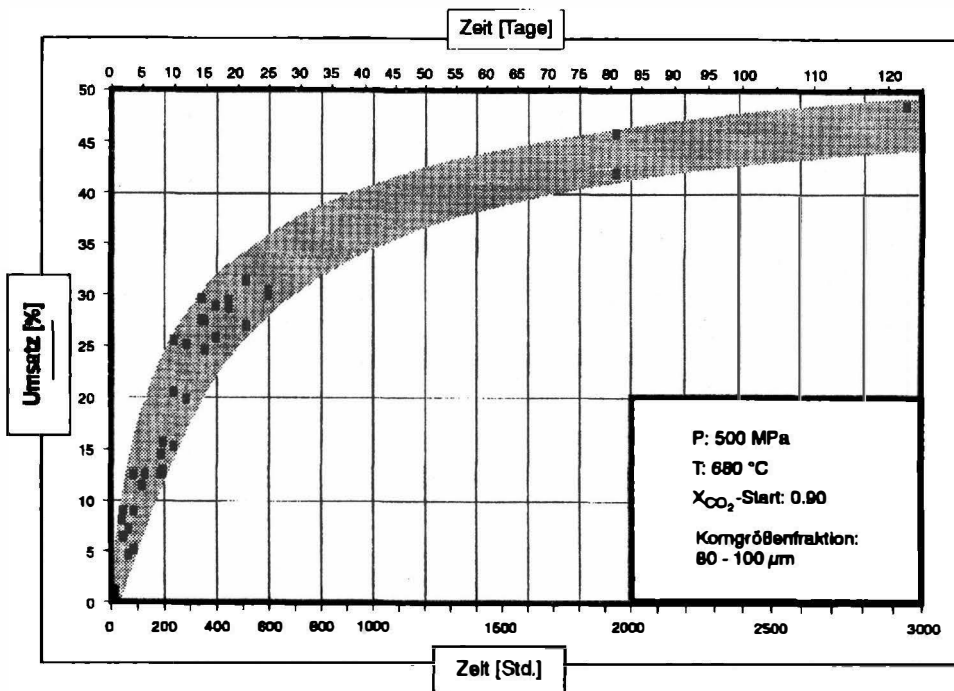
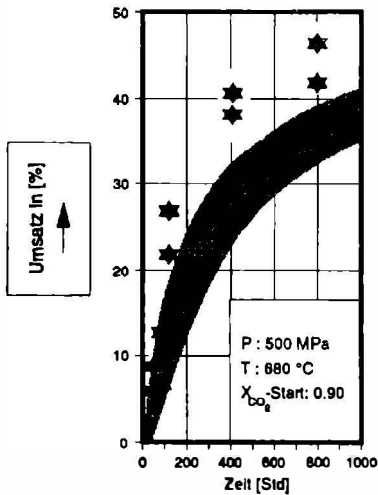


Abb. 4: Umsatz-Zeit-Daten von Versuchen (H08-H50, LÜTTGE & METZ, 1991), bei denen beide Edukte in einer Korngrößenfraktion (KGF) von 80 - 100 µm vorlagen.

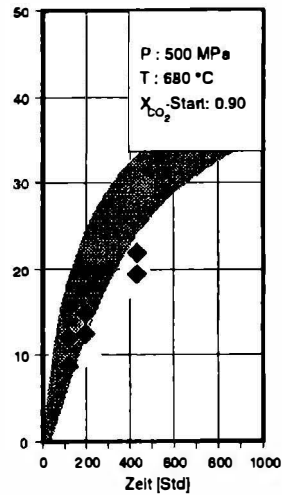
Die Abb. 8 veranschaulicht darüberhinaus den experimentellen Befund, daß der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß während der Reaktion wechselt; dies gilt auch unter konstanten P-T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub>-Bedingungen. Die Abbildung zeigt qualitativ die Entwicklung des Produkts der Ca- und Mg-Konzentrationen in der fluiden Phase mit der Reaktionszeit (t). Über die Art der gelösten Spezies (i) werden keine Annahmen gemacht. Nach der Initialphase (Phase I), die bis zur Bildung überkritischer Diopsidkeime dauert, bestimmt zunächst die Kristallisation des Diopsids die Gesamtgeschwindigkeit (Phase II). Danach ist die Auflösung des Dolomits von entscheidender Bedeutung (Phase III). Nach der experimentell ermittelten Versuchszeit von ca. 600 Std. ( $\approx$  35% Umsatz), sind die Dolomitoberflächen zugewachsen (Abb. 2B). Die Reaktionskinetik wird nun, wie auch das Umbiegen der Umsatz-Zeit-Kurve der Abb. 4 belegt, durch den Transport der gelösten Spezies durch den Diopsidsaum kontrolliert (Phase III und vgl. Abb. 9C u. F). Zur detaillierten Diskussion dieses Ablaufs siehe LÜTTGE & METZ (1991).

Abb. 5: H57-H66 mit vergrößerter Do-Oberfläche



Do: ca. 20 mg in 5 - 10 mm Fraktion  
ca. 4 mg in 80 - 100 mm Fraktion  
Qz: ca. 18 mg in 80 - 100 mm Fraktion

Abb. 6: H67-H72 mit vergrößerter Qz-Oberfläche

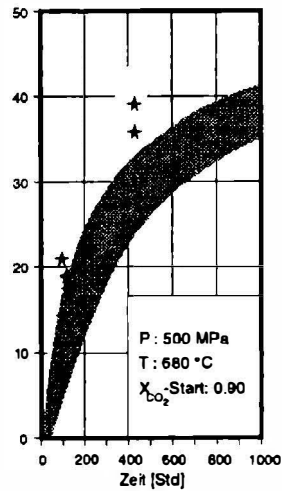


Do: ca. 24 mg in 80 - 100 mm Fraktion  
Qz: ca. 12 mg in 5 - 10 mm Fraktion  
ca. 4 mg in 80 - 100 mm Fraktion

Abb. 7: Versuche mit Diopald-Zusatz

Do: ca. 24 mg in 80 - 100 mm Fraktion  
Qz: ca. 18 mg in 80 - 100 mm Fraktion  
Dt: ca. 5 mg in 5 mm Fraktion

Die verschiedenen Signaturen geben jeweils die experimentellen Umsatz/Zeit-Daten der Versuche mit den angegebenen Kornfraktionen an. Zum Vergleich wurde der Streubereich der Versuche H08 - H50 punktiert in alle Diagramme eingezeichnet. In diesen Experimenten war die Kornfraktion sowohl für Dolomit- wie auch für Quarz-Bruchstücke stets 80-100 mm.



modifiziert nach LÜTTGE & METZ (1991)





Abb. 5: Umsatz-Zeit-Daten von Versuchen (H57-H66: LÜTTGE & METZ, 1991), bei denen 80 % des Dolomits in einer Korngrößenfraktion von 5 - 10 mm und die restlichen 20%, sowie der gesamte Quarz in einer KGF von 80 - 100 mm vorlagen. Der punktierte Bereich zeigt wie auch in den folgenden Abbn. 6 und 7 die Ergebnisse der Versuche H08-H50, die in Abb. 4 dargestellt sind.

Abb. 6: Umsatz-Zeit-Daten von Versuchen (H67-H72: LÜTTGE & METZ, 1991), bei denen 80 % des Quarz in einer Korngrößenfraktion von 5 - 10 mm und die restlichen 20 %, sowie der gesamte Dolomits in einer KGF von 80 - 100 mm vorlagen.

Abb. 7: Umsatz-Zeit-Daten von Versuchen (H73-H83: LÜTTGE & METZ, 1991), bei denen neben Dolomit und Quarz 3 bzw. 5 mg Diopsid in der Ausgangsmischung vorlagen.

---

Daneben wurden weitere Untersuchungen durchgeführt: Der Einfluß der Initialphase auf den weiteren Verlauf der Reaktion konnte mit einer modifizierten, schnelleren Aufheizmethode untersucht werden (LÜTTGE & NEUMANN, eingereicht). Dabei zeigte sich, daß bereits geringe Änderungen der Startbedingungen bei im übrigen konstanten Randbedingungen größere Änderungen der Kinetik bewirken (LÜTTGE et al., 1994). Es wurde desweiteren festgestellt, daß eine parallele, allerdings meist untergeordnete Bildung von metastabilem Talk (s. Abbn. 2E, F) unter nahezu allen Versuchsbedingungen abläuft (LÜTTGE & METZ, 1991; LÜTTGE & NEUMANN, 1993a; NEUMANN & LÜTTGE, 1993). Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Reaktanden wurde ebenso untersucht wie der Einfluß chloridischer Lösungen (NEUMANN & LÜTTGE, 1994) und Veränderungen der Kinetik mit Annäherung an das Reaktionsgleichgewicht (LÜTTGE & NEUMANN, 1993b).

Trotzdem gelingt es in der zur Verfügung stehenden Zeit mit vertretbarem Einsatz nicht, selbst diese relativ einfache Mineralreaktion experimentell auch nur annähernd vollständig zu untersuchen. Um die Anzahl der notwendigen Experimente beschränken zu können und Aussagen bei beliebig veränderten Bedingungen treffen zu können, ist es deshalb notwendig, die Reaktionskinetik künftig zu modellieren.

### Erster Versuch einer Modellierung der Umsetzung

Die Reaktion (8) ist in mineralogisch-petrologischer Hinsicht im Vergleich zu vielen anderen als relativ einfach zu bezeichnen: Zwei feste Edukte (Dolomit und Quarz) erzeugen in einer reinen Dekarbonatisierung nur ein festes Produkt (Diopsid) und  $\text{CO}_2$ . Auf dieser Tatsache beruht die Auswahl dieser Reaktion für die vorgetragenen Studien.

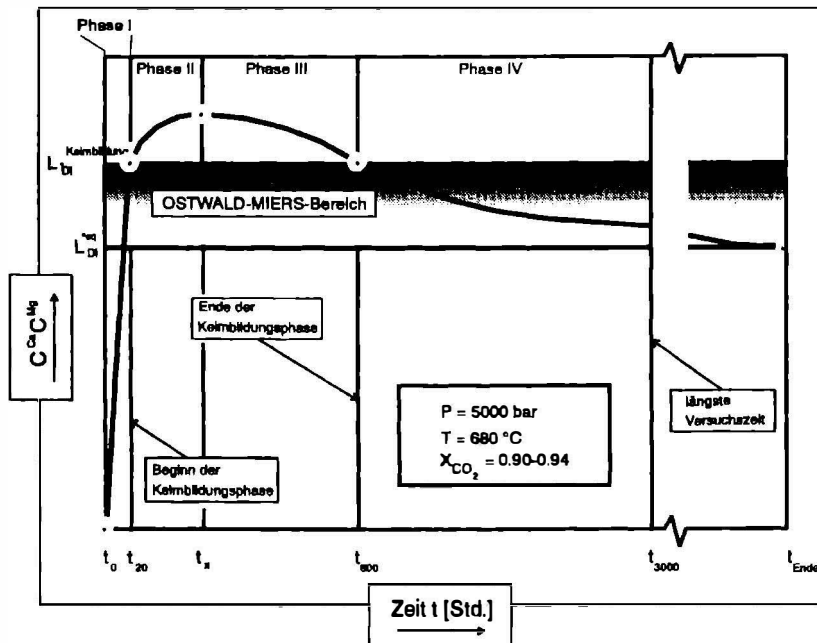


Abb. 8: Entwicklung des Konzentrationsprodukts mit der Zeit. Während der Initialphase lösen sich die Edukte Dol und Qtz auf. Konzentrationen in der fluiden Phase aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  - und damit auch deren Produkt - steigt an. Ab dem Beginn der Phase II ist das Löslichkeitsprodukt des Diopsids soweit überschritten, daß Di-Keime gebildet werden. Die Keimbildung hält über einen Zeitraum von ca. 600 Std. an. Danach wird das Produkt der krit. Keimbildung unterschritten und es findet nur noch Kristallwachstum statt (Phase III). Am theoretischen Ende der Reaktion muß sich bei stöchiometrischer Zusammensetzung der Ausgangsmischung der Wert des  $L_{Di}$  einstellen.

Im Hinblick auf die Kinetik, also in physikalisch-chemischer Betrachtungsweise, ist sie noch immer sehr komplex. Die von LÜTTGE & METZ (1991, s. Appendix) aus den im vorangegangenen Kapitel dargestellten Überlegungen entwickelte Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{(a(H^+))}{V} \left[ k_{Dol}^+ A_{Dol} \left( 1 - \frac{a_{Ca} a_{Mg}}{L_{Dol}^{*eq}} \right) + k_{Di}^+ A_{Di} \left( 1 - \frac{a_{Ca} a_{Mg}}{L_{Di}^{*eq}} \right) \right] \quad (1)$$

gilt nur unter der Voraussetzung, daß die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration in der fluiden Phase nach kurzer Zeit ein "steady state" erreicht und die Änderung des  $X_{\text{CO}_2}$ -Wertes der fluiden Phase so gering ist, daß sie vernachlässigt werden kann.

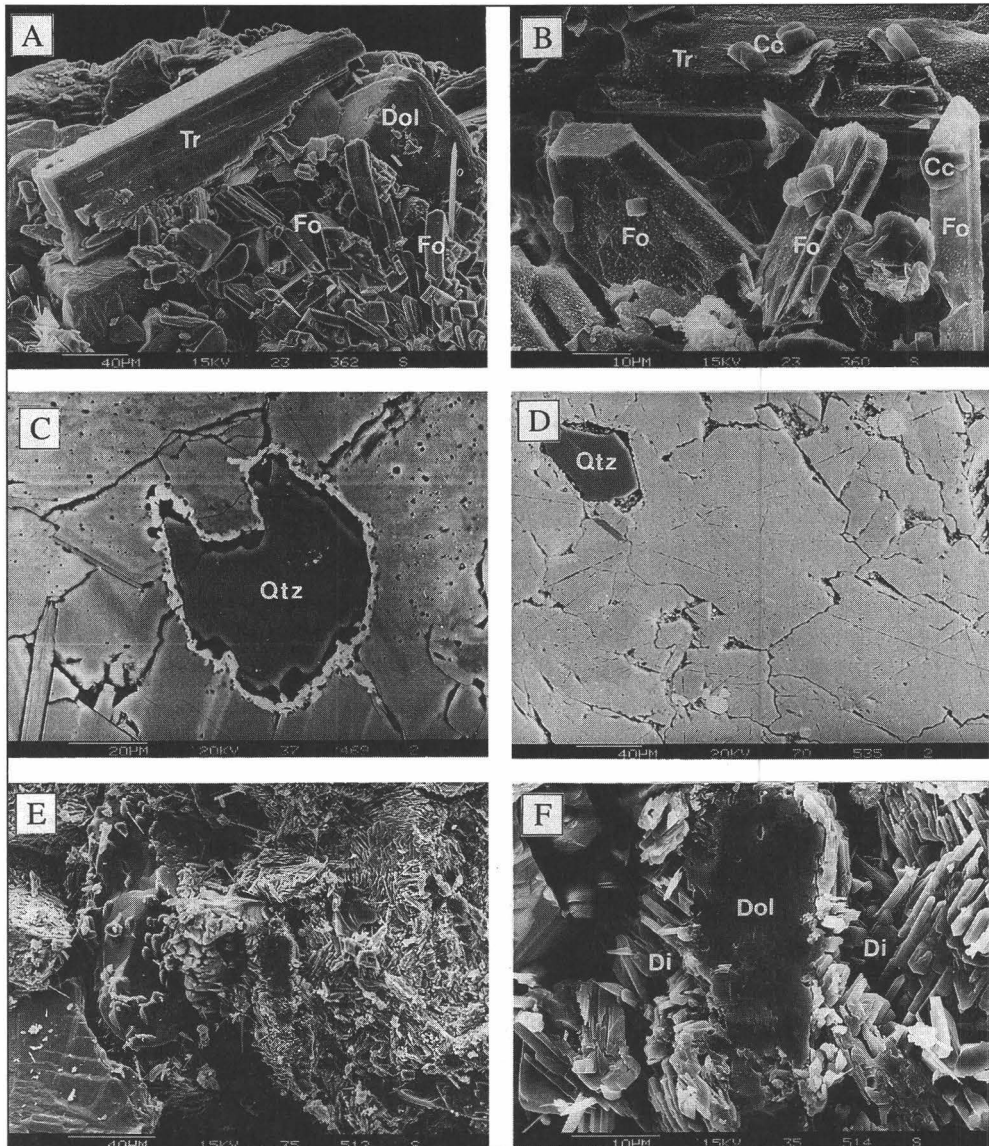
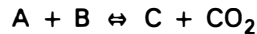


Abb. 9: REM-Aufnahmen von Versuchen zur Reaktion (9) und zur Reaktion (8).  
 A: Reaktionsgemisch aus einem Versuch zur Forsterit- und Calcit-bildenden Reaktion (9): diese Produkte wachsen unabhängig von den Eduktoberflächen Dolomit und Tremolite; B: Tafelig ausgebildete Forsteritkristalle und kleine Calcit-rhomboeder; C: Mikroreaktionssystem in einem Quarz-Dolomit-Marmor: Es bildet sich eine typische Corona-Textur, der Diopsid (weiß) wächst wie im Pulverexperiment ausschließlich am Dolomit; hellgrau: Dolomitmatrix, dunkelgrau: Quarz; D: In den Quarz-freien Bereichen der Dolomitmatrix findet keine Diopsidbildung statt; E: Zum Vergleich: Reaktionsgemisch aus einem unter gleichen Bedingungen durchgeführten Pulverexperiment; F: Ausschnitt-vergrößerung aus (Abb. 9e): das aufgebrochene Dolomitkorn ist von Diopsidkristallen ummantelt.

Für den allgemeinen Fall, d.h. ohne diese Voraussetzung, muß der mathematische Ansatz deutlich erweitert werden und erfordert dann einen erheblich größeren Rechenaufwand.

Die Reaktion vollständig experimentell zu untersuchen, ist dazu trotzdem keine Alternative. So schätzt TILLER (1991, S. 3ff.) für ein Kristallwachstumsproblem ab, daß zur vollständigen experimentellen Beschreibung des Systems mit j Parametern und k Variablen, wobei  $j+k \sim 20$  gilt,  $10^3$  bis  $10^4$  Experimente benötigt würden. Dies entspräche bei 1 - 10 zu ermittelnden Datenpunkten pro Tag bereits einer Arbeitszeit von ca. 3 Mannjahren. Dieser Zeitraum ist wegen der hier notwendigen, deutlich längeren Versuchszeiten noch viel zu niedrig angesetzt. Das macht deutlich, daß der Versuch selbst ein solch "einfaches" System experimentell vollständig beschreiben zu wollen, unrealistisch ist, wenn es als klassische "black box" betrachtet werden muß. Als Folge dieser Überlegungen ergab sich - wie bereits angedeutet - die Notwendigkeit, die Kinetik der Reaktion zu modellieren, um den Einfluß der verschiedenen Parameter auf die Reaktionskinetik auch mit Hilfe eines Computers studieren zu können.

Basierend auf den im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Ergebnissen und dem von LÜTTGE & METZ 1991 (s. Appendix) entwickelten mathematischen Ansatz, wurde ein allgemeines Modell erarbeitet, das die Koppelung von Kristallauflösung und -wachstum für eine Reaktion des Typs



mit Hilfe eines Systems von Differentialgleichungen beschreibt. Das Programm berechnet numerisch die Konzentrationsänderungen  $dc_{ij}$  mit der Änderung der Reaktionszeit  $dt$ . Als Arbeitsmittel stand eine Spark-Workstation der Fa. SUN zur Verfügung, die mit einem IBM-kompatiblen 486er PC vernetzt ist. Das Programm ist in FORTRAN77 geschrieben, die Ausgabe der Daten und deren graphische Darstellung erfolgt mit Hilfe von EXCEL 4.0 der Fa. MICROSOFT.

Für den allg. Fall der Auflösung bzw. Kristallisation eines Minerals  $j$  ( $= \Theta$ ) kann Gleichung (1) in abgeänderter Form wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{dc_{ij}}{dt} = \text{sgn} \left[ \log \frac{\prod a_i^{v_i}}{K_j} \right] k_j^+ \frac{A_j}{V} v_{ij} (a_{H^+})^{n_j} \prod a_i^{m_j} \left[ \left( 1 - \frac{\prod a_i^{v_i}}{K_j} \right)^{m_j} \right] \quad (2)$$

Dabei ist  $dc_{ij}$  die Änderung der Konzentration einer Spezies  $i$  eines Minerals  $j$  aufgrund des Kristallisations- oder Auflösungsprozesses;  $dt$  die Änderung der Zeit;  $a_i$  die Aktivität einer Spezies  $i$ ;  $K_j$  die Gleichgewichtskonstante;  $k_j^+$  die Geschwindigkeitskonstante des Auflösungsprozesses des Minerals  $j$ ;  $A_j$  die Oberfläche des Minerals  $j$ ;  $V$  das Volumen der fluiden Phase;  $v_{ij}$  der stöchiometrische Koeffizient der Spezies  $i$  im Mineral  $j$  und  $n_j$ ,  $m_j$  und  $v_j$  sind Konstanten.

Diese Gleichung wird in ganz ähnlicher Form auch von STEEFEL & LASAGA (1994) verwendet. Für die untersuchte Reaktion (8) müssen  $i = 3$  gelöste Spezies ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ )<sup>1</sup> und  $j = \Theta = 3$  feste Phasen (Dolomit, Quarz und Diopsid) berücksichtigt werden.

Für die Berechnungen werden zunächst drei Vereinfachungen vorgenommen:

$$n_i = 0 \quad (3a)$$

$$n_j = 0 \quad (3b)$$

$$m_j = 1 \quad (3c)$$

Mit  $n_i = n_j = 0$  werden die Wasserstoffprotonenaktivität und der Einfluß von Lösungsgenossen in "nullter" Näherung gleich 1 gesetzt, da zu diesen Parametern derzeit keine Daten vorliegen.  $m_j = 1$  vereinfacht die Differentialgleichung wesentlich durch die Annahme eines linearen Geschwindigkeitsgesetzes. LASAGA (1986) und STEEFEL & LASAGA (1994) sehen eine Möglichkeit, den Parameter  $m_j$  experimentell zu bestimmen. Die vorgenommenen Vereinfachungen können rückgängig gemacht oder geändert werden, ohne das Modell bzw. den Programmablauf zu gefährden.

Das Gleichungssystem besteht für die Reaktion (8) aus  $i \times j = 9$  Teilgleichungen, die miteinander gekoppelt (vgl. hierzu LÜTTGE & METZ, 1991), vom Rechenprogramm parallel, numerisch gelöst werden.

Auch in Zukunft werden Modellrechnungen die Naturuntersuchungen und Experimente nicht ersetzen können. Aus der Modellierung der Reaktionskinetik ergibt sich aber die Möglichkeit, beliebige Parameter in weiten Bereichen zu variieren und ihren Einfluß auf die Kinetik zu untersuchen. Die Richtigkeit der Berechnungen kann dann durch wenige, gezielte Schlüsselexperimente überprüft werden. Damit sollte künftig die Fähigkeit zur Voraussage der Abläufe bei heterogenen Mineralreaktionen erlangt werden, so etwa im Bereich der Metamorphose, vor allem aber auch in umweltrelevanten Fragen. Gleichzeitig könnte der experimentelle Aufwand erheblich reduziert und damit Kosten und Zeit gespart werden.

### Mikrothermometrische Untersuchungen der fluiden Phase

Von grundsätzlicher Bedeutung für das Verständnis der Kinetik ist die Frage, ob die fluide Phase während der Experimente - also während des Ablaufs der Reaktion - homogen zusammengesetzt ist oder nicht? Bislang wurde stets, insbesondere für die Experimente mit Mineralpulvern und keinen bis niedrigen Salinitäten, aufgrund des hohen Fluid-Fest-Verhältnisses, des relativ großen Porenraumes und der schnellen Diffusion eine homogene fluide Phase vorausgesetzt. Direkte Messungen

---

<sup>1</sup> Über die Art der unter den P-T-X-Bedingungen des Experimentes vorliegenden Spezifikation der Komplexe werden hier keine Annahmen gemacht.

zur Überprüfung dieser Hypothese fehlen bislang, da "in situ" also unter den P-T-Bedingungen des Experiments aus technischen Gründen nicht gemessen werden kann. Neben "extraction-*quench*"-Methoden bieten Fluideinschlüsse in Kristallen einen Ausweg.

Beim Kristallisationsvorgang sowohl in der Natur, als auch unter Laborbedingungen werden solche Einschlüsse im Kristallgebäude häufig und in den verschiedensten Mineralen gebildet. Die so "*in situ*" eingeschlossene Gasphase kann dann nach Abschluß des Experiments mikrothermometrisch untersucht werden. Ein erheblicher Vorteil von experimentell erzeugten Einschlüssen gegenüber natürlich gebildeten ist die exakte Kenntnis der während der Bildung herrschenden P-T-Bedingungen. Deshalb kann die Zusammensetzung der fluiden Phase im Einschluß sehr genau bestimmt werden.

Zur Klärung der gestellten Frage werden die in verschiedenen Kristallen mikrothermometrisch bestimmten Ergebnisse mit der bekannten, weil exakt vorgegebenen Zusammensetzung der fluiden Phase des Experiments verglichen. Die nachfolgend dargestellte Studie (LÜTTGE et al., eingereicht) wurde mit Hilfe einer Forsterit-bildenden Reaktion durchgeführt. Olivin ist aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften und seines Habitus ausgezeichnet als Wirt für Fluid-Einschlüsse geeignet. Der über die Reaktion (8) gebildete Diopsid kommt hierfür wegen des nadeligen bzw. stengeligen Habitus nicht in Betracht.

Die primären Fluid-Einschlüsse wurden mit Hilfe der konventionellen Hydrothermalapparatur über die Reaktion:



erzeugt. Forsterit (zusammen mit Calcit) wurde bei 670 ° ( $X_{\text{CO}_2} = 0.10 - 0.16$ ) bzw. 720 °C ( $X_{\text{CO}_2} = 0.40 - 0.44$ ) und jeweils 5000 bar gebildet (s. Abb. 1). Dazu wurden stöchiometrische Mischungen aus natürlichem Dolomit (0.7 Gew.% FeO) und synthetischem Quarz über 24 bzw. 240 Std. in Gegenwart einer fluiden Phase aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O den Versuchsbedingungen ausgesetzt. Die neugebildeten Forsteritkristalle weisen eine Vielzahl von Fluid-Einschlüssen auf, die mit Hilfe des Polarisationsmikroskops und einem separaten Heiz- bzw. Kühltisch (Eigenbau: WALTHER, 1981) mikrothermometrisch nach der im Anhang der Arbeit dargestellten Methode (vgl. auch WALTHER, 1981) untersucht wurden.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen (s. auch Abb. 10), daß die bei 670 °C gebildeten Forsteritkristalle drei grundsätzlich verschiedene Einschlußtypen aufweisen: (1) Einschlüsse, die die Gesamtzusammensetzung der fluiden Phase während des Versuchs repräsentieren ( $X_{\text{CO}_2} = 0.10 - 0.16$ ); (2) Einschlüsse, die etwas geringere CO<sub>2</sub>-Gehalte aufweisen als die Ausgangszusammensetzung der fluiden Phase ( $X_{\text{CO}_2} = 0.08$ ); und (3) Einschlüsse, die mit einem  $X_{\text{CO}_2}$ -Wert von 0.26 deutlich höhere CO<sub>2</sub>-Konzentrationen besitzen, als die pauschale Endzusammensetzung der fluiden Phase aufwies. Fluid-Einschlüsse in Forsteriten, die bei 720 °C gebildet wurden, zeigen dagegen im Vergleich zur Pauschalzusammensetzung der fluiden Phase am Ende des Experiments stets signifikant erhöhte CO<sub>2</sub>-Gehalte, nämlich bis zu 60 Mol% CO<sub>2</sub>.

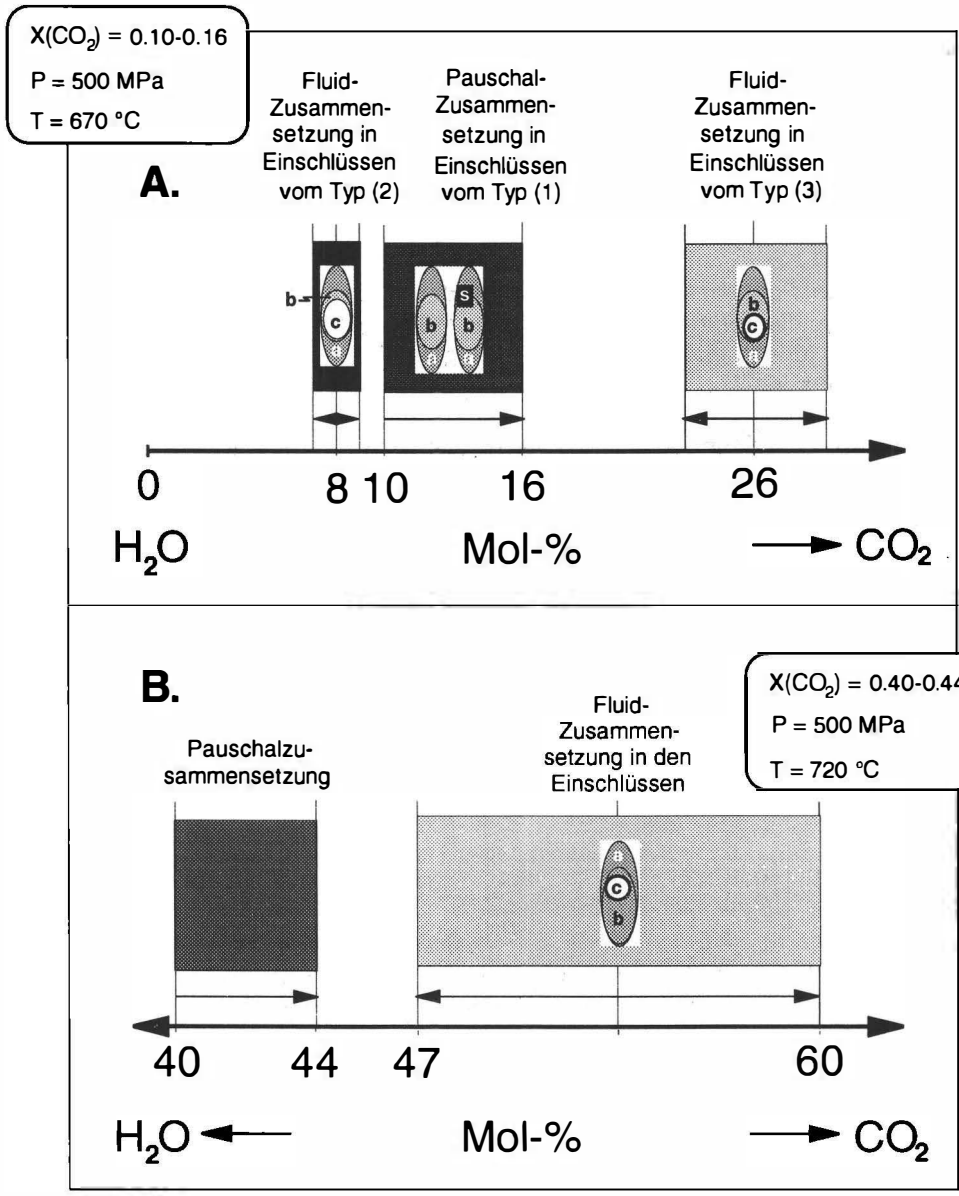


Abb. 10: A, B. Graphische Darstellung der in den einzelnen Einschlüssen gemessenen Fluidzusammensetzungen im Vergleich zu der vorgegebenen Pauschalzusammensetzung der fluiden Phase während des Experiments.

Vorangegangene Untersuchungen von HEINRICH et. al. (1986, 1989) haben gezeigt, daß auch diese Reaktion unter den gewählten Versuchsbedingungen stets über einen LKM abläuft. Dabei wachsen die Forsteritkristalle bei niedrigen CO<sub>2</sub>-Gehalten der fluiden Phase (z.B. 10 Mol-% CO<sub>2</sub>) unabhängig von den Edukten, deren Oberflächen frei bleiben (s. Abb. 9A, B). Bei mittleren Gehalten, ab ca. 40 Mol-% CO<sub>2</sub> kommt es auf den Oberflächen der Dolomite zur Kristallisation. Mit diesem Verhalten können die unterschiedlichen Fluidzusammensetzungen erklärt werden:

- A. Bei einer Pauschalzusammensetzung der fluiden Phase von  $X_{\text{CO}_2} = 0.10$  wachsen die Forsterite - wie erwähnt - frei in den Kornzwischenräumen. Bei einer anzunehmenden Normalverteilung der Edukte Dolomit und Tremolit im Reaktionsgemisch ist mit drei prinzipiell verschiedenen Konstellationen zu rechnen:
1. (meist) Umgebungen für Forsterit, die von Tremolit + Dolomit gebildet werden,
  2. (seltener) Umgebungen, die nur von Dolomit gebildet werden und
  3. (noch seltener) Umgebungen, die nur von Tremolit gebildet werden.

Unter der Voraussetzung, daß sich die Fluidzusammensetzung in den einzelnen Mikrosystemen nahezu stationär verhalten kann, d.h. sich nicht ständig austauscht, kann sich im Fall (2) CO<sub>2</sub> und im Fall (3) H<sub>2</sub>O anreichern. Dann können in den Umgebungen (1) Forsterite mit Einschlüssen wachsen, die in etwa die Pauschalzusammensetzung der fluiden Phase widerspiegeln, in der Umgebung (2) solche, die erhöhte CO<sub>2</sub>-Gehalte aufweisen und in der Umgebung (3) Forsterite, die Einschlüsse mit höheren Wassergehalten aufweisen, als die Anfangszusammensetzung der fluiden Phase hatte.

- B. Im Fall der mittleren CO<sub>2</sub>-Gehalte ( $X_{\text{CO}_2} = 0.4$  bzw.  $0.5$ ) wachsen die Forsterite auf den sich auflösenden Dolomitkörnern und damit in einem CO<sub>2</sub>-Gradienten. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß die Homogenisierung der fluiden Phase langsamer erfolgt als die CO<sub>2</sub>-Produktion. Das würde die wesentlich höheren Kohlendioxidgehalte in Einschlüssen solcher Forsterite erklären.

- Bei Gültigkeit des vorgeschlagenen Modells wäre die fluide Phase im Experiment, entgegen den bisherigen Vorstellungen, zumindest unter den hier gewählten P-T-X-Bedingungen nicht homogen zusammengesetzt. Da in der Natur mit wesentlich langsameren Transport- und Austauschbedingungen zu rechnen ist, hat das Ergebnis wahrscheinlich auch größere Bedeutung für die Reaktionskinetik bei der Gesteinsmetamorphose. Dies umso mehr, weil Dekarbonatisations- und Dehydratisationsreaktionen bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der fluiden Phase unterschiedliche Abstände zu ihrer T-X-Gleichgewichtskurve aufweisen (s. Abb. 1). Dies würde für die hier untersuchte Forsterit- und Calcit-bildende Reaktion bedeuten, daß sie in Gesteinsbereichen mit höheren CO<sub>2</sub>-Gehalten langsamer abläufe als in wasserreicheren.



## Experimentelle Untersuchungen an natürlichen Gesteinsproben; Vergleich mit Ergebnissen von Pulverexperimenten

Zu Beginn wurden experimentelle Ergebnisse vorgestellt, die mit Mineralpulvern definierter Korngrößenfraktionen als Ausgangsmaterial erzielt wurden. Die Vorteile dieser Arbeitsmethode liegen auf der Hand: Die Edukte sind stöchiometrisch in Bezug auf die zu untersuchende Pauschalreaktion einzuwiegen; dabei können sehr reine, wenn notwendig auch synthetische Ausgangsminerale verwendet werden. Einheitliche und reproduzierbare Korngrößenfraktionen sind einfach und in beliebiger Menge herzustellen. Die Geschwindigkeit der Umsetzung ist relativ schnell und erlaubt somit das Laborstudium in nahezu allen Phasen der Reaktion. Gleichzeitig müssen mögliche Nachteile der Methode berücksichtigt werden (s. z.B. KERRICK et al. 1991 (S. 621ff.) und Rubie & Thompson 1985). Die Oberflächenbeschaffenheit von Mineralpulvern und ihr Einfluß auf die Reaktionskinetik steht hier an erster Stelle. Der Einfluß der Mineraloberflächen ist von Bedeutung, aber kein grundsätzliches Problem, das die Anwendung der Pulvermethode in Frage stellt. Das in solchen Experimenten gewöhnlich hohe fluid/fest-Verhältnis und eine notwendigerweise relativ große Überschreitung der Gleichgewichtsbedingungen der zu untersuchenden Reaktion stellen weitere Kritikpunkte dar, die die (direkte) Anwendbarkeit solcher Untersuchungsergebnisse auf natürliche Systeme in den Augen mancher Kritiker zumindest fraglich erscheinen lassen. Dabei fällt auf, daß es sich häufig um Meinungsäußerungen oder Plausibilitätserklärungen handelt. Eine systematische Untersuchung der meisten Zusammenhänge fehlt bislang.

Aus diesen Gründen muß also die Möglichkeit geprüft werden, ob die mit Pulvermethoden ermittelten experimentellen Ergebnisse auf natürliche Systeme angewendet werden können.

Bei der Umsetzung dieses Vorhabens besteht die Schwierigkeit zunächst darin, daß es derzeit keine Möglichkeit gibt, die Richtigkeit der Ergebnisse von Pulverexperimenten durch direkten Vergleich mit natürlichen metamorphen Gesteinen zu verifizieren oder zu falsifizieren. Im Dünnschliff können zwar Reaktionstexturen untersucht werden, die meisten Informationen über die Kinetik der Umsetzung können daraus aber nicht bzw. nur in Teilen (LASAGA et al., 1994) gewonnen werden.

Für eine nähere Untersuchung dieser Problematik muß deshalb zunächst eine Methode entwickelt werden, die den Vergleich von Laborergebnissen mit natürlichen Befunden ermöglicht. Dabei steht das Problem der Gleichgewichtsüberschreitung zunächst im Vordergrund. Die für den Ablauf der Reaktion in der Natur tatsächlich notwendige Überschreitung der Gleichgewichtsbedingungen ist auch nach derzeitigem Stand der Diskussion noch nicht befriedigend geklärt. Allgemein wird von einer niedrigen, gleichgewichtsnahen Situation für natürliche Systeme ausgegangen. Es gibt aber auch Autoren, die durchaus eine höhere Überschreitung des Gleichgewichts in Betracht ziehen (s. z.B. LASAGA & RYE, 1994).

Tatsache ist, daß niedrige Überschreitungen der Gleichgewichtsbedingungen - etwa im Bereich zwischen 1° und 5 °C - unter Laborbedingungen im Hinblick auf die

daraus resultierende, extrem langsame Reaktionsgeschwindigkeit, den experimentellen Fehler und die mangelnde Präzision der thermodynamischen Berechnungen prinzipiell nicht realisiert werden können. Für viele Reaktionen, so z.B.



(vgl. Abb. 1) sind hohe Überschreitungen der Gleichgewichtstemperatur ( $> 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zur Keimbildung der thermodynamisch stabilen Produkte notwendig (DACHS & METZ, 1988). Deshalb muß für alle vergleichenden Untersuchungen meist eine relativ hohe Überschreitung der Gleichgewichtstemperatur akzeptiert werden, auch wenn das nicht direkt auf natürliche Systeme übertragbar sein sollte.

Das zweite Problem ist die Verwendung bzw. die experimentelle Handhabung eines "natürlichen" Systems im Labor. Naheliegend ist die Verwendung eines natürlichen Gesteins, daß die entsprechende Ausgangsparagenese enthält. Um ein solches Gestein in einer Hochdruckapparatur einsetzen zu können, ist die Herstellung geeigneter repräsentativer Proben notwendig. Zu diesem Zweck können Gesteinszylinder aus dem Ausgangsmaterial mit Hilfe eines Diamant-Hohlbohrers gewonnen werden. Für die hier diskutierte Studie wurden eine ganze Anzahl Quarz-Dolomit-Marmore auf ihre Eignung geprüft. Zwei Kriterien sind dabei von besonders wichtiger Bedeutung:

- (1) Das Gestein muß möglichst einfach zusammengesetzt sein, d.h. es darf keine für die Reaktion unerwünschten Mineralphasen enthalten, die an der Umsetzung teilnehmen könnten. Dies würde die Ergebnisse beeinflussen, wäre zwar für viele natürliche Systeme nicht ungewöhnlich, ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen von reinen Pulversystemen wäre aber nicht mehr möglich.
- (2) Das Gestein muß hinreichend feinkörnig sein; z.B. sollten im Falle kieseliger Dolomitgesteine die Quarzkörner zudem möglichst gleichmäßig in der Dolomitmatrix verteilt sein. Die Begründung ergibt sich aus der limitierten Größe der im Hochdruckexperiment einzusetzenden Gesteinsprobe. Bei den verwendeten Autoklaven ist der Bohrungsdurchmesser 7 mm. Damit und mit den verwendeten Goldkapseln ( $\emptyset$  5 mm) ist der max. Durchmesser des Gesteinszylinders auf ca. 4.5 mm bei einer Länge<sup>2</sup> von 20 mm begrenzt. Eine zu große Korngröße des Gesteins würde der notwendigerweise guten statistischen Verteilung der Quarzkörner im Wege stehen.

Für den direkten Vergleich der experimentellen Ergebnisse ist es schließlich noch wichtig, das sog. Konzept der Mikrosysteme einzuführen (s. u. und LÜTTGE & METZ, 1993). Im konkreten Fall wurden Experimente zur Hinreaktion



---

<sup>2</sup> Die Länge der Probe wird durch das Plateau des thermischen Gradienten im Autoklaven bestimmt.

in der konventionellen Hydrothermalapparatur mit Zylindern eines Quarz-Dolomit-Marmors von Bad Kleinkirchheim (Österreich) als Ausgangsmaterial durchgeführt. Die Versuchszeit betrug 92 Tage, die P-T-X-Bedingungen waren mit 680 °C, 5000 bar und einem  $X_{\text{CO}_2}$ -Startwert von 0.90 die gleichen wie bei den Pulverexperimenten. Das Fluid/Fest-Verhältnis betrug in diesem Fall jedoch nicht 1:4, sondern nur 1:37; das entspricht einem  $\text{H}_2\text{O}$ /Fest-Verhältnis von ca. 1:740.

Damit konnten die Resultate nach der Versuchsauswertung also die REM-Untersuchungen und die Umsatzberechnungen direkt mit den Ergebnissen der Pulverexperimente (LÜTTGE & METZ, 1991) hinsichtlich des Mechanismus und der Kinetik der Umsetzung verglichen werden. Für das Studium der durch die Reaktion entstandenen Texturen wurde ein Längsschnitt durch den Gesteinszylinder angefertigt, und dessen Oberfläche mit einer Politur versehen, wie sie auch für Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde üblich ist. Dieses Präparat wurde dann mit Hilfe des REM's mit Sekundärelektronen (SE) und rückgestreuten Elektronen (BSE) untersucht.

Als wichtigstes Ergebnis ist festzustellen und u.a. durch Abb. 9C belegt, daß der Diopsid in sog. Corona-Texturen um die einzeln oder in Gruppen vorkommenden Quarzkörner wächst - aber ausschließlich an den Dolomitoberflächen. D.h. die Reaktion läuft nur dort ab, wo Quarz und Dolomit eng benachbart im Gestein auftreten. Hingegen sind die Quarz-freien Bereiche der Dolomitmatrix auch stets frei von Diopsid (s. Abb. 9D). Um die Ergebnisse dieser Versuche nun direkt mit denen der Pulverexperimente vergleichen zu können, wird das Konzept der Mikrosysteme eingeführt. Dabei wird das Gestein als eine Ansammlung von Mikrosystemen aufgefaßt, die untereinander über fluid gefüllte Intergranulare miteinander verbunden sind. Jedes Mikrosystem ist definiert als das jeweilige Quarzkorn, umgeben mit der Menge Dolomit, die notwendig ist, um mit dem gesamten Quarz zu Diopsid +  $\text{CO}_2$  zu reagieren.

Die REM-Studien zeigen, daß die Reaktion in den Mikrosystemen wiederum über einen LKM abläuft, ganz so wie auch in den Versuchen mit Mineralpulvern. Solange der Diopsid nicht die gesamte Oberfläche des Dolomits bedeckt, läuft die Reaktion auch in den Mikrosystemen des Gesteinszylinders oberflächenkontrolliert ab (vgl. LÜTTGE & METZ, 1991). Außerhalb der Mikrosysteme aber, in deren nächster Umgebung, ist die Reaktion transportkontrolliert, nämlich durch den Transport der Si-Spezies in der Fluid gefüllten,  $\text{CO}_2$ -reichen Intergranulare. In der Quarz-freien Dolomitmatrix findet zumindest während der 92-tägigen Versuchszeit keine Reaktion statt (s. Abb. 9D). Berechnungen und Messungen des Reaktionsumsatzes in beiden Versuchsarten zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in der gleichen Größenordnung liegt, d.h. im Gesteinszylinder ist die Geschwindigkeit nur weniger als Faktor 2 langsamer.

Aus diesen Ergebnissen kann der Schluß gezogen werden, daß hinsichtlich des Geschwindigkeits-bestimmenden Schrittes, der Geschwindigkeit selbst, sowie der resultierenden Texturen im Prinzip keine Unterschiede zwischen Gesteinszylinder- und Pulverexperiment bestehen.

Mit geeigneten Ausgangsgesteinen können künftig eine Vielzahl von für die Metamorphose wichtigen Reaktionen untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können dann mit den Resultaten von Pulverexperimenten verglichen werden. Auf diese Weise ist zumindest eine deutliche Annäherung an natürliche Systeme möglich, wenn man von der notwendig hohen Überschreitung der Gleichgewichtstemperatur einmal absieht.

Versuche mit Gesteinszylindern stellen damit sicherlich eine "Brücke" zwischen natürlichen Systemen und Laborversuchen mit Mineralpulvern dar.

### Danksagung

Ich danke der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft (ÖMG) sehr herzlich für die freundliche Einladung. Den Herren Prof. Dr. Hoinkes, Prof. Dr. Tillmanns, Prof. Dr. Richter, Dr. Brandstätter, Dr. Koller, Dr. Götzinger und Dr. Mogessi danke ich für die freundliche Aufnahme an ihren Instituten, die herzliche Gastfreundschaft und zahlreiche interessante Gespräche. Ein wesentlicher Teil der vorgestellten Ergebnisse wurde in Projekten (Me 440/2 und Me 440/3) erarbeitet, die durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) finanziert wurden.

### Literatur

- BLUM, A.E., LASAGA, A.C. (1987): Monte Carlo simulations of surface reaction rate laws. - In: STUMM, W., (Ed.) Aquatic surface chemistry: Chemical processes at the particle-water interface. - J. Wiley and Sons, 255 - 292.
- BLUM, A.E., LASAGA, A.C. (1988): Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. - *Nature*, **331**, 431 - 433.
- BLUM, A.E., LASAGA, A.C. (1991): The role of surface speciation in the dissolution of albite. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2193 - 2201.
- BLUM, A.E., YUND, R.A., LASAGA, A.C. (1990): The effect of dislocation density on the dissolution rate of quartz. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 283 - 297.
- BURCH, T.E., NAGY, K.L., LASAGA, A.C. (1994): Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. - *Chem. Geol.*, **105**, 137 - 162.
- DACHS, E., LÜTTGE, A., METZ, P. (1989): Mechanism of diopside-formation in siliceous dolomites: 1. Results of powder experiments. - *Terra Abstr.* **1**, supplement.
- DACHS, E., METZ, P. (1988): The mechanism of the reaction  $1 \text{ tremolite} + 3 \text{ calcite} + 2 \text{ quartz} \rightleftharpoons 5 \text{ diopside} + 3 \text{ CO}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$ : results of powder experiments. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, **100**, 542 - 551.
- GOTTSCHALK, M. (1990): Intern konsistente thermodynamische Daten im System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-H}_2\text{O-CO}_2$ . Dissertation, Universität Tübingen, Tübingen, Germany.
- HEINRICH, W., METZ, P., BAYH, W. (1986): Experimental investigation of the mechanism of the reaction:  $1 \text{ tremolite} + 11 \text{ dolomite} \rightleftharpoons 8 \text{ forsterite} + 13 \text{ calcite} + 9 \text{ CO}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$ . - *Contrib. Mineral. Petrol.*, **93**, 215 - 221.

- HEINRICH, W., METZ, P., GOTTSCHALK, M. (1989): Experimental investigation of the kinetics of the reaction: 1 tremolite + 11 dolomite  $\rightleftharpoons$  8 forsterite + 13 calcite + 9 CO<sub>2</sub> + 1 H<sub>2</sub>O. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, **102**, 163 - 173.
- JORDAN, G., METZ, P., LÜTTGE, A. (1992): Metastabile Talkbildung im Tremolit-Stabilitätsfeld. - *Beih. Eur. J. Mineral.*, **4**, 136.
- KÄSE, H.-R., METZ, P. (1980): Experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomites. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, **73**, 151 - 159.
- KERRICK, D.M., LASAGA, A.C., RAEBURN, S.P. (1991): Kinetics of heterogeneous reactions. - In: KERRICK, D.M. (Ed.) *Contact metamorphism*. *Rev. Mineral.* **26**, MSA, Washington D.C., 847 S.
- LASAGA, A.C. (1986): Metamorphic reaction rate laws and development of isograds. - *Min. Mag.*, **50**, 359 - 373.
- LASAGA, A.C., BLUM, A.E. (1986): Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2363 - 2379.
- LASAGA, A.C., EVANS, D.A., BRANDON, M.T., AGUE, J.J. (1994): New advances in geospeedometry: applications to tectonic rates in the Cascade Core Complex, Washington, USA. - *International Mineralogical Association 16th general meeting, Pisa, Italy*, 234.
- LASAGA, A.C., RYE, D.M. (1994): Spatial scales associated with mineral kinetics and metamorphic implications. - *International Mineralogical Association 16th general meeting, Pisa, Italy*, 234.
- LASAGA, A.C., SOLER, J.M., GANOR, J., BURCH, T.E., NAGY, K.L. (1994): Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2361 - 2386.
- LÜTTGE, A., METZ, P. (1991): Mechanism and kinetics of the reaction: 1 dolomite + 2 quartz  $\rightleftharpoons$  1 diopside + 2 CO<sub>2</sub> investigated by powder experiments. - *Can. Mineral.*, **4**, 803 - 821.
- LÜTTGE, A., METZ, P. (1993): Mechanism and kinetics of the reaction: 1 dolomite + 2 quartz  $\rightleftharpoons$  1 diopside + 2 CO<sub>2</sub>: a comparison of rock-sample and of powder experiments. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, **115**, 155 - 164.
- LÜTTGE, A., METZ, P., REHLÄNDER, R. (1987): Concepts of the mechanism of decarbonation reactions in siliceous carbonates. - *Terra Cognita*, **7**, 253.
- LÜTTGE, A., NEUMANN, U. (1993a): Side reactions: An experimental study of metastable phase formation. - *GSA 1993 annual meeting, Boston (USA)*; A-214.
- LÜTTGE, A., NEUMANN, U. (1993b): Change of the reaction mechanism of a decarbonation reaction approaching equilibrium conditions: An experimental investigation. - *Terra Abstr.*, **5**, 354.
- LÜTTGE, A., NEUMANN, U., JENKINS, D.M. (1994): Is the initial stage of heterogeneous mineral reactions the key understanding the kinetics? - *GSA 1994 annual meeting, Seattle, Washington, USA, American Geological Society*, A-290.
- LÜTTGE, A., NEUMANN, U. (eingereicht): A new heating method using conventional hydrothermal apparatus: I. method, application and first results. - *Amer. Min.*
- LÜTTGE, A., METZ, P., WALTHER, J., ALTHAUS, E., HEINRICH, W. (eingereicht): Trapping of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid inclusions in forsterite of a synthesized calc-silicate paragenesis. - *Eur. J. Mineral.*

- MATTHEWS, A. (1980): Influence of kinetics and mechanism in metamorphism: a study of albite crystallisation. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 387 - 402.
- MATTHEWS, A. (1985): Kinetics and mechanisms of the reaction of zoisite to anorthite under hydrothermal conditions: reaction phenomenology away from the equilibrium region. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 89, 110 - 121.
- MATTHEWS, A., GOLDSMITH, J.R. (1984): The influence of metastability on reaction kinetics involving zoisite formation from anorthite at elevated pressures and temperatures. - *Amer. Mineral.*, 69, 848 - 857.
- MOONSUP, C., FAWCETT, J.J. (1986): A kinetic study of clinocllore and its high temperature equivalent forsterite-cordierite-spinel at 2 kbar water pressure. - *Amer. Mineral.*, 71, 68 - 77.
- NAGY, K.L., BLUM, A.E., LASAGA, A.C. (1991): Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80 C and pH 3. The dependence on solution saturation state. *Amer. J. Sci.*, 291, 649 - 686.
- NAGY, K.L., LASAGA, A.C. (1992): Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3: The dependence on solution saturation state. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3093 - 3111.
- NAGY, K.L., LASAGA, A.C. (1993): Simultaneous precipitation kinetics of kaolinite and gibbsite at 80°C and pH 3. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 4329 - 4335.
- NAGY, K.L., STEEFEL, C.I., BLUM, A.E., LASAGA, A.C. (1990): Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite: Initial results at 80°C with application to porosity evolution in a sandstone. Prediction of reservoir quality through chemical modeling. - In: MESHRI, I.D., ORTOLEVA, P.J. (Eds.): Prediction of reservoir quality through chemical modeling, 85 - 101.
- NEUMANN, U., LÜTTGE, A. (1993): Kinetic and mechanism of a decarbonation reaction: A comparison of single crystal and powder experiments. - GSA 1993 annual meeting, Boston (USA), 25, A-214.
- NEUMANN, U., LÜTTGE, A. (1993): Reaktionskinetik und Stöchiometrie: Die Problematik von Parallelreaktionen. II. Ergebnisse von Experimenten mit Einkristallen. - *Beih. Eur. J. Mineral.*, 5, 82.
- NEUMANN, U., LÜTTGE, A. (1994): Experimentelle Untersuchungen zum Einfluß chloridischer Lösungen auf die Kinetik einer Dekarbonatisierungsreaktion. - *Beih. Eur. J. Mineral.*, 6, 196.
- RIMSTIDT, J.D., BARNES, H.L. (1980): The kinetics of silica-water reactions. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1683 - 1699.
- RUBIE, D.C., BREARLEY, A.J. (1987): Metastable melting during the breakdown of muscovite + quartz at 1 kbar. - *Bull. Mineral.*, 110, 533 - 549.
- RUBIE, D.C., CHAMPNESS, P.E., BREARLEY, A.J. (1986): Experimental studies of reaction mechanisms and problems of extrapolating kinetic data in the pressure-temperature plane. - International Symposium of Experimental Mineralogy, Nancy (F).
- RUBIE, D.C., THOMPSON, A.B. (1985): Kinetics of metamorphic reactions at elevated temperatures and pressures: An appraisal of available experimental data. In: THOMPSON, A.B., RUBIE, D.C., (Eds.): Metamorphic reactions. - Springer: New York, 291 S.

- SCHRAMKE, J.A., KERRICK, D.M., LASAGA, A.C. (1987): The reaction muscovite + quartz = andalusite + K-feldspar + water. Part 1. Growth kinetics and mechanism. - Amer. J. Sci., 287, 517 - 559.
- TANNER, S.B., KERRICK, D.M., LASAGA, A.C. (1985): Experimental kinetic study of the reaction: calcite + quartz = wollastonite + carbon dioxide, from 1 to 3 kilobars and 500° to 850°C. - Amer. J. Sci., 285, 577 - 620.
- TESTER, J.W., WORLEY, W.G., ROBINSON, B.A., GRIGSBY, C.O., FEERER, J.L. (1994): Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625°C. - Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 2407 - 2420.
- THOMPSON, A.B., RUBIE, D.C., (Eds.) (1985): Metamorphic reactions. Advances in physical geochemistry. - Springer: New York, 291 S.
- WALTHER, J. (1981): Fluide Einschlüsse im Apatit des Carbonatits vom Kaiserstuhl (Oberrheingraben): Ein Beitrag zur Interpretation der Carbonatitgenese. - Dissertation, Universität Karlsruhe.
- WIDMER, J., METZ, P., LÜTTGE, A. (1994): Experimentelle Untersuchungen zur Kinetik der Talkbildung. - Beih. Eur. J. Mineral., 6, 309.