

**DER EINFLUSS DES TITANIT-AKTIVITÄTSMODELLS AUF DIE LAGE VON  
TITANIT-INVOLVIERENDEN MINERALREAKTIONEN AUS DEN METABASITEN  
DES SPRONSERTALES (SÜDTIROL, ITALIEN)**

von

**Martina Tribus & Peter Tropper**

Institut für Mineralogie und Petrographie  
Universität Innsbruck, Innrain 52f, A-6020 Innsbruck, Österreich

**Zusammenfassung**

Die Lage von berechneten Mineralreaktionen ist stark von der Wahl der Aktivitätsmodelle der beteiligten Phasen abhängig. In dieser Untersuchung von Metabasiten aus dem Spronsertal wurden ausgewählte titanit-involvierende Reaktionen auf ihre Abhängigkeit von der Wahl des Aktivitätsmodells für Titanite hin untersucht. In den Untersuchungen wurde deutlich, dass je nach verwendetem Titanit-Aktivitätsmodell diese titanit-involvierenden Reaktionskurven im *P-T* Raum versetzt werden. Dabei markieren jene Berechnungen, welche mit dem molekularen Aktivitätsmodell durchgeführt worden sind, die *P* Untergrenze und die Reaktionskurven, welche auf dem gekoppelten Mischungsmodell basieren, die *P* Obergrenze. So beträgt der Versatz der Reaktionskurven bei einem  $X_{Ti}$  Unterschied von ca. 0.02 bereits zwischen 10°C und 50°C und 0.4 bis 1.5 kbar, je nach Reaktion und stöchiometrischem Koeffizienten von Titanit.

**Einführung**

Grundlage für die Berechnung von Mineralreaktionen bildet die Aktivität der in die Reaktion involvierten Minerale. Diese ist von dem verwendeten Aktivitätsmodell abhängig. Wichtigste Größe für die Berechnung von Aktivitätsmodellen ist das chemische Potential einer Phase ( $\mu_i$ ), das sich aus dem Standardpotential ( $\mu_i^0$ ) und aus der Abweichung von diesem idealen Verhalten, die von der Aktivität der Komponente *i* der Phase ( $a_i$ ) abhängig ist, zusammensetzt. Daher gilt:  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ . Das chemische Standardpotential kann in thermodynamischen Tabellen nachgeschlagen werden, während sich die Aktivität ( $a_i$ ) aus den mineralchemischen Messungen (zum Beispiel an der Mikrosonde) der Phasen in den Proben ergibt. Die Aktivität bildet somit die Brücke zwischen der idealisierten Annahme vom Mischungsverhalten der Phasenkomponenten (z.B. Almandin etc.) und der realen Zusammensetzung eines Minerals. Man unterscheidet zwischen idealen und nicht-idealen Aktivitätsmodellen (SPEAR, 1995).

*Ideale Mischungsmodelle:* Diese idealen Modelle zeichnen sich durch eine ideale Mischbarkeit zwischen den Phasenkomponenten aus. Dabei nehmen die Mischungsenthalpie ( $\Delta H_{\text{mixing}}$ ) und das Mischungsvolumen ( $\Delta V_{\text{mixing}}$ ) jeweils einen Wert von 0 an. Die Mischungsentropie ( $\Delta S_{\text{mixing}}$ ) ist allerdings niemals 0. Daher gilt:  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i$ . Je nach Mischungsverhalten unterscheidet man zwischen einem molekularen und einem ionischen Mischungsmodell (SPEAR, 1995).

*Molekulares Mischungsmodell:* Das einfachste, in Mineralen aber nie tatsächlich verwirklichte Modell, ist das molekulare Mischungsmodell. Dieses Modell geht von der Annahme aus, dass die Komponenten als ganze Formeleinheiten, also als Moleküle, unabhängig von ihren kristallographischen Positionen im Gitter mischen. Beispiel am Granat:  $X_{\text{Py}} = X_{\text{Mg}} = a_{\text{Py}}$ . Dieses Modell gibt daher die Obergrenze für die numerischen Werte der Aktivitäten dar.

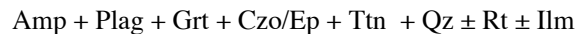
*Ionisches Modell (mixing on sites):* Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass die Mischung der Kationen auf bestimmten kristallographischen Plätzen im Gitter auftritt. Dabei kann zwischen einfachen und komplexen Mischungen unterschieden werden. Die einfache ionische Mischung impliziert eine Mischung auf einem bestimmten Gitterplatz. Beispiel am Granat:  $(\text{Fe,Mg})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ;  $a_{\text{Alm}} = X_{\text{Fe}}^3$  oder  $a_{\text{Py}} = X_{\text{Mg}}^3$ . Das komplexe ionische Modell erlaubt Mischungen auf mehreren kristallographischen Plätzen. Es gilt die Annahme einer statistischen Verteilung der Komponenten. Beispiel am Granat:  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Ca})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ;  $a_{\text{Alm}} = X_{\text{Fe}^{2+}}^3 \cdot X_{\text{Al}}^2$ ;  $a_{\text{Andr}} = X_{\text{Ca}}^3 \cdot X_{\text{Fe}^{3+}}^2$ . Dieses Modell gibt die Untergrenze für die numerischen Werte der Aktivität an, da hier mehrere Molenbrüche miteinander multipliziert werden. Diese zwei ionischen Modelle erlauben eine zufällige Mischung auf den jeweiligen Gitterplätzen (random mixing on all sites). In einigen Mineralen kommt es aber zu einem gekoppelten Kationenaustausch auf bestimmten kristallographischen Positionen. Gute Beispiele dafür sind die Tschermak-Substitution ( $\text{MgSi} \leftrightarrow \text{AlAl}$ ) oder die Plagioklas-Substitution ( $\text{NaSi} \leftrightarrow \text{CaAl}$ ). Man spricht dann vom ideal gekoppelten Mischungsmodell. Beispiel am CATS:  $\text{Ca}^{\text{M2}}\text{Al}^{\text{M1}}(\text{Al,Si})^{\text{T}}\text{O}_6$ ;  $a_{\text{CATS}} = 4 \cdot X_{\text{Ca}}^{\text{M2}} \cdot X_{\text{Al}}^{\text{M1}} \cdot X_{\text{Si}}^{\text{T}} \cdot X_{\text{Al}}^{\text{T}}$ . Bei diesem Modell muß allerdings ein zusätzlicher Korrekturfaktor (beim Beispiel CATS „4“) angewandt werden damit die Aktivität des reinen Endgliedes wieder einen Wert von 1 annimmt.

*Nicht-ideale Mischungsmodelle:* In den nicht-idealen Aktivitätsmodellen gilt  $\Delta V_{\text{mixing}} \neq 0$  und  $\Delta H_{\text{mixing}} \neq 0$ . Diese Abweichungen vom idealen System werden mittels eines Korrekturfaktors welcher als Aktivitätskoeffizient ( $\gamma$ ) bezeichnet wird, beschrieben. Solche nicht-idealen Mischungsmodelle beinhalten also neben der mineralchemischen Zusammensetzung ( $X_i$ ) zusätzlich einen Aktivitätskoeffizienten ( $\gamma$ ). Daher gilt wieder:  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ . Die Aktivität  $a_i$  einer Komponente  $i$  in der Mischphase ist das Produkt aus dem Molenbruch  $X_i$  und dem Aktivitätskoeffizienten der Komponente  $i$  einer Mischphase und kann angeschrieben werden als  $a_i = X_i \cdot \gamma_i$ . Beispiel am Granat (Almandin-Komponente im Granatmischkristall):  $\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ;  $a_{\text{Alm}} = (X_{\text{Fe}} \cdot \gamma_{\text{Fe}})^3 \cdot (X_{\text{Al}} \cdot \gamma_{\text{Al}})^2$ . Der Aktivitätskoeffizient ist eine Funktion von mineralchemischer Zusammensetzung ( $X_i$ ),  $P$  und  $T$ . Mit zunehmender Temperatur nähert sich dieser Koeffizient dem Wert 1 an. Die Mischungsenthalpie, die Mischungsentropie und die Gibbsche freie Energie dieser Mischung sind daher nicht-ideal. Diese Energie setzt sich aus einem idealen und einem nicht-idealen („excess“) Anteil zusammen. Die Polynome, welche diese Exzessfunktion beschreiben, beinhalten Koeffizienten, die sog. Margules Parameter ( $W_G$ ).

Natürliche nicht-ideale Mischkristalle zeichnen sich entweder durch eine symmetrische (reguläre) oder eine asymmetrische (subreguläre) Exzessfunktion aus. Je nachdem unterscheidet man zwischen symmetrischen (mit einem Margules Parameter) und asymmetrischen (mit zwei Margules Parametern) Mischungsmodellen (SPEAR, 1995).

### Geologischer Überblick und Petrographie der Metabasite

Im SE des Ötztal-Stubai Komplexes liegt der HP-betonte Texel Komplex. Dieser wird zum sog. eo-Alpinen Hochdruckgürtel (eo-Alpine High Pressure Belt = EHB) gezählt. Im N und NW wird dieser Texel Komplex vom Ötztal-Stubai Komplex überlagert. Im S überlagert der Texel Komplex die Austroalpinen Einheiten des Ortler-Campo Komplexes und im SE grenzt er an die Südalpinen Einheiten. Lithologisch setzt sich der Texel Komplex im Bereich des Spronsertals und des Saltausertals hauptsächlich aus Metasedimenten zusammen. Untergeordnet treten Orthogneise, Amphibolite, Eklogit-Amphibolite, Eklogite und Metakarbonate auf. Bei den untersuchten Proben aus dem Spronsertal handelt es sich um Amphibolite mit folgender Hauptparagenese:



Als Ti-führende Phasen kommen in den Amphiboliten aus dem Spronsertal die Minerale Titanit, Ilmenit und Rutil vor, wobei Titanit am häufigsten vertreten ist. Die Akzessorien Ilmenit und Rutil treten nie als eigenständige Körner auf, sondern bilden immer Einschlüsse im Titanit (Abb. 01). Rutil und Ilmenit sind häufig miteinander verwachsen, sodaß sich keine exakte Aussage bezüglich der Kristallisationsfolge machen läßt. Während die Ilmenite und Rutil ausschließlich in xenomorpher Form vorliegen, zeigen einige Titanite den typischen briefkuvertförmigen Habitus senkrecht zur kristallographischen c-Achse. Der Gehalt an Al in den Titaniten liegt zwischen 0.03 und 0.05 apfu, an (F+OH) zwischen 0.04 und 0.07 apfu und die Werte für Fe<sup>3+</sup> streuen zwischen 0.006 und 0.012 apfu (TRIBUS, 2009).

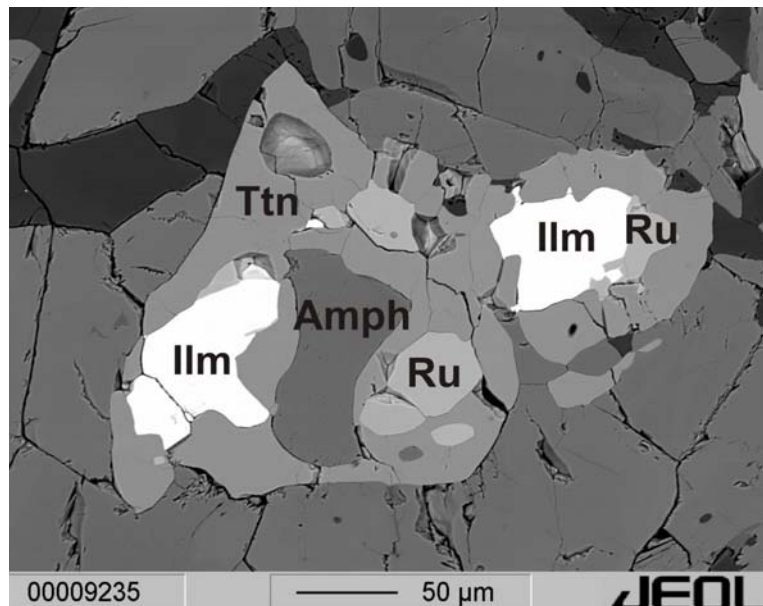


Abb.01.:  
BSE-Bild von Titanit-  
Ilmenit-Rutil-Aggregaten  
mit Amphibol-Einschluss..

### Titanit-Aktivitätsmodelle

In den letzten Jahren wurden in mehreren Arbeiten diverser Autoren die thermodynamischen Eigenschaften und Stabilitäten von Titanit-Mischkristallen diskutiert (TROPPEL et al. 2002, 2008; HARLOV et al., 2005 ; TROITZSCH & ELLIS, 2002). Abweichungen von der idealen Titanit-Zusammensetzung ( $\text{CaTiSiO}_4\text{O}$ ) ergeben sich durch Kationen- und Anionen-Substitutionen [ $\text{Ca}(\text{Ti, Al, Fe}^{3+})\text{SiO}_4(\text{O, F, OH})$ ]. Die dominierenden strukturellen Einheiten im Titanit sind Ketten von  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern, welche über eine Ecke miteinander verknüpft sind. Diese Ketten sind über  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder verbunden. Das führt zur Bildung eines  $[\text{TiOSiO}_4]^{2-}$ -Gitters mit großen Hohlräumen in denen Ca-Atome in irregulären, siebenfach koordinierten Polyedern angeordnet sind. Ein  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ist über eine seiner Kanten mit einem solchen  $\text{CaO}_7$ -Polyeder verknüpft. Ein  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder teilt sich vier seiner Kanten mit dem  $\text{CaO}_7$ -Polyeder. Es gibt pro Formeleinheit ein O-Atom, O1, das nicht an ein  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder gebunden ist, und welches durch OH und F ersetzt werden kann. Diese O1-Position stellt jenes O-Atom dar, welches zwei  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder in der Kette miteinander verbindet (DEER, HOWIE & ZUSSMAN, 1992) (Abb. 02).

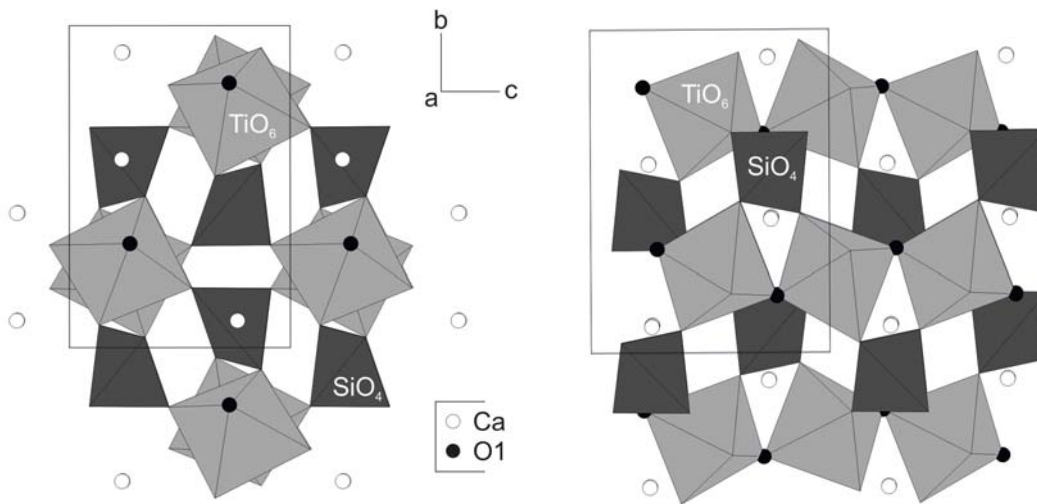


Abb.02.:

Titanit-Struktur mit eingetragener O1-Position (schwarze Punkte); senkrecht zur kristallographischen a-Achse (rechts), und senkrecht zur kristallographischen c-Achse (links).

Die Substitution von Kationen kann auf jeder der drei Kationen-Positionen (Ti, Ca, Si) stattfinden. In natürlichen, kristallinen Gesteinen spielt die Substitution auf der Si-Position allerdings eine untergeordnete Rolle. In den Aktivitätsmodellen wird ausschließlich die Kationen-Substitution auf der oktaedrischen Ti-Position berücksichtigt. Neben Ti und Al kann auf dieser Position zudem  $\text{Fe}^{3+}$  eingebaut werden. Um den Ladungsverlust durch den Einbau der trivalenten Kationen  $\text{Fe}^{3+}$  und Al auszugleichen, wird das Sauerstoffatom auf der O1-Position durch F oder OH ersetzt. Durch die Substitution von  $\text{Al}+\text{F} \leftrightarrow \text{Ti}+\text{O}$  wird die Struktur des Minerals nicht verändert. Diese Al+F Substitution kann in natürlichen Titaniten sehr ausgeprägt auftreten, trotzdem gibt es keine vollständige Mischbarkeit im System  $\text{CaTiSiO}_4\text{O} - \text{CaAlSiO}_4\text{F}$ .

Diese kann nur experimentell erreicht werden (TROITZSCH & ELLIS, 2002; TROPPER et al., 2002). Die Al+OH  $\leftrightarrow$  Ti+O Substitution in Richtung Al-OH Endglied, Vuagnatit, hingegen verläuft nicht isostrukturell. Der zunehmende Einbau von Al führt zu einer Kontraktion der Oktaeder und dadurch zu einer Verkleinerung der Titanit-Einheitszelle. Diese Tatsache zeichnet Al-reiche Titanite als Indikatoren für erhöhte Druckbedingungen aus. Während Al-F Titanite über einen weiten *P* Bereich vorkommen ist das Auftreten der Al-OH Substitution typisch für niedrig temperierte Bedingungen (ENAMI, et al., 1993).

*Ideale Titanit-Aktivitätsmodelle:* Das einfachste, molekulare Modell, geht davon aus, dass die Kationen-Substitution ausschließlich auf der Ti-Position auftritt und somit der Anteil an Ti auf dieser Position ( $X_{Ti}$ ) der Aktivität  $a_{CaTiSiO_4O} = X_{Ti}$  entspricht. MANNING & BOHLEN (1991) untersuchten das random mixing Modell, welches zufällige Mischungen auf allen Kationen-Positionen und den fünf Anionen-Positionen erlaubt. Dadurch ergibt sich eine Titanit-Aktivität von  $a_{CaTiSiO_4O} = X_{Ca}X_{Ti}X_{Si}X_O^5$ . Da sich jedoch die Substitution von F und OH ausschließlich auf die O1-Position bezieht, wurde von TROPPER et al. (2002) basierend auf den Untersuchungen von OBERTI et al. (1991), das ideale gekoppelte ionische Modell beschrieben. Im Gegensatz zum random mixing Modell berücksichtigt dieses Modell die Tatsache, dass die Substitution der Anionen ausschließlich auf der O1-Position auftritt. Für das Aktivitätsmodell gilt demnach  $a_{CaTiSiO_4O} = X_{Ca}X_{Ti}X_{Si}X_O$ . Davon ausgehend, dass in kristalen Gesteinen auf der Si- und Ca-Position keine signifikanten Substitutionen auftreten, reduziert sich dieses Modell auf  $a_{CaTiSiO_4O} = X_{Ti}X_O$ .

*Nicht-ideale Titanit-Aktivitätsmodelle:* Grundlage zur Erstellung dieser Aktivitätsmodelle stellen experimentelle Untersuchungen diverser Autoren dar. Dabei gilt vor allem den Arbeiten von TROITZSCH & ELLIS (2002) und TROPPER et al. (2002) besonderes Augenmerk. TROITZSCH & ELLIS (2002) und TROPPER et al. (2002) untersuchten in ihren Arbeiten nicht-ideale Mischungsmodelle entlang der Zusammensetzung  $CaTiSiO_4O$ - $CaAlSiO_4F$ . Während TROITZSCH & ELLIS (2002) ein reguläres Aktivitätsmodell mit einem positiven Margulesparameter  $W_G$  bevorzugten, erstellten TROPPER et al. (2002) ein Modell dessen  $W_G$  Parameter einen negativen Wert annimmt. Durch diese zwei verschiedenen Ansätze ergeben sich unterschiedliche nicht-ideale Titanit-Aktivitäten. TROITZSCH & ELLIS (2002) verwendeten für ihre Berechnungen zwei Aktivitätsmodelle, ein Multi-site mixing Modell (MM) und ein local charge balance Modell (LCB). Das MM Modell erlaubt eine unabhängige Verteilung von F und Al auf den jeweiligen Positionen, während das LCB Modell von einer gekoppelten Al-F Substitution ausgeht. Daraus ergeben sich folgende Formulierungen:

$$\text{MM Modell: } a_{CaTiSiO_4O} = (X_{Ti}^2)\gamma_{CaTiSiO_4O}$$

$$\text{LCB Modell: } a_{CaTiSiO_4O} = (X_{Ti})\gamma_{CaTiSiO_4O}$$

In Abhängigkeit dieser Aktivitätsmodelle ergeben sich unterschiedliche Margules Parameter:

$$\text{MM Modell: } W_G = 13.6 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\text{LCB Modell: } W_G = -9.1 \text{ kJmol}^{-1}$$

Von den Autoren wird das MM Modell und der daraus resultierende positive Margules Parameter bevorzugt. Die Untersuchung von TROPPER et al. (2002) stützt sich auf ein local charge balanced (LCB) Modell:  $[a_{\text{CaTiSiO}_4} = (X_{\text{Ti}})\gamma_{\text{CaTiSiO}_4}]$ . Der Margules Parameter zeigt, im Gegensatz zu den Ergebnissen von TROITZSCH et al. (2002), eine ausgeprägte  $T$  Abhängigkeit und nimmt mit steigender Temperatur einen kleineren, negativen Wert an. Bei Temperaturen von  $1100^\circ\text{C}$  beträgt der Margules Parameter  $0.93 \pm 0.86 \text{ kJmol}^{-1}$ . Beim Vergleich der diversen Titanit-Aktivitätsmodelle in Abbildung 03 wird deutlich dass das ideale molekulare Modell die Obergrenze der berechneten Aktivitäten darstellt während das gekoppelte Mischungsmodell nach OBERTI et al. (1991) das Aktivitätsminimum markiert. Das reguläre Mischungsmodell von TROPPER et al. (2002) ergibt Aktivitäten, welche zwischen diesen beiden Modellen liegen, wobei sich die Aktivitäten zwischen 0 und  $0.4 X_{\text{Ti}}$  deutlich an das gekoppelte Mischungsmodell annähern. Das MM Modell, welches von TROITZSCH & ELLIS (2002) berechnet wurde, tendiert zwischen ca. 0.2 und  $0.4 X_{\text{Ti}}$  in Richtung molekularem Modell. Während die Abweichung der Titanit-Aktivität des gekoppelten Mischungsmodells vom molekularen Mischungsmodell zwischen  $X_{\text{Ti}} = 0-1$  eine symmetrische Kurve beschreibt zeigen die regulären Aktivitätsmodelle einen asymmetrischen Verlauf (Abb. 04)

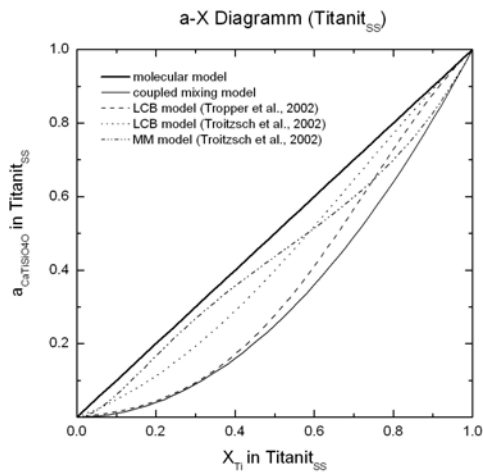


Abb.03.:  
Aktivitäten von  $a_{\text{CaTiSiO}_4}$  in Titanit<sub>SS</sub>  
unter Verwendung diverser Aktivitätsmodelle.

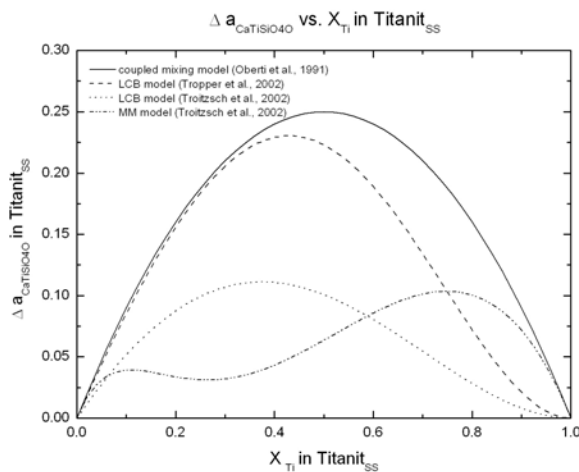


Abb.04.:  
Abweichung der verschiedenen idealen  
und realen Aktivitätsmodelle vom  
idealen molekularen Mischungsmodell  
(verläuft entlang der x-Achse  
bei  $\Delta a_{\text{CaTiSiO}_4}$  in Titanit<sub>SS</sub> = 0).

Die größten Abweichungen vom molekularen Modell und die entsprechenden  $X_{Ti}$ -Gehalte sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet:

|  | $X_{Ti}$ | $\Delta a_{CaTiSiO_4O}$ in Titanit <sub>SS</sub> |
|--|----------|--|
| Coupled mixing model (OBERTI et al., 1991) | 0.500    | 0.2500   |
| LCB model (TROPPEL et al., 2002)           | 0.420    | 0.2304   |
| LCB model (TROITZSCH et al., 2002)         | 0.380    | 0.0532   |
| MM model (TROITZSCH et al., 2002)          | 0.740    | 0.1264   |

Die diversen Mischungsmodelle bilden die Grundlage zur Berechnung der Aktivität der Titanite in dieser Untersuchung. Allerdings beziehen sich diese Modelle auf das Fe- und OH-freie System. Somit spielt in diesen Modellen die  $Fe^{3+}$ -Substitution, wie sie in natürlichen Titaniten auftritt, keine Rolle und wird nicht in die Berechnung des  $X_{Ti}$ -Gehaltes ( $X_{Ti} = Ti/(Ti+Al^{VI})$ ) mit einbezogen. Auf der O1-Position tritt demnach ausschließlich die F-Substitution auf ( $O = 1-F$ ). In natürlichen Titaniten erfolgt der  $Fe^{3+}$ - und OH-Einbau entlang der gekoppelten Substitution  $(Al, Fe^{3+}) + (F, OH) \leftrightarrow Ti + O$ . Daher ergeben sich in natürlichen Titaniten für die oktaedrisch koordinierte und die O1-Position folgende Molenbrüche:

$$X_{Ti} = Ti/(Ti+Al^{VI}+Fe^{3+})$$

$$X_{Al} = 1-(X_{Ti}+X_{Fe^{3+}})$$

$$O \text{ auf O1} = 1-(F+OH)$$

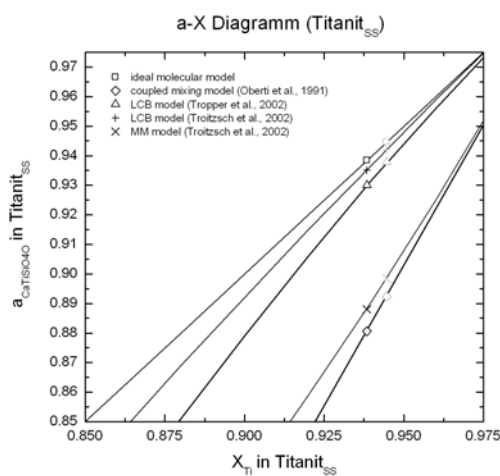


Abb.05.:

Ausschnitt aus dem a-X-Diagramm der Titanit<sub>SS</sub> mit den aus den Proben berechneten minimalen  $X_{Ti}$ -Gehalt der Titanite in Abhängigkeit des Berechnungsmodus für  $X_{Ti}$ .

$X_{Ti} = Ti/(Ti+Al^{VI}+Fe^{3+})$  (schwarze Punkte).

$X_{Ti} = Ti/(Ti+Al^{VI})$  (graue Punkte).

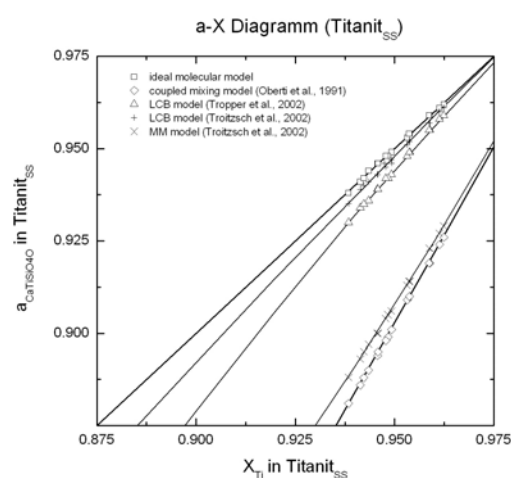


Abb.06.:

Ausschnitt aus dem a-X-Diagramm der Titanit<sub>SS</sub> mit den aus den Proben berechneten  $X_{Ti}$ -Gehalten der Titanite.

Aktivitäten von  $a_{CaTiSiO_4O}$  in Titanit<sub>SS</sub> unter Verwendung diverser Aktivitätsmodelle.

Um den Einfluß der verwendeten Molenbruchverrechnungsart ( $X_{Ti}$  ohne bzw. mit  $Fe^{3+}$ ) darzustellen wurde jener Titanit mit dem höchsten und dem niedrigsten Al-Gehalt ( $X_{Al} = 0.055$  und  $X_{Al} = 0.031$ ) zum Vergleich der diversen Aktivitätsmodelle herangezogen. Durch das Ignorieren des  $Fe^{3+}$ -Anteils im Titanit wird die Verunreinigung relativ kleiner weshalb sich der  $X_{Ti}$ -Gehalt zu höheren Werten verschiebt (Abb. 05). Aufgrund des geringen Al- und  $Fe^{3+}$ -Einbaus ( $\emptyset 0.041$  apfu Al,  $\emptyset 0.008$  apfu  $Fe^{3+}$ ) in den Titaniten aus den Proben handelt es sich um relativ reine Zusammensetzungen. Dies äußert sich auch in den  $X_{Ti}$ -Gehalten, welche einen durchschnittlichen Wert von 0.950 annehmen (Abb. 06).

### Der Einfluss der idealen Titanit-Aktivität auf die Lage ausgewählter Reaktionskurven

Um den Einfluss des gewählten Titanit-Aktivitätsmodells, mit den daraus resultierenden diversen Aktivitäten, auf die Lage der Reaktionen im P-T Raum zu verdeutlichen, wurden folgende Modellreaktionen ausgewählt:

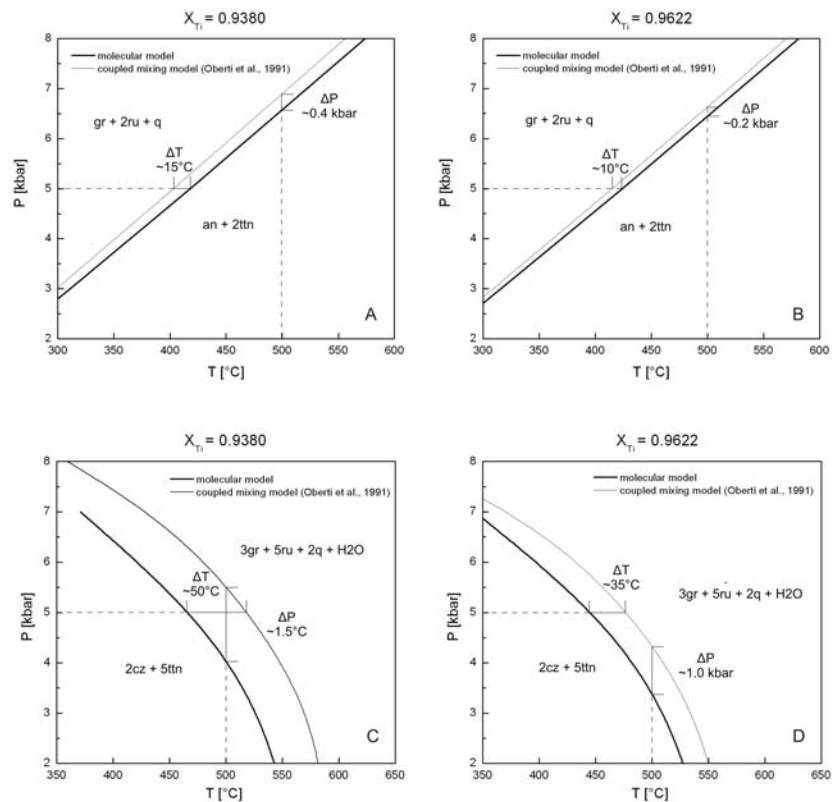
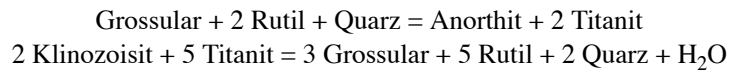


Abb.07.:

Lage ausgesuchter Reaktionen im P-T Raum in Abhängigkeit des gewählten Aktivitätsmodells. Vergleich mit unterschiedlichen  $X_{Ti}$ -Gehalten.



Für die Berechnungen wurden jener Titanit mit dem höchsten und jener mit dem niedrigsten  $X_{Ti}$  herangezogen. Dabei wird deutlich, dass die dem molekularen Mischungsmodell zugrunde liegenden Reaktionskurven die  $P$  Untergrenze des Titanit-Stabilitätsfeldes markieren (Abb. 07). Dabei kommt es bei einem  $X_{Ti}$  von 0.9384 und einer Temperatur von 500°C zu einem Druckunterschied von ca. 0.4 kbar und bei 5 kbar zu einer Temperaturdifferenz von ca. 15°C (Abb. 07a). Die Reaktionskurven, welche mit einem  $X_{Ti}$  von 0.962 berechnet wurden, liegen näher beisammen, als jene mit einem kleineren  $X_{Ti}$ . Der Temperaturunterschied bei 5 kbar liegt bei ca. 10°C und die Druckdifferenz bei 500°C beträgt ca. 0.2 kbar (Abb. 07b). Um diesen Einfluss des gewählten Aktivitätsmodells auf die Lage der Reaktion im  $P$ - $T$  Raum noch besser zu verdeutlichen, wurde eine Reaktion mit einem höheren Titanit-Koeffizienten gewählt (Abb. 08c, d). Bei einem Druck von 5 kbar und einem  $X_{Ti}$  von 0.938 bzw. 0.962 beträgt die Temperaturdifferenz ca. 50°C, bzw. 35°C und der entsprechende Druckunterschied bei 600°C liegt bei ca. 1.5 kbar, bzw. bei 1.0 kbar. Auch in dieser Abbildung wird wieder deutlich, dass die Reaktion berechnet mit dem molekularen Mischungsmodell die Untergrenze des Titanitstabilitätsfeldes markiert, und dass eine Verdünnung der Titanit-Komponente zu einer Stabilisierung des Minerals im  $P$ - $T$  Raum führt.

### Conclusio

Bei beiden Reaktionen fällt auf, dass die Kurven aus den zwei unterschiedlichen Aktivitätsmodellen mit einem höheren  $X_{Ti}$ , also einer zunehmend „reineren“ Zusammensetzung des Titanits, konvergieren. Dies liegt daran, dass sich das gekoppelte Mischungsmodell in Richtung Endgliedzusammensetzung dem molekularen Modell sukzessive annähert (Abb. 08). Da die  $X_{Ti}$  in den Titaniten aus dem Spronsertal Werte zwischen 0.938 und 0.962 annehmen, liegen die aus dem molekularen und gekoppelten Mischungsmodell berechneten Aktivitäten nahe aneinander. Allerdings zeigt diese Untersuchung, dass bereits diese geringfügigen Änderungen in den Titanit-Aktivitäten zu sichtbaren Verschiebungen der Reaktionskurven im  $P$ - $T$  Raum führen. Daher sollte in Anbetracht der kontrastierenden bereits bestehenden Modelle die Berechnungen mit mehr als einem Aktivitätsmodell (ionisches Modell, reguläre Modelle) durchgeführt werden.

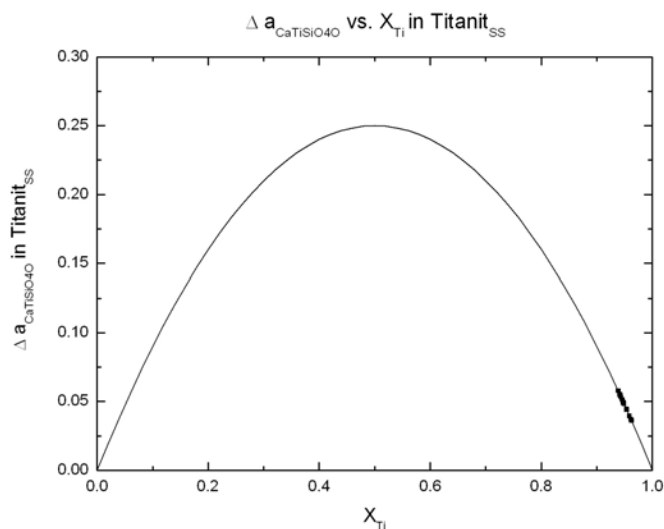


Abb.08.:  
Abweichung des gekoppelten  
Aktivitätsmodells nach OBERTI et al.  
(1991) vom idealen molekularen  
Mischungsmodell.

## Literatur

- DEER, W. A., HOWIE R. A. & ZUSSMAN J. (1992): An introduction to the rock-forming minerals, 2nd edition. - Pearson Education Limited, Harlow, Essex, England.
- ENAMI, M., SUZUKI, K., LIOU, J.G. & BIRD, D.K. (1993): Al-Fe<sup>3+</sup> and F-OH substitutions in titanite and constraints on their P-T dependence. - *Eur. J. Mineral.* 5, 219-231.
- HARLOV, D. et al. (2006): Formation of Al-rich titanite (CaTiSiO<sub>4</sub>O - CaAlSiO<sub>4</sub>OH) reaction rims on ilmenite in metamorphic rocks as a function of  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  and  $f_{\text{O}_2}$ . - *Lithos* 88, 72-84.
- MANNING, C.E., BOHLEN, S.R. (1991): The reaction titanite+kyanite=anorthite+rutile and titanite-rutile barometry in eclogites. - *Contributions to Mineralogy and Petrology* 109,1-9.
- OBERTI, R., SMITH, D.C., ROSSI, G., CAUCIA, F. (1991): The crystal chemistry of high-aluminum titanites. - *European Journal of Mineralogy* 3, 777-792.
- SPEAR, F.S. (1995): *Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths*, 2nd printing. - BookCrafters, Inc., Chelsea, Michigan, USA.
- TRIBUS, M. (2009): *Petrologische und thermobarometrische Untersuchungen des amphibolit/eklogitfaziellen eo-Alpinen Events in den Metabasiten des Texel Komplexes*. - Unveröffentlichte Diplomarbeit, Universität Innsbruck, 163 S.
- TROITZSCH, U. & ELLIS, D. J. (2002): Thermodynamic properties and stability of AlF-bearing titanite CaTiO-SiO<sub>4</sub> - Ca-AlFSiO<sub>4</sub>. - *Contrib. Mineral. Petrol.* 142, 543-563
- TROPPEL, P., MANNING, C. E. & ESSENE, E. J. (2002): The substitution of Al and F in titanite at high pressure and temperature: experimental constraints on phase relations and solid solution properties. - *J. Petrol.* 43, 1787-1814.

received: 26.06.2013.

accepted: 07.07.2013.