



universität  
wien

# MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis

**„Kalium Selbstdiffusion in Feldspäten“**

verfasst von / submitted by

David Heuser BSc

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of

Master of Science (MSc)

Wien, 2016 / Vienna, 2016

Studienkennzahl lt. Studienblatt /  
degree programme code as it appears on  
the student record sheet:

A 066 815

Studienrichtung lt. Studienblatt /  
degree programme as it appears on  
the student record sheet:

Masterstudium Erdwissenschaften

Betreut von / Supervisor:

Univ.-Prof. Dr. Rainer Abart

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
1.1	Mineralogie der Feldspäte . . . . .	3
1.2	Diffusion . . . . .	10
1.2.1	Diffusion im Kristallgitter . . . . .	10
1.2.2	Diffusion über Interstitiale . . . . .	10
1.2.3	Diffusion von Vakanzen . . . . .	12
1.2.4	Mathematische Beschreibung der Diffusion . . . . .	12
1.2.5	Atomistische Betrachtung des Fickschen Gesetzes . . . . .	14
1.2.6	Arten von Diffusionskoeffizienten . . . . .	17
1.3	Überblick der Literatur zu Diffusion in Feldspäten . . . . .	18
1.4	Motivation . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Methoden</b>	<b>21</b>
2.1	Tracer-Diffusion mit $^{41}K$ . . . . .	21
2.2	Ausgangsmaterial . . . . .	22
2.3	Probenpräparation . . . . .	22
2.4	ToF SIMS . . . . .	27
2.5	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>30</b>
3.1	BSE-Analytik . . . . .	30
3.2	Diffusionsprofile . . . . .	30
3.3	Diffusionskoeffizienten . . . . .	34
3.4	Zeitreihe . . . . .	36
3.5	Temperaturserie . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>40</b>
4.1	ToF-SIMS-Analytik und Probenaufarbeitung . . . . .	40
4.2	Genauigkeit der Diffusionskoeffizienten . . . . .	48
4.2.1	Messungenauigkeit . . . . .	48
4.2.2	Mathematisches Diffusionsmodell . . . . .	50
4.3	Vergleich mit Natrium-Selbstdiffusion . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Conclusio</b>	<b>55</b>
<b>6</b>	<b>Danksagungen</b>	<b>56</b>
<b>7</b>	<b>Referenzen</b>	<b>57</b>
<b>8</b>	<b>Abbildungs- und Tabellensverzeichnis</b>	<b>59</b>

<b>9 Appendix</b>	<b>64</b>
9.1 Abstract . . . . .	64
9.2 Ehrenwörtliche Erklärung . . . . .	65
9.3 Lebenslauf . . . . .	66

# 1 Einleitung

Das Verständnis über kinetische Prozesse in Gesteinen und Mineralen und insbesondere die Quantifizierung dieser ist ein notwendiger Beitrag in den Erdwissenschaften. Häufig zu beobachtende und grundlegende Phänomene wie beispielsweise Reaktionen, Entmischungen, Ionenaustausch zwischen Mineralen und zwischen Mineralen und Fluiden, Kationenordnung (z.B. durch Abkühlung) und duktile Deformation durch *dislocation creep* basieren auf der Diffusion von Kationen im Kristallgitter. Aus dem Verständnis dieser lassen sich Erkenntnisse über großräumigere Prozesse ziehen. Die fortschreitenden, analytischen Methoden gewährleiten uns einen tieferen Einblick in diese Prozesse und bieten immer mehr Möglichkeiten, diese besser nachzuvollziehen.

Feldspäte sind die häufigsten Minerale der Erdkruste und kommen in einer großen Bandbreite von Gesteinen vor. Sie sind an vielen Reaktionen beteiligt und zeigen eine Vielzahl von Mikrostrukturen, die Aufschluss über die Petrogenese geben können (Smith and Brown, 1988). Sie bilden Mischkristalle zwischen den drei Endgliedern *K-Feldspat* ( $KAlSi_3O_8$ ), *Albit* ( $NaAlSi_3O_8$ ) und *Anorthit* ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), wobei zwischen Alkalifeldspäten und Plagioklasen unterschieden wird. Erstere beschreiben die *K – Na*-Mischungsreihe zwischen den Endgliedern K-Feldspat und Albit, letztere die *Na – Ca*-Mischungsreihe zwischen Albit und Anorthit.

Diffusion ist der einzige Prozess, der die Bewegung von Kationen in Einkristallen ermöglicht und daher zentral zur quantitativen Aufschlüsselung von Phänomenen wie Entmischung, Homogenisierung von Wachstumszonierungen, Kationenaustausch mit Fluids oder umgebenden Kristallen und dem Verlust radiogener Nuklide ist. Zudem sind fundierte Erkenntnisse über Diffusion für Anwendungen wie Datierung und Geothermometrie wichtig (Schäffer, 2014).

## 1.1 Mineralogie der Feldspäte

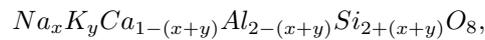
Feldspäte sind Alumosilikate mit einem dreidimensionalen, unendlichen Gitter aus eckenverknüpften  $SiO_4^{4-}$  und  $AlO_4^{5-}$  Tetraedern, weshalb sie zu den Gerüstsilikaten gezählt werden. Dazwischen befinden sich große, unterschiedliche Gitterplätze, die zur Ladungsbilanz mit den Kationen  $K^+$  und  $Na^+$  und im geringeren Ausmaß mit  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  und  $Rb^+$  besetzt sind (Ribbe, 1983).

Die Feldspat-Einheitszelle ist von der Zusammensetzung und der Struktur des jeweiligen Feldspates geprägt. Davon abhängig kristallisiert Feldspat entweder monoklin mit der Raumgruppe  $C2/m$  oder triklin mit  $C\bar{1}$ . Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Einheitszellen-Parameter bei unterschiedlicher Zusammensetzung und Struktur. Feldspäte besitzen eine perfekte Spaltbarkeit entlang der (001) und (010) Ebenen.

Formel	Typ	a nm	b	c	$\alpha$ Grad	$\beta$	$\gamma$	$v^3$ $nm^3$	Quelle
$KAlSi_3O_8$	HS	0,8604	1,3029	0,7176	90	116,03	90	0,7229	1
	HS	0,8606	1,3031	0,7177	90	116,03	90	0,7232	2
	NM	0,8590	1,2966	0,7223	90	115,99	90	0,7226	1
	NM	0,8592	1,2962	0,7222	90,62	115,95	87,67	0,7226	2
$NaAlSi_3O_8$	HA	0,8160	1,2873	0,7110	93,52	116,43	90,27	0,6671	1
	NA	0,8138	1,2785	0,7158	94,26	116,60	87,68	0,6641	1
	NA	0,8135	1,2785	0,7158	94,27	116,60	87,86	0,6638	2
$CaAl_2Si_2O_8$	P-An	0,8185	1,2874	1,4176	93,30	115,73	91,06	1,3418	3
$K_{0,85}Na_{0,15}AlSi_3O_8$	VS	0,8549	1,3028	0,7188	90	116,02	90		4

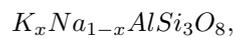
Tabelle 1: Die Einheitszellenparameter in verschiedenen Feldspäten nach 1. Smith and Brown (1988), 2. Ribbe (1983), 3. Kroll and Müller (1980), 4. Weitz (1972). HS steht für Hoch-Sanidin, NM für Niedrig-Monoklin, HA für Hoch-Albit, NA für Niedrig-Albit, P-An für primitiven Hoch-Anorthit, VS für Volkesfelder Sanidin. Auffallend ist die kürzere a-Achse des Volkesfelder Sanidins, verursacht durch den Einbau von Natrium ( $X_{Na} = 0,15$ ), was umso mehr für die Albite gilt: während die b- und c-Achsen im Albit nur 1-2% kleiner sind als K-Feldspat, ist die a-Achse um mehr als 5% kleiner (Kroll et al., 1986) (Angel et al., 2012).

Die Zusammensetzung nahezu aller Feldspäte lässt sich, wie in Abbildung 1 dargestellt, über die Endglieder  $KAlSi_3O_8$ ,  $NaAlSi_3O_8$  und  $CaAl_2Si_2O_8$  mit folgender Formel beschreiben:

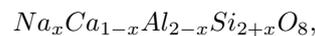


mit  $0 \leq (x + y) \leq 1$ .

Bei hohen Temperaturen besitzen Feldspäte eine vollkommene Mischbarkeit, man spricht von ternären Feldspäten. Bei niedriger werdenden Temperaturen entmischen Feldspäte hin zu den Endgliedern K-Feldspat ( $KAlSi_3O_8$ ), Albit ( $NaAlSi_3O_8$ ) und Anorthit ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), wobei sich die  $Na - K$  und die  $Na - Ca$  Mischkristalle voneinander unterscheiden lassen. Erstere bilden Alkalifeldspäte, letztere Plagioklase. Alkalifeldspäte besitzen die allgemeine Formel



mit  $x$  als Molfraktion Kalium ( $X_K$ ). Plagioklase können durch folgende Formel beschrieben werden:



mit  $x$  als Molfraktion Natrium ( $X_{Na}$ ).

Bei mehr als etwa  $650^\circ C$  besteht in Alkalifeldspäten vollkommene Mischbarkeit zwischen  $Na$  und  $K$  (Smith and Brown, 1988). Sie entmischen bei niedriger werdenden Temperaturen hin zu den jeweiligen Endgliedern  $NaAlSi_3O_8$  und  $KAlSi_3O_8$ , die Mischungslücke wird mit sinkender Temperatur größer (Abbildung 2). In Alkalifeldspäten entstehen Entmischungen, sogenannte *Perthite*. Diese können sich stark in der Größe unterscheiden und mit bloßem Auge sichtbar sein (*Makroperthite*), nur mit dem Mikroskop (*Mikroperthite*) oder submikroskopisch klein sein, sogenannte *Cryptoperthite* (Deer et al., 2001).

Neben der chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich Feldspäte in ihrer Kristallstruktur. Ausschlaggebend ist die Ordnung von Aluminium und Silizium in den Tetraederplätzen. Mit sinkender Temperatur steigt die Ordnung von Aluminium und Silizium.

Das  $SiO_4^{4-}$  und  $AlO_4^{5-}$  Tetraeder-Gerüst wird von zwei unterschiedlichen Ringen mit vier eckenverknüpften Tetraedern aufgebaut. Ein Ring steht ungefähr senkrecht zur a-Achse, der andere ungefähr senkrecht zur b-Achse des Feldspats (Abbildung 3). Der senkrecht zur a-Achse stehende Ring besteht aus zwei Paaren unterschiedlicher Tetraeder-Positionen  $T_1$  und  $T_2$ . Ein  $T_1$  und ein  $T_2$  Tetraeder zeigen nach unten, die anderen beiden nach oben. Die nach unten zeigenden Tetraeder sind mit den nach oben zeigenden des darunter liegenden Ringes eckenverknüpft, ein  $T_1$  mit einem darunter liegenden  $T_2$  und umgekehrt und bilden mit diesen gemeinsam die zweiten, etwa senkrecht zur b-Achse stehenden Ringe. Diese verknüpften Ringe bilden eine doppelte *Kurbelwellen-Kette* entlang der a-Achse (Abbildung 4). Die  $T_2$ -Tetraeder sind entlang der b-Achse zusätzlich mit benachbarten  $T_2$ -Tetraedern eckenverknüpft und verbinden dadurch die doppelten Kurbelwellen-Ketten zu Flächen (Abbildung 5). In c-Richtung sind diese Flächen aus doppelten Kurbelwellen-Ketten über eckenverknüpfte

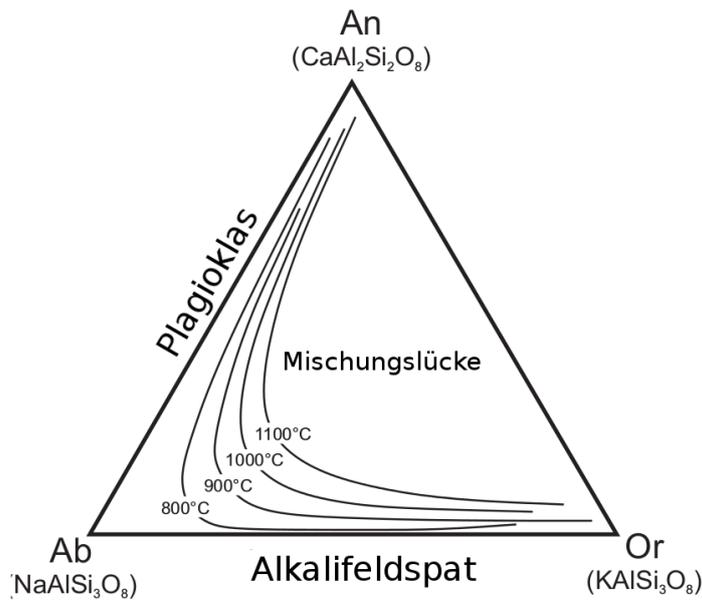


Abbildung 1: Ternäres Feldspatdiagramm mit den Endgliedern Ab, An und Or nach Spear (1993). Bei hohen Temperaturen können sich Mischkristalle zwischen den Endgliedern bilden, mit abnehmender Temperatur vergrößert sich jedoch die Mischungslücke.

$T_1$  Tetraeder verbunden. Es ergibt sich ein dreidimensionales, eckenverknüpftes Gerüst aus Tetraedern. Die  $T_1$  Tetraeder sind jeweils mit einem  $T_1$  und drei  $T_2$  Tetraedern verknüpft, die  $T_2$  Tetraeder jeweils mit einem  $T_2$  Tetraeder und drei  $T_1$  Tetraedern.

Bei hohen Temperaturen verteilen sich Aluminium und Silizium vollkommen ungeordnet auf die verschiedenen Tetraederplätze. Sinkt die Temperatur, bevorzugt das Aluminium die  $T_1$  Positionen und Silizium und Aluminium beginnen sich zu ordnen: Silizium geht auf die  $T_2$  Positionen, Aluminium vermehrt auf die  $T_1$  Positionen. Ab einem gewissen Grad der Ordnung unterscheiden sich die unterschiedlichen  $T$  positionen so stark, dass ein Symmetrieelement, eine Spiegelebene, im Feldspat weg fällt und vorher monokline Feldspäte triklin werden.

Kalium reiche Feldspäte bilden bei vollkommen ungeordnetem Aluminium und Silizium monoklinen *Hoch-Sanidin*, bei beginnender Ordnung monoklinen *Niedrig-Sanidin*, mit weiter zunehmender Ordnung triklinen *Intermediären-Mikroclin* und bei vollkommener Ordnung triklinen *Niedrig-Mikroclin* (Smith and Brown, 1988) (Abbildung 2). *Orthoklas* beschreibt eine pseudomonokline Übergangsform zwischen Sanidin und Mikroclin, die bei Smith and Brown (1988) zu den Niedrig-Sanidinen gezählt wird.

Die meisten Alkalifeldspäte kristallisieren metastabil als Niedrig-Sanidine mit ungeordnetem Silizium und Aluminium. Hoch-Sanidin existiert nur in seltenen Gesteinen, die von annähernd  $1000^\circ\text{C}$  sehr schnell abgekühlt sind (Stewart and Wright, 1974). Die Übergangstemperatur von niedrig-Sanidin zu Mikroclin liegt bei etwa  $500^\circ\text{C}$ . Mikroclin kristallisiert selten direkt aus Schmelzen, sondern bildet sich häufiger aus vorher vorhandenen Sanidinen (Smith and Brown, 1988).

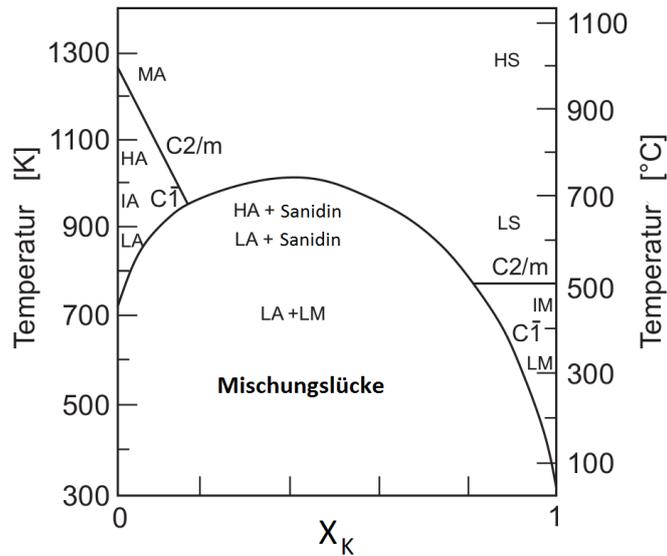


Abbildung 2: Phasendiagramm für Alaklifeldspäte bei unterschiedlichem  $X_K$  nach Deer et al. (2001). Mit sinkender Temperatur vergrößert sich die Mischungslücke, die Al-Si-Ordnung nimmt zu und die Feldspäte wandeln sich an der Na-reichen Seite von monoklinem Monoalbit (MA) mit der Symmetrie  $C2/m$  zu triklinem Hoch-Albit (HA), dann zu Intermediärem Albit (IA) und weiter zu Niedrig-Albit (LA) jeweils mit der Symmetrie  $C\bar{1}$  um und auf der K-reichen Seite von monoklinem Hoch-Sanidin (HS) zu Niedrig-Sanidin (LS) jeweils mit  $C2/m$  und weiter zu triklinem Intermediärem Mikroklin (IM) und Niedrig-Mikroklin (LM) jeweils mit der Symmetrie  $C\bar{1}$  um.

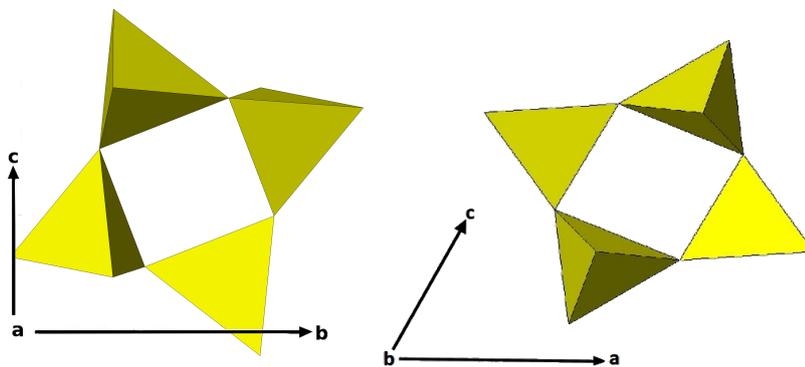


Abbildung 3: Eckenverknüpften Ringe aus  $SiO_4$ - bzw.  $AlO_4$ -Tetraedern. Der links abgebildete Ring steht senkrecht zur a-Achse, der rechts abgebildete senkrecht zur b-Achse des Feldspates. Die Bilder wurden mit *atoms* erstellt.

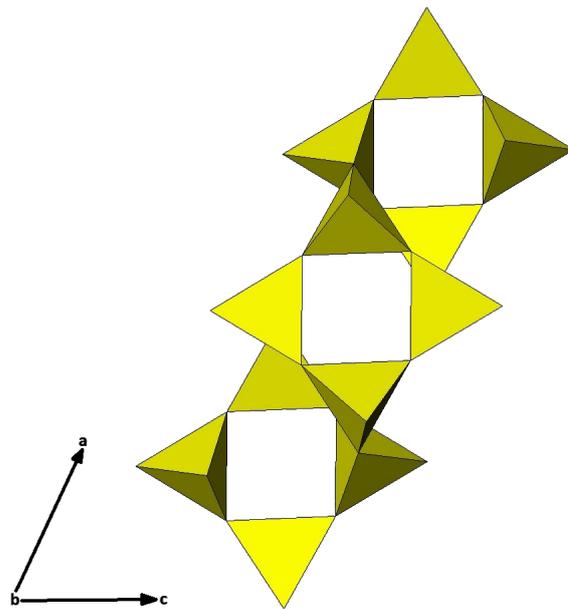


Abbildung 4: Entlang der a-Achse sind Tetraeder-Ringe miteinander eckenverknüpft und bilden sogenannte doppelte Kurbelwellenketten. Das Bild zeigt die Projektion entlang der b-Achse. Die Abbildung wurde mit *atoms* erstellt.

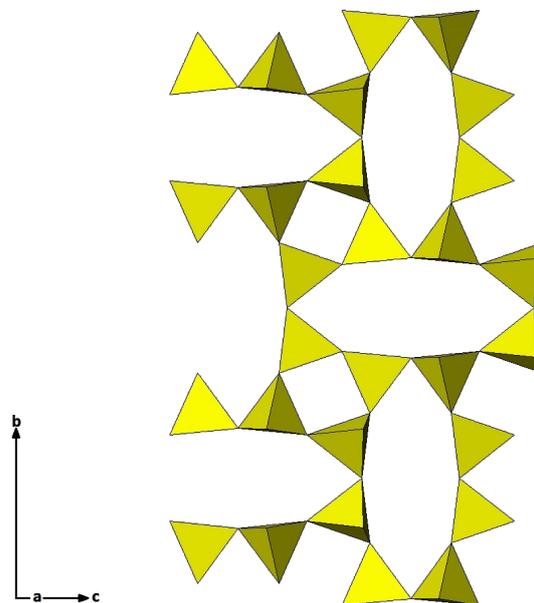


Abbildung 5: Blick entlang der a-Achse auf die  $(20\bar{1})$ -Fläche. Die Tetraeder Ringe, welche die Kurbelwellenketten bilden, sind entlang  $[010]$  und  $[20\bar{1}]$  mit weiteren Tetraedern eckenverknüpft und bilden so eine Fläche aus eckenverknüpften Tetraedern. Die Abbildung wurde mit *atoms* erstellt.

Feldspat	Symmetrie	Temperatur
Hoch-Sanidin	monoklin	$> 900^{\circ}C$
Niedrig-Sanidin	monoklin	ca $500 - 900^{\circ}C$
Orthoklas	pseudomonoklin	
intermediärer Mikroklin	triklin	ca $400 - 500^{\circ}C$
Niedrig-Mikroklin	triklin	$< 400^{\circ}C$
Monoalbit	monoklin	$> 970^{\circ}C$
Hoch-Albit	triklin	ca $680 - 970^{\circ}C$
Niedrig-Albit	triklin	$< 680^{\circ}C$

Tabelle 2: Die Feldspatvarietäten der  $Na-K$ -Mischreihe nach Smith and Brown (1988). Die obere Tabellenhälfte behandelt die Kalium-reichen Feldspäte, die untere die Natrium-reichen. Von oben nach unten nimmt in der jeweiligen Hälfte die Ordnung zwischen Si und Al zu: Im Hoch-Sanidin sind Si und Al ungeordnet, im Niedrig-Mikroklin vollkommen geordnet; im Monoalbit sind Si und Al ungeordnet, bei Hoch- und Niedrig-Albit nimmt die Ordnung mit sinkender Temperatur sehr schnell zu.

Natrium reiche Feldspäte bilden bei sehr hohen Temperaturen monokline *Monoalbit*. Im Gegensatz zum relativ großen Kalium-Atom (Ionenradius von  $1,59 \text{ \AA}$ , Okrusch and Matthes (2009)), kann das kleine Natrium-Atom (Ionenradius von  $1,25 \text{ \AA}$ , Okrusch and Matthes (2009)) die monokline Struktur nicht aufrecht erhalten, weshalb sich bereits bei sehr geringer Si-Al-Ordnung bei etwa  $970^{\circ}C$  der triklinen *Hoch-Albit* bildet. Die Ordnung von Aluminium und Silizium nimmt nun bei sinkender Temperatur sehr stark zu. Bei unter  $680^{\circ}C$  bildet sich der *Niedrig-Albit* (Smith and Brown, 1988). Eine Übersicht der erwähnten Feldspatvarietäten im Zusammenhang mit Bildungstemperaturen wird in Tabelle 2 gegeben.

Wie in Tabelle 1 nachvollzogen werden kann, führt der Einbau unterschiedlich großer Kationen wie Na und K zur Streckung bzw. Stauchung der Kurbelwellen-Ketten entlang der a-Achse, was eine fünffach stärkere Zusammensetzungs-Abhängigkeit der Gitter-Parameter in a-Richtung als in b- oder c-Richtung zur Folge hat (Kroll et al. (1986), Angel et al. (2012)).

Da die Koordinationszahlen der einfach geladenen Kalium- und Natrium-Ionen im Kristallgitter relativ hoch sind (9 für Kalium und 7 oder 6 für Natrium), sind die Bindungsstärken schwach, was die Kalium- und Natrium-Ionen relativ mobil macht, während die 4-fach koordinierten, mehrfach geladenen Aluminium- und Silizium-Ionen vergleichsweise unbeweglich sind. Die großen Kationen-Gitterplätze bilden in bestimmten kristallographischen Richtungen Kanäle, entlang derer sich Kalium und Natrium theoretisch schneller bewegen könnten. Der größte dieser Kanäle liegt in Richtung  $[101]$ . Diese Eigenschaft könnte eine Anisotropie der Diffusion in Feldspäten erklären.

## 1.2 Diffusion

Diffusion ist der durch die zufällige thermische Bewegung von Molekülen oder Atomen bei Anwesenheit eines chemischen Potentialgradienten stattfindende Transport von Materie. Dieser Transport führt zur Homogenisierung der Konzentration oder allgemeiner formuliert zur Homogenisierung des chemischen Potentials der diffundierenden Komponente. Diffusion findet bei thermodynamischem Ungleichgewicht statt und endet sobald thermodynamisches Gleichgewicht erlangt ist. Bei sehr vielen Prozessen und Reaktionen in Gesteinen spielt Diffusion eine zentrale Rolle. Besonders bei Betrachtung der Kinetik dieser Prozesse und Reaktionen ist es notwendig die Diffusionsfähigkeit beteiligter Komponenten in Kristallgittern oder allgemein in Gesteinen zu kennen und quantitativ zu ermitteln.

Für die Entmischung von Alkalifeldspäten spielt insbesondere die Diffusion von  $K^+$  und  $Na^+$  eine wichtige Rolle. Die Diffusion im Kristallgitter wird im nächsten Abschnitt besonders betrachtet.

### 1.2.1 Diffusion im Kristallgitter

Die Diffusion innerhalb homogener, kristalliner Festkörper findet durch Sprünge von Atomen zwischen verschiedenen Gitterplätzen statt. Für diese Sprünge muss die kinetische Energie einzelner Atome ausreichen, um die Bindungen mit den Nachbaratomen aufzuheben, das Kristallgitter verzerrt werden und eine Leerstelle oder ein Interstitial zur Verfügung stehen, in die das Atom springen kann. Daher ist die Diffusion im Kristall langsamer als entlang von Korngrenzen und sehr viel langsamer als Diffusion in Flüssigkeiten und Gasen, in denen sich Atome mehr oder weniger frei in alle Richtungen bewegen können. Die Diffusion im Kristallgitter hängt von der Größe und Ladung des diffundierenden Ions, Bindungsstärken, Symmetrie, Struktur und Gitterdefekten ab (Zhang, 2010).

### 1.2.2 Diffusion über Interstitiale

Ionen, die sehr viel kleiner sind als die meisten Ionen des Kristallgitters, können sich von Interstitial zu Interstitial bewegen. Diesen Transportmechanismus nennt man daher *direkten Interstitial Mechanismus*. Die benachbarten Matrix-Atome werden dabei leicht displacementiert, um Platz zu schaffen, jedoch nicht verdrängt (Abbildung 6). Das diffundierende Ionen besetzt deshalb keine regulären Gitterplätze und bewegt sich ausschließlich über Interstitiale (Mehrer, 2007). Daher behalten sie ihre Mobilität, sind nicht abhängig von Gitterdefekten und können sich vergleichsweise schnell durch das Gitter bewegen.

Ionen, die etwa die Größe der Matrix-Ionen besitzen, verdrängen hingegen von einem Interstitial aus Nachbaratome, besetzen deren reguläre Gitterposition und das verdrängte Atom nimmt eine Interstitialposition ein (Abbildung 7). Diese kombinierte Bewegung wird *indirekter interstitial Mechanismus* genannt.

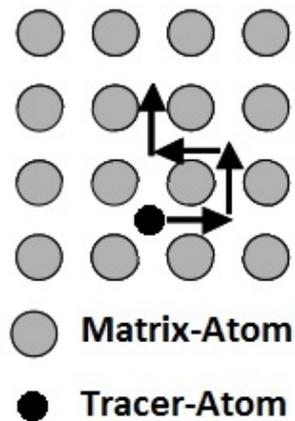


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Diffusion eines Tracer-Atoms durch ein Kristallgitter durch den direkten Interstitial Mechanismus nach Mehrer (2007). Das Tracer-Atom bewegt sich entlang der Pfeile ohne dabei Matrix-Atome von ihren regulären Gitterplätzen zu verdrängen.

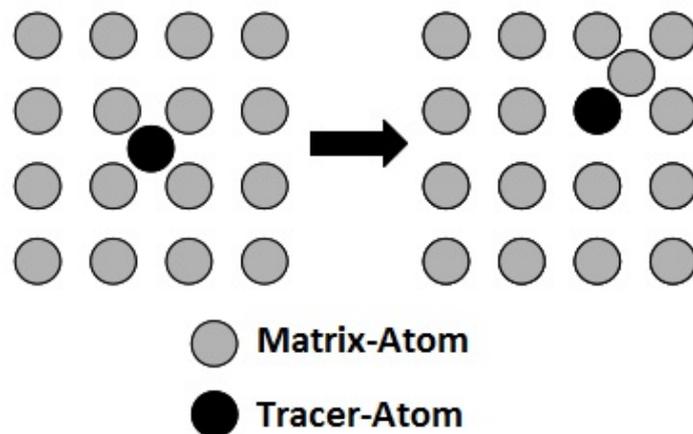


Abbildung 7: Schematische Darstellung des indirekten Interstitial Mechanismus nach Mehrer (2007). Das Tracer-Atom bewegt sich von einer Interstitial-Position auf eine reguläre Gitterposition und verdrängt ein Matrix-Atom auf eine Interstitial-Position.

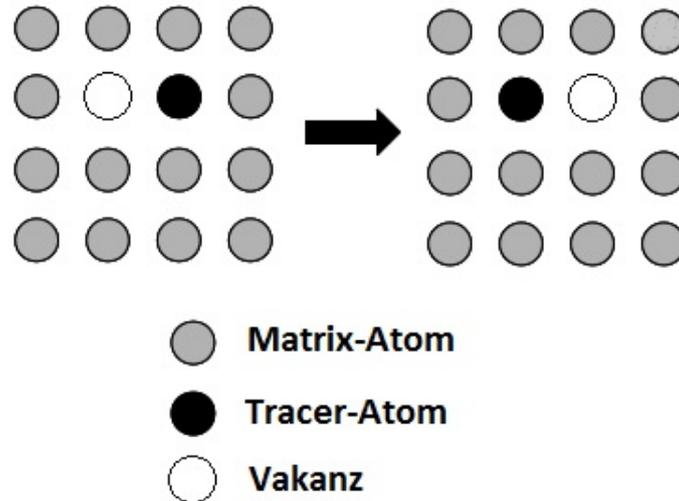


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Vakanzen Mechanismus nach Mehrer (2007). Das Tracer-Atom springt in die Vakanz, die Vakanz bewegt sich folglich in die entgegengesetzte Richtung.

### 1.2.3 Diffusion von Vakanzen

Vakanzen sind die wichtigsten thermisch induzierten Punktdefekte in Kristallen (Mehrer, 2007). Beim *Vakanzen Mechanismus* springt ein Ion in eine nebenstehende Leerstelle, die Leerstelle bewegt sich folglich in die entgegengesetzte Richtung. Die Geschwindigkeit dieser Diffusion hängt von der Konzentration der Vakanzen ab, je mehr Vakanzen im Gitter, desto schneller kann ein Ion über diesen Mechanismus diffundieren. Die Konzentration der Vakanzen  $n_v$  kann über folgende Formel beschrieben werden:

$$n_v = \exp\left(-\frac{G_v^f}{k_b T}\right). \quad (1)$$

$G_v^f$  ist die Freie Gibbs-Energie für die Bildung von Vakanzen,  $k_b$  die Boltzmann-Konstante.

Im Diskussionsteil dieser Arbeit werden die verschiedenen Gleichungen zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, insbesondere die verschiedenen Lösungen der Diffusionsgleichung, für die konkrete Fragestellung genauer betrachtet. Daher werden in den folgenden Abschnitten 1.2.4 und 3.3 mathematische Grundlagen und die verschiedenen Diffusionskoeffizienten genauer betrachtet.

### 1.2.4 Mathematische Beschreibung der Diffusion

Die erste quantitative Beschreibung der Diffusion stammt von Fick (1955). Dieser Beschrieb die Bewegung der Teilchen über den diffusiven Fluss, der beschreibt wie viele Teilchen pro Zeit durch eine bestimmte Querschnittsfläche wandern. Seine Einheit ist in Teilchen pro Fläche pro Zeit [ $\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ] angegeben. Nach dem *Ersten Fickschen Gesetz* ist der Fluss

$\vec{J}$  proportional zum Konzentrationsgradienten  $\nabla n$ .

$$\vec{J} = -D\nabla n, \quad (2)$$

mit

$$\nabla n = \begin{pmatrix} \frac{\partial n}{\partial x} \\ \frac{\partial n}{\partial y} \\ \frac{\partial n}{\partial z} \end{pmatrix}.$$

$D$  ist die Proportionalitätskonstante, der *Diffusionskoeffizient*. Der Fluss fließt von Gebieten höherer Konzentration zu Gebieten niedrigerer Konzentration.

Wenn wir davon ausgehen, dass in einem betrachteten Volumen weder Atome verschwinden noch neu entstehen (z.B. durch radioaktiven Zerfall), so ist die Änderung der Konzentration über die Zeit  $\frac{\partial n}{\partial t}$  ausschließlich über die Divergenz des Flusses gegeben. Diese Beziehung wird in der *Kontinuitätsgleichung* beschrieben:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}, \quad (3)$$

mit

$$\nabla \cdot \vec{J} = \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}.$$

Setzt man Gleichung (2) in (3) ein, erhalten wir das *Zweite Ficksche Gesetz*, die *Diffusionsgleichung*. Bei eindimensionaler Betrachtung sieht die Diffusionsgleichung folgendermaßen aus:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (4)$$

Bei vollständiger, dreidimensionaler Betrachtung benötigen wir einen Diffusionstensor  $D_{ij}$ , der die Richtungsabhängigkeit der Diffusion beschreibt. Der Fluss in x-Richtung kann nun folgendermaßen beschrieben werden:

$$J_x = D_{xx} \frac{\partial n}{\partial x} + D_{yx} \frac{\partial n}{\partial y} + D_{zx} \frac{\partial n}{\partial z}. \quad (5)$$

In einem monoklinen Feldspat sind Diffusionskoeffizienten in 4 verschiedenen Richtungen zu bestimmen, um den Diffusionstensor vollständig zu beschreiben. Die übrigen Richtungen ergeben sich über die monokline Symmetrie. Um mehr als nur eine Lösung zu bekommen, werden 5 Richtungen untersucht und der Diffusionstensor damit überbestimmt, sodass aus den verschiedenen Lösungen der Diffusionstensor über die Least-Squares-Methode ermittelt werden kann. Der Diffusionstensor hat folgende Form:

$$D_{ij} = \begin{pmatrix} D_{11} & 0 & D_{13} \\ 0 & D_{22} & 0 \\ D_{31} & 0 & D_{33} \end{pmatrix} \quad (6)$$

Nach Onsager (1931) gilt  $D_{ij} = D_{ji}$ . Die dreidimensionale Diffusionsgleichung lautet

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_{ij} \Delta n \quad (7)$$

mit

$$\Delta n = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}.$$

Je nach Randbedingung, Quelle der diffundierenden Komponente und Konzentrationsabhängigkeit von  $D$  besitzt die Diffusionsgleichung verschiedene Lösungen (Crank, 1975).

Stellen wir uns den eindimensionalen Fall vor eine konkrete Zahl  $N$  an Teilchen diffundiert von einem Punkt aus entlang einer unendlichen Strecke  $x$ . Es werden weder Teilchen hinzu noch abgeführt. Zu Beginn befinden sich  $N$  Teilchen am Punkt  $x = 0$ . Beim Zeitpunkt  $t = 0$  gilt für die Konzentration  $n(x, t)$  folgende Randbedingung:

$$n(x, 0) = \infty \quad \text{wenn } x = 0 \quad (8)$$

$$n(x, 0) = 0 \quad \text{wenn } x = \infty \quad (9)$$

Die Diffusionsgleichung für diese sogenannte *Punktquelle* hat folgende *Gauß-Funktion* als exakte Lösung:

$$n(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]. \quad (10)$$

Diese Lösung wird in Abbildung 9 dargestellt.

Gehen wir im zweiten Fall von einer Grenzfläche aus, auf der eine unendliche Quelle von Teilchen existiert. Die Konzentration an dieser Fläche ( $x = 0$ ) ist konstant 1, bei  $x = \infty$  ist sie konstant 0. Es gilt folgende Randbedingung für die Konzentration  $n(x, t)$  bei  $t = 0$ :

$$n(x, 0) = 1 \quad \text{wenn } x < 0 \quad (11)$$

$$n(x, 0) = 0 \quad \text{wenn } x > 0 \quad (12)$$

Die Diffusionsgleichung hat nun bei konstantem  $D$  folgende *Errorfunction* als exakte Lösung:

$$n(x, t) = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (13)$$

mit

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-s^2} ds$$

Die durch Gleichung (13) beschriebene zeitliche Veränderung der Konzentration wird in Abbildung 10 gezeigt.

Sowohl die Gauß-Funktion als auch die Errorfunction sind Lösungen für Sonderfälle. Es lassen sich weitere Sonderfälle konstruieren, die jeweils verschiedene Lösungen besitzen. Wesentlich komplizierter wird es bei chemischer Diffusion (siehe 1.2.6), da der Diffusionskoeffizient konzentrationsabhängig ist. Für diese Fälle besitzt die Diffusionsgleichung keine exakten analytischen Lösungen, weswegen man mit numerischen Annäherungen arbeitet.

### 1.2.5 Atomistische Betrachtung des Fickschen Gesetzes

Um eine physikalische Beschreibung des Diffusionskoeffizienten zu erhalten, leiten wir das Erste Ficksche Gesetz atomistisch her.

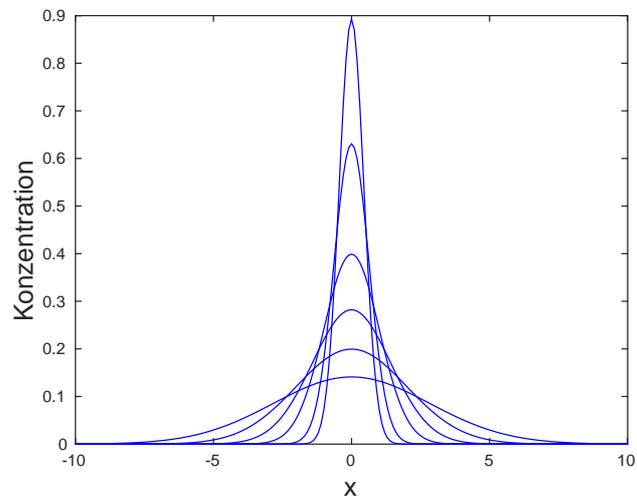


Abbildung 9: Die Gauß-Funktion (Gleichung (10)) nach 0,1s, 0,2s, 0,5s, 1s, 2s und 4s, mit  $N = 1$  und  $D = 1$ .

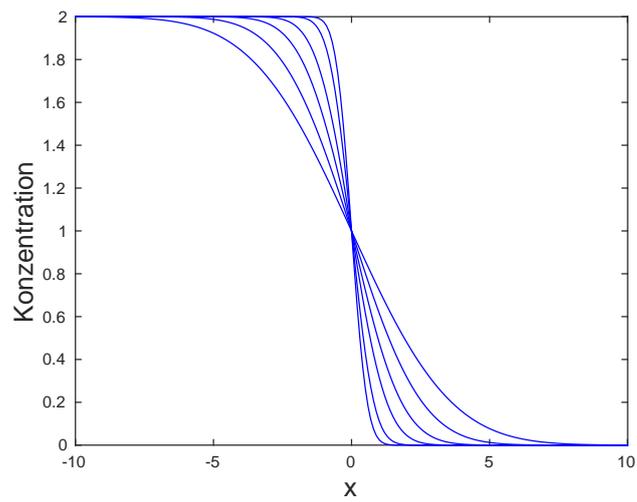


Abbildung 10: Die Errorfunction (Gleichung (13)) nach 0,1s, 0,2s, 0,5s, 1s, 2s und 4s, mit  $D = 1$ .

Betrachten wir zwei Gitterebenen 1 und 2 mit  $m_1$  und  $m_2$  als jeweilige Anzahl der darauf befindlichen Atome innerhalb einer betrachteten Fläche. Zwischen den Ebenen springen Atome mit der Sprungfrequenz  $\Gamma_{1,2}$  für Sprünge von Ebene 1 auf 2 und  $\Gamma_{2,1}$  für Sprünge von Ebene 2 auf 1. Der Fluss  $J$  beschreibt hier die Netto-Bewegung von Atomen von einer Ebene auf die andere und kann mit folgender Formel beschrieben werden:

$$J = m_1\Gamma_{1,2} - m_2\Gamma_{2,1} \quad (14)$$

für die Netto-Bewegung von Ebene 1 auf 2. Ohne äußere Kräfte gilt  $\Gamma_{1,2} = \Gamma_{2,1} = \Gamma$  und Gleichung (14) lässt sich umformen zu:

$$J = (m_1 - m_2)\Gamma. \quad (15)$$

Teilt man  $m_1$  und  $m_2$ , die ja eine Anzahl Atome pro Fläche auf einer Gitterebene betrachten, mit dem Abstand  $\lambda$  zwischen den Gitterebenen, ergibt sich eine Anzahl Atome pro Volumen, also die Konzentration  $n$ . Daraus folgt

$$(m_1 - m_2) = (n_1 - n_2)\lambda = \frac{(n_1 - n_2)\lambda^2}{\lambda}. \quad (16)$$

Nehmen wir an, dass die Konzentrationsänderungen zwischen zwei Gitterebenen sehr gering sind, können wir schreiben

$$\frac{(n_1 - n_2)}{\lambda} \approx -\frac{\partial n}{\partial x} \quad (17)$$

Setzt man Gleichung (17) in (15) ein, ergibt sich

$$J = -\lambda^2\Gamma\frac{\partial n}{\partial x}. \quad (18)$$

Da die Sprünge in verschiedene Richtung stattfinden können und nicht nur zwischen den willkürlich gewählten Gitterebenen, skalieren wir die Gleichung mit  $z$  für die Anzahl der nächst möglichen Nachbarpositionen. So erhalten wir

$$J = -\frac{1}{z}\lambda^2\Gamma\frac{\partial n}{\partial x}. \quad (19)$$

Gleichung (19) entspricht der atomistischen Betrachtung des Ersten Fickschen Gesetzes. Daraus ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{1}{z}\lambda^2\Gamma. \quad (20)$$

Im Normalfall betrachtet man die Diffusion nicht in atomaren Größenordnungen und Sprungfrequenz  $\Gamma$ , Sprunglänge  $\lambda$  und Anzahl der Sprungmöglichkeiten  $z$  müssen vereinfacht über eine wesentlich leichter zu bestimmende Diffusionsdauer  $t$  und eine Diffusionsstrecke  $x$  beschrieben werden. Gleichung (20) kann folgendermaßen angenähert werden:

$$D \approx \frac{x^2}{t}. \quad (21)$$

Die Diffusionsstrecke ist proportional zur Wurzel der Diffusionsdauer. Gleichung (21) ist die einfachste Formel zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und kann als erste Annäherung an diesen verwendet werden, liefert jedoch keine Funktion der Konzentration. Die Errorfunktion (Gleichung (13)) wird mit Gleichung (21) angenähert, wenn der x-Wert eines Diffusionsprofils bei  $n(x, t) = 0,5n_0$  mit  $n_0 = n(0, t)$  verwendet wird.

## 1.2.6 Arten von Diffusionskoeffizienten

Wie aus vorherigen Kapiteln ersichtlich wird, ist es notwendig die Diffusion nach Diffusionsmedium und auch für verschiedene Komponenten aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften zu unterscheiden. Wie in Abschnitt 1.2.4 beschrieben, können in anisotropen Kristallen Diffusionskoeffizienten auch nach Richtung verschieden sein. Allerdings spielt auch die Triebkraft der Diffusion eine wichtige Rolle, nach der diese weiter unterteilt werden kann.

Die grundsätzliche Diffusion von Ionen desselben Elements mit gleicher Ladung ohne äußere Triebkraft, also ohne chemische Gradienten, wird *Selbstdiffusion* genannt. Der *Selbstdiffusionskoeffizient* hängt von der Konzentration der betrachteten Komponente ab und muss daher für unterschiedliche Kristallzusammensetzungen gemessen werden. Da sich die exakt selben Ionen nicht unterscheiden lassen, misst man mit unterschiedlichen Isotopen sogenannte *Tracer-Diffusionskoeffizienten*, die jedoch meist mit den Selbstdiffusionskoeffizienten gleich gesetzt werden können, da Isotopeneffekte nicht signifikant sind (Everett, 1972).

Spielen chemische Gradienten eine Rolle, spricht man von *chemischer Diffusion*, bei der unter anderem *Interdiffusion* und *Multikomponenten-Diffusion* unterschieden werden können (Zhang, 2010).

Die Interdiffusion beschreibt die Diffusion zweier sich gegenseitig ersetzenden und daher jeweils in die entgegengesetzte Richtung diffundierenden Komponenten (Manning, 1968). Die Triebkraft ist dabei der jeweilige chemische Gradient. Die *Interdiffusionskoeffizienten* sind mit den Selbstdiffusionskoeffizienten über die Nernst-Planck- oder Manning-Gleichung verknüpft:

$$D_{A-B} = \left[ \frac{D_A^* D_B^*}{X_A D_A^* + X_B D_B^*} \right] \left[ 1 + \frac{d \ln(\gamma_A)}{d \ln(X_A)} \right]. \quad (22)$$

$D_{A-B}$  ist der Interdiffusionskoeffizient für die Komponenten A und B,  $D_A^*$  und  $D_B^*$  die jeweiligen Selbstdiffusionskoeffizienten,  $X_A$  und  $X_B$  die jeweiligen Molfraktionen,  $\gamma_A$  der Aktivitätskoeffizient der Komponente A im betrachteten Mischkristall. Um Messungen der Interdiffusionskoeffizienten zu überprüfen, ist daher die Kenntnis der Selbstdiffusionskoeffizienten nötig.

Bei drei oder mehr diffundierenden Komponenten spricht man von Multikomponentendiffusion. Diese ist sehr komplex und mathematisch schwer zu beschreiben, weshalb zur Vereinfachung Komponenten alleine oder Diffusionspaare betrachtet werden (Zhang, 2010).

### 1.3 Überblick der Literatur zu Diffusion in Feldspäten

Die Diffusion in Feldspäten ist bereits Gegenstand vieler Arbeiten gewesen. Vor allem in den 1970er und 1980er wurden *Isotopen-Tracerdiffusions-Experimente* durchgeführt, um die Selbstdiffusionskoeffizienten von  $Na$  und  $K$  in Feldspäten zu ermitteln, aus denen wiederum über die Nernst-Planck- oder Manning-Gleichung die Interdiffusion berechnet werden kann (Manning, 1968).

Bailey (1971) beschäftigte sich mit Natrium-Diffusion in Albiten und diskutierte bereits die unterschiedlichen Diffusionsmöglichkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen und den Einfluss von chemischen Gradienten auf die Interdiffusion. Für die Messung des Diffusionsprofils wurde die *Sectioning-Methode* verwendet, bei der Schichten mit bekannter Dicke vom Kristall zur Isotopenmessung abgetragen werden. Diese Methode hat eine geringe Tiefenauflösung. Aufgrund der Heterogenität der Daten konnten keine Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Unterschiede zwischen den verschiedenen Kristallorientierungen konnten nicht festgestellt werden. Lin and Yund (1972) untersuchten die Kalium-Selbstdiffusion in Mikroklin und Natrium-Selbstdiffusion in Albit mithilfe der radioaktiven Tracer  $^{40}K$  und  $^{22}Na$ . Die Diffusion wurde isotrop nach einem sphärischen Modell betrachtet und keine Richtungsabhängigkeit einbezogen. Allerdings wurden starke Unterschiede zwischen Natrium und Kalium festgestellt, was auf dem Unterschied zwischen *Interstitial Mechanismus* für  $Na$  und *Vakanzen Mechanismus* für  $K$  zurück geführt wurde.  $^{41}K$ ,  $^{22}Na$  und  $^{87}Rb$  Tracer-Diffusions-Experimente wurden von Foland (1974) durchgeführt. Die Diffusionskoeffizienten wurden nach der so genannten Bulk-Methode über die Aufnahme rate der Isotopen durch die Feldspat Körner aus einem Fluidreservoir berechnet. Hierfür wird entweder ein sphärisches Modell angenommen, das von einer vollkommenen Isotropie der Diffusion ausgeht oder ein zylindrisches Modell, das eine isotrope Diffusion in der  $a - c$ -Ebene annimmt und keine Diffusion senkrecht zu dieser. Die mit dem zylindrischen Modell berechneten Diffusionskoeffizienten sind um den Faktor 2,5 größer als jene, die nach dem sphärischen Modell berechnet wurden. Kasper (1975) vergleicht das sphärische Modell mit einem Parallelepiped-Modell, das eher die Form der Feldspat Körner beschreibt. Die Unterschiede liegen jedoch im Bereich der Messungengenauigkeiten. Die Werte der K-Selbstdiffusionskoeffizienten unterscheiden sich zwischen Lin and Yund (1972) und Foland (1974) relativ stark, wie in Tabelle 3 dargestellt.

Direkte Messungen in verschiedene Kristallorientierungen wurden von Giletti et al. (1974) mit Hilfe einer Ionensonde durchgeführt. Giletti and Shanahan (1997) bestimmten so richtungsabhängige Tracerdiffusionskoeffizienten von Li, K und Rb in Albiten. Dafür wurden wässrige Lösungen von mit  $^6Li$ ,  $^{41}K$  bzw.  $^{87}Rb$  angereicherten Salzen auf Kristalloberflächen mit bekannter Orientierung getropft und die Proben nach dem Trocknen im Ofen über verschiedene Zeiten getempert. Da für Kalium nur die Diffusion senkrecht auf die (010)-Fläche untersucht wurde, konnte keine Anisotropie der Kalium-Tracerdiffusion festgestellt werden.

Wichtige Arbeiten zur Interdiffusion in Alkalifeldspäten wurden von Christoffersen et al.

	$T^{\circ}C$	$D_K^* [m^2 s^{-1}]$
Lin and Yund (1972)	800	$2.0 \pm 0.4 \cdot 10^{-17}$
	750	$6.9 \pm 1.3 \cdot 10^{-18}$
	700	$1.9 \pm 0.4 \cdot 10^{-19}$
	600	$4.4 \pm 1.2 \cdot 10^{-21}$
Foland (1974)	800	$2.3 \pm 0.3 \cdot 10^{-18}$
	700	$7.8 \pm 0.4 \cdot 10^{-21}$

Tabelle 3: Eine Auswahl der Kalium-Selbstdiffusionskoeffizienten von Lin and Yund (1972) und Foland (1974).

(1983), Brady and Yund (1983), Hokason and Yund (1986) und Snow and Kidman (1991) gemacht. Die Diffusionskoeffizienten zeigen eine starke Anisotropie mit einer etwa 10fach schnelleren Na-K-Interdiffusion senkrecht auf (001) als senkrecht auf (010) (Christoffersen et al., 1983). Senkrecht auf (001) stimmen die Daten innerhalb einer Größenordnung mit den Interdiffusionskoeffizienten überein, die aus den Selbstdiffusionskoeffizienten von Foland (1974) über die Manning-Gleichung (Manning, 1968) berechnet werden können, was innerhalb der zusammen genommenen Messchwankungen von Foland (1974) und Christoffersen et al. (1983) liegt. Dafür wurden die Selbstdiffusions-Daten von Foland (1974) aus dem bereits erwähnten zylindrischen Diffusions-Modell verwendet (Christoffersen et al., 1983). Senkrecht auf (010) unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten um zwei Größenordnungen zwischen Foland (1974) und Christoffersen et al. (1983), was vermuten lässt, dass die Messungen von Foland über Bulk-Experimente und das zylindrische Diffusions-Modell nicht ausreichen, um eine eventuelle Anisotropie der Selbstdiffusion zu beschreiben.

Neben der Anisotropie zeigen die Interdiffusionskoeffizienten eine sehr starke Zusammensetzungsabhängigkeit (Petrović, 1972; Christoffersen et al., 1983; Petrishcheva et al., 2014; Schäffer et al., 2014). Petrishcheva et al. (2014) und Schäffer et al. (2014) untersuchten die K-Na-Interdiffusion für Kalium reiche Feldspäte. Auch hier konnte die selbe Anisotropie wie bei Christoffersen et al. (1983) festgestellt werden. Die Diffusionskoeffizienten senkrecht auf (001) sind um eine Größenordnung kleiner und senkrecht auf (010) um zwei Größenordnungen kleiner als die über die Selbstdiffusionskoeffizienten von Foland (1974) und Kasper (1975) berechneten Werte (Schäffer et al., 2014). Die größte Anisotropie besteht in der (010)-Ebene mit der schnellsten Diffusion entlang der [101]-Richtung und der langsamsten senkrecht darauf. Die Diffusionskoeffizienten zeigen eine starke Zusammensetzungs-Abhängigkeit und nehmen zum Kalium-Endglied hin stark zu. Die Anisotropie nimmt mit zunehmenden Kalium-Gehalt ab (Petrishcheva et al., 2014). Während letzteres mit dem Unterschied zwischen Na- und K-Selbstdiffusionskoeffizienten erklärt werden könnte, zeigt die Anisotropie der Interdiffusion starke Unterschiede zu dem vereinfachten zylindrischen Diffusions-Modell von Foland (1974). Zudem konnten Schäffer et al. (2014) unterschiedliche Formen der Diffusionsfront feststellen: senkrecht auf (001) ist sie breit mit kontinuierlicher Änderung der Zusammen-

setzung, senkrecht auf (010) hingegen scharf und zeigt eine Stufe in der Zusammensetzung.

Die aufgeführten Arbeiten über Selbstdiffusion in Alkalifeldspäten sind durch die experimentellen und analytischen Methoden, die zu dieser Zeit möglich waren, limitiert. Die Sectioning-Methode bietet nur eine geringe Tiefenauflösung. Zudem können bei einigen Arbeiten Diffusionspfade über Micro-Cracks, Inhomogenitäten oder anderen Artefakten nicht ausgeschlossen werden. Beim Isotopenaustausch mit Fluids können die Ergebnisse neben Diffusion auch von Lösungs- und Fällungsprozessen beeinflusst sein (O'Neill and Taylor, 1967). Da jedoch kein systematischer Unterschied zwischen Ionensonden-Messungen und den Messungen über Isotopenaustausch mit Fluids festgestellt werden konnte, ist der mögliche Einfluss als vernachlässigbar zu betrachten (Yund, 1983). Die Werte für Selbstdiffusionskoeffizienten schwanken signifikant und sind mit großer Unsicherheit zu betrachten. Wie Christoffersen et al. (1983), Petrishcheva et al. (2014) und Schäffer et al. (2014) zeigen konnten, zeigt die  $K - Na$ -Interdiffusion eine starke Anisotropie, weshalb es notwendig ist auch die Selbstdiffusion richtungsabhängig zu betrachten. Obwohl die Anisotropie bei Diffusion in anisotropen Kristallen von vielen Autoren vermutet wird, wurde sie nur unzureichend behandelt, wie beispielsweise die Unterschiede zwischen dem Diffusionstensor von Petrishcheva et al. (2014) und dem zylindrischen Diffusions-Modell von Foland (1974) zeigen.

In einer aktuelleren Arbeit untersuchten Wilangowski et al. (2015) die Selbstdiffusion von Natrium in Alkalifeldspat ( $X_K = 0,85$ ) anhand der Tracerdiffusion des radioaktiven  $^{22}Na$ . Dazu wurde eine wässrige Lösung von mit  $^{22}Na$  angereichertem NaCl auf die (001)-Fläche des Alkalifeldspates getropft, anschließend getrocknet und getempert. Über die Messung der  $\gamma$ -Strahlen wurde die Aktivität des Tracers bestimmt. Maanaoui et al. (2016) konnten über messen der elektrischen Leitfähigkeit in den selben Feldspäten feststellen, dass die Leitfähigkeit auf die Beweglichkeit von Na zurück geführt werden kann, wie der Vergleich mit den Ergebnissen von Wilangowski et al. (2015) zeigte. Die Leitfähigkeit zeigte eine Anisotropie mit höherer Leitfähigkeit entlang  $c^*$  und geringer Leitfähigkeit in  $b$ -Richtung.

Es bleiben nach wie vor viele Fragen bezüglich der Diffusionsmechanismen in Kristallgittern offen. In wie weit die Volumendiffusion von  $Na$  bzw.  $K$  vom Interstitial-Mechanismus oder vom Vakanzen-Mechanismus geprägt ist, konnte besonders für Kalium noch nicht beantwortet werden. Wilangowski et al. (2015) zeigen über die Monte-Carlo-Simulation, dass die Bewegung von Natrium-Ionen im Alkalifeldspat im wesentlichen über Interstitiale stattfindet. Bei der langsameren Diffusion von  $K$  scheinen Vakanzen eine wichtigere Rolle zu spielen (Maanaoui et al., 2016). Für die Klärung dieser Frage wird in Zukunft noch weitere Untersuchungen darüber geben müssen.

## 1.4 Motivation

Hauptmotivation ein größeres Projekt über die Selbstdiffusion zu starten war die Diffusion entlang der verschiedenen Kristallrichtungen mit hochauflösenden Methoden zu betrachten,

um zusätzliche Informationen über die starke Anisotropie der  $K - Na$ -Interdiffusion zu bekommen. Die theoretischen Interdiffusionskoeffizienten, welche über die Manning-Gleichung aus den Selbstdiffusionskoeffizienten von Foland (1974) und Kasper (1975) berechnet wurden, unterscheiden sich um 1-2 Größenordnungen von den gemessenen Werten Schäffer et al. (2014). Da anzunehmen ist, dass die Manning-Gleichung Gültigkeit hat, müssen die Selbstdiffusionskoeffizienten überprüft werden. Während Na-Tracerdiffusionsexperimente im größeren Umfang am Institut für Materialphysik der Universität Münster betrieben werden (Maanaoui et al., 2016; Wilangowski et al., 2015), konzentriert sich diese und nachfolgende Arbeiten an der Universität Wien auf die Selbstdiffusion von Kalium. Die Ergebnisse der Na-Selbstdiffusions-Experimente von Wilangowski et al. (2015) und Maanaoui et al. (2016) zeigen nur eine geringe Anisotropie. Umso mehr konzentriert sich die Frage der Anisotropie der Interdiffusion auf die Kalium-Selbstdiffusion.

Die ToF-SIMS-Analytik bietet eine sehr genaue Tiefenauflösung von etwa  $1\text{nm}$  und die Möglichkeit wesentlich genauere Diffusionsprofile zu liefern, als die oben aufgeführten Methoden. Diese Analytik ist neu für die Erdwissenschaften und wurde noch nicht für Feldspäte angewandt. Die vorliegende Masterarbeit soll eine Annäherung an K-Selbstdiffusionskoeffizienten in Alkalifeldspäten anhand der Diffusion von  $^{41}\text{K}$  senkrecht auf (001) in Sanidinen aus Volkesfeld (Eifel) liefern. Sie soll die Möglichkeiten der Methodik ausloten und eine Vorgehensweise für Experimente liefern, um diese neue Analyse-methode für die richtungsabhängige Analyse der Kalium-Selbstdiffusion und weitere petrologische Fragestellungen zu erschließen. Die errechneten Diffusionskoeffizienten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Wilangowski und Stolwijk (Publikation in Arbeit) vom Institut für Materialphysik an der Universität Münster durch  $^{43}\text{K}$ -Tracerdiffusions-Experimente.

## 2 Methoden

### 2.1 Tracer-Diffusion mit $^{41}\text{K}$

Kalium besitzt zwei stabile Isotope:  $^{39}\text{K}$  und  $^{41}\text{K}$ . Das natürliche Verhältnis ist 93,26%  $^{39}\text{K}$  und 6,73%  $^{41}\text{K}$ . Aufgrund dieser natürlichen Häufigkeit ist die Konzentration von  $^{41}\text{K}$  als Tracer beschränkt und kann nicht beliebig klein gewählt werden. Die Konzentration des  $^{41}\text{K}$ -Tracers muss sich in der selben Größenordnung wie die natürliche Konzentration befinden, um eine Detektierbarkeit des Tracers zu ermöglichen.

Lin and Yund (1972) benutzten  $^{40}\text{K}$  als Radiotracer. Wegen der langen Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 1,25 \times 10^9\text{a}$  besteht bei  $^{40}\text{K}$  die Gefahr der Langzeitkontamination von Laboreinrichtungen. Die Verwendung von  $^{42}\text{K}$  ( $t_{1/2} = 12,46\text{h}$ ) und  $^{43}\text{K}$  ( $t_{1/2} = 22,3\text{h}$ ) als Radiotracer ist durch die sehr kurzen Halbwertszeiten sehr kostenaufwendig. Daher wurde  $^{41}\text{K}$  für Tracer-Diffusionsexperimente ausgewählt.

Die Sectioning-Methode (Bailey, 1971) oder die Bulk-Methode (Bailey, 1971; Lin and Yund, 1972; Foland, 1974; Kasper, 1975) bieten trotz zahlreicher Anwendungen keine zufriedenstellenden Ergebnisse und keinen Aufschluss über die Anisotropie der Diffusion. Über  $^{41}\text{K}$ -Tracer-Experimente sind größere Genauigkeiten und richtungsabhängige Betrachtung möglich. Dazu entstand eine Kooperation mit der Technischen Universität Wien, um Messungen am dortigen ToF-SIMS durchzuführen.

Der  $^{41}\text{K}$ -Tracer wird auf eine orientierte Fläche polierter Edelsteinqualität-Feldspäte, deren Zusammensetzung gut bekannt und homogen ist, aufgetragen. Anschließend werden die Proben in Muffelöfen zwischen  $750^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt. Mit dem ToF-SIMS werden Tiefenprofile senkrecht auf die orientierte Fläche gemessen.

## 2.2 Ausgangsmaterial

Für die Kationenaustausch-Experimente wurden vulkanische Sanidine aus Volkesfeld in der Eifel, Deutschland, verwendet. Diese sind wenige Zentimeter groß, glasklar und farblos bis leicht bräunlich. Sie sind monoklin in der Raumgruppe  $C2/m$  kristallisiert mit ungeordnetem Silizium und Aluminium auf der Tetraederposition, zeigen keine Entmischungslamellen, Verzwilligungen oder Risse und sind bis in der Größenordnung von Nanometern homogen, wie Untersuchungen mit Raster- und Transmissions-Elektronenmikroskopen zeigen (Neusser et al., 2012). Ihre sehr homogene chemische Zusammensetzung ist in vielen Arbeiten beschrieben worden (Weitz, 1972; Riley and Bailey, 2003; Parsons and Lee, 2005; Neusser et al., 2012). Ihre Zusammensetzung ist  $K_{0,85}Na_{0,14}Cs_{0,01}AlSi_3O_8$  (Neusser et al., 2012), zudem lassen sich geringe Mengen von *Sr*, *Fe* und *Rb* feststellen.

Ausgewählte Feldspatkörner wurden in einem Vierkreis Goniometer orientiert und aus diesen  $3\text{mm} \times 3\text{mm} \times 1\text{mm}$  große Blättchen heraus gearbeitet, sodass die beiden  $3 \times 3\text{mm}$  Flächen der Blättchen der (001) Fläche des Feldspats entsprachen. Diese Flächen wurden anschließend mechanisch poliert. Abbildung 11 zeigt diese Blättchen vor weiterer Bearbeitung.

## 2.3 Probenpräparation

Zur Vorbereitung der Isotopen-Diffusionsexperimente wurde zunächst gewöhnliches *KCl*-Salz verwendet. Die für die ersten Experimente verwendeten Feldspatblättchen wurden gewogen und aus dem Gewicht die Mol Kalium des jeweiligen Blättchens berechnet. Dann wurden *KCl*-Salz Portionen so abgewogen, dass man ein Molverhältnis Kalium von 40 : 1 zwischen einer Portion Salz und dem jeweiligen Feldspatblättchen hatte. Zusätzlich wurde eine gesättigte, wässrige Lösung von *KCl* mit destilliertem  $H_2O$  hergestellt. Mit einer  $1\mu\text{l}$ -Mikropipette wurden vorsichtig  $2\mu\text{l}$  von dieser Lösung auf die  $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ -Fläche weiterer Feldspäte gegeben (Abbildung 12). Diese wurden mit einem umgedrehten Becherglas abgedeckt, um sie vor Staub zu schützen und trockneten so etwa 3 Stunden bei Raumtemperatur,

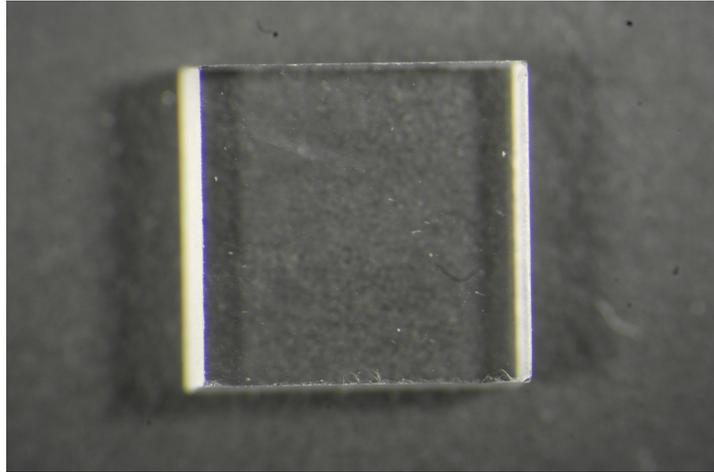


Abbildung 11: Polierte  $3 \times 3 \text{ mm}$  große (001)-Fläche eines Feldspatblättchens vor Behandlung mit Salz. Diese  $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}$  großen Blättchen waren das Ausgangsmaterial der Experimente.

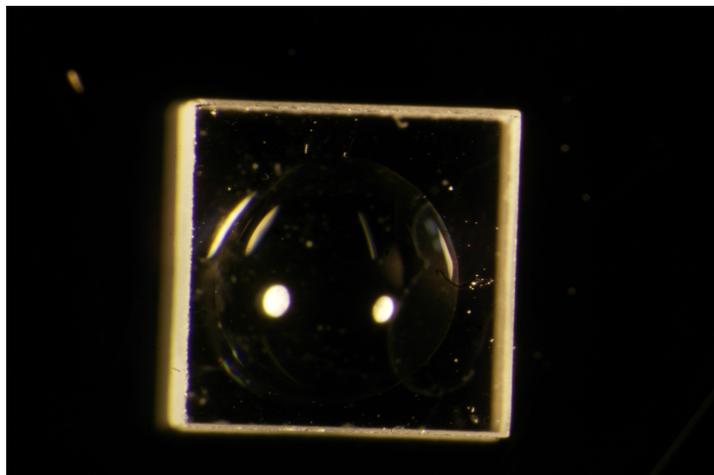


Abbildung 12: Feldspatblättchen mit  $2 \mu\text{l}$  Tropfen einer gesättigter KCl-Lösung vor dem Trocknen.

da im Trockenschrank, wie vorherige Versuche zeigten, die Proben zu stark vibrierten, sodass der Tropfen großteils nicht auf dem Feldspat blieb. Nach dem Trocknen waren deutlich Salzkristalle mittig auf dem Feldspat zu erkennen, während die Ecken und eine schmale Zone am Rand der Feldspatblättchen meist unbedeckt blieb (Abbildung 13). Die Salzkruste war etwa  $100 \mu\text{m}$  dick.

Für die weiteren Schritte mussten Quarzglasrohre präpariert werden. Diese Quarzglasrohre haben einen Außendurchmesser von  $9 \text{ mm}$  und eine Wandstärke von  $1 \text{ mm}$ . Die zunächst  $1 \text{ m}$  langen Rohre wurden mit einem Glasschneider in kürzere Stücke geschnitten und diese bei etwa  $3000^\circ\text{C}$  mit einem Acetylen-Brenner auf einer Seite abgeschmolzen, sodass sie auf diesem Ende verschlossen waren. Nachdem sie abgekühlt waren, wurden die Feldspatblättchen vorsichtig hinein gegeben. Zu den nicht mit Lösung betropften Blättchen wurde die entsprechend abgewogene Menge KCl-Salz hinzugefügt. Anschließend wurde das noch offene

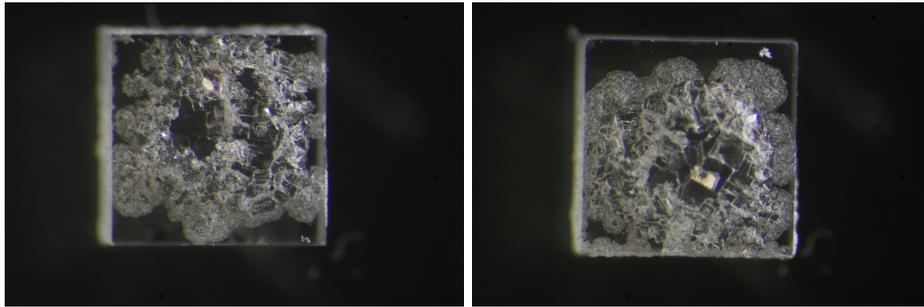


Abbildung 13: Feldspatblättchen mit Salzkruste nach Beträpfelung mit  $2\mu\text{l}$  gesättigter KCl-Lösung und drei Stunden trocknen.

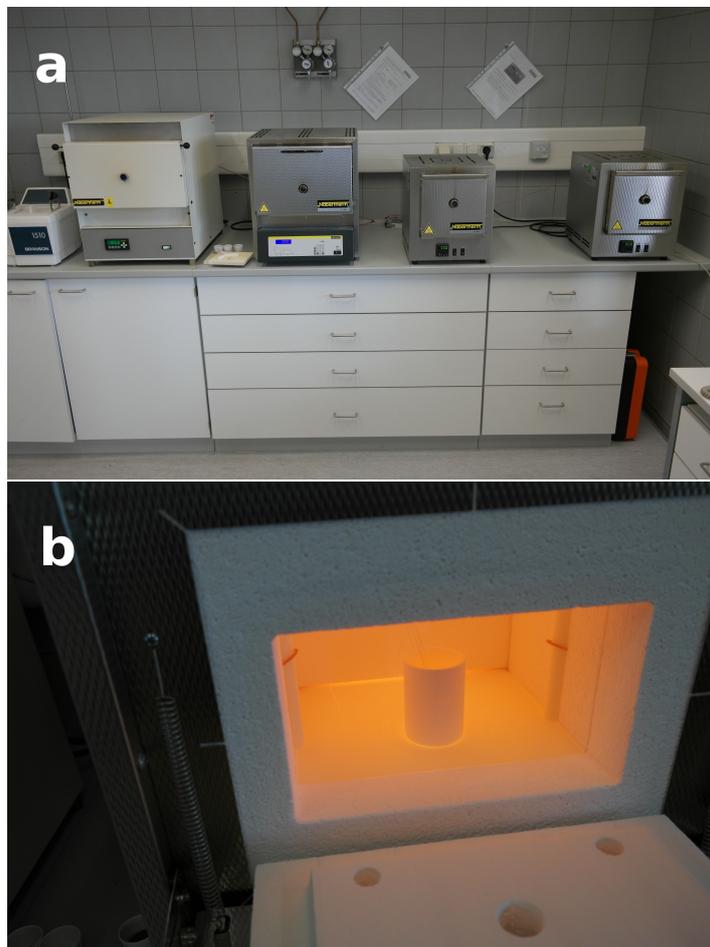


Abbildung 14: Muffelöfen, in denen die Proben erhitzt wurden. Die drei Öfen von rechts im oberen Bild (a) wurden verwendet. Das untere Bild (b) zeigt Proben in einem erhitzten Ofen vor dem Herausnehmen. Die Quarzglasrohre wurden in einem Keramikbecher in den Ofen gestellt.

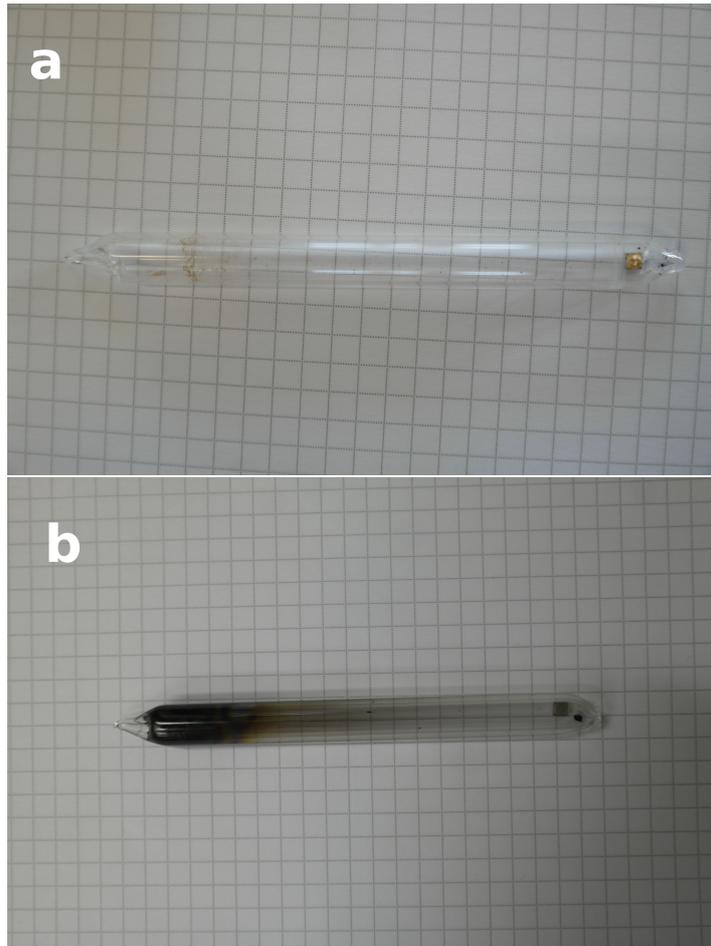


Abbildung 15: Quarzglasrohre nach dem Tempern. Beide Enden sind mit einem Acetylen-Brenner abgeschmolzen, die linke Seite jeweils unter Herstellung eines Vakuums im Rohr. Die Proben sind am rechten Ende zu sehen. Die Probe sowie das Rohr in der unteren Abbildung (b) sind durch Reste der Kohlenstoffpaste, die an der Probenunterseite haftete, dunkel gefärbt.

Ende der Rohre an eine Vakuumpumpe angeschlossen und ein Druck von etwa  $10^{-3}$  bar in den Rohren erzeugt. Dabei wurde das offene Ende mit dem Acetylen-Brenner abgeschmolzen und die Proben somit in diesem Quarzglas-Vakuumbehälter versiegelt (Abbildung 15). Es wurde darauf geachtet, dass die Salzfläche der Feldspatblättchen beim Aufrichten der Rohre oben und möglichst waagrecht war.

Die Quarzglasrohre mit den Proben wurden nun in einem Keramik-Becher in  $800^{\circ}\text{C}$  bzw.  $850^{\circ}\text{C}$  etwa 1,5 Stunden lang vorgeheizte Muffelöfen gegeben und dort bei konstanter Temperatur zwischen 30 Minuten und 5 Stunden getempert. Das KCl-Salz wurde dabei aufgeschmolzen (Schmelzpunkt KCl ca.  $773^{\circ}\text{C}$ ). Die Temperatur wurde mit einem Typ N Thermoelement gemessen und schwankte um  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Nach entsprechender Glühzeit wurden die Glasrohre aus dem Ofen genommen und kühlen bei Raumtemperatur ab. Zur Unterscheidung wurden die Rohre bevor und nachdem sie in den Ofen gegeben wurden gewogen

und die Länge gemessen, sowie Fotos gemacht. Nun wurden die Quarzrohre mit einem Glasschneider geritzt und durch vorsichtiges Brechen geöffnet. Dabei zeigte ein kleiner Knall, ob das Vakuum aufrecht erhalten wurde. Die Feldspatplättchen, die mit KCl-Lösung betropft wurden, konnten mit der Pinzette entnommen werden, während die Feldspatplättchen, die mit 40-fachen KCl-Überschuss erhitzt wurden, mit destilliertem Wasser aus der glasklaren, abgeschreckten KCl-Schmelze gelöst werden mussten. Die Plättchen wurden ohne weitere Behandlung am ToF-SIMS gemessen. Jeweils ein Feldspat, der in der Salzschnmelze getempert wurde und ein Feldspat, der mit Lösung betropft wurde, wurde nach der Messung am ToF-SIMS mittig zerschnitten und für die Betrachtung am Rasterelektronenmikroskop so eingebettet, dass man die Fläche senkrecht zur (001)-Fläche betrachten konnte. Von diesen Proben wurden BSE-Bilder gemacht.

Man konnte auf den BSE-Bildern sehen, dass die geschmolzene Salzkruste nicht auf einer Feldspatseite blieb (siehe Abschnitt 3.1), ebenso zeigten die ToF-SIMS-Messungen der mit Lösung betropften Proben keine deutlichen Diffusionsprofile, weswegen das Verfahren für die Versuche mit  $^{41}\text{KCl}$  optimiert werden musste und die Salzkruste zusätzlich mit Gold besputtert wurde, um das Kaliumsalz auf dem Feldspat beim Aufschmelzen zu fixieren und eine konstantere  $^{41}\text{K}$ -Konzentration an dieser Fläche zu ermöglichen. Es wurde KCl-Salz mit der Zusammensetzung  $^{41}\text{K}_{0,965}^{39}\text{K}_{0,035}\text{Cl}$  verwendet, aus dem eine gesättigte Lösung hergestellt wurde, von der, wie oben für die gewöhnliche KCl-Lösung beschrieben,  $2\mu\text{l}$  auf die Feldspatplättchen getropft wurden. Nach dem Trocknen wurden diese Proben in eine leitfähige Kohlenstoffmasse eingebettet und zweifach mit Gold besputtert, sodass die Salzkruste mit einer dünnen Goldschicht überzogen war. Anschließend wurden diesen Proben aus der Kohlenstoffmasse genommen, wobei kleine Rückstände auf den Feldspäten kleben blieben, und, wie oben beschrieben, mit einer Pinzette in Quarzglasrohre gegeben und unter Vakuum versiegelt. Zur Unterscheidung der verschiedenen Proben wurden die Feldspatplättchen vor und nach der Gold-Besputterung fotografiert und nochmals nach dem Tempern.

Mit den  $^{41}\text{KCl}$ -Proben wurde eine Zeitserie bei  $850^\circ\text{C}$  gemacht. Die Glühzeiten für die unterschiedlichen Proben betragen 1, 2, 3, 4 und 6 Stunden. Zusätzlich wurde eine Temperaturserie mit den Temperaturen  $750^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $950^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Glühzeiten für die Temperaturserie wurden so gewählt, dass die Diffusionstrecke etwa konstant bei  $2\mu\text{m}$  lag. Berechnet wurden diese über  $x = \sqrt{Dt}$ , die Diffusionskoeffizienten wurden der Literatur entnommen (Lin and Yund, 1972; Foland, 1974; Kasper, 1975). Da jedoch die Zeit, welche die Proben zum Aufwärmen benötigen, bei sehr kurzen Glühzeiten sehr relevant wird, wurden Glühzeiten von einer Stunde nicht unterschritten. Die Übersicht über die Zeit- und Temperaturserie wird in den Tabellen 5 und 6 gegeben.

Anschließend wurden die Proben den Quarzglasrohren entnommen und in einem Ultraschallbad, zunächst in Ethanol und danach in Wasser, von Rückständen der Salzkruste und der Goldbedampfung gereinigt. Die unbehandelten Seiten wurden mit einem Glasschneider

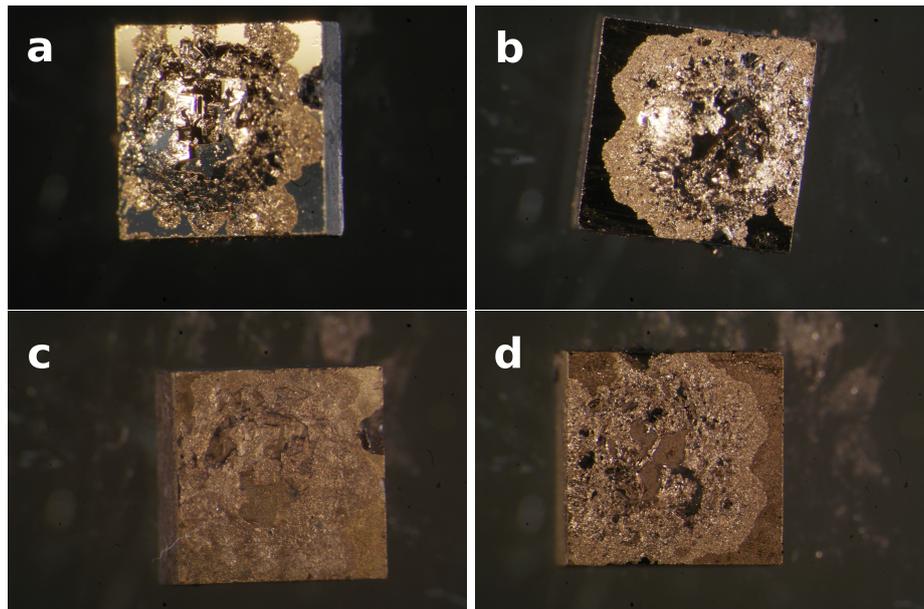


Abbildung 16: (a) und (b) zeigen Feldspatblättchen nach der Goldbedampfung und vor dem Tempern. Die Salzkruste und die Goldbedampfung sind eindeutig zu erkennen. (c) und (d) zeigen die selben Feldspatblättchen nach dem Tempern im Ofen. Die Goldbedampfung ist auch hier zu sehen, ebenso Spuren der Salzkristalle, die selbst nicht mehr zu erkennen sind, weil die Salzschnmelze beim Abkühlen nicht auskristallisiert ist.

durch Kratzen vorsichtig markiert, um sicher zu stellen, dass die richtigen Seiten analysiert werden.

Um zu überprüfen, ob andere nicht durch Diffusion verursachte Effekte, wie das Ausgasen von Ionen, während der Experimente stattfinden, wurde ein Feldspatblättchen weder mit Salz noch mit Salz-Lösung behandelt, jedoch auch mit Gold bedampft, in den Quarzglasrohren versiegelt, für 3 Stunden bei  $850^{\circ}\text{C}$  erhitzt und anschließend im ToF-SIMS gemessen.

## 2.4 ToF SIMS

Für die Messung von Diffusionsprofilen wurden Tiefenprofile mit einem ToF-SIMS (Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometer) der ION-TOF GmbH Deutschland an der Technischen Universität Wien generiert.

Das ToF-SIMS ist ein Massenspektrometer, das mit einem sehr fokussierten Primärionenstrahl über eine Proben-Oberfläche rastert und so Sekundärionen herauslöst. Die Sekundärionen werden über ein elektrisches Feld beschleunigt, sodass sie eine einheitliche, kinetische Energie besitzen und die Masse durch die unterschiedlichen Flugzeiten bis zum Auftreffen auf den Detektor, einen Elektronen-Multiplier, bestimmt. Die Flugzeit ist proportional zum Masse-Ladungsverhältnis  $\frac{m}{q}$ , leichte Ionen werden stärker beschleunigt als schwere Ionen. Über die Flugzeiten kann so ein gut aufgelöstes Massenspektrum mit simultaner Messung sämtlicher Ionen generiert werden. Die unterschiedlichen Peaks im Mas-

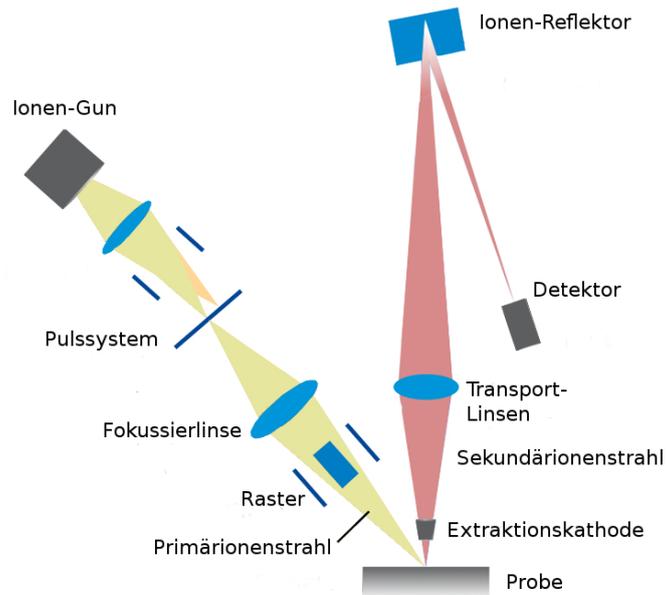


Abbildung 17: Schematische Zeichnung des verwendeten ToF-SIMS nach Vorlagen der ION-TOF-GmbH. Der fokussierte Primärionenstrahl (gelb) rastert auf der Probe und löst Sekundärionen (rot) heraus, die im Detektor gemessen werden. Die Extraktionskathode sorgt für eine einheitliche kinetische Energie unter den Sekundärionen, sodass über die Flugzeit die Masse bestimmt werden kann.

sespektrum werden nicht vollständig zur Bestimmung der Intensität verwendet, sondern nur innerhalb der Breite, die sie bei halber Höhe aufweisen (FWHM: full width at half maximum).

Zur Tiefenanalyse wird zwischen den Analysen gesputtert, also Probenmaterial heraus gelöst, sodass die so neu erschlossenen Flächen analysiert werden können.

Für ein Tiefenprofil wurde mit einem  $Bi^{3+}$  Primärionenstrahl über eine Fläche von  $50 \times 50 \mu m$  gerastert. Die Pulsbreite wurde so gewählt, dass der Zielstrom nicht  $0,25 pA$  überstieg, um eine Detektor-Sättigung bei der Messung der sehr leicht ionisierbaren Alkalimetalle zu verhindern. Die Primärionen wurden mit  $25 keV$  im High Current Bunched Mode (HCBU) beschleunigt, wodurch die Massenauflösung auf Kosten der räumlichen Auflösung gesteigert werden konnte. Die detektierten  $^{39}K$ -Peaks hatten bei Verwendung der FWHM-Methode damit eine Zählrate von 6800. Zum Sputtern wurde eine  $O^{2+}$  Quelle mit  $2 keV$  und einem Zielstrom von etwa  $720 nA$  verwendet. Es wurde ein Krater von  $300 \mu m \times 300 \mu m$  abgetragen, um eine möglichst homogene Besputterung des Analysebereiches in der Mitte des Kraters zu erreichen.

Die Spektren wurden mit den Sekundärionen-Massen von  $Na^+$ ,  $Ba^+$ ,  $Al^+$  und  $Si^+$  mit einem Fehler von unter  $10 ppm$  kalibriert. Zur Optimierung der Peak-Weiten und -Formen wurde mit ION-TOF SurfaceLab (ION-TOF GmbH) eine online-flight-Korrektur und eine Massen-Shift-Korrektur durchgeführt.

Die Kratertiefen wurden mit einem Dektak IIA Stylus Profilometer (Sloan Technology

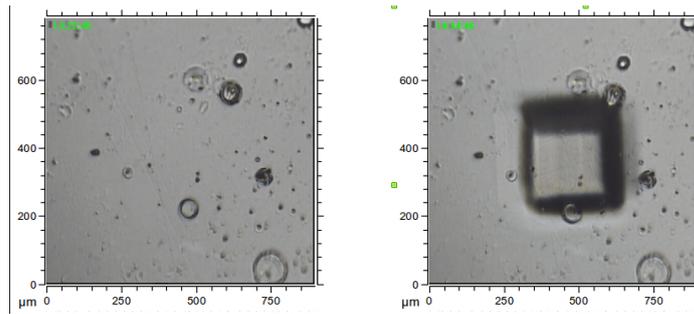


Abbildung 18: Lichtmikroskop-Bild der (001)-Fläche, links vor der Messung am ToF-SIMS, rechts danach. Auf dem rechten Bild ist der bei der Messung gesputterte Krater deutlich zu erkennen.

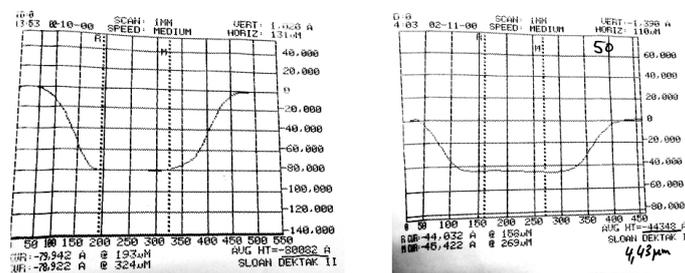


Abbildung 19: Die Abbildung zeigt die von dem Dektak IIA Stylus Profilometer herausgegebenen Kraterprofile. Die horizontale Ausdehnung ist in  $\mu\text{m}$  angegeben, die vertikale in  $\text{Å}$ . Der rechts unterhalb des jeweiligen Profils unterstrichene Wert gibt die gemessene Kratertiefe in  $\text{Å}$  an, welche die mittlere Tiefe des Kraters innerhalb der gestrichelten, vertikalen Linien darstellt.

Co., Santa Barbara, USA) gemessen. Dazu scant ein Stift mit einem Radius von  $12,5\mu\text{m}$  über den Krater und zeichnet Erhöhungen und Vertiefungen auf (Abbildung 19). Als Referenz dient die unbehandelte Feldspat-Oberfläche. Die horizontale Auflösung beträgt  $0,05\mu\text{m}$ . Die Tiefen sind mit etwa 5% Ungenauigkeit reproduzierbar.

In den Tiefenprofilen wurden die Zählraten von  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{41}\text{K}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{88}\text{Sr}$  und  $^{138}\text{Ba}$  betrachtet.

Für die Tiefenprofile wurden zwischen  $3\mu\text{m}$  und  $7\mu\text{m}$  tiefe Krater in die (001) Flächen des Feldspats gesputtert. Die Sputterzeiten zwischen den Analysen betragen 1s oder 2s. Dadurch wurden je nach Messung Tiefenaufösungen von 1,5nm bis 4nm erreicht.

## 2.5 Rasterelektronenmikroskopie

Ein Feldspatblättchen, das in Salzsäure mit 40 fachen K-Überschuss bei  $850^\circ\text{C}$  3 Stunden getempert wurde und eines, das mit gesättigter KCl-Lösung betropft und ebenfalls bei  $850^\circ\text{C}$  3 Stunden erhitzt wurde, wurde nach der Messung am TOF-SIMS senkrecht zur (001) Fläche mittig zerschnitten. Anschließend wurden diese Proben für die Betrachtung der Querschnitts-

fläche am Rasterelektronenmikroskop eingebettet, mechanisch poliert und mit Kohlenstoff zur Herstellung der Oberflächenleitfähigkeit bedampft. Von diesen Proben wurden an der Universität Wien mit einem FEI Quanta 3D FEG Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop BSE-Bilder aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 15kV. Der Kontrast wurde so eingestellt, dass auch sehr geringe  $X_K$ -Variationen in den Graustufen optisch sichtbar wurden.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 BSE-Analytik

Von den Querschnittsflächen (senkrecht auf die behandelte (001)-Fläche, siehe Abschnitt 2.5) der Proben 5 und 6 (beide 3 Stunden bei  $850^\circ\text{C}$  getempert) wurden BSE-Bilder gemacht (Abbildung 20). Diese Flächen zeigen in den BSE-Bildern des Rasterelektronenmikroskops einen helleren Rand, der auf eine höhere Kalium-Konzentration zurück zu führen ist. Dieser helle Rand war sowohl in Probe 5 zu sehen, die in einer KCl-Schmelze mit 40-fachen K-Überschuss getempert wurde, als auch in Probe 6, die mit Lösung betropft war und nur eine dünne Salzkruste auf einer Fläche beim Tempern hatte. Auffallend war, dass in beiden Proben der helle Rand sowohl bei der (001)-Fläche als auch bei den Seitenflächen zu sehen war, die Salzkruste der Probe 6 schien also beim Erhitzen und Aufschmelzen nicht auf einer Seite zu bleiben, sondern das Feldspatblättchen zu umfließen. Das Ausgasen von Na konnte durch die Messung eines unbehandelten Feldspates ausgeschlossen werden (Abschnitt 2.3). Um das Salz auf dem Feldspat zu fixieren, wurden spätere Proben mit Gold bedampft.

Der helle Rand, also die randliche Zunahme von Kalium, zeigt das Auftreten von Interdiffusion. Wie bereits von Schäffer et al. (2014) beschrieben, war die Diffusionsfront senkrecht auf (001) breiter während sie parallel dazu an den Seitenflächen kürzer, also der Übergang vom helleren Rand zum Rest des Feldspates abrupter war (Abbildung 20).

### 3.2 Diffusionsprofile

In den Profilen der Rohdaten der ToF-SIMS-Messungen wurden Zählraten gegen Gesamtpufferzeit aufgetragen. Die Nullstelle der x-Achse markiert die Kristalloberfläche. Die ersten zehn Nanometer zeigten sehr starke Schwankungen, die auf für ToF-SIMS-Analysen gewöhnliche Oberflächeneffekte zurück zu führen sind, verursacht durch die Veränderung der Feldspat-Matrix durch die Primärionen (Gnaser, 1994). Einige gleichzeitig bei allen Elementen im Profil auftretenden Abweichungen waren leicht als Messschwankungen zu erkennen. Die Ionisierbarkeit der verschiedenen Elemente unterscheidet sich, sodass die Intensitäten nur innerhalb eines Elementes proportional zur Konzentration betrachtet werden kann, nicht jedoch zwischen unterschiedlichen Elementen. So fällt auf, dass Aluminium höhere Intensitäten als Silizium zeigt, obwohl Silizium eine höhere Konzentration hat (Abbildung 21).

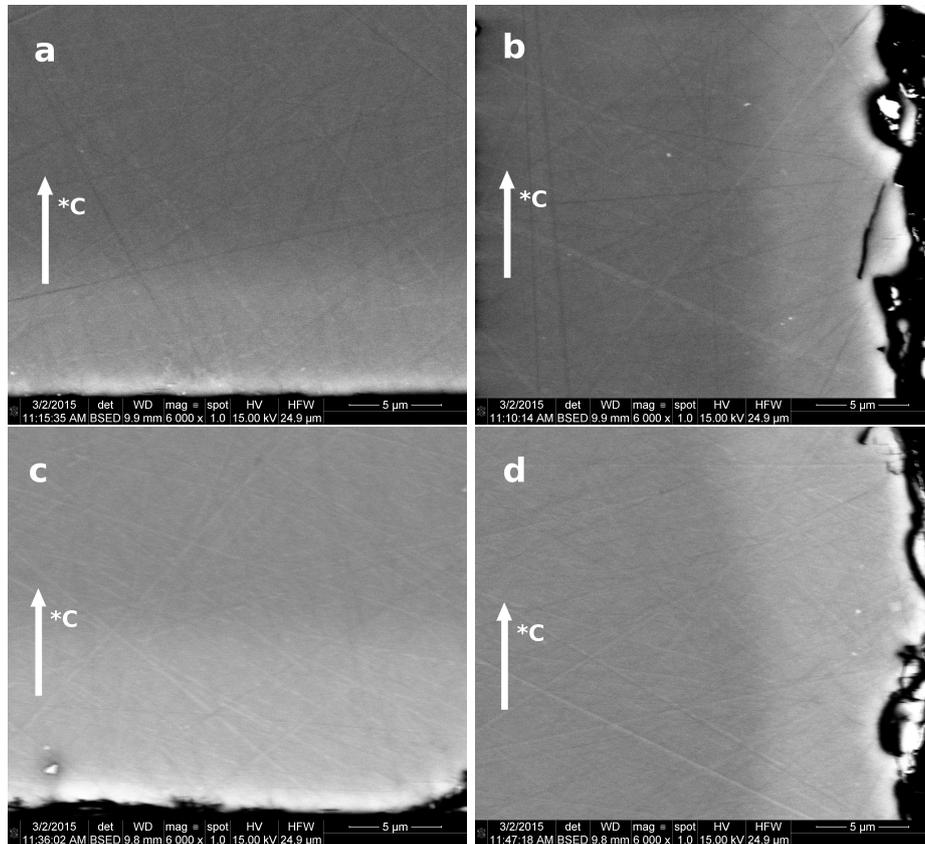


Abbildung 20: BSE-Bilder der senkrecht auf (001) stehenden Querschnittsflächen der Proben 5 und 6 (beide 3 Stunden bei  $850^{\circ}\text{C}$  getempert). Die oberen Abbildungen (a) und (b) zeigen die Probe 5, die mit 40-fachen K-Überschuss getempert wurde, die Abbildungen (c) und (d) Probe 6, die mit KCl-Lösung auf einer Fläche betropft wurde. Der Kontrast wurde so eingestellt, dass  $X_K$ -Unterschiede im Feldspat registriert werden können. (a) und (c) zeigen die den Querschnitt an der (001)-Oberfläche, (b) und (d) an der senkrecht auf (001) stehenden Seitenflächen. Der hellere, etwa  $5\ \mu\text{m}$  breite Rand mit höherem  $X_K$  ist auf allen Bildern zu erkennen, auch auf der einseitig betropften (c und d) Probe. Der helle Rand zeigt an der (001)-Fläche (Bild (a) und (c)) einen fließenden Übergang, an der Seitenfläche (Bild (b) und (d)) ist dieser schmaler mit einem schärferen Übergang.

Diese Rohdaten mussten, wie im Folgenden beschrieben wird, weiter bearbeitet werden.

Um Diffusionskoeffizienten aus den Tiefenprofilen zu berechnen, wurden die Krater mit den vorher beschriebenen Methoden ausgemessen und die Sputterzeit in Tiefe umgerechnet. Innerhalb weniger Nanometer veränderten sich die Konzentrationen kaum, weshalb Sputterzeiten von 2s eine vollkommen ausreichende Auflösung von etwa 2-4nm ergaben. Die Zählraten wurden innerhalb eines Elements proportional zur Konzentration betrachtet, jedoch nicht zwischen den verschiedenen Elementen.

Um Messschwankungen auszugleichen, wurden sämtliche Zählraten  $C_I$  eines Isotops  $I$  mit den Aluminiumwerten, die im Feldspat konstant angenommen werden können, normiert (Abbildung 21).

$$C_{I,Al} = \frac{C_I}{C_{Al}}. \quad (23)$$

Es wurde versucht die Tiefenprofile jeweils so weit zu messen, dass man in den von der Diffusion unbeeinflussten Feldspathintergrund gelangte. Dieser Hintergrund wurde zum Berechnen der Molfraktionen verwendet. Dazu wurde aus den Al-normierten Zählraten des Feldspathintergrundes  $C_{I,Al,VS}$  für jedes Isotop ein Mittelwert  $C_{I,M}$  gebildet.

$$C_{I,M} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (C_{I,Al,VS})_i. \quad (24)$$

Der bekannte Wert der Molfraktion des jeweiligen Isotops  $I$  im Feldspathintergrund  $X_{I,VS}$  wurde durch diesen Mittelwert geteilt:

$$F_I = \frac{X_{I,VS}}{C_{I,M}}. \quad (25)$$

Mit dem sich daraus ergebenden Faktor  $F_I$  wurden die Al-normierten Profile des jeweiligen Elementes multipliziert, sodass wir aus den Zählraten  $C_I$  Molfraktionen erhielten. Für beide Kalium-Isotope wurde der selbe Faktor, der aus dem  $^{39}K$  Hintergrund bestimmt wurde, verwendet. Die Berechnung für die Molfraktion  $^{41}K$  wird in folgender Formel beschrieben:

$$X_{41K} = C_{41K,Al} F_{39K}. \quad (26)$$

Setzen wir in Gleichung (26) die Gleichungen (23) bis (25) ein, so erhalten wir den vollständigen Zusammenhang zwischen der Molfraktion  $X_{41K}$  und den Zählraten  $C_{41K}$ :

$$X_{41K} = \frac{C_{41K}}{C_{Al}} \frac{X_{39K,VS}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (C_{39K,Al,VS})_i}. \quad (27)$$

Da für beide Kalium Isotope die Molfraktion über die Feldspathintergrund-Werte von  $^{39}K$  berechnet wurde, kann überprüft werden, ob die so ermittelten Werte für  $X_{41K}$  den zu erwartenden Werten des Feldspathintergrundes entsprechen. Da dies der Fall ist, kann angenommen werden, dass die Änderungen der Zählraten innerhalb eines Elementes proportional zur Konzentration sind.

Einige Messungen zeigen eine starke Streuung der Werte. Durch das Rastern einer  $50\mu m \times 50\mu m$  großen Fläche bei der Analyse können derartige Schwankungen verursacht werden,

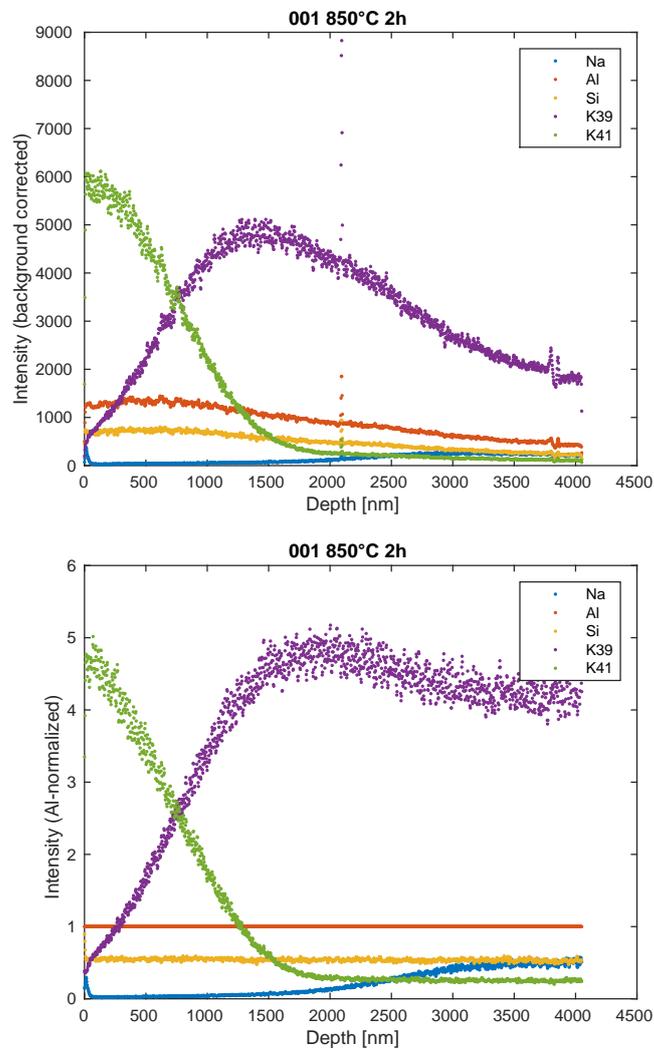


Abbildung 21: Die Rohdaten der ToF-SIMS-Messung eines Profils sind in der oberen Abbildung zu sehen. Deutlich zu erkennen ist eine Störung der Messung bei etwa 2100nm Tiefe und abnehmende Intensitäten bei zunehmender Tiefe. Die untere Abbildung zeigt das selbe Tiefenprofil nach der Normierung durch die Al-Werte. Die Fehler der Messung werden ausgeglichen, die Störung bei 2100nm und die abnehmenden Intensitäten sind nicht mehr zu sehen. Si zeigt nach der Normierung eine konstante Intensität.

diese enthalten jedoch keine relevanten Informationen für die betrachtete Diffusion. Zur Verbesserung der Anschaulichkeit und um schärfere Diffusionsprofile zu erlangen und so die Fehler für die Bestimmung der x-Werte für Berechnung über Gleichung (21) zu verringern (siehe Abschnitt 3.3), wurden die Profile geglättet. Jeder Wert  $y_g(x_i)$  eines geglätteten Profils  $y_g$  entspricht dem Mittelwert der 100 umliegenden Punkte des nicht geglätteten Profils  $y$ :

$$\begin{aligned}
 y_g(1) &= y(1) \\
 y_g(2) &= \frac{y(1)+y(2)+y(3)}{3} \\
 y_g(3) &= \frac{y(1)+y(2)+y(3)+y(4)+y(5)}{5} \\
 &\dots \\
 y_g(x_n) &= \frac{y(x_{n-49})+y(x_{n-48}) \dots +y(x_{n+50})}{100} \\
 &\text{für } n \geq 50.
 \end{aligned}$$

Wie in Abbildungen 24 und 26 zu sehen ist, wurde zusätzlich die Summe der berechneten Molfraktionen von Kalium und Natrium betrachtet ( $sumKat = X_{41K} + X_{39K} + X_{Na}$ ). Diese sollte konstant bei 1 liegen, Abweichungen deuten auf Messfehler hin. Wie zu sehen ist, schwankt die Qualität der Profile und die Summe der Kationen weicht oft deutlich von 1 ab und ist in diesen Fällen nicht konstant.

Die Analysen zeigen sehr deutliche, gegenläufige Diffusionsprofile von  $^{39}K$  und  $^{41}K$  (Abbildungen 24 und 26).  $^{41}K$  hat je nach Glühzeit eine maximale Konzentration von  $0,6 \leq X_{41K} \leq 1,1$  an der Kristalloberfläche und zeigt eine kontinuierliche Konzentrationsabnahme je tiefer man in den Feldspat gelangt, bis es schließlich den konstanten Hintergrundwert von etwa  $X_{41K} = 0,05$  annimmt. Das Profil von  $^{39}K$  verhält sich entsprechend gegenläufig und beginnt an der Oberfläche bei  $0,05 \leq X_{39K} \leq 0,45$  und steigt kontinuierlich an, bis ein Maximum bei etwa  $X_{39K} = 0,9 \pm 0,05$  erreicht wird. Etwas tiefer im Feldspat zeigen Na und  $^{39}K$  gegenläufige Diffusionsprofile. Während  $X_{39K}$  wieder abnimmt bis es den Hintergrund  $X_{39K} = 0,80$  erreicht, steigt Na, das von der Oberfläche bis zu diesem Punkt  $X_{Na} < 0,01$  zeigt, gegenläufig an, bis es ebenfalls die Hintergrundwerte von  $X_{Na} = 0,15$  erlangt.

Die Werte der Molfraktionen schwanken von Messung zu Messung leicht um etwa  $\pm 0,05$ . Die Summe der Kationen Na,  $^{39}K$  und  $^{41}K$  liegt ebenfalls nicht genau bei eins und schwankt zwischen 0,8 und 1,2 von Messung zu Messung und innerhalb einer Messung (Abbildungen 24 und 26).

Das nicht mit Salz behandelte Feldspatblättchen zeigte in den Tiefenprofilen keine Konzentrationsschwankungen. Zusätzliche Wechselwirkungen, die Einfluss auf die Diffusionsprofile haben könnten, konnten damit ausgeschlossen werden. Silizium und Aluminium, deren Konzentrationen im Feldspat konstant sind, verhielten sich in allen Profilen linear zueinander.

### 3.3 Diffusionskoeffizienten

Die Tracer-Diffusionskoeffizienten von K wurden entweder über Gleichung (21) berechnet oder über das Fitten der Errorfunction (Gleichung (13)) oder Gauß-Funktion (Gleichung

(10)) an das  $^{41}\text{K}$ -Profil. Setzt man in der Errorfunction von Gleichung (13)  $n(x, t) = 0,5$ , so lässt sich diese Gleichung in  $D = \frac{x^2}{t}$  umformen. Daher wurde bei der Berechnung über Gleichung (21) für  $x$  die Tiefe verwendet, bei der  $X_{41K}$  die Mitte zwischen  $X_{41K}$  an der Oberfläche und  $X_{41K}$  des Feldspathintergrundes erreicht.

Für das Fitten der Gauß-Funktion und der Errorfunction an die Profile wurden ausschließlich jene Abschnitte ausgewählt, die ein Diffusionsprofil beschreiben. Schwankungen an der Oberfläche, sowie der Feldspathintergrund wurden weg geschnitten (Abbildungen 27, 28, 29 und 30). Als Feldspathintergrund wurde jener Teil im  $^{41}\text{K}$ -Profil angenommen, dessen Werte kein Gefälle mehr zeigten und der daher als unberührt von der Diffusion zwischen  $^{39}\text{K}$  und  $^{41}\text{K}$  betrachtet wurden. Diese Diffusionsprofile wurden für die folgenden Schritte zwischen normiert, sodass  $0 \leq n \leq 1$ .

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten über die Errorfunction wurde das  $^{41}\text{K}$ -Diffusionsprofil linearisiert, indem die zwischen 0 und 1 normierten Molfraktionen in Gleichung (13) eingesetzt wurden, die folgendermaßen umgeformt wurde

$$\operatorname{erf} \operatorname{inv}(1 - n(x, t)) = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (28)$$

sodass die Daten, wenn das Diffusionsprofil der Errorfunction entspricht, linear dargestellt werden. Aus der Steigung  $k$  einer linearen Regression an diese linearisierten Daten konnte der Diffusionskoeffizient berechnet werden:

$$D = \frac{1}{4k^2t}.$$

Aus dem ungeglätteten Profil des 1,5 Stunden Experiments bei  $900^\circ\text{C}$  wurde über die Fehler der Fit-Parameter der linearen Regression an die linearisierten Daten exemplarisch der Fehler des aus der Errorfunction berechneten Diffusionskoeffizienten ermittelt. Aus den berechneten Diffusionskoeffizienten wurde eine Errorfunction erstellt, die in Abbildungen 28 und 27 rot dargestellt wird.

Zum Fitten der Gauß-Funktion wurde Gleichung (10) als Funktion  $n(z, t)$  mit  $z = x^2$  umgewandelt und logarithmiert

$$\ln(n) = \ln\left(\frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}}\right) - \frac{z}{4Dt}. \quad (29)$$

Der natürliche Logarithmus der normierten Diffusionsprofile stellt, wenn diese der Gauß-Funktion entsprechen, über  $z$  geplottet eine Gerade dar. Aus der Steigung der linearen Regression  $k_g$  an diese linearisierten Daten konnten die Diffusionskoeffizienten ermittelt werden.

$$D = -\frac{1}{4k_g t}$$

Aus dem ungeglätteten Profil des 6 Stunden Experimentes bei  $850^\circ\text{C}$  wurden exemplarisch die Fehler der über die Gauß-Funktion ermittelten Diffusionskoeffizienten aus den Fehlern der Fit-Parameter der linearen Regression an die linearisierten Daten berechnet. Durch das zusätzliche Normieren der Profile kann der p̄exponentielle Faktor in Gleichung (10) gleich

T[°C]	t[h]	$D_K^*[m^2/s]$		
		$D = x^2/t$	erf	Gauß
750	144	$1,37 \cdot 10^{-18}$	$3,54 \cdot 10^{-18}$	$2,44 \cdot 10^{-18}$
800	12	$6,80 \cdot 10^{-18}$	$8,14 \cdot 10^{-18}$	$6,08 \cdot 10^{-18}$
850	1	$8,93 \cdot 10^{-17}$	$6,37 \cdot 10^{-17}$	$4,54 \cdot 10^{-17}$
	2	$5,69 \cdot 10^{-17}$	$6,00 \cdot 10^{-17}$	$3,96 \cdot 10^{-17}$
	3	$1,84 \cdot 10^{-16}$	$2,25 \cdot 10^{-16}$	$1,72 \cdot 10^{-16}$
	4	$4,05 \cdot 10^{-17}$	$4,09 \cdot 10^{-17}$	$2,87 \cdot 10^{-17}$
	6	$1,51 \cdot 10^{-16}$	$1,37 \cdot 10^{-16}$	$9,46(\pm 0,05) \cdot 10^{-17}$
900	1,5	$3,19 \cdot 10^{-17}$	$3,40(\pm 0,04) \cdot 10^{-17}$	$2,54 \cdot 10^{-17}$
950	1	$1,25 \cdot 10^{-16}$	$2,72 \cdot 10^{-16}$	$1,99 \cdot 10^{-16}$
1000	1	$2,81 \cdot 10^{-16}$	$9,90 \cdot 10^{-16}$	$6,61 \cdot 10^{-16}$

Tabelle 4: Die aus den Profilen berechneten Diffusionskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen und Berechnungsmethoden.

1 gesetzt werden und über die Diffusionskoeffizienten die jeweilige Gauß-Funktion ermittelt werden, die in den Abbildungen 30 und 29 rot dargestellt ist. Die Regression an den linearisierten Daten wird in Abbildung 22 beispielhaft gezeigt.

Eine Übersicht über die Ergebnisse der so errechneten  $D_K^*$ -Werte wird in Tabelle 4 gegeben.

### 3.4 Zeitserie

Bei 850°C wurde eine Zeitserie mit Glühzeiten von 1h, 2h, 3h, 4h und 6h durchgeführt. Eine Übersicht gibt die Tabelle 5. Wie in Gleichung (21) beschrieben ist die Diffusionsstrecke proportional zur Wurzel der Glühzeit. Bei doppelter Glühzeit erhält man etwa die 1,4-fache Diffusionsstrecke, bei vierfacher Glühzeit die doppelte Strecke usw. Abbildung 23 zeigt die Diffusionsprofile der Zeitserie übereinander geplottet.

Bei Probe 16 (3 Stunden Glühzeit) funktionierte die Ausmessung des Kraters nicht, weshalb diese eindeutig abweicht und ein scheinbar tieferes Diffusionsprofil zeigt sowie größere Diffusionskoeffizienten vorgibt. Das 6-Stunden-Profil könnte aus den selben Gründen abweichen.

Die zunehmende Diffusionsstrecke bei zunehmender Glühzeit ist eindeutig zu erkennen, mit Ausnahme des 3-Stunden-Profiles, das aus dem erwähnten Grund zu tief ist. Weiter erkennt man eine deutliche Abnahme der Molfraktion von  $^{41}\text{K}$  an der Oberfläche mit zunehmender Glühzeit.

Abbildung 23 zeigt die selben Profile geplottet über  $x/\sqrt{t}$ , mit  $x$  als Tiefe in nm und  $t$  als die jeweilige Glühzeit der verschiedenen Proben. Dadurch werden die Diffusionsstrecken unabhängig von der jeweiligen Diffusionszeit und ergeben sich ausschließlich aus dem Diffusi-

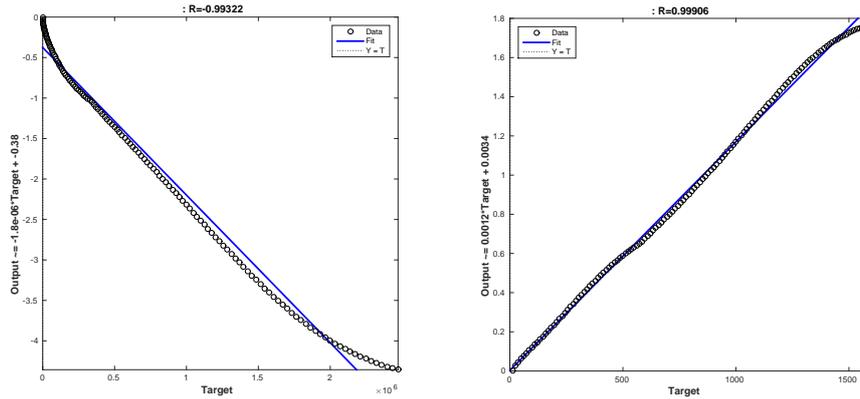


Abbildung 22: Exemplarische Plots der linearisierten Daten des Profils bei  $900^{\circ}\text{C}$  und 1,5 Stunden Glühzeit. Der linke Plot zeigt die über die Gauß-Funktion linearisierten Daten, der rechte die selben Daten über die Errorfunction linearisiert. In beiden Fällen beschreiben die linearen Regressionen den Datenverlauf sehr gut, wie auch an den Korrelationskoeffizienten  $R$  zu sehen ist, welche sehr nahe bei -1 (links) bzw. 1 (rechts) liegen.

Probe	$T[^{\circ}\text{C}]$	$t[\text{h}]$	$D_K^*[\text{m}^2/\text{s}]$		
			$D = x^2/t$	erf	Gauß
21	850	1	$8,93 \cdot 10^{-17}$	$6,37 \cdot 10^{-17}$	$4,54 \cdot 10^{-17}$
22	850	2	$5,69 \cdot 10^{-17}$	$6,00 \cdot 10^{-17}$	$3,96 \cdot 10^{-17}$
16	850	3	$1,84 \cdot 10^{-16}$	$2,25 \cdot 10^{-16}$	$1,72 \cdot 10^{-16}$
23	850	4	$4,05 \cdot 10^{-17}$	$4,09 \cdot 10^{-17}$	$2,87 \cdot 10^{-17}$
24	850	6	$1,51 \cdot 10^{-16}$	$1,37 \cdot 10^{-16}$	$9,46(\pm 0,05) \cdot 10^{-17}$

Tabelle 5: Übersicht über die Ergebnisse der Zeitserie mit den aus den Profilen über die unterschiedlichen Berechnungsmethoden ermittelten Diffusionskoeffizienten.

onskoeffizienten (siehe Gleichung 21). Die 1-, 2-, und 4-Stunden-Profile fallen gut zusammen, die Profile von 3 und 6 Stunden weichen aus den erwähnten Gründen ab. Die Zeitserie zeigt die Reproduzierbarkeit der Messungen und damit auch die Reproduzierbarkeit des Diffusionskoeffizienten.

### 3.5 Temperaturserie

Es wurde eine Temperaturserie zwischen  $750^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Die jeweiligen Temperaturen und Glühzeiten sind in Tabelle 6 aufgelistet. Für die unterschiedlichen Temperaturen wurden die Aktivierungsenergien  $E_A$  aus der Arrhenius-Beziehung berechnet:

$$D_K^* = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (30)$$

$D_K^*$  ist der Tracer-Diffusionskoeffizient für Kalium,  $D_0$  ein präexponentieller Faktor,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur in Kelvin. Die verschiedenen Diffusionskoeffizienten aus

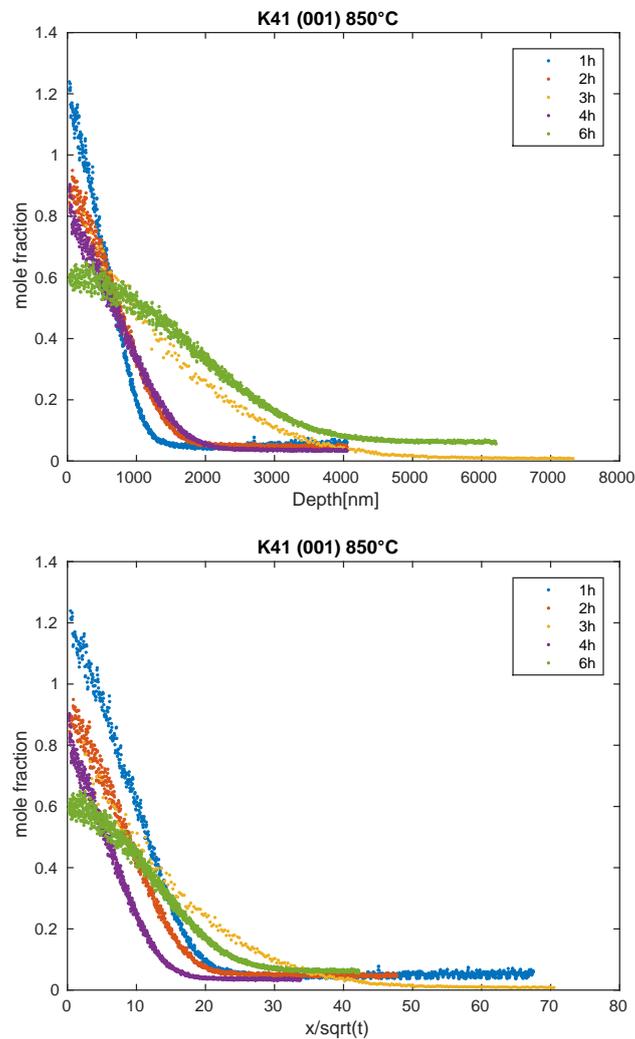


Abbildung 23: Die obere Abbildung zeigt die 1h, 2h, 3h, 4h und 5h Profile der Zeitserie bei  $850^{\circ}\text{C}$  übereinander geplottet. Die Profile sind Al-normiert und in Molfraktion umgerechnet, jedoch nicht geglättet. Die Randkonzentration zeigt eine deutliche Abnahme bei zunehmender Glühzeit. Die Diffusionsfronten werden bei zunehmender Glühzeit tiefer. Die 3-Stunden und 6-Stunden Profile weichen deutlich ab, was auf einen Fehler der Tiefenmessung zurückzuführen ist. Die untere Abbildung zeigt die selben Profile geplottet über die Tiefe in nm geteilt durch die Wurzel der Glühzeit. Die Tiefe der Diffusionsfronten wird damit angeglichen und hängt alleine vom Diffusionskoeffizienten ab. Das 3-Stunden Profil und etwas weniger das 6-Stunden Profil zeigen Abweichungen.

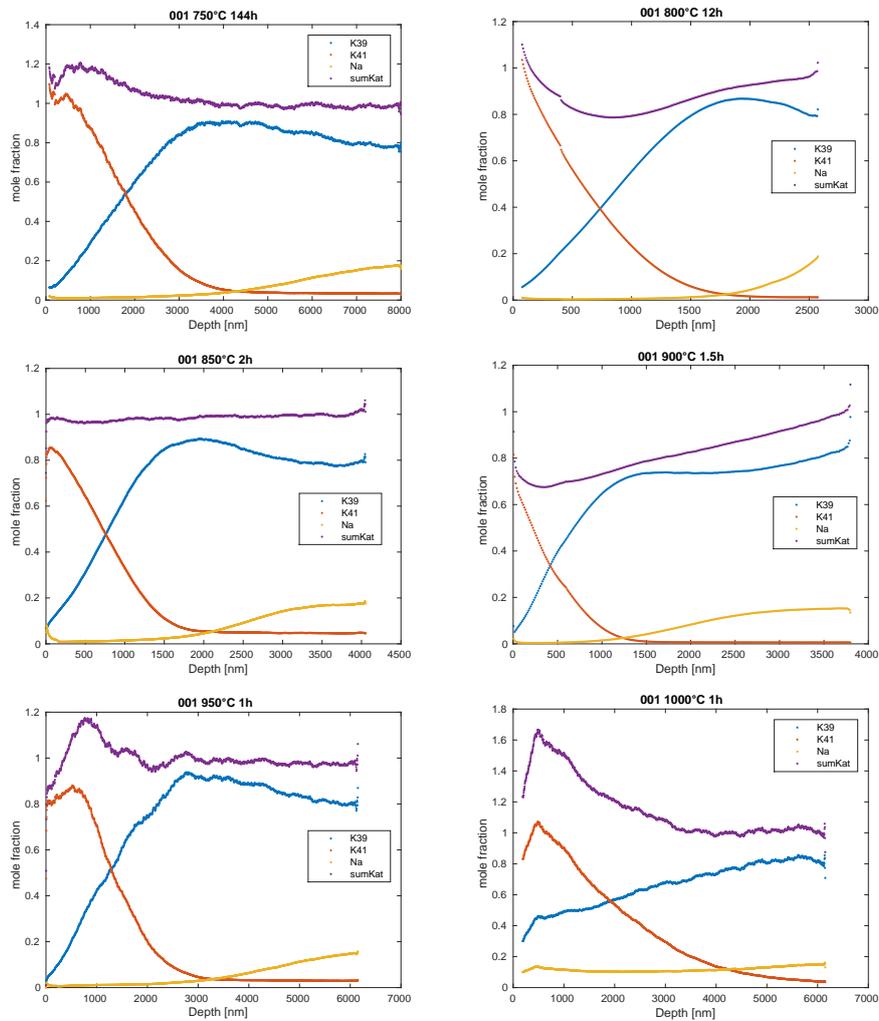


Abbildung 24: Tiefenprofile der Temperaturserie für  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $850^{\circ}\text{C}$ ,  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $950^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  geordnet nach aufsteigender Temperatur. Die Profile wurden Al-normiert, in Molfraktion umgerechnet und geglättet. Die violette Linie (sumKat) zeigt die Summe der Kationen  $^{41}\text{K}$ ,  $^{39}\text{K}$  und Na.

Probe	T[°C]	t[h]	$D_K^*[m^2/s]$		
			$D = x^2/t$	erf	Gauß
36	750	144	$1,37 \cdot 10^{-18}$	$3,54 \cdot 10^{-18}$	$2,44 \cdot 10^{-18}$
17	800	12	$6,80 \cdot 10^{-18}$	$8,14 \cdot 10^{-18}$	$6,08 \cdot 10^{-18}$
22	850	2	$5,69 \cdot 10^{-17}$	$6,00 \cdot 10^{-17}$	$3,96 \cdot 10^{-17}$
18	900	1,5	$3,19 \cdot 10^{-17}$	$3,40(\pm 0,04) \cdot 10^{-17}$	$2,54 \cdot 10^{-17}$
37	950	1	$1,25 \cdot 10^{-16}$	$2,72 \cdot 10^{-16}$	$1,99 \cdot 10^{-16}$
38	1000	1	$2,81 \cdot 10^{-16}$	$9,90 \cdot 10^{-16}$	$6,61 \cdot 10^{-16}$

Tabelle 6: Übersicht über die Temperaturserie mit den aus den Profilen unterschiedliche berechneten Diffusionskoeffizienten.

den verschiedenen Berechnungsformen wurden für die Berechnung der Aktivierungsenergie für die jeweilige Temperatur gemittelt. Die  $D_0$ -Werte wurden aus den Regressionen des Arrhenius-Plot bestimmt.

Der sogenannte Arrhenius-Plot, bei dem  $\log D_K^*$  gegen  $1/T$  aufgetragen wird, zeigt eine lineare Beziehung zwischen den verschiedenen Diffusionskoeffizienten (Abbildung 25). Die Diffusionskoeffizienten wurden entweder über die Gleichung (21), die Errorfunktion (Gleichung (13)) oder die Gauß-Funktion (Gleichung (10)) ermittelt. Die durchgezogenen Linien sind die Regressionen für die jeweils unterschiedlich berechneten Diffusionskoeffizienten. Die  $R^2$ -Werte der Regressionen sind 0,9192 für die Regression der über Gleichung (21) berechneten Werte, 0,9441 für die der über die Errorfunction berechneten Diffusionskoeffizienten und 0,9347 für die Regression der Gauß-Funktion-Werte.

Abbildung 25 zeigt den Arrhenius-Plot der aus den verschiedenen Berechnungsmethoden für die jeweilige Temperatur gemittelten Diffusionskoeffizienten. Der  $R^2$ -Wert der Regression ist 0,9437.

Die Arrhenius-Beziehung lautet

$$D_K^* = 1,5307 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{230,75 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (31)$$

Mit der Aktivierungsenergie  $E_A = 230,75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  und  $D_0 = 1,5307 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ .

Es ist kein Knick im Arrhenius Plot zu erkennen, weshalb im betrachteten Temperaturbereich von den gleichen Diffusionsmechanismen für Kalium auszugehen ist.

## 4 Diskussion

### 4.1 ToF-SIMS-Analytik und Probenaufarbeitung

Die ToF-SIMS-Analytik ist für die Untersuchung von Oberflächen konstruiert. Daher kann sie wesentlich kürzere Tiefenprofile mit wesentlich besserer Auflösung liefern als beispielsweise Mikrosonden und auch als andere Ionensonden. Im Gegensatz zur EPMA (Electron

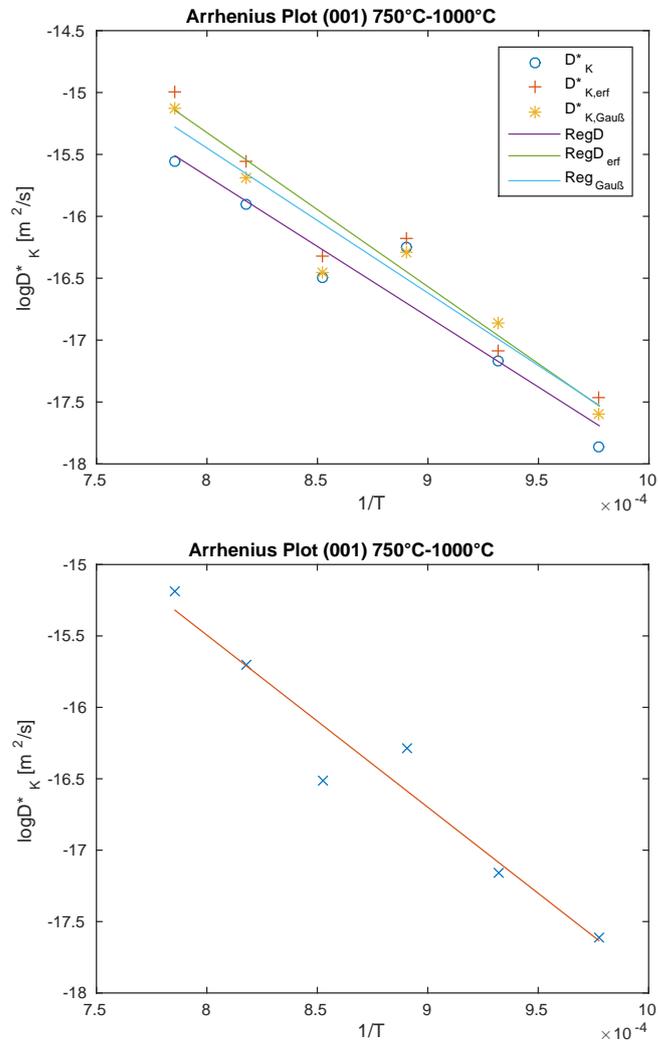


Abbildung 25: Arrhenius-Plot:  $\log(D[m^2/s])$  gegen  $1/T[K]$ . Die obere Abbildung zeigt einen Vergleich der Daten aus den verschiedenen Berechnungsmethoden, diese liegen eng zusammen. Die durchgezogenen Linien sind die jeweiligen Regressionen, die eine lineare Beziehung der Diffusionskoeffizienten im Arrhenius-Plot zeigen. In der unteren Abbildung sind die verschiedenen Berechnungsmethoden zusammengefasst und eine gemeinsame Arrhenius-Beziehung dargestellt, die in Gleichung (31) wiedergegeben wird.

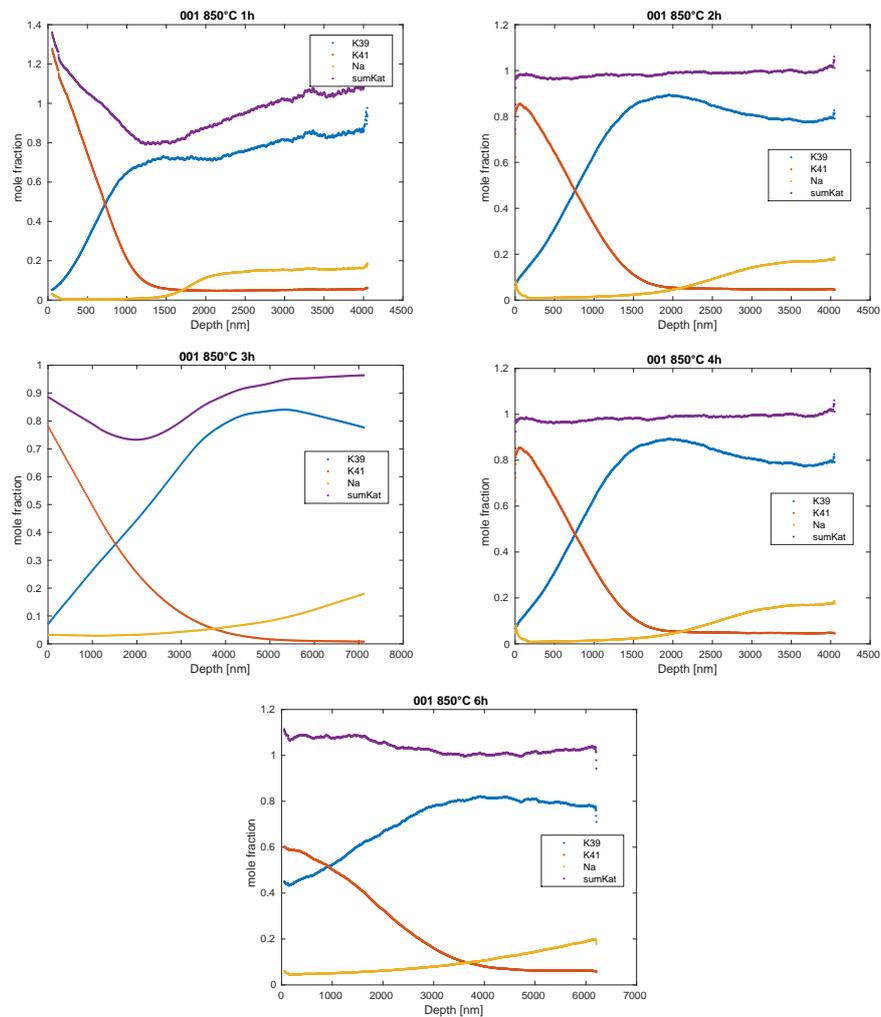


Abbildung 26: Tiefenprofile der Zeitserie für  $850^{\circ}\text{C}$  mit 1h, 2h, 3h, 4h und 6h Glühzeit geordnet nach aufsteigender Glühzeit. Die Profile wurden wie in Abbildung 24 Al-normiert, in Molfraktion umgerechnet und geglättet. Die violette Linie (sumKat) zeigt auch hier die Summe der Kationen  $^{41}\text{K}$ ,  $^{39}\text{K}$  und Na.

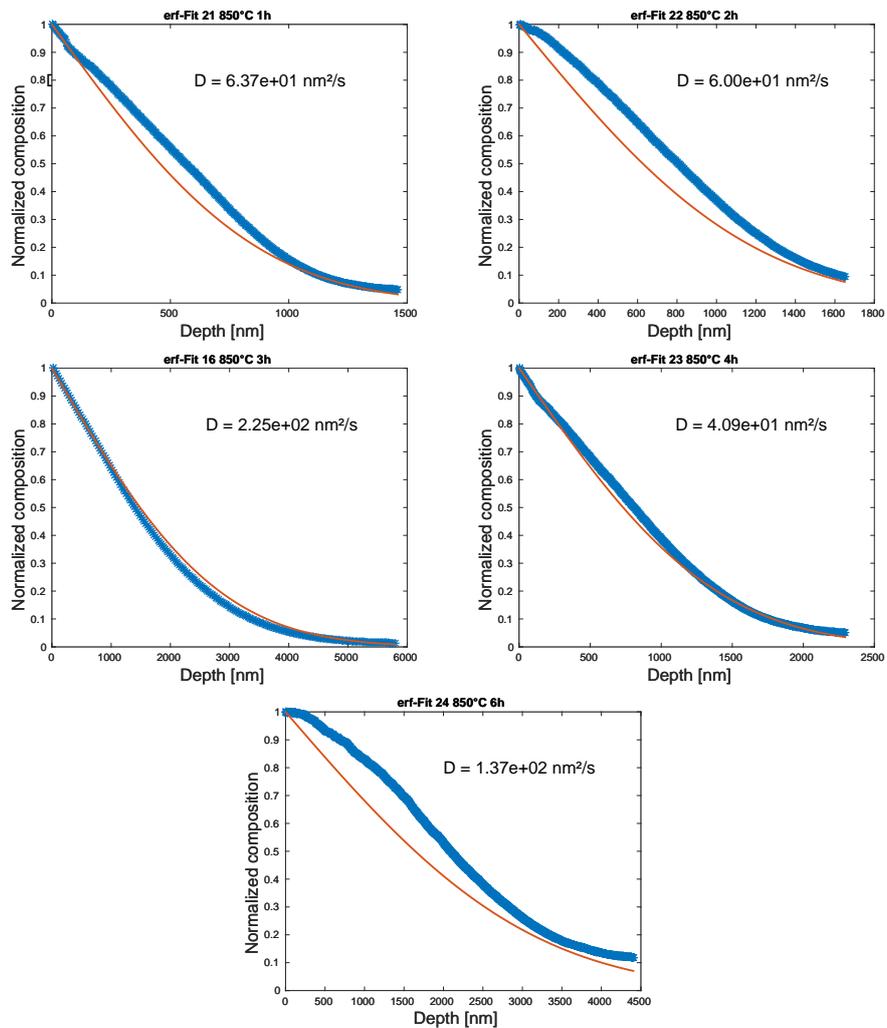


Abbildung 27:  $^{41}\text{K}$ -Profile der Zeitserie-Serie bei 1h, 2h, 3h, 4h und 6h geordnet nach aufsteigender Glühzeit. Die roten Linien zeigen die an das Profil gefittete Errorfunction, mit dem jeweiligen, über die Errorfunction berechneten Diffusionskoeffizienten.

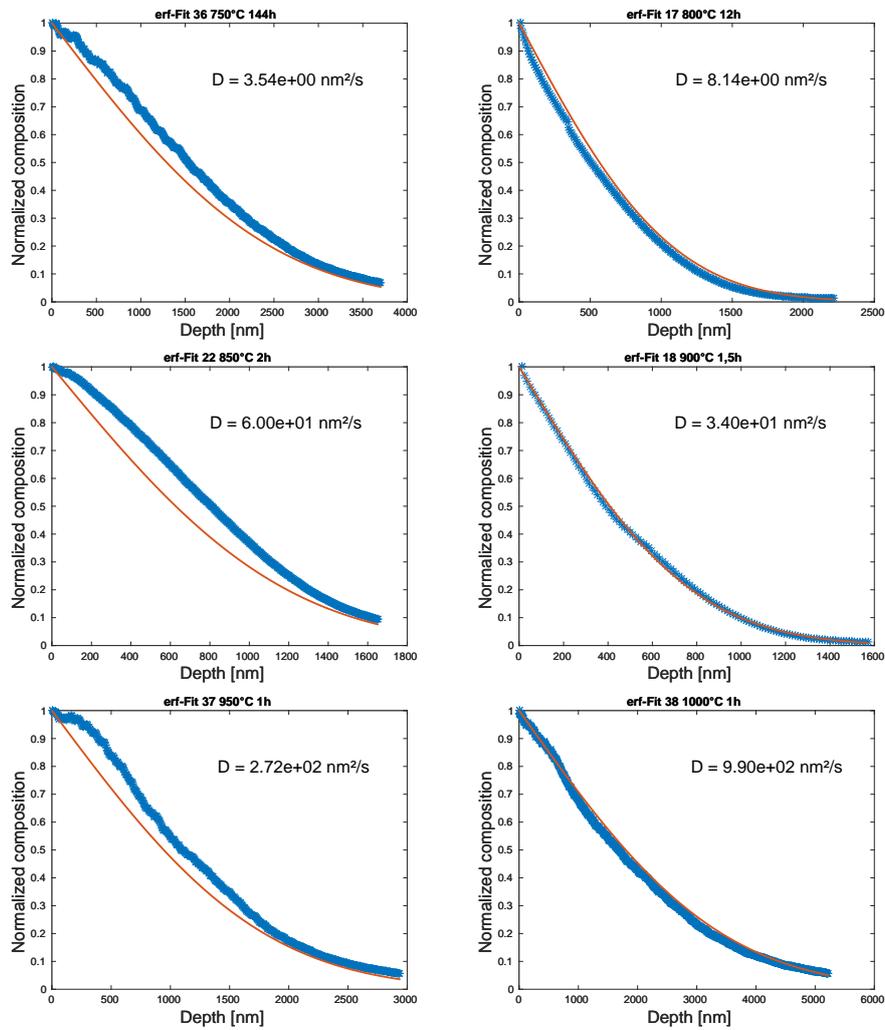


Abbildung 28:  $^{41}\text{K}$ -Profile der Temperatur-Serie bei  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $850^{\circ}\text{C}$ ,  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $950^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  geordnet nach aufsteigender Temperatur. Die roten Linien zeigen die an das Profil gefittete Errorfunction, mit dem jeweiligen, über die Errorfunction berechneten Diffusionskoeffizienten.

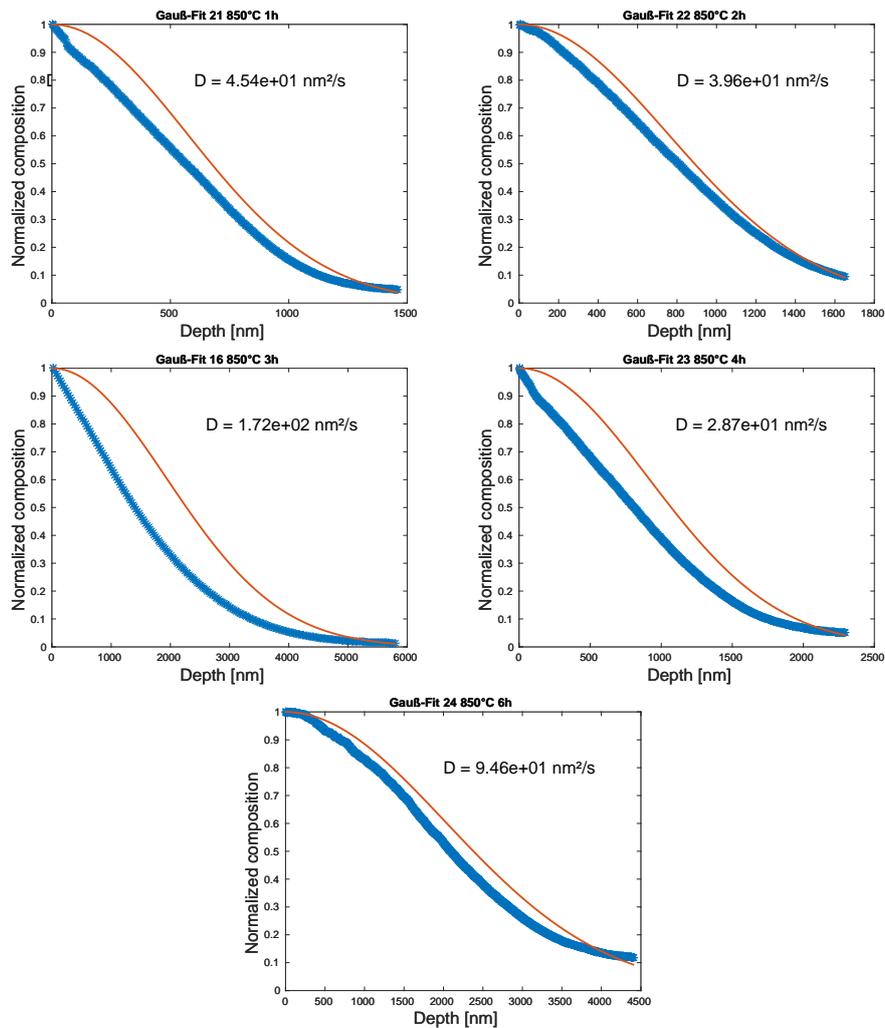


Abbildung 29:  $^{41}\text{K}$ -Profile der Zeitserie-Serie bei 1h, 2h, 3h, 4h und 6h geordnet nach aufsteigender Glühzeit. Die roten Linien zeigen die an das Profil gefittete Gauß-Funktion, mit dem jeweiligen, über diese berechneten Diffusionskoeffizienten.

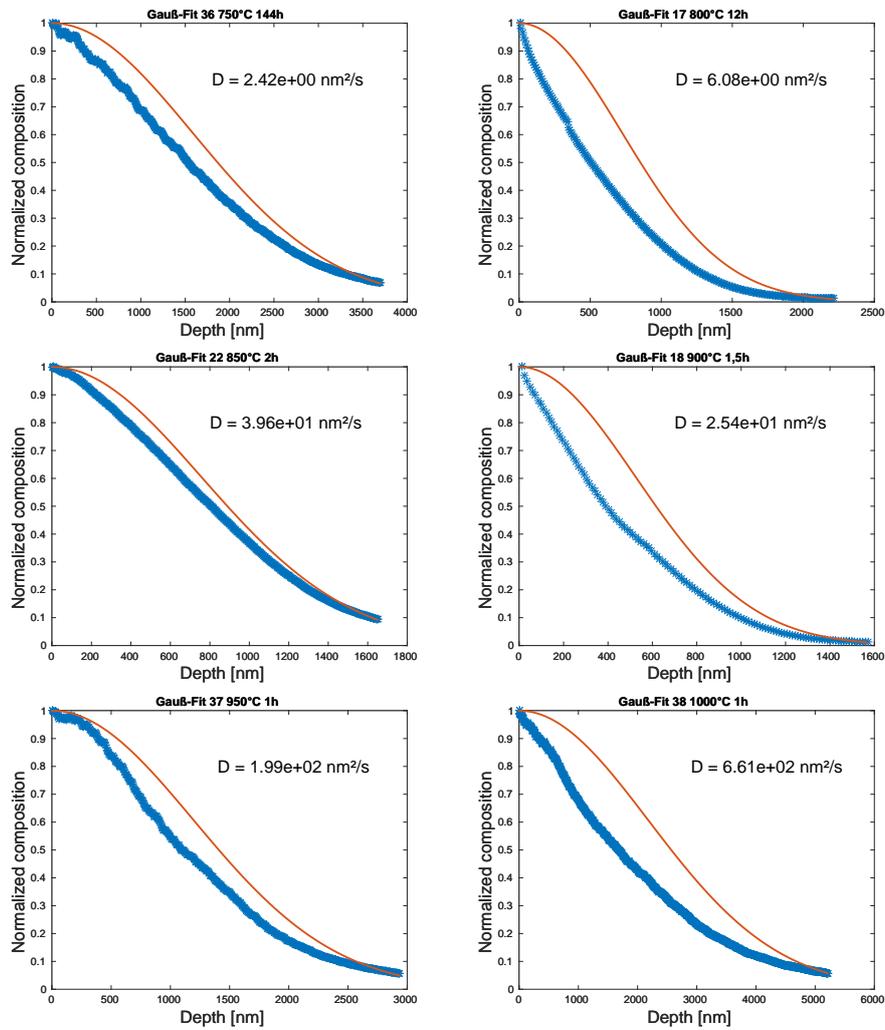


Abbildung 30:  $^{41}\text{K}$ -Profile der Temperatur-Serie bei  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $850^{\circ}\text{C}$ ,  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $950^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  geordnet nach aufsteigender Temperatur. Die roten Linien zeigen die an das Profil gefittete Gauß-Funktion, mit dem jeweiligen, über diese berechneten Diffusionskoeffizienten.

Probe Micro Analysis) kann sie Massen separieren und ist daher zur Messung von Isotopen und Tracer-Diffusion geeignet. Tiefenprofile von einigen Mikrometern in Feldspäten sind jedoch eine ungewöhnliche Anwendung und bedurften einiger besonderen Konfigurationen, um brauchbare Diffusionsprofile zu bekommen. Da Alkalien wie K und Na im Feldspat eine sehr gute Ionisierbarkeit besitzen, wurde bei  $^{39}\text{K}$  und  $^{41}\text{K}$  in den ersten Messungen die Detektorsättigung erreicht und die  $^{39}\text{K}$ - und  $^{41}\text{K}$ -Profile konnten so nicht verwendet werden. Mit der Verringerung der Pulsweite wurde dieses Problem behoben, die Ba-, Ca- und Sr- Isotope, die eine sehr viel geringere Konzentration als Kalium haben, lieferten bei diesen Einstellungen allerdings keine verwendbaren Profile mehr. Auch, wenn das ToF-SIMS simultan das gesamte Massenspektrum messen kann, können nicht alle Isotope mit gleich guter Qualität gemessen werden. Für unsere Fragestellung mussten die Einstellungen für Kalium optimiert werden und die Informationsverluste über Spurenelemente wurden in Kauf genommen.

Eine weitere Problematik stellte die Tiefe der Profile dar. Über längere Zeiten ist die Primärionen-Quelle nicht stabil, zudem führen längere Messungen zur stärkeren Aufladung der Probe. Beides limitierte die Tiefe der Profile und führte ab einer Tiefe von etwa  $5\text{-}6\mu\text{m}$  zu einer Qualitätsabnahme der Daten. Die Tiefe der Profile sollte  $6\mu\text{m}$  wenn möglich nicht überschreiten und generell möglichst kurz gehalten werden. Die Glühzeit ist jedoch nicht beliebig kurz wählbar, da die Aufheizphasen das Ergebnis sonst zu sehr beeinflussen würden. Bei hohen Temperaturen, wie das  $1000^\circ\text{C}$  Profil zeigt (Abbildung 24), ist der Kompromiss zwischen möglichst kurzer Glühzeit und möglichst kurzen Profilen besonders schwierig. Falls größere Tiefen nicht vermieden werden können, müsste das Feldspatblättchen evtl. vor der Messung zerschnitten werden, sodass auf dem Querschnitt senkrecht zur (001)-Fläche mehrere Punkte gemessen werden könnten, die zusammen ein Profil ergäben, vergleichbar mit Interdiffusionsprofilen von Schäffer (2014), die mit der Mikrosonde gemessen wurden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Messung zwischendurch zu unterbrechen und für größere Tiefen neu anzusetzen. Da an der Oberfläche häufig Störungen durch Matrix-Effekte auftreten (siehe Abschnitt 3.2), können die Diffusionsprofile allerdings auch nicht beliebig kurz sein. Die Matrix-Effekte können die Profile auf bis zu  $1\mu\text{m}$  Tiefe beeinflussen, weshalb diese länger sein sollten. Bei einigen Profilen waren diese Effekte allerdings weit weniger ausgeprägt und es könnten auch kürzere Profile gemessen werden, wenn mehrere Messungen dafür in Kauf genommen werden.

Die sehr gute Auflösung und sehr kurze Profile bieten allerdings auch einige Möglichkeiten. Die Na-K-Interdiffusion führt durch die Änderungen, die das Kristallgitter bei größerem  $X_{\text{K}}$ -Shift vollzieht, zu Rissen. Diese verhindern gut messbare Diffusionsprofile. Bei sehr kurzen Profilen könnte eventuell die Rissbildung verhindert werden und mit der ToF-SIMS-Analytik diese kurzen Profile bei starker Veränderung des Na/K-Verhältnisses gemessen werden. Für die Bestimmung der Kalium-Selbstdiffusion konnte durch kurze Profile  $^{41}\text{K}$ -Salz eingespart werden, da für längere Glühzeiten und entsprechend lange Profile die Salzkruste aus  $2\mu\text{l}$  gesättigter Lösung nicht ausgereicht hätten.

Die Probenpräparation ist relativ einfach und wenig zeitaufwendig. Erfahrungen aus Interdiffusionsexperimenten von Schäffer (2014) waren die Grundlage für die Probenvorbereitung und die Vorversuche mit gewöhnlichem KCl trugen zur weiteren Verbesserung bei. Die Vakuum-Versiegelung in Quarzglasrohren verhinderte den Einfluss von Wasser oder Sauerstoff auf das Experiment, die Goldbedampfung verringerte das Fließen des geschmolzenen Salzes, was durch BSE-Bilder beobachtet wurde (Abschnitt 3.1). Allerdings konnte das Experiment über alle Glühzeiten und Messungen keine konstanten Bedingungen liefern. Es trat Interdiffusion auf, zudem war der Salz-Nachschub weder konstant noch über die (001)-Fläche gleichmäßig, was eine einheitliche Beschreibung der Diffusionsprofile erschwert.

Die Probenpräparation lässt sich weiter optimieren. Um die Diffusion von Natrium zu verhindern, könnte die Lösung einer  $\text{NaCl-}^{41}\text{KCl}$ -Mischung hergestellt und aufgetropft werden, die bei der gewünschten Temperatur mit dem Volkesfelder Sanidin im chemischen Gleichgewicht steht. Die nötige Zusammensetzung könnte aus den Partitioning-Kurven von Neusser et al. (2012) ermittelt werden. Dadurch könnte  $X_K$  konstant gehalten werden und damit auch  $D_K^*$ , sodass eine Kombination aus Gauß-Funktion und Errorfunction für eine exakte Lösung ausreichen und keine Multikomponenten-Modelle nötig würden. Um davon zu profitieren, müsste allerdings die Messgenauigkeit entsprechend optimiert werden. Zudem sollte überlegt werden wie größere Mengen Salz auf den Feldspat gebracht und fixiert werden könnten, sodass eine konstante Oberflächenkonzentration an  $^{41}\text{K}$  generiert wird und die Profile und Diffusionskoeffizienten so allein mit der Errorfunction beschrieben und ermittelt werden könnten. Eine ebene, horizontale Auflagefläche für die Feldspatblättchen könnte aushelfen, da dadurch das Fließen des geschmolzenen Salzes umso mehr verringert werden könnte und dieses gleichmäßiger verteilt eine konstanteren  $^{41}\text{K}$ -Nachschub ermöglichen könnte.

## 4.2 Genauigkeit der Diffusionskoeffizienten

### 4.2.1 Messungengenauigkeit

Die Rohdaten der ToF-SIMS-Messungen sind unbearbeitet für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nicht geeignet. Durch die im Abschnitt 3.2 erläuterten Schritte gehen einige Informationen der Messungen verloren. Könnten diese eine Fehlerquelle für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten sein?

Der erste Schritt ist die Normierung durch die Aluminium-Werte. Zahlreiche Messungen des Feldspates mit der Mikrosonde haben ergeben, dass die Konzentration von Aluminium und Silizium konstant ist (Neusser et al., 2012). Falls das Aluminium-Profil Abweichungen hätte, die nicht alle Elemente gleichermaßen betreffen, sondern nur das Aluminium, könnte es zu Verzerrungen der anderen Profile kommen. Das Verhältnis zwischen Aluminium und Silizium wäre dann nicht mehr konstant. Abbildung 31 zeigt, dass zwischen Aluminium und Silizium eine sehr gute, lineare Beziehung besteht. Die Normierung durch die Aluminium-

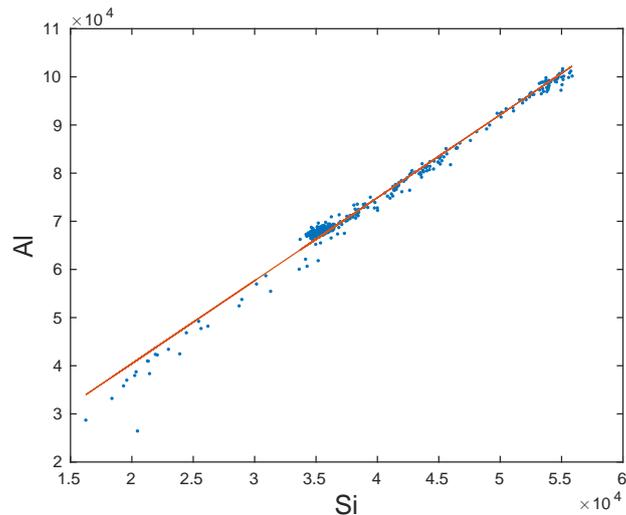


Abbildung 31: Intensitäten von Aluminium und Silizium aus den Rohdaten gegeneinander aufgetragen. Die lineare Regression mit  $R^2 = 0,9866$  zeigt, dass das Aluminium-Profil die konstante Al-Konzentration im Feldspat wieder gibt und die Al-Normierung keine Verzerrung der anderen Profile erzeugt.

Werte führt demnach nicht zu einer Verzerrung.

Die Glättung der Profile wurde vorgenommen, um die Streuung der Daten und die daraus resultierende Unschärfe der Diffusionsprofile zu beseitigen. Die Streuung hat für die Diffusion keine physikalische Bedeutung, die Unschärfe der Profile fließt jedoch in die Ungenauigkeit der geglätteten Profile ein.

Für das Fitten der Gauß-Funktion und der Errorfunction wurden die Profile zurecht geschnitten. Die Auswahl beruht rein auf optischen Kriterien des Profils. Während die Matrix-Effekte an der Oberfläche relativ eindeutig zu erkennen und herauszuschneiden sind, ist die Grenze zwischen Diffusionsprofil und Feldspathintergrund schwieriger zu setzen. Je je geringer die Tiefe, bei der die Grenze gesetzt wird, desto kleiner werden die Diffusionskoeffizienten. Die Unschärfe der Messung und damit des Profils führt zur Ungenauigkeit dieser Auswahl und beeinflusst so die Diffusionskoeffizienten. Der Einfluss der Auswahl auf die errechneten Diffusionskoeffizienten liegt jedoch deutlich unterhalb einer Größenordnung.

Sowohl Weiterbearbeitung der Daten als auch Messungenauigkeit führen zu Schwankungen der Werte der Diffusionskoeffizienten. Diese Schwankungen liegen jedoch weit unterhalb einer Größenordnung. Für größere Abweichungen können die unzureichende Bestimmung der Kratertiefe geführt haben.

Wie in Abbildung 21 zu sehen ist, besitzt die Messung eine Unschärfe, die eine gewisse Ungenauigkeit der Diffusionskoeffizienten zur Folge hat. Für die Berechnung über Gleichung (21) fließt diese Ungenauigkeit in den x-Wert ein,  $n = 0,5$  ist nicht exakt zu bestimmen. Wie beschrieben sind auch die aus der Gauß-Funktion und Errorfunction berechneten Diffusionskoeffizienten von dieser Unschärfe beeinflusst. Die Aufladung der Probe bei zunehmender

Kratertiefe führt zu zusätzlicher Unsicherheit der Feldspathintergrundwerte und damit zur Ungenauigkeit der berechneten Molfraktionen.

Die Summe der errechneten Molfraktionen der Kationen  $^{39}K$ ,  $^{41}K$  und  $Na$  sollte konstant 1 betragen. In Abbildungen 26 und 24 ist zu erkennen, dass dies oft nicht der Fall ist. Die Schwankungen gehen vermutlich auf die Aufladung der Probe, welche die Hintergrundwerte und damit die Berechnung der Molfraktion beeinflusst, und auf die Matrix-Effekte nahe der Oberfläche zurück. Genaue Ursachen für diese Abweichung konnten nicht geklärt werden.

Wie in der Zeitserie zu sehen ist, hat die Bestimmung der Kratertiefe erheblichen Einfluss auf das Profil und die Berechnung der Diffusionskoeffizienten. Während die Messungen, deren Kratertiefe gut bestimmt ist, konsistent und reproduzierbar erscheinen, weichen die Profile, deren Krater nicht neu ausgemessen, sondern ausschließlich über die Sputterrate und Sputterzeit berechnet wurden, stark ab (siehe Abschnitt 3.4 und Abbildung 23). Die Berechnung der Kratertiefe reicht nicht aus, die zusätzliche Messung dieser ist notwendig. Die Kratertiefe konnte mit etwa 5% Ungenauigkeit im Profilometer bestimmt werden. Diese Ungenauigkeit ist weniger als die Unschärfe des Profils, welche folglich die Hauptlimitierung für die Genauigkeit der Diffusionskoeffizienten bei Profilen darstellt, deren tiefe mit dem Profilometer vermessen wurde.

Im Gegensatz zu Sectioning- oder Bulk-Methode bietet das ToF-SIMS eine wesentlich höhere Tiefenauflösung und erlaubt die orientierungsabhängige Bestimmung von  $D_K^*$ .  $^{41}K$  bietet wesentlich einfachere Arbeitsmöglichkeiten als  $^{40}K$ ,  $^{42}K$  oder  $^{43}K$ . Die wegen der natürlichen Hintergrundkonzentration bedingte hohe Konzentration des Tracers  $^{41}K$  hatte chemische Diffusion zur Folge zudem konnte das Experiment keine konstante Tracer-Konzentration an der Feldspatoberfläche gewährleisten. Beides erschwerte die mathematische Beschreibung des Problems. Dieser Umstand wird im folgenden Kapitel ausführlich diskutiert.

#### 4.2.2 Mathematisches Diffusionsmodell

Die Zeitserie zeigt, dass die Konzentration von  $^{41}K$  an der Oberfläche nicht konstant ist, sondern bei längerer Glühzeit abnimmt (Abbildung 23). Die Errorfunction kann demnach keine exakte Beschreibung der Diffusion liefern. Die Form der Diffusionsprofile stimmt weder mit der Gauß-Funktion noch mit der Errorfunction exakt überein. Mehrheitlich sind jedoch die Übereinstimmung mit der Errorfunction größer. Lediglich das 2-Stunden-Profil bei  $850^\circ C$  zeigt eine größere Übereinstimmung mit der Gauß-Funktion (siehe Abbildungen 28, 27, 30 und 29). Hinzu kommt die Diffusion von Na, die ebenfalls Einfluss auf das  $^{41}K$ -Profil hat, wie nachfolgend genauer diskutiert wird. Die Berechnungen über die Gleichungen (21), (10) und (13) sind nur Annäherungen an den Diffusionskoeffizienten, die mit einem Fehler behaftet sind.

Die Gauß-Funktion und die Errorfunction beschreiben zwei sehr spezielle Situationen. Die Gauß-Funktion stellt eine Lösung der Diffusionsgleichung (Gleichung 4) dar, wenn eine konstante Zahl Teilchen ohne Nachschub oder Verluste diffundieren. Die Verluste können zwar über die Messung einer unbehandelten Probe ausgeschlossen werden, die Salzkruste liefert allerdings einen Nachschub an Teilchen während der Diffusion. Die Gauß-Funktion kann die Diffusion demnach nicht vollständig beschreiben. Der Nachschub an Teilchen aus der Salzkruste scheint jedoch nicht konstant zu sein und ermöglicht keine konstante  $^{41}K$ -Konzentration an der Oberfläche, wie aus der Zeitserie ersichtlich wird, sodass auch die Errorfunction, die den Spezialfall bei konstanter Oberflächenkonzentration beschreibt, nicht der exakten Lösung entspricht. Daher entsprechen auch die gefitteten Kurven nicht exakt den Diffusionsprofilen. Aus der Form der Diffusionsprofile und der Zeitserie lässt sich folgendes schließen:

- Die etwa  $100\mu m$  dicke Salzkruste ermöglicht für den Großteil der Zeit  $t(T)$ , die abhängig von der Temperatur ist, einen Konstanten Nachschub an  $^{41}K$  und ermöglicht eine konstante Oberflächenkonzentration. Während dieser Zeit kann die Diffusion mit der Errorfunction (Gleichung (13)) beschrieben werden.
- Ab einem gewissen Zeitpunkt reicht die Menge des Kaliumsalzes nicht mehr aus, um einen konstanten Nachschub zu ermöglichen. Dieser nimmt ab und damit ebenfalls die Oberflächenkonzentration. Während dieser Zeit ist die Diffusion weder über die Errorfunction noch über die Gauß-Funktion beschreibbar.
- Der Nachschub des Salzes nähert sich Null an und kommt ab einem gewissen Zeitpunkt de facto zum Erliegen. Die Zahl der  $^{41}K$ -Teilchen ist ab diesem Zeitpunkt konstant und die Diffusion kann über die Gauß-Funktion (Gleichung (10)) beschrieben werden.

Die exakte Beschreibung der Diffusion benötigt eine Kombination aus Gauß-Funktion und Errorfunction. Beide Lösungen für sich definieren den Rahmen, innerhalb dessen die Exakte Lösung liegt.

Die Profile konnten jedoch sowohl über die Gauß-Funktion als auch über die Errorfunction sehr gut linearisiert werden (Abbildung 22). Da die Fits der Errorfunction meistens besser sind, lässt sich vermuten, dass die Salzkruste über den größeren Zeitraum einen konstanten Nachschub des Tracers liefern kann. Beide Lösungen, die sich ausschließende Extremfälle beschreiben, liegen relativ nahe beieinander und schränken die Diffusionskoeffizienten sehr gut ein, obwohl weder die eine noch die andere Lösung die Profile exakt beschreiben kann. Die Diffusionskoeffizienten können jedoch über das Fitten an die gemessenen Profile gut bestimmt werden.

Die Genauigkeit der Diffusionskoeffizienten ist folglich eher durch Messungenauigkeiten und Methodik limitiert, als durch das Fehlen eines genaueren mathematischen Modells. Die Entwicklung eines exakten, mathematischen Modells unter Einbeziehung der oben diskutier-

ten Problematiken ist daher derzeit nicht relevant für die Genauigkeit des Diffusionskoeffizienten, bei Verbesserung der Messmethoden wird dies allerdings notwendig.

Neben der Selbstdiffusion von Kalium, zeigen die Tiefenprofile die Interdiffusion zwischen Kalium und Natrium. Dadurch ist die Zusammensetzung des Feldspates während der Diffusion nicht konstant sondern liegt zwischen  $X_K = 1$  und  $X_K = 0,85$ . Wie Christoffersen et al. (1983) und Schäffer et al. (2014) zeigen, ist die Interdiffusion sehr stark zusammensetzungsabhängig (Abbildung 32). Nach Manning (1968) ergibt sich für die Interdiffusion von Kalium und Natrium in Feldspäten folgende Beziehung:

$$D_{NaK} = \frac{D_{Na}^*(n)D_K^*(n)}{(1-n)D_{Na}^*(n) + nD_K^*(n)} \left[ 1 + \frac{\partial \ln \gamma_K}{\partial \ln c} \right] \quad (32)$$

mit  $D_K^*(n)$  und  $D_{Na}^*(n)$  als zusammensetzungsabhängige Selbstdiffusionskoeffizienten. Bei  $X_K = 1$  entspricht die Interdiffusion der Selbstdiffusion von Natrium, bei  $X_K = 0$  der wesentlich langsameren Selbstdiffusion von Kalium. Bei  $X_K = 1$  ist die Interdiffusion bei konservativen Schätzungen 10 mal schneller, wahrscheinlicher sogar 100 mal schneller als bei  $X_K = 0,85$  (Schäffer et al., 2014).

Vergleicht man die Werte für die Selbstdiffusionskoeffizienten von Kasper (1975), der die Selbstdiffusion bei Na-reichen Alkalifeldspäten mit  $X_K = 0,1$  untersuchte und Foland (1974), welcher K-reiche Feldspäte mit  $X_K = 0,94$  verwendete, kann auch von einer Konzentrationsabhängigkeit von  $D_K^*$  ausgegangen werden, die jedoch wesentlich weniger stark ausfällt als die Konzentrationsabhängigkeit der Interdiffusion.

Genau betrachtet kann man für die durchgeführten Experimente kein konstantes  $D_K^*$  annehmen, stattdessen müsste der Selbstdiffusionskoeffizient als Funktion der Zusammensetzung  $D_K^*(X_K)$  beschrieben werden. Die Diffusionsgleichung bei nicht konstantem  $D$  mit der Form

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D(X_K) \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (33)$$

kann weder über die Gauß-Funktion noch über die Errorfunction gelöst werden. Über die *Boltzmann-Transformation* wird aus der partiellen Differentialgleichung eine gewöhnliche Differentialgleichung erzeugt, indem eine Boltzmann-Variable  $\eta$  eingeführt wird. Diese gewöhnliche Differentialgleichung kann schrittweise für jede Zusammensetzung integriert und darüber die Diffusionskoeffizienten berechnet werden. So könnten zusammensetzungsabhängige Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Da in unserem Fall allerdings die drei Komponenten  $^{39}K$ ,  $^{41}K$  und Na zu betrachten sind, reicht die Boltzmann-Methode nicht aus. Stattdessen benötigt es ein 3-Komponenten Modell unter Einbeziehung von  $^{39}K$ ,  $^{41}K$  und Na, um Gleichung (33) zu lösen.

Der Einfluss der Konzentrationsabhängigkeit ist sehr wahrscheinlich nicht so signifikant, sodass die Nichtberücksichtigung keine größeren Fehler produziert als die vorhandenen Messungenauigkeiten. Dafür spricht auch die gute Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten,

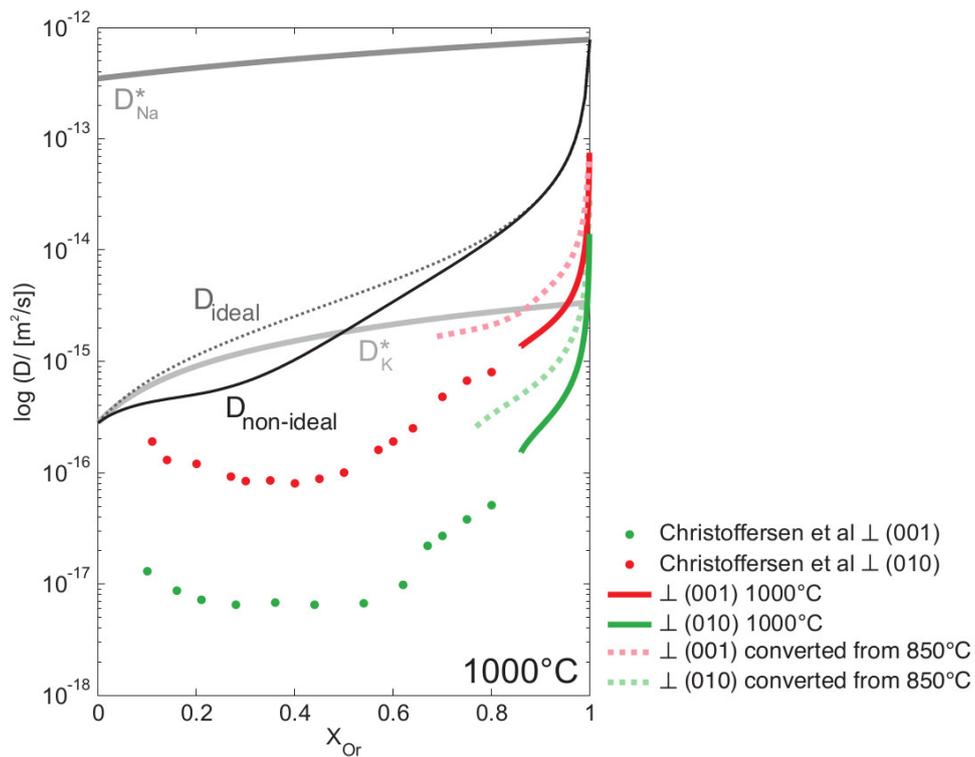


Abbildung 32: Die Abhängigkeit der verschiedenen Diffusionskoeffizienten von  $X_K$  nach Schäffer et al. (2014). Die roten Punkte und die rote Linie sind die Werte der Interdiffusionskoeffizienten von Christoffersen et al. (1983) und Schäffer et al. (2014), die grauen Linien die Selbstdiffusionskoeffizienten von Na und K von Kasper (1975) und Foland (1974) für unterschiedliche Zusammensetzungen. Die schwarze Linie zeigt die aus diesen Selbstdiffusionskoeffizienten über die Manning-Gleichung berechneten Interdiffusionskoeffizienten.

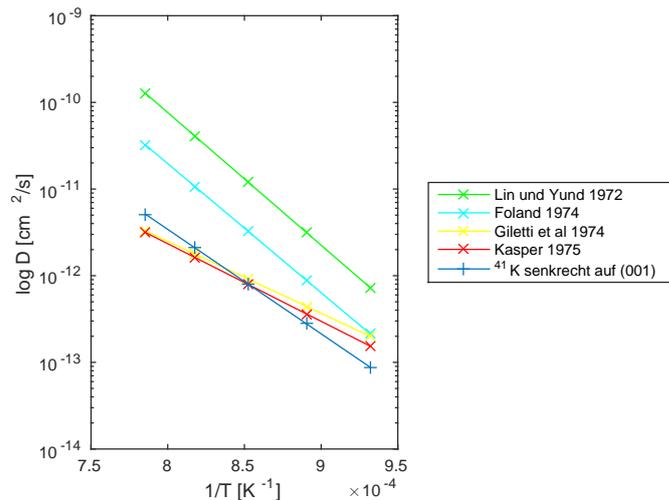


Abbildung 33: Zusammenstellung der Arrheniusplots für die Selbstdiffusion von Kalium von Lin and Yund (1972), Foland (1974), Giletti et al. (1974), Kasper (1975) und den Werten dieser Arbeit.

Aktivierungsenergien und Arrhenius-Beziehungen mit den noch nicht publizierten Ergebnissen von Wilangowski und Stolwijk, welche <sup>43</sup>K-Tracer Experimente im selben Probenmaterial durchführten, ohne, dass es zu einer Änderung der Zusammensetzung kam. Die Ausarbeitung eines 3-Komponenten-Modells ist daher nicht notwendig, um die Daten zu verbessern.

Die unterschiedlichen Berechnungsmethoden für die Diffusionskoeffizienten zeigen keine signifikanten Abweichungen. Die Genauigkeit der Diffusionskoeffizienten ist mehr durch die Messungengenauigkeit limitiert als durch die nicht exakten Berechnungsmethoden. Die angewendeten mathematischen Modelle können die Diffusionsprofile gut beschreiben, bei Verbesserung der Messungen wird allerdings ein exakteres mathematisches Modell notwendig und die oben diskutierten Punkte relevanter.

Abbildung 33 zeigt einen Vergleich zwischen den im Zuge dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten und den Ergebnissen der Arbeiten von Lin and Yund (1972), Foland (1974), Giletti et al. (1974) und Kasper (1975) anhand eines Arrhenius Plots. Die berechnete Aktivierungsenergie von 231 *kJ/mol* liegt im Bereich der anderen Ergebnisse (Lin and Yund (1972): 293 *kJ/mol*, Foland (1974): 285 *kJ/mol*, Giletti et al. (1974): 159 *kJ/mol* und Kasper (1975): 171 *kJ/mol*).

### 4.3 Vergleich mit Natrium-Selbstdiffusion

Die Selbstdiffusionskoeffizienten von Natrium konnten in den letzten Jahren über Tracerdiffusions-Experimente mit <sup>22</sup>Na und Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden (Wilangowski et al., 2015; Maanaoui et al., 2016). Die dort ermittelten Selbstdiffusionskoeffizienten von Natrium senkrecht auf (001) sind um etwa drei Größenordnungen größer

als die von Kalium, welche in dieser Arbeit bestimmt werden konnten. Damit konnten Beobachtungen von Lin and Yund (1972) und Foland (1974) bestätigt werden, welche ebenfalls starke Unterschiede zwischen der Na- und K-Selbstdiffusion feststellen konnten. Ebenso wird dadurch die starke Zusammensetzungsabhängigkeit der Na-K-Interdiffusion erklärt (Christoffersen et al., 1983; Petrishcheva et al., 2014; Schäffer et al., 2014). Die unterschiedlich schnelle Selbstdiffusion von Na und K wurde darüber erklärt, dass sich Na hauptsächlich über Interstitial-Mechanismen bewegen kann, was ebenfalls von Maanaoui et al. (2016) und Wilangowski et al. (2015) angenommen wird, während sich Kalium hauptsächlich über den Vakanzen-Mechanismus bewegt (Lin and Yund, 1972). Über welche Diffusionsmechanismen sich das deutlich größere Kalium bewegen kann ist noch nicht geklärt. Die richtungsabhängige Bestimmung der K-Selbstdiffusion könne darüber Aufschluss geben, wenn über eine Anisotropie Diffusionskanäle bestimmt werden könnten. Die Arrhenius-Plots zeigen, dass die Diffusionsmechanismen im betrachteten Temperatur-Bereich zwischen  $750^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  gleich bleiben, da über den gesamten beobachteten Temperaturbereich eine lineare Beziehung im Arrhenius-Plot festgestellt werden konnte (siehe Abbildung 25).

## 5 Conclusio

Es wurden Kalium-Selbstdiffusionskoeffizienten in Sanidin mit  $X_K = 0,85$  senkrecht auf (001) bei Atmosphärendruck für die Temperaturen  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $850^{\circ}\text{C}$ ,  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $950^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten wurden sowohl über die Gauß-Funktion als auch über die Errorfunction berechnet. Dabei zeigte sich eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den unterschiedlich berechneten Werten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Die Daten stimmen auch gut mit den Ergebnissen von Wilangowski und Stolwijk (Publikation in Arbeit), welche die Kalium-Selbstdiffusion mit  $^{43}\text{K}$ -Tracer-Experimenten am gleichen Probenmaterial bestimmten, überein.

$^{41}\text{K}$  bietet als Tracer für Diffusionsexperimente relativ leichte Arbeitsbedingungen. Die wegen der natürlichen Hintergrundkonzentration notwendige große Tracer-Konzentration führte zu chemischer Diffusion. Die Experimente konnten außerdem keine konstante Tracer-Konzentration an der Feldspatoberfläche gewährleisten. Die beobachtete Diffusion lässt sich weder mit der Gauß-Funktion noch mit der Errorfunction exakt beschreiben, da die präparierte Salzkruste so weder einer Halbinendlichen-, noch einer Punktquelle entspricht. Die über die Gauß-Funktion und über die Errorfunction ermittelten Werte liegen nahe beieinander und grenzen die Ergebnisse gut ein. Beide Lösungen beschreiben manche Diffusionsprofile relativ gut, die Errorfunction ist bei den meisten exakter.

Es konnte die Interdiffusion zwischen Na und K beobachtet werden.  $X_K$  liegt durch das Experiment zwischen 0,85 und 1, weshalb die Diffusionskoeffizienten als Funktionen  $D_K^*(X_K)$  angenommen werden müssen und nicht konstant sind. Ein exaktes 3-

Komponenten-Modell ist jedoch nicht notwendig zur Verbesserung der Ergebnisse, da die Genauigkeit durch die Messung limitiert ist. Bei Optimierung der Messgenauigkeit wird ein 3-Komponenten-Modell und eine Kombination aus Gauß-Funktion und Errorfunction nötig.

Die beobachtete Kalium-Selbstdiffusion ist deutlich langsamer als die Natrium-Selbstdiffusion, welche von Wilangowski et al. (2015) und Maanaoui et al. (2016) bestimmt wurde. Der Arrhenius-Plot zeigt eine durchgehende lineare Beziehung und keinen Knick, weshalb im betrachteten Temperaturbereich von  $750^{\circ}\text{C}$  bis  $1000^{\circ}\text{C}$  von den selben Diffusionsmechanismen für die Kalium-Selbstdiffusion auszugehen ist.

Die ToF-SIMS-Analytik bietet die Möglichkeit sehr kurze Tiefenprofile mit sehr guter Auflösung zu messen. Die Diffusionskoeffizienten konnten richtungsabhängig und genauer bestimmt werden, als in bisherigen Arbeiten. Die Bestimmung des gesamten Diffusionstensors ist in Arbeit.

## 6 Danksagungen

Für das Verfassen dieser Masterarbeit standen mir viele Menschen zur Hilfe, bei denen ich mich herzlich bedanken möchte.

Zu aller erst möchte ich mich bei meinem Betreuer Rainer Abart bedanken, der mir mit dieser Arbeit einen tiefen Einblick in dieses interessante Thema erlaubte und vielseitiges wissenschaftliches Arbeiten mit dem Studieren der Literatur, der Probenpräparation, den Experimenten und den Messungen ermöglichte. Bei Fragen stand er immer zur Seite und diskutierte weitere Schritte.

Die Messungen am ToF-SIMS führte Florian Brenner durch und leistete damit neben seiner Doktorarbeit einen großen Beitrag zu dieser Masterarbeit, dem dafür mein Dank gilt.

Außerdem möchte ich mich bei Herbert Hutter und Elena Petrishcheva bedanken, die beide ihr Fachwissen für die Lösung von vielen, auftretenden Problemen sorgten.

Vielen Dank auch an Gerlinde Habler, die mich in die Arbeit mit dem Rasterelektronenmikroskop einwies.

Lisa Baldwin half mir sehr bei der Bearbeitung meiner Daten, weshalb ich mich auch bei ihr bedanken möchte.

Danke an Wolfgang Prosche, der mich in der Werkstatt beim Abschmelzen der Quarzglasrohre betreute. An dieser Stelle sei auch Anne-Kathrin Schäffer mein Dank dafür ausgesprochen, dass sie mir zeigte wie man die Proben präpariert.

Ich möchte mich auch bei Dieter Mader bedanken, der mir des öfteren bei Computerproblemen ausgeholfen hat.

Vielen Dank an Christa Hofmann, welche mich die Bedienung des Gerätes zur Goldbesputterung lehrte und an Hakan Kuleci, der mir die Fotos der Proben ermöglichte.

Zum Schluss seien noch Manfred Rieder und Georg Gravogel genannt, mit denen ich meine Arbeit diskutieren konnte und die mir bei Schwierigkeiten aushalfen.

## 7 Referenzen

### Literatur

- Angel, R., Sochalski-kolbus, L., and Tribaudino, M. (2012). Tilts and tetrahedra: The origin of the anisotropy of feldspars. *American Mineralogist*, 97:765–778.
- Bailey, A. (1971). Comparison of low-temperature with high-temperature diffusion of sodium in albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35(10):1073–1081.
- Brady, J. and Yund, R. (1983). Interdiffusion of k and na in alkali feldspars: homogenization experiments. *American Mineralogist*, 68:106–111.
- Christoffersen, R., Yund, R., and Tullis, J. (1983). Interdiffusion of k and na in alkali feldspars: homogenization experiments. *American Mineralogist*, 68:1126–1133.
- Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*, volume 2. Oxford Press, Oxford.
- Deer, W. A., Howie, R. A., and Zussman, J. (2001). *Framework silicates: Feldspars*, volume 4a. The Geological Society, London.
- Everett, D. H. (1972). Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix ii: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 31:577–638.
- Fick, A. (1955). über diffusion. *Annalen der Physik*, 170:59–86.
- Foland, K. (1974). *Geochemical Transport and Kinetics*, chapter Alkali diffusion in orthoclase, pages 77–98. Carnegie Institution of Washington, Washington, D. C.
- Giletti, B., Semet, M., and Kasper, R. (1974). Self-diffusion of potassium in low albite using an ion microprobe. *Geol. Soc. Am. Abstracts with Programs*, 6:754.
- Giletti, B. J. and Shanahan, T. M. (1997). Alkali diffusion in plagioclase feldspar. *Chemical Geology*, 139:3–20.
- Gnaser, H. (1994). Improved quantification in secondary ion mass spectrometry detecting mcs+ molecular ions. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 12(2):452–456.
- Hokason, S. and Yund, R. (1986). Comparison of alkali interdiffusion rates for cryptoperthites. *American Mineralogist*, 71:1409–1414.
- Kasper, R. B. (1975). *Cation and Oxygen diffusion in albite*. PhD thesis, Brown University.
- Kroll, H. and Müller, W. (1980). X-ray and electron optical investigation of synthetic high-temperature plagioclases. *PCM*, 5:225–277.
- Kroll, H., Schmiemann, I., and Cölln, G. (1986). Feldspar solid solutions. *American Mineralogist*, 71:1–16.

- Lin, T. H. and Yund, R. (1972). Potassium and sodium self-diffusion in alkali feldspar. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 34(3):177–184.
- Maanaoui, H. E., Wilangowski, F., Maheshwari, A., Wiemhöfer, H.-D., Abart, R., and Stollwijk, N. A. (2016). Ionic conductivity in gem-quality single-crystal alkali feldspar from the Eifel: temperature, orientation and composition dependence. *Phys Chem Minerals*.
- Manning, J. (1968). *Diffusion kinetics for atoms in crystals*. Princeton, New Jersey.
- Mehrer, H. (2007). *Diffusion in Solids – Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer, Heidelberg.
- Neusser, G., Abart, R., Fischer, F., Harlov, D., and Norberg, N. (2012). Experimental Na/K exchange between alkali feldspar and an NaCl–KCl salt melt: chemically induced fracturing and element partitioning. *Contrib Mineral Petrol*.
- Okrusch, M. and Matthes, S. (2009). *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, volume 8. Springer, Berlin Heidelberg New York.
- O'Neill, J. R. and Taylor, H. P. (1967). The oxygen isotope and cation exchange chemistry in feldspars. *Am. Mineral.*, 52:1414–1437.
- Onsager, L. (1931). Reciprocal relations in irreversible processes i. *Physical Review*, 37:405–426.
- Parsons, I. and Lee, M. (2005). Minerals are not just chemical compounds. *Can Mineral*, 43:1959–1992.
- Petrishcheva, E., Abart, R., Schäffer, A., Habler, G., and Rhede, D. (2014). Sodium-potassium interdiffusion in potassium-rich alkali feldspar I: full diffusivity tensor at 850°C. *American Journal of Science*, 314:1284–1299.
- Petrović, R. (1972). *Alkali Ion Diffusion in Alkali Feldspars*. PhD thesis, Yale University.
- Ribbe, P. H. (1983). *Feldspar Mineralogy*, chapter Chemistry, Structure and Nomenclature of Feldspars, pages 1–19. Mineralogical Society of America.
- Riley, T. and Bailey, D. (2003). Barium-rich sanidine megacrysts from the west eifel (Germany). *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte*, 41:18–30.
- Schäffer, A. (2014). *Na-K-Interdiffusion in Alkali Feldspars*. PhD thesis, Universität Wien.
- Schäffer, A., Petrishcheva, E., Habler, G., Abart, R., Rhede, D., and Giester, G. (2014). Sodium-potassium interdiffusion in potassium-rich alkali feldspar II: Composition- and temperature-dependence obtained from cation exchange experiments. *American Journal of Science*, 314:1300–1318.

- Smith, J. and Brown, W. (1988). *Feldspar Minerals: crystal structures, physical, chemical, and microtextural properties*, volume 1. Springer, Berlin.
- Snow, E. and Kidman, S. (1991). Effect of fluorine on solid-state alkali interdiffusion rates in feldspar. *Nature*, 349:231–233.
- Spear, F. (1993). *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*. Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- Stewart, D. and Wright, T. (1974). Al/si order and symmetry of natural alkali feldspars, and the relationship of strained cell parameters to bulk composition. *Bull. Soc. franc. Mineral. Cristallogr.*, 97:356–377.
- Weitz, G. (1972). Die struktur des sanidins bei verschiedenen ordnungsgraden. *Zeitschrift für Kristallographie*, 136:418–426.
- Wilangowski, F., Abart, R., Divinski, S., and Stolwijk, N. (2015). Radiotracer Experiments and Monte Carlo Simulations of Sodium Diffusion in Alkali Feldspar: Evidence Against the Vacancy Mechanism. *Defect and Diffusion Forum*, 363:79–84.
- Yund, R. A. (1983). *Feldspar Mineralogy*, volume 2, chapter Diffusion in Feldspars, pages 203–222. Mineralogical Society of America.
- Zhang, Y. (2010). *Diffusion in Minerals and Melts*, chapter Theoretical Background, pages 5–59. Mineralogical Society of America.

## 8 Abbildungs- und Tabellensverzeichnis

### Abbildungsverzeichnis

- 1 Ternäres Feldspatdiagramm mit den Endgliedern Ab, An und Or nach Spear (1993). Bei hohen Temperaturen können sich Mischkristalle zwischen den Endgliedern bilden, mit abnehmender Temperatur vergrößert sich jedoch die Mischungslücke. . . . . 6
- 2 Phasendiagramm für Alaklifeldspäte bei unterschiedlichem  $X_K$  nach Deer et al. (2001). Mit sinkender Temperatur vergrößert sich die Mischungslücke, die Al-Si-Ordnung nimmt zu und die Feldspäte wandeln sich an der Na-reichen Seite von monoklinem Monoalbit (MA) mit der Symmetrie  $C2/m$  zu triklinem Hoch-Albit (HA), dann zu Intermediärem Albit (IA) und weiter zu Niedrig-Albit (LA) jeweils mit der Symmetrie  $C\bar{1}$  um und auf der K-reichen Seite von monoklinem Hoch-Sanidin (HS) zu Niedrig-Sanidin (LS) jeweils mit  $C2/m$  und weiter zu triklinem Intermediärem Mikroklin (IM) und Niedrig-Mikroklin (LM) jeweils mit der Symmetrie  $C\bar{1}$  um. . . . . 7

3	Eckenverknüpften Ringe aus $SiO_4$ - bzw. $AlO_4$ -Tetraedern. Der links abgebildete Ring steht senkrecht zur a-Achse, der rechts abgebildete senkrecht zur b-Achse des Feldspates. Die Bilder wurden mit <i>atoms</i> erstellt. . . . .	7
4	Entlang der a-Achse sind Tetraeder-Ringe miteinander eckenverknüpft und bilden sogenannte doppelte Kurbelwellenkette. Das Bild zeigt die Projektion entlang der b-Achse. Die Abbildung wurde mit <i>atoms</i> erstellt. . . . .	8
5	Blick entlang der a-Achse auf die $(20\bar{1})$ -Fläche. Die Tetraeder Ringe, welche die Kurbelwellenkette bilden, sind entlang $[010]$ und $[20\bar{1}]$ mit weiteren Tetraedern eckenverknüpft und bilden so eine Fläche aus eckenverknüpften Tetraedern. Die Abbildung wurde mit <i>atoms</i> erstellt. . . . .	8
6	Schematische Darstellung der Diffusion eines Tracer-Atoms durch ein Kristallgitter durch den direkten Interstitial Mechanismus nach Mehrer (2007). Das Tracer-Atom bewegt sich entlang der Pfeile ohne dabei Matrix-Atome von ihren regulären Gitterplätzen zu verdrängen. . . . .	11
7	Schematische Darstellung des indirekten Interstitial Mechanismus nach Mehrer (2007). Das Tracer-Atom bewegt sich von einer Interstitial-Position auf eine reguläre Gitterposition und verdrängt ein Matrix-Atom auf eine Interstitial-Position. . . . .	11
8	Schematische Darstellung des Vakanzen Mechanismus nach Mehrer (2007). Das Tracer-Atom springt in die Vakanz, die Vakanz bewegt sich folglich in die entgegen gesetzte Richtung. . . . .	12
9	Die Gauß-Funktion (Gleichung (10)) nach 0,1s, 0,2s, 0,5s, 1s, 2s und 4s, mit $N = 1$ und $D = 1$ . . . . .	15
10	Die Errorfunction (Gleichung (13)) nach 0,1s, 0,2s, 0,5s, 1s, 2s und 4s, mit $D = 1$ . . . . .	15
11	Polierte $3 \times 3 \text{ mm}$ große (001)-Fläche eines Feldspatblättchens vor Behandlung mit Salz. Diese $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}$ großen Blättchen waren das Ausgangsmaterial der Experimente. . . . .	23
12	Feldspatblättchen mit $2 \mu\text{l}$ Tropfen einer gesättigter KCl-Lösung vor dem Trocknen. . . . .	23
13	Feldspatblättchen mit Salzkruste nach Beträufelung mit $2 \mu\text{l}$ gesättigter KCl-Lösung und drei Stunden trocknen. . . . .	24
14	Muffelöfen, in denen die Proben erhitzt wurden. Die drei Öfen von rechts im oberen Bild (a) wurden verwendet. Das untere Bild (b) zeigt Proben in einem erhitzten Ofen vor dem Herausnehmen. Die Quarzglasrohre wurden in einem Keramikbecher in den Ofen gestellt. . . . .	24

15	Quarzglasrohre nach dem Tempern. Beide Enden sind mit einem Acetylen-Brenner abgeschmolzen, die linke Seite jeweils unter Herstellung eines Vakuums im Rohr. Die Proben sind am rechten Ende zu sehen. Die Probe sowie das Rohr in der unteren Abbildung (b) sind durch Reste der Kohlenstoffpaste, die an der Probenunterseite haftete, dunkel gefärbt. . . . .	25
16	(a) und (b) zeigen Feldspatblättchen nach der Goldbedampfung und vor dem Tempern. Die Salzkruste und die Goldbedampfung sind eindeutig zu erkennen. (c) und (d) zeigen die selben Feldspatblättchen nach dem Tempern im Ofen. Die Goldbedampfung ist auch hier zu sehen, ebenso Spuren der Salzkristalle, die selbst nicht mehr zu erkennen sind, weil die Salzschnmelze beim Abkühlen nicht auskristallisiert ist. . . . .	27
17	Schematische Zeichnung des verwendeten ToF-SIMS nach Vorlagen der ION-TOF-GmbH. Der fokussierte Primärionenstrahl (gelb) rastert auf der Probe und löst Sekundärionen (rot) heraus, die im Detektor gemessen werden. Die Extraktionskathode sorgt für eine einheitliche kinetische Energie unter den Sekundärionen, sodass über die Flugzeit die Masse bestimmt werden kann. . . . .	28
18	Lichtmikroskop-Bild der (001)-Fläche, links vor der Messung am ToF-SIMS, rechts danach. Auf dem rechten Bild ist der bei der Messung gesputterte Krater deutlich zu erkennen. . . . .	29
19	Die Abbildung zeigt die von dem Dektak IIA Stylus Profilometer herausgegebenen Kraterprofile. Die horizontale Ausdehnung ist in $\mu m$ angegeben, die vertikale in $\text{Å}$ . Der rechts unterhalb des jeweiligen Profils unterstrichene Wert gibt die gemessene Kratertiefe in $\text{Å}$ an, welche die mittlere Tiefe des Kraters innerhalb der gestrichelten, vertikalen Linien darstellt. . . . .	29
20	BSE-Bilder der senkrecht auf (001) stehenden Querschnittsflächen der Proben 5 und 6 (beide 3 Stunden bei $850^{\circ}C$ getempert). Die oberen Abbildungen (a) und (b) zeigen die Probe 5, die mit 40-fachen K-Überschuss getempert wurde, die Abbildungen (c) und (d) Probe 6, die mit KCl-Lösung auf einer Fläche betropft wurde. Der Kontrast wurde so eingestellt, dass $X_K$ -Unterschiede im Feldspat registriert werden können. (a) und (c) zeigen die den Querschnitt an der (001)-Oberfläche, (b) und (d) an der senkrecht auf (001) stehenden Seitenflächen. Der hellere, etwa $5 \mu m$ breite Rand mit höherem $X_K$ ist auf allen Bildern zu erkennen, auch auf der einseitig betropften (c und d) Probe. Der helle Rand zeigt an der (001)-Fläche (Bild (a) und (c)) einen fließenden Übergang, an der Seitenfläche (Bild (b) und (d)) ist dieser schmaler mit einem schärferen Übergang. . . . .	31

21	Die Rohdaten der ToF-SIMS-Messung eines Profils sind in der oberen Abbildung zu sehen. Deutlich zu erkennen ist eine Störung der Messung bei etwa 2100nm Tiefe und abnehmende Intensitäten bei zunehmender Tiefe. Die untere Abbildung zeigt das selbe Tiefenprofil nach der Normierung durch die Al-Werte. Die Fehler der Messung werden ausgeglichen, die Störung bei 2100nm und die abnehmenden Intensitäten sind nicht mehr zu sehen. Si zeigt nach der Normierung eine konstante Intensität. . . . .	33
22	Exemplarische Plots der linearisierten Daten des Profils bei 900°C und 1,5 Stunden Glühzeit. Der linke Plot zeigt die über die Gauß-Funktion linearisierten Daten, der rechte die selben Daten über die Errorfunction linearisiert. In beiden Fällen beschreiben die linearen Regressionen den Datenverlauf sehr gut, wie auch an den Korrelationskoeffizienten $R$ zu sehen ist, welche sehr nahe bei -1 (links) bzw. 1 (rechts) liegen. . . . .	37
23	Die obere Abbildung zeigt die 1h, 2h, 3h, 4h und 5h Profile der Zeitserie bei 850°C übereinander geplottet. Die Profile sind Al-normiert und in Molfraktion umgerechnet, jedoch nicht geglättet. Die Randkonzentration zeigt eine deutliche Abnahme bei zunehmender Glühzeit. Die Diffusionsfronten werden bei zunehmender Glühzeit tiefer. Die 3-Stunden und 6-Stunden Profile weichen deutlich ab, was auf einen Fehler der Tiefenmessung zurückzuführen ist. Die untere Abbildung zeigt die selben Profile geplottet über die Tiefe in nm geteilt durch die Wurzel der Glühzeit. Die Tiefe der Diffusionsfronten wird damit angeglichen und hängt alleine vom Diffusionskoeffizienten ab. Das 3-Stunden Profil und etwas weniger das 6-Stunden Profil zeigen Abweichungen. 38	38
24	Tiefenprofile der Temperaturserie für 750°C, 800°C, 850°C, 900°C, 950°C und 1000°C geordnet nach aufsteigender Temperatur. Die Profile wurden Al-normiert, in Molfraktion umgerechnet und geglättet. Die violette Linie (sumKat) zeigt die Summe der Kationen $^{41}K$ , $^{39}K$ und Na. . . . .	39
25	Arrhenius-Plot: $\log(D[m^2/s])$ gegen $1/T[K]$ . Die obere Abbildung zeigt einen Vergleich der Daten aus den verschiedenen Berechnungsmethoden, diese liegen eng zusammen. Die durchgezogenen Linien sind die jeweiligen Regressionen, die eine lineare Beziehung der Diffusionskoeffizienten im Arrhenius-Plot zeigen. In der unteren Abbildung sind die verschiedenen Berechnungsmethoden zusammengefasst und eine gemeinsame Arrhenius-Beziehung dargestellt, die in Gleichung (31) wiedergegeben wird. . . . .	41
26	Tiefenprofile der Zeitserie für 850°C mit 1h, 2h, 3h, 4h und 6h Glühzeit geordnet nach aufsteigender Glühzeit. Die Profile wurden wie in Abbildung 24 Al-normiert, in Molfraktion umgerechnet und geglättet. Die violette Linie (sumKat) zeigt auch hier die Summe der Kationen $^{41}K$ , $^{39}K$ und Na. . . . .	42

27	<sup>41</sup> K-Profile der Zeitserie-Serie bei 1h, 2h, 3h, 4h und 6h geordnet nach aufsteigender Glühzeit. Die roten Linien zeigen die an das Profil gefittete Errorfunction, mit dem jeweiligen, über die Errorfunction berechneten Diffusionskoeffizienten. . . . .	43
28	<sup>41</sup> K-Profile der Temperatur-Serie bei 750°C, 800°C, 850°C, 900°C, 950°C und 1000°C geordnet nach aufsteigender Temperatur. Die roten Linien zeigen die an das Profil gefittete Errorfunction, mit dem jeweiligen, über die Errorfunction berechneten Diffusionskoeffizienten. . . . .	44
29	<sup>41</sup> K-Profile der Zeitserie-Serie bei 1h, 2h, 3h, 4h und 6h geordnet nach aufsteigender Glühzeit. Die roten Linien zeigen die an das Profil gefittete Gauß-Funktion, mit dem jeweiligen, über diese berechneten Diffusionskoeffizienten. . . . .	45
30	<sup>41</sup> K-Profile der Temperatur-Serie bei 750°C, 800°C, 850°C, 900°C, 950°C und 1000°C geordnet nach aufsteigender Temperatur. Die roten Linien zeigen die an das Profil gefittete Gauß-Funktion, mit dem jeweiligen, über diese berechneten Diffusionskoeffizienten. . . . .	46
31	Intensitäten von Aluminium und Silizium aus den Rohdaten gegeneinander aufgetragen. Die lineare Regression mit $R^2 = 0,9866$ zeigt, dass das Aluminium-Profil die konstante Al-Konzentration im Feldspat wieder gibt und die Al-Normierung keine Verzerrung der anderen Profile erzeugt. . . . .	49
32	Die Abhängigkeit der verschiedenen Diffusionskoeffizienten von $X_K$ nach Schäffer et al. (2014). Die roten Punkte und die rote Linie sind die Werte der Interdiffusionskoeffizienten von Christoffersen et al. (1983) und Schäffer et al. (2014), die grauen Linien die Selbstdiffusionskoeffizienten von Na und K von Kasper (1975) und Foland (1974) für unterschiedliche Zusammensetzungen. Die schwarze Linie zeigt die aus diesen Selbstdiffusionskoeffizienten über die Manning-Gleichung berechneten Interdiffusionskoeffizienten. . . . .	53
33	Zusammenstellung der Arrheniusplots für die Selbstdiffusion von Kalium von Lin and Yund (1972), Foland (1974), Giletti et al. (1974), Kasper (1975) und den Werten dieser Arbeit. . . . .	54

## Tabellenverzeichnis

1	Die Einheitszellenparameter in verschiedenen Feldspäten nach 1. Smith and Brown (1988), 2. Ribbe (1983), 3. Kroll and Müller (1980), 4. Weitz (1972). HS steht für Hoch-Sanidin, NM für Niedrig-Monoklin, HA für Hoch-Albit, NA für Niedrig-Albit, P-An für primitiven Hoch-Anorthit, VS für Volkesfelder Sanidin. Auffallend ist die kürzere a-Achse des Volkesfelder Sanidins, verursacht durch den Einbau von Natrium ( $X_{Na} = 0.15$ ), was umso mehr für die Albite gilt: während die b- und c-Achsen im Albit nur 1-2% kleiner sind als K-Feldspat, ist die a-Achse um mehr als 5% kleiner (Kroll et al., 1986) (Angel et al., 2012). . . . .	4
2	Die Feldspatvarietäten der Na-K-Mischreihe nach Smith and Brown (1988). Die obere Tabellenhälfte behandelt die Kalium-reichen Feldspäte, die untere die Natrium-reichen. Von oben nach unten nimmt in der jeweiligen Hälfte die Ordnung zwischen Si und Al zu: Im Hoch-Sanidin sind Si und Al ungeordnet, im Niedrig-Mikrokin vollkommen geordnet; im Monoalbit sind Si und Al ungeordnet, bei Hoch- und Niedrig-Albit nimmt die Ordnung mit sinkender Temperatur sehr schnell zu. . . . .	9
3	Eine Auswahl der Kalium-Selbstdiffusionskoeffizienten von Lin and Yund (1972) und Foland (1974). . . . .	19
4	Die aus den Profilen berechneten Diffusionskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen und Berechnungsmethoden. . . . .	36
5	Übersicht über die Ergebnisse der Zeitserie mit den aus den Profilen über die unterschiedlichen Berechnungsmethoden ermittelten Diffusionskoeffizienten. . . . .	37
6	Übersicht über die Temperaturserie mit den aus den Profilen unterschiedliche berechneten Diffusionskoeffizienten. . . . .	40

## 9 Appendix

### 9.1 Abstract

Zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten von Kalium in Feldspäten wurden Tracer-Diffusionsexperimente mit dem stabilen Kalium Isotop  $^{41}K$  an Edelsteinqualität-Sanidinen aus Volkesfeld in der Eifel (Deutschland) mit  $X_K = 0,85$  und ungeordnetem Aluminium und Silizium auf den tetraederplätzen durchgeführt. Es wurde die Diffusion senkrecht auf die (001)-Fläche für Temperaturen zwischen  $750^{\circ}C$  und  $1000^{\circ}C$  untersucht. Dazu wurden polierte (001)-Flächen der Feldspatproben mit KCl-Salz, welches ein Verhältnis der Kalium Isotope von 96,5%  $^{41}K$  und 3,5%  $^{39}K$  hat, benetzt und anschließend in Muffelöfen auf die entsprechenden Temperaturen erhitzt. In Kooperation mit der Technischen Universität Wien wurden mit einem ToF-SIMS 4-6  $\mu m$  tiefe Profile senkrecht auf die (001)-Fläche des Feld-

spates mit einer Auflösung von 2-4nm gemessen.  $^{41}K$  hat in den untersuchten Feldspäten einen natürliche Hintergrund von  $X_{41K} = 0,057$ , weshalb die Tracerkonzentration höher als für andere Tracer üblich gewählt werden musste. Daher fand im Experiment ebenfalls Interdiffusion zwischen Kalium und Natrium statt und die Feldspatzusammensetzung verschob sich von  $X_K = 0,85$  auf bis zu  $X_K = 1$ . Die etwa  $100\mu m$  dicke Salzkruste lieferte zudem keine konstante  $^{41}K$ -Quelle. Die Diffusion konnte daher weder mit der Errorfunction noch mit der Gauß-Funktion exakt beschrieben werden, sondern verlangt ein komplexeres 3-Komponenten-Modell. Die über die Gauß-Funktion und die Errorfunction berechnete Diffusionskoeffizienten liegen jedoch relativ nahe zusammen und schränken die Ergebnisse gut ein. Die Diffusionskoeffizienten konnten mit guter Genauigkeit bestimmt werden. Bei Verbesserung der Messgenauigkeit ist allerdings ein komplexeres mathematisches Modell nötig, um die Diffusion genauer zu beschreiben.

## 9.2 Ehrenwörtliche Erklärung

Ich, David Heuser, versichere die vorliegende Masterarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben.

Die Stellen der Arbeit, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinne nach entnommen wurden, sind in jedem Fall unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht. Dies gilt auch für bildliche Darstellungen, Skizzen und dergleichen.

Wien, den 31.10.2016

## 9.3 Lebenslauf

---

### Persönliche Daten

Vorname: David Andreas  
Nachname: Heuser  
Akademischer Grad: BSc  
Geburtsdatum: 04.08.1991  
Adresse: Goldschlagstraße 175/28, 1140 Wien  
Telefonnummer: 069914036156  
Email: david-heuser@gmx.de

---

### Schulbildung

08/1997 – 07/2001 : Heinrich Heine Schule Hanau  
08/2001 – 02/2003 : Freie christliche Schule Frankfurt am Main  
02/2003 – 11/2004 : Karl-Rehbein-Schule Hanau  
11/2004 – 06/2010 : Friedrichs Gymnasium Herford  
Abschluss: Abitur

---

### Studienverlauf

10/2010 – 03/2014 : Bachelorstudium Erdwissenschaften  
Titel der Bachelorarbeit: Myrmekite des Weinsberger Granits  
seit 03/2014 : Masterstudium Erdwissenschaften  
Schwerpunkt: Geologie

---

### Zusätzliche Informationen

Fremdsprachkenntnisse: Englisch  
Zusätzliche Tätigkeiten: Studienvertretung 05/2013 – 05/2015

---

### Bisherige Publikationen

R. Abart, D. Heuser und G. Habler (2014). Mechanisms of myrmekite formation: case study from the Weinsberg granite, Moldanubian zone, Upper Austria. Contributions to Mineralogy and Petrology, 168(5): 1074.

---