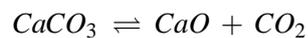


Kapitel 4

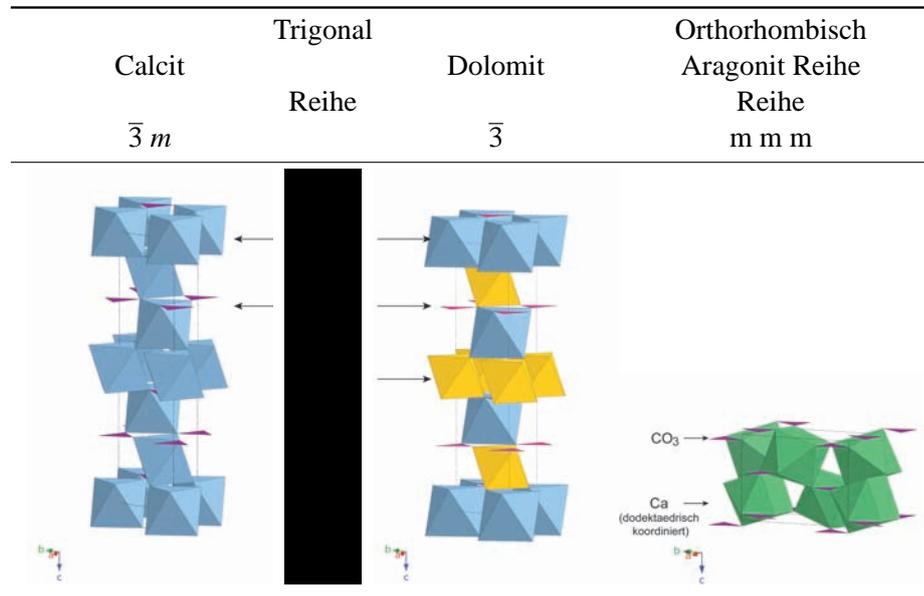
Proben und ihre Spezifikation

Karbonate können als Salze der Kohlensäure aufgefasst werden. Sie stellen die Verbindungen des planaren $[CO_3]^{2-}$ Anions mit einem Kation Me^{2+} (Metalle, Erdalkalien) nach der Formel $Me[CO_3]$ dar. Die Position des Metallkations kann u.a. mit den Elementen *Mg, Ca, Fe, Mn, Zn, Sr, Pb, Ba, Cd* oder *Co* besetzt sein. In Abhängigkeit von der Größe des Kations kristallisieren die Karbonate in trigonaler oder orthorhombischer Symmetrie, die in Tab. 4.1 aufgeführt sind (Rösler, 1990). Unter Normalbedingungen kristallisieren die Karbonate bei Kationenradien von 0,78 bis 1,06 Å (*Mg* bis *Ca*) mit trigonaler, bei Kationenradien von 1,06 bis 1,43 Å (*Ca* bis *Ba*) mit orthorhombischer Symmetrie (Tab. 4.2). Durch die Größe des *Ca*- Kations kann das *Ca*-Karbonat in beiden Symmetrien vorliegen und ist daher dimorph. Die beiden Modifikationen des *Ca*-Karbonates sind: der trigonale Calcit und der orthorhombische Aragonit.



Bei Normalbedingungen ist Calcit die stabile Modifikation. Beide Modifikationen weisen unterschiedliche physikalische Eigenschaften bei gleicher chemischer Zusammensetzung auf.

In der Gruppe der trigonalen Karbonate existieren zusätzlich zwei unterschiedliche Reihen. Die „Calcit-Reihe“ kristallisiert ditrigonal- skalendoedrisch ($\bar{3}m$, eine dreizählige Drehachse, 3 Spiegelebenen). Die „Dolomit-Reihe“ weist weniger Symmetrieelemente auf ($\bar{3}$, eine dreizählige Drehachse, keine Spiegelebenen) und kristallisiert trigonal- rhomboedrisch (siehe Tab. 4.2). Die Dolomit-Reihe enthält in ihrer Struktur jeweils zwei unterschiedliche Kationen (z.B. Kalzium und Magnesium in Dolomit), die in Wechsellagen angeordnet sind (z.B. Deer et al., 1992).

Tabelle 4.1: Die Kristallsysteme der Karbonate.**Tabelle 4.2:** Die Isotypen der wichtigsten wasserfreien Karbonate (Rösler, 1990). Die untersuchten Minerale sind fettgedruckt dargestellt.

Karbonat	Formel	Kation	Ionenradius (Å)
<i>Trigonale Symmetrie- Calcit Reihe ($\bar{3}m$)</i>			
Magnesit	Mg[CO ₃]	Mg ²⁺	0,78
Sphärocobaltit	Co[CO ₃]	Co ²⁺	0,82
Siderit	Fe[CO ₃]	Fe ²⁺	0,82
Smithsonit	Zn[CO ₃]	Zn ²⁺	0,83
Rhodochrosit	Mn[CO ₃]	Mn ²⁺	0,91
Otavit	Cd[CO ₃]	Cd ²⁺	1,03
Calcit	Ca[CO ₃]	Ca ²⁺	1,06
<i>Trigonale Symmetrie- Dolomit Reihe ($\bar{3}$)</i>			
Dolomit	CaMg[CO ₃] ₂	Ca ²⁺ / Mg ²⁺	1,06 / 0,78
Ankerit	CaFe[CO ₃] ₂	Ca ²⁺ / Fe ²⁺	1,06 / 0,82
Kutnahorit	CaMn[CO ₃] ₂	Ca ²⁺ / Mn ²⁺	1,06 / 0,91
<i>Orthorhombische Symmetrie- Aragonit Reihe (m m m)</i>			
Aragonit	Ca[CO ₃]	Ca ²⁺	1,06
Strontianit	Sr[CO ₃]	Sr ²⁺	1,27
Cerussit	Pb[CO ₃]	Pb ²⁺	1,32
Witherit	Ba[CO ₃]	Ba ²⁺	1,43

4.1 Beschreibung der Proben

Die Ausbildung der hier untersuchten Minerale reicht von großen Einkristallen (Calcit und Cerussit) bis hin zu feinkörnigen polykristallinen Krusten (Smithsonit, Rhodochrosit, Witherit und Strontianit). Diese großen Unterschiede in der Ausbildung sind mit den unterschiedlichen Bildungsbedingungen und dem Kristallisationsverhalten der einzelnen Minerale zu erklären.

Die Proben stammen aus den verschiedensten Fundstätten Europas und Amerikas. Insgesamt wurden 7 trigonale und 4 orthorhombische Karbonatproben untersucht. Die Mineralproben müssen verschiedene Qualitätskriterien erfüllen, um untersucht werden zu können. Die wichtigsten Kriterien sind: mineralogische und chemische Homogenität, d.h. möglichst keine Fremdphasen, kaum Poren oder Fluidinklusionen. Nach der Präparation muss der Probenkörper ein Volumen von ungefähr 1 cm^3 aufweisen, um eine hohe Genauigkeit bei den Messungen zu erhalten.

Ein Ziel der Arbeit ist die Bestimmung der Anisotropie der Temperaturleitfähigkeit. Zu diesem Zweck wurden Proben unterschiedlicher Orientierung aus dem gleichen Material hergestellt und untersucht. Viele Karbonate kommen in der Erdkruste als Gesteinskomplexe von mehreren Metern Mächtigkeit vor. Bei diesen Mineralien besteht kein Problem Material in ausreichender Menge zu erhalten. Andere Karbonate bilden jedoch relativ kleine Mineralaggregate. Aufgrund der Bildungsbedingungen kristallisieren diese Minerale meist in Form kleinerer Kristalle, als Krusten. Diese Minerale können nicht entsprechend der kristallographischen Achsen orientiert werden.

4.1.1 Trigonale Karbonate

Die häufigsten gesteinsbildenden trigonalen Karbonate sind die Minerale Calcit, Magnesit und Dolomit, von denen jeweils zwei Proben untersucht wurden; Smithsonit, Rhodochrosit und Siderit sind weniger häufig. Im Folgenden sind die Fundorte und Beschreibungen der untersuchten Minerale aufgeführt.

Magnesit ($\text{Mg}[\text{CO}_3]$)

Für die Untersuchung der thermischen Eigenschaften des Mineralen Magnesit stehen zwei Proben aus unterschiedlichen Fundorten zur Verfügung:

- Magnesit 1– Snarum, Norwegen,
- Magnesit 2– St. Katharin, Österreich.

Die Proben beider Lokalitäten sind groß genug, um mehrere Probenkörper herstellen zu können. Die Bildung der Proben erfolgte metasomatisch (Ney, 1956; Exel, 1993). Die Probe *Magnesit 1*

liegt als gerichtet gewachsene polykristalline Probe vor und weist gut ausgebildete Kristallflächen auf. Die Farbe ist weiß bis hellgrau. Die Mineralkörner sind ca. 2 – 6 mm groß. Die Probe weist einige Risse auf, die parallel zur Spaltbarkeit verlaufen. Die Orientierung der Probe konnte anhand von Kristallflächen durchgeführt werden.

Die Probe des *Magnesit 2* liegt als polykristalline, grobkörnige Masse vor. Die Mineralkörner erreichen in dieser Probe ca. 8.0 mm Durchmesser und sind unregelmäßig geformt. Im Dünnschliff sind keine Risse oder Fremdphasen zu erkennen. Die Probe Magnesit 2 weist keine Vorzugsorientierung auf und kann daher nicht orientiert präpariert werden.



Abbildung 4.1: Magnesit 1 aus Snarum, Norwegen.



Abbildung 4.3: Magnesit 2, St. Katharin, Österreich.

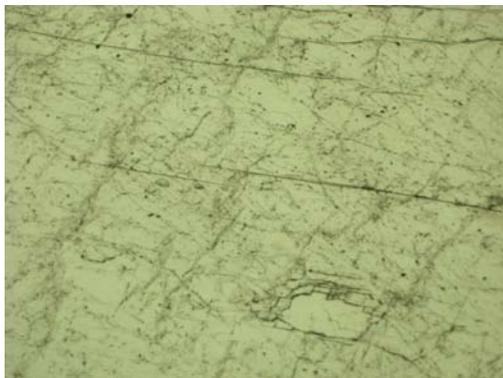


Abbildung 4.2: Mikroskopische Aufnahme der Probe Magnesit 1. Die Breite des Bildausschnittes entspricht ungefähr 1,25 mm.

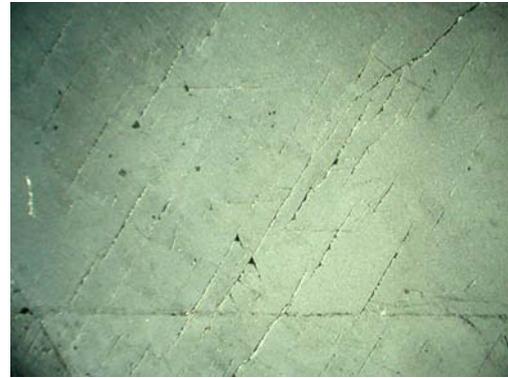


Abbildung 4.4: Mikroskopische Aufnahme der Probe Magnesit 2. Die Bildbreite entspricht ca. 5 mm.

Dolomit ($\text{MgCa}[\text{CO}_3]_2$)

Vom Dolomit wurden ebenfalls zwei Proben untersucht: *Dolomit 1* aus Oberdorf, Österreich und *Dolomit 2*– Uri, Schweiz. Die Dolomitproben sind metasomatisch aus Kalken entstanden (Exel, 1993; Labhart, 1983). Dolomit 1 liegt als gerichtet gewachsene, polykristalline Probe vor (Korngröße ca. 8 mm) und weist gut ausgebildete Kristallflächen auf. Die Farbe ist weiß. Das Material enthält keine Fremdphasen. In den Randbereichen der Probe sind einige Risse parallel zur Spaltbarkeit ausgebildet. Diese Bereiche werden bei der Präparation der Probe ausgelassen.

Auch bei der Probe Dolomit 2 handelt es sich um ein polykristallines Gestein. Das Material ist farblos und durchscheinend bis transparent. Im Dünnschliff sind 8 bis 10 mm große Mineralkörner ohne Risse oder Fremdphasen zu erkennen. Beide Proben können mit Hilfe der Kristallflächen orientiert werden. Es ist genügend Material vorhanden, um mehrere Proben zu präparieren.



Abbildung 4.5: Dolomit 1 aus Oberdorf, Österreich.



Abbildung 4.7: Dolomit 2, aus Uri, Schweiz.



Abbildung 4.6: Mikroskopische Aufnahme der Probe Dolomit 1 mit gekreuzten Polarisatoren. Die Bildbreite entspricht ungefähr 2,5 mm.



Abbildung 4.8: Mikroskopische Aufnahme der Probe Dolomit 2 mit eingeschobenem Analysator. Die Breite des Bildausschnittes entspricht ca. 5 mm.

Calcit ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$)

Die Proben des Calcit weisen Edelsteinqualität auf. Alle Calcitproben liegen als Einkristalle vor. Zur Verfügung stehen mehrere Proben des Isländischen Calcit und eine ebenso gute Probe aus Mexiko. Beide Proben sind magmatischen Ursprungs (z.B. Kristjansson, 2002). Aus der Fundstelle in Island stehen mehrere Einkristalle zur Verfügung. Alle Kristalle sind 30 bis 40 mm groß, durchsichtig und farblos. Die Kristalle liegen in Form von Rhomboedern vor. Im Dünnschliff sind keine Einschlüsse zu erkennen. Es werden mehrere Probenkörper präpariert. Die Orientierung erfolgt anhand der Kristallflächen.

Auch die Probe aus Mexiko ist ein rhomboedrischer Einkristall. Der Kristall ist farblos, durchsichtig und ca. 50 mm groß. Der Dünnschliff weist, ebenso wie bei der Probe aus Island, keine Einschlüsse auf.

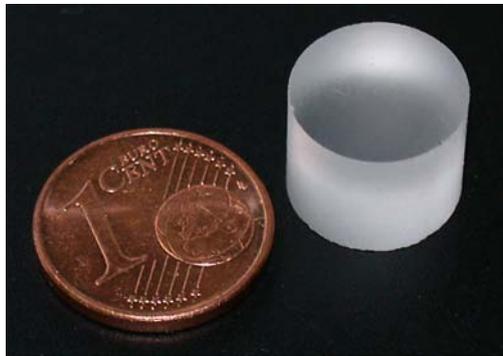


Abbildung 4.9: Calcitprobe 1 aus Helgustadir, Island.

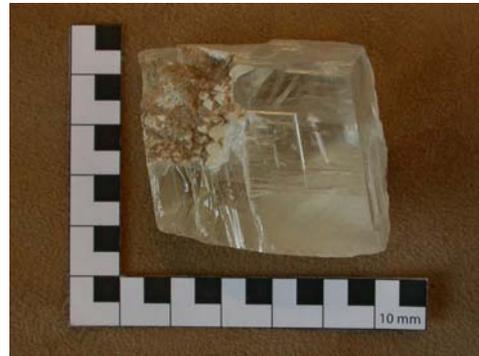


Abbildung 4.11: Calcitprobe 2 aus Chihuahua, Mexiko.

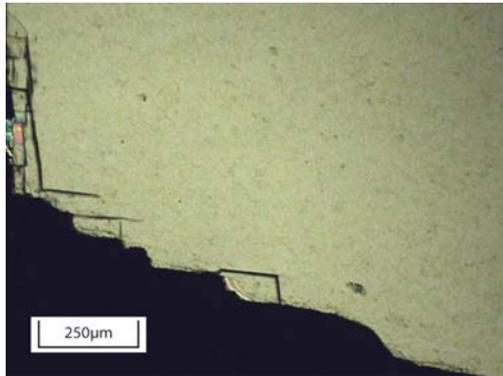


Abbildung 4.10: Mikroskopische Aufnahme des Island Calcit mit gekreuzten Polarisatoren. Die Bildbreite entspricht ca. 1,25 mm.

Smithsonit und Rhodochrosit ($\text{Zn}[\text{CO}_3]$, $\text{Mn}[\text{CO}_3]$)

Die Minerale Smithsonit und Rhodochrosit liegen jeweils in Form eines größeren Mineralaggregates vor. Bei der Smithsonitprobe handelt es sich um ein polykristallines, radialstrahliges und als Kruste gewachsenes Mineralaggregat. Die Bildung erfolgte metasomatisch. Die Probe ist blass-rosa gefärbt und durchscheinend. Im Dünnschliff erkennt man deutlich das strahlige Mineralwachstum. Die Mineralkörner sind ca. 1 – 2 mm breit und 8 mm lang. Es gibt keine Risse in der Probe. Auch die Probe des Rhodochrosits ist ein polykristallines, radialstrahliges und als Kruste gewachsenes Mineralaggregat. Dieses Mineral entstand hydrothermal auf Ganglagerstätten (Rösler, 1990). Die Probe ist rosarot gefärbt und leicht durchscheinend. Die Mineralkörner sind ca. 2 – 3 mm breit und 5 – 6 mm lang. Auch in dieser Probe ist eine Bänderung zu erkennen. Es zeigen sich keine Risse in dieser Probe.

Bei beiden Mineralen ist es nicht möglich eine Orientierung entsprechende der kristallographischen Achsen vorzunehmen. Daher werden Probenkörper parallel und senkrecht zur Wachstumsrichtung hergestellt. Bei der Präparation wurden nur homogene Bereiche mit großen Kristallen und einheitlicher Färbung verwendet.



Abbildung 4.12: Smithsonit aus Sinaloa, Mexiko.



Abbildung 4.13: Mikroskopische Aufnahme der Probe Smithsonit mit gekreuzten Polarisatoren. Die Bildbreite entspricht ungefähr 5 mm.



Abbildung 4.14: Rhodochrosit (Herkunft unbekannt).



Abbildung 4.15: Mikroskopische Aufnahme der Probe Rhodochrosit mit eingeschobenem Analysator. Die Bildbreite entspricht 2,5 mm.

Siderit ($\text{Fe}[\text{CO}_3]$)

Die Sideritprobe stammt aus einer hydrothermalen Lagerstätte (Pauly and Bailey, 1999). Es stehen mehrere Sideritkristalle aus derselben Fundstätte zur Verfügung, jedoch sind alle Kristalle relativ klein (ca. $20 \times 15 \times 20 \text{ mm}$). Außerdem weisen die meisten Kristalle Verwachsungen oder Zwillingsbildung auf. Nur eine Probe ist groß genug, um in Richtung der kristallographischen c-Achse präpariert zu werden. Die Proben sind polykristalline, spatige Mineralaggregate. Das Mineral ist braun gefärbt und nicht durchscheinend. Die Mineralkörner haben eine Größe von ca. $2 - 5 \text{ mm}$. Im Dünnschliff sind Erzabscheidungen entlang der Korngrenzen zu erkennen. Diese Erzphasen sind aufgrund der geringen Anteile röntgenographisch nicht nachweisbar.



Abbildung 4.16: Siderit aus Ivigtut, Grönland.

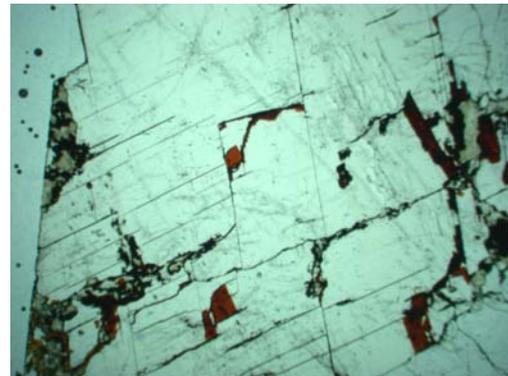


Abbildung 4.17: Mikroskopische Aufnahme der Sideritprobe. Der Bildausschnitt hat eine Breite von ca. 5 mm.

4.1.2 Orthorhombische Karbonate

Die Gruppe der untersuchten orthorhombischen Karbonate umfasst vier unterschiedliche Minerale: Aragonit, Strontianit, Witherit und Cerussit. Im Folgenden sind die Fundstellen und Beschreibungen der Proben angegeben.

Aragonit (CaCO_3)

Für meine Untersuchungen stehen zwei Proben derselben Fundstelle zur Verfügung. Die Probe Aragonit 1 ist honiggelb gefärbt und ein Einkristall mit sehr gut ausgebildeten Kristallflächen. Der Kristall ist ca. 10 mm groß. Unter dem Mikroskop zeigen sich Zwillingslamellen parallel zur kristallographischen [110] Richtung. Die Probe enthält einen Riss, der sich durch die Präparation vergrößerte. Bei der weiteren Bearbeitung kommt es zum Zerschneiden des Kristalls in der Fläche (001). Vor dem Zerschneiden des Kristalls konnten einige Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

Die Probe Aragonit 2 ist ein großer Kristall, der einige Kristallflächen aufweist, die zur Orientierung genutzt wurde. Die Probe ist honiggelb gefärbt und enthält stellenweise viele Risse. Es gibt jedoch auch Bereiche in denen nur vereinzelt Risse auftreten. Zur Präparation sind Bereiche der Probe mit geringer Rissdichte und ohne Zwillingsbildung ausgewählt worden.



Abbildung 4.18: Aragonit 1 aus Bilina, Tschechische Republik.

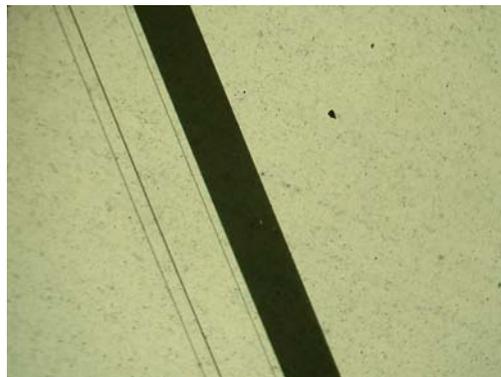


Abbildung 4.19: Mikroskopische Aufnahme der Probe Aragonit 1 mit gekreuzten Polarisatoren. Die Breite des Bildes entspricht ungefähr 1,25 mm.



Abbildung 4.20: Aragonit 2 aus Bilina, Tschechische Republik.



Abbildung 4.21: Mikroskopische Aufnahme der Probe Aragonit 2 mit eingeschobenem Analysator. Auch hier entspricht die Bildbreite ca. 1,25 mm.

Witherit und Strontianit ($\text{Ba}[\text{CO}_3]$, $\text{Sr}[\text{CO}_3]$)

Die Proben Witherit und Strontianit entstanden als tiefenthermale Mineralbildungen auf Erzgängen (Rösler, 1990; Matthes, 1993). Die Proben liegen als polykristalline Mineralaggregate vor. Die Probe Witherit ist gelblich gefärbt und leicht durchscheinend. Die Witheritprobe ist ein polykristallines, radialstrahlig gewachsenes Aggregat. Unter dem Mikroskop sind keine Fremdphasen zu erkennen. Die Mineralkörner sind ca. 1 mm breit und 4 – 6 mm lang.

Die Strontianitprobe ist ebenfalls ein radialstrahlig gewachsenes, polykristallines Aggregat. Die Probe ist weiß und leicht durchscheinend. Unter dem Mikroskop sind keine Fremdphasen zu erkennen. Die Mineralkörner sind ca. 1 mm breit und 2 – 5 mm lang. Bei diesen Proben ist es nicht möglich eine Orientierung zu den kristallographischen Achsen vorzunehmen. Es werden Probenkörper parallel und senkrecht zur Wachstumsrichtung hergestellt und untersucht.

Cerussit ($\text{Pb}[\text{CO}_3]$)

Dieses Mineral wird sekundär in Verwitterungs- und Auslaugungszonen von Bleilagerstätten gebildet (Matthes, 1993; Rösler, 1990). Von diesem Mineral stehen mehrere Proben in Form diverser Einkristalle zur Verfügung. Alle Proben sind farblos und transparent. Unter anderem gibt es verschiedene Proben als Drillinge. Es sind jedoch auch bei diesen Drillingen ausreichend große Bereiche vorhanden, die sich einer einzelnen kristallographischen Orientierung zuordnen und präparieren lassen. Im Dünnschliff ist zu erkennen, dass die Oberfläche der Probe durch die Präparation rau ist und Risse im Winkel von 90 ° auftreten. Nur ausgewählte Bereiche sind nutzbar. Bei der Präparation der Proben kommt es zu Problemen. Da Cerussit sehr spröde ist, können nur relativ kleine und dünne Probenkörper präpariert werden.



Abbildung 4.22: Witherit aus Cumberland, England.

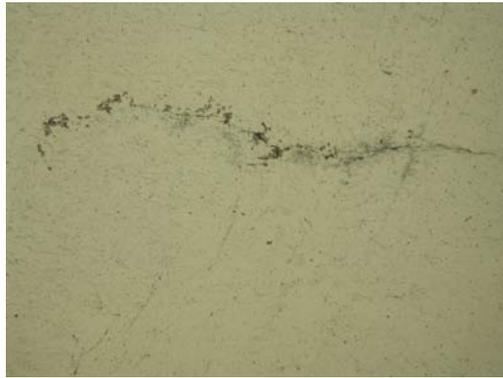


Abbildung 4.23: Mikroskopische Aufnahme der Probe Witherit. Die Bildbreite entspricht 2,5 mm.



Abbildung 4.24: Strontianit aus Ascheberg bei Hamm, Deutschland.

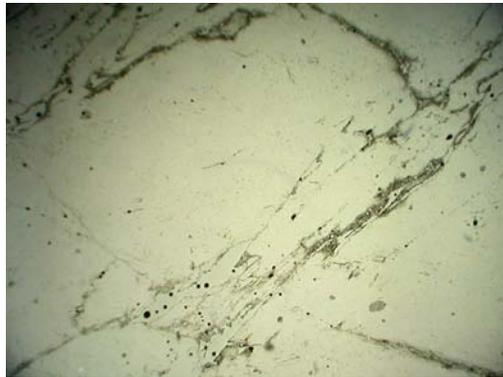


Abbildung 4.25: Mikroskopische Aufnahme der Probe Strontianit. Die Bildbreite entspricht ca. 5 mm.



Abbildung 4.26: Cerussit aus Ivigtut, Grönland.

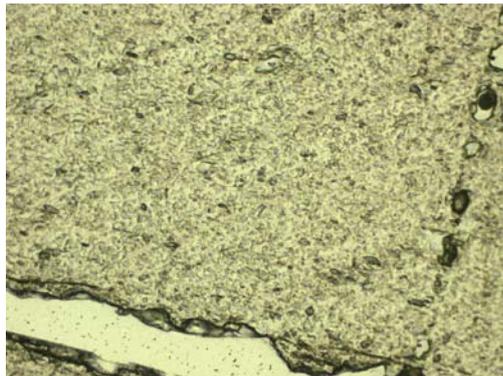
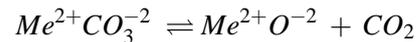


Abbildung 4.27: Makroskopische Aufnahme der Cerussitprobe, ohne eingeschobenen Analysator. Die Breite des Bildausschnittes entspricht ca. 2,5 mm.

4.2 Probencharakterisierung

4.2.1 Untersuchungen zum Dissoziationsverhalten

Nur bei ausreichenden CO_2 - Partialdruck liegen die Karbonate stabil vor. Bei Temperaturanstieg zerfallen sie in ihre Bestandteile: das entweichende Kohlendioxid, CO_2 und das zurückbleibende Oxid des Kations, MeO .



Die Position des Kations kann unterschiedlich besetzt werden: $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{und andere}$. Die Reaktion in Gl. 4.2.1 ist kinetisch gehemmt. Die beobachtete Dissoziation der Karbonate setzt bei Versuchsbedingungen je nach Mineral zwischen 300°C und 400°C ein. Die Kinetik der Dissoziation hängt unter anderem von der Probenoberfläche ab. Je größer die Oberfläche, desto schneller dissoziiert ein definiertes Probenvolumen. Für die Temperaturleitfähigkeit werden Proben mit einem ungefähren Volumen von 1cm^3 verwendet. Die gemessenen Minerale sind natürlichen Ursprungs und können leicht verunreinigt sein. Diese Faktoren können das Dissoziationsverhalten beeinflussen.

Aus diesem Grund ist es notwendig, Dissoziationstemperaturen der untersuchten Minerale in Hinblick auf die experimentellen Bedingungen zu bestimmen. Voraussetzung für die temperaturabhängigen Messungen der Temperaturleitfähigkeit bilden Glühverlustexperimente mit Proben, die den Messkörpern in Größe und Volumen entsprechen. Die Experimente sind in einem einfachen Muffelofen unter Atmosphärendruck durchgeführt und die Aufheizraten äquivalent zu den Temperaturleitfähigkeitsexperimenten gewählt worden. Zwischen den einzelnen Temperaturschritten erfolgte das Wiegen der Proben, um den Masseverlust als Funktion der Temperatur zu bestimmen.

Die festgestellten Temperaturen sind speziell für die experimentellen Bedingungen der Temperaturleitfähigkeitsbestimmung ermittelte Werte zum Dissoziationsverhalten. Dadurch können die Maximaltemperaturen der Experimente bei Temperaturerhöhung festgelegt werden. In Abb. 4.28 ist der Gewichtsverlust (normiert auf CO_2 Verlust) als Funktion der Temperatur aufgeführt. Die Proben weisen keine Besonderheiten im Dissoziationsverhalten bei Temperaturerhöhung auf. Je nach Probe liegen die experimentell bestimmten Dissoziationstemperaturen zwischen 250°C beim Cerussit und 600°C beim Calcit. Die Minerale Dolomit 2 und Witherit zeigen im untersuchten Temperaturbereich keinen nennenswerten Gewichtsverlust. In Tab. 4.3 sind die Ergebnisse der Glühverlustexperimente aufgeführt.

Bei dem Mineral Cerussit kommt es bei Temperaturerhöhung neben der Dissoziation zu einer anschließenden Oxidation des entstehenden Blei(2+)-Oxids zu Blei(3+)-Oxid. Damit verbunden ist eine Gewichtszunahme, so das nur ein Gewichtsverlust von 65 % erreicht wird. Das

Mineral Dolomit 1 zeigt einen unregelmäßigen Glühverlust zwischen 150 ° C und 250° C. Bei 250° C kommt es zu einem sehr starken, sprunghaften Gewichtsverlust von ca. 55 %, danach stellt sich ein Plateau bis 550° C ein. Der Graph des Gewichtsverlustes der Probe Dolomit 2 zeigt einen ganz anderen Verlauf. Die Probe verliert bis 580° C nur ca. 2 % Gewicht.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Glühverlustexperimente. Die angegebenen Temperaturen geben den Beginn einer Dissoziation der untersuchten Karbonate an und repräsentieren kein thermodynamisches Gleichgewicht.

Mineral	Beginn einer meßbaren Dissoziation (° C)
Magnesit 1	450
Calcit 1	620
Dolomit 1	320
Dolomit 2	>570
Smithsonit	310
Cerussit	300
Witherit	>800

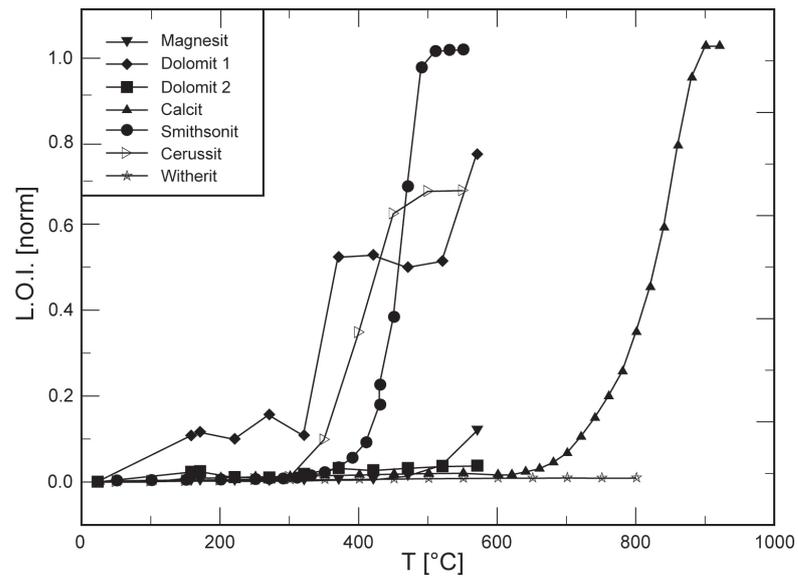


Abbildung 4.28: Der Gewichtsverlust (L.O.I.- Loss on Ignition) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Werte sind auf den zu erwartenden Gewichtsverlust durch das Entweichen von CO_2 auf 1 normiert. Das Glühverlustexperiment vom Dolomit 1 wurde bei $450^\circ C$ unterbrochen, obwohl noch nicht der maximale zu erwartende Gewichtsverlust erreicht war. Bei einer Temperatur von $260^\circ C$ kommt es schon zu einem starken Gewichtsverlust, so dass diese Temperatur als maximales Limit für die weiteren Experimente gewählt wurde. Bei der Dissoziation von Cerussit kommt es bei Temperaturerhöhung zur Oxidation des verbleibenden Blei(2+)-Oxids zum Blei(3+)-Oxid und damit zu einer der CO_2 Freisetzung entgegenwirkende Massenzunahme.

4.2.2 Röntgenographische Untersuchungen

Alle untersuchten Proben sind natürlichen Ursprungs. Daher muss mit Verunreinigungen und Fremdphasen im Probenmaterial gerechnet werden. Genaue Rückschlüsse auf die mineralogische Zusammensetzung lassen sich aus röntgenographischen Untersuchungen ableiten. Aufgemahlene Probenmaterial wird mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht. Die aufgenommenen Spektren werden unter Anwendung der Rietveld-Methode untersucht, so dass eine quantitative Phasenanalyse aus dem gesamten Röntgenspektrum, sowie das Bestimmen der Gitterkonstanten, des Zellvolumen und der Dichte möglich ist. Die Nachweisgrenze liegt bei dieser Methode bei $\ll 1\%$.

Alle untersuchten Proben weisen eine hohe Reinheit auf. Die Probe des Magnesit 1 ist die einzige Probe, die nicht phasenrein ist. Bei der Analyse der Röntgenspektren wird eine 5%-ige Verunreinigung mit Dolomit festgestellt. Bei den anderen Proben werden keine Fremdphasen beobachtet. In Tab. 4.4 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen und der Rietveld- Methode aufgelistet.

Tabelle 4.4: Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen, die mit Hilfe der Rietveld- Analyse bestimmt wurden.

Probe	Mineralphase	Anteil (%)	Dichte (g/cm^3)	Gitterkonstante			Volumen (\AA^3)
				a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	
<i>Trigonale Karbonate</i>							
Magnesit 1	Magnesit	95	3,01	4,63	4,63	15,02	279,41
	Dolomit	5	2,87	4,81	4,81	16,00	320,02
Magnesit 2	Magnesit	100	3,01	4,63	4,63	15,02	279,16
Dolomit 1	Dolomit	100	2,87	4,81	4,81	16,02	320,69
Dolomit 2	Dolomit	100	2,87	4,81	4,81	16,00	320,10
Calcit 3	Calcit	100	2,60	4,99	4,99	17,05	366,83
Siderit	Siderit	100	4,05	4,69	4,69	15,38	293,07
Smithsonit 1	Smithsonit	100	4,23	4,66	4,66	15,06	283,16
Rhodochrosit 2	Rhodochrosit	100	4,32	4,78	4,78	15,71	310,89
<i>Orthorhombische Karbonate</i>							
Witherit	Witherit	100	4,11	5,31	8,90	6,43	303,59
Strontianit	Strontianit	100	4,01	5,10	8,37	6,01	256,45
Aragonit	Aragonit	100	2,99	5,74	4,96	7,97	226,95
Cerussit	Cerussit	100	6,57	5,18	8,49	6,14	270,28

4.2.3 Mikrosondenuntersuchungen

Neben der Phasenanalyse der Proben ist es sehr wichtig, die chemische Zusammensetzung der Minerale zu kennen. Da die Karbonate auf den Kationenplätzen unterschiedliche Kationen einbauen können, existieren eine ganze Reihe von Mischkristallen. Für eine systematische Untersuchung der thermischen Eigenschaften sind jedoch Kenntnisse über die reinen Endglieder wichtig, um genaue Abschätzungen für Mischkristalle vornehmen zu können. Von den untersuchten Proben werden polierte Dünnschliffe hergestellt, um die Materialien in der Mikrosonde zu untersuchen. In Tab. 4.5 sind die Ergebnisse der Mikrosondenanalysen als Mittelwerte verschiedener Messpunkte aufgeführt. Die Analysen sind auf sechs Sauerstoffatome normiert. An den Anteilen ist erkennbar, dass nur die mit der Symmetrie kompatiblen Kationen (Fe, Mg, Ca, Zn, Mn, Na, Sr, Ba und Pb) in den jeweiligen Mineralen vertreten sind. Die Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen zeigen für die Mineralproben Calcit 1, Calcit 2 und Dolomit 1 chemische Verunreinigungen, die unterhalb der Nachweisgrenze der Mikrosonde liegen. Die Proben Magnesit 1, Magnesit 2, Dolomit 2 und Rhodochrosit enthalten geringe Verunreinigungen von ≤ 3 % Eisen. Die gefundenen Beimengungen liegen zwischen 0,5 % in der Probe Magnesit 2 und 3 % in Dolomit 2. Die Probe Magnesit 1 enthält, neben dem geringen Anteil an Eisen, einen sehr geringen Anteil Kalzium (0,5%). Die Minerale Smithsonit, Rhodochrosit und Witherit zeigen mehrere Kationen in der Struktur. Insgesamt liegt der Anteil von „Fremdkationen“ in diesen Karbonaten zwischen 0,5 % im Witherit und 8 % im Rhodochrosit.

Tabelle 4.5: Die chemische Zusammensetzung der untersuchten trigonalen Karbonate, berechnet auf 6 Sauerstoffatome. Die angegebenen Werte repräsentieren Mittelungen der Mikrosondenanalysen. Die kursiv dargestellten Werte repräsentieren die in trigonalen Karbonaten kompatiblen und die fett dargestellten Werte die in orthorhombischen Karbonaten kompatiblen Kationen. In dieser Tabelle sind nur Werte aufgeführt, die oberhalb der Nachweisgrenze liegen. Wenn Werte unterhalb der Nachweisgrenze liegen sind als „–“ angegeben.

	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	Ca	Sr	Ba	Pb	Total
<i>Trigonale Karbonate</i>										
Magnesit 1	<i>0,04</i>	<i>1,95</i>	–	–	–	0,01	–	–	–	2,00
Magnesit 2	<i>0,01</i>	<i>1,98</i>	–	–	–	–	–	–	–	2,00
Dolomit 1	–	<i>1,00</i>	–	–	–	1,00	–	–	–	2,00
Dolomit 2	<i>0,06</i>	<i>0,95</i>	–	–	–	0,99	–	–	–	2,00
Smithsonit	–	–	<i>0,15</i>	<i>1,82</i>	–	0,02	–	–	–	2,00
Rhodochrosit	<i>0,03</i>	<i>0,13</i>	–	–	<i>1,66</i>	0,18	–	–	–	2,00
Siderit	<i>1,94</i>	–	–	–	–	–	0,05	–	–	2,00
Calcit 3	–	–	–	–	–	2,00	–	–	–	2,00
<i>Orthorhombische Karbonate</i>										
Aragonit	–	–	–	–	–	2,00	–	–	–	2,00
Strontianit	–	–	–	–	–	0,17	1,83	–	–	2,00
Witherit	–	–	<i>0,02</i>	–	–	–	0,02	1,95	–	2,00
Cerussit	–	–	–	–	–	–	0,01	–	1,98	2,00

