

**Extraktion und nanoanalytische Charakterisierung
refraktärer Nanometallpartikel frühester solarer Materie
und Synthese metallischer Nanopartikel aus dotierten Ca-Mg-
Al-Si-Schmelzen.**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

Im Promotionsfach Mineralogie
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Daniel Schwander

Mainz, den 30.06.2014

Kurzfassung

Primitive kohlige Chondrite sind Meteorite, die seit ihrer Entstehung im frühen Sonnensystem kaum verändert wurden und dadurch einen Einblick in Prozesse geben, die zur Bildung und Veränderung der ersten festen Materie führten. Solche Prozesse können anhand von Bruchstücken dieser Meteorite detailliert im Labor studiert werden, sodass Rückschlüsse auf die Entwicklung unseres Sonnensystems im frühen Stadium getroffen werden können. Ca-, Al-reiche Einschlüsse (CAIs) aus chondritischen Meteoriten sind die ersten Festkörper des Sonnensystems und enthalten viele refraktäre Metallnuggets (RMNs), welche hauptsächlich aus den Elementen Os, Ir, Ru, Mo und Pt bestehen. Nach weit verbreiteter Ansicht sind diese Nuggets wahrscheinlich im Gleichgewicht mit dem solaren Nebel kondensiert, bereits früher oder gleichzeitig mit Oxiden und Silikaten. Die exakten Mechanismen, die zu ihren heute beobachteten Eigenschaften führten, sind allerdings unklar. Um frühere Arbeiten fortzuführen, wurde eine hohe Anzahl RMNs in vier unterschiedlichen Typen von Meteoriten detailliert studiert, darunter solche aus dem nahezu unveränderten Acfer 094, Allende (CV3_{ox}), Leoville (CV3_{red}) und Murchison (CM2). Die RMNs wurden in-situ, assoziiert mit ihren Wirtsmineralen und auch in Säurerückständen gefunden, deren Präparationsprozedur in dieser Arbeit speziell für RMNs durch eine zusätzliche Dichtentrennung verbessert wurde.

Die Ergebnisse decken eine Reihe von Ungereimtheiten zwischen den beobachteten RMN-Eigenschaften und einer Kondensationsherkunft auf, sowohl für Kondensation in solarer Umgebung, als auch für Kondensation aus Material von Supernovae oder roten Riesen, für die die Kondensationssequenzen refraktärer Metalle speziell für diesen Vergleich berechnet wurden. Stattdessen wurden in dieser Arbeit neue Einblicke in die RMN-Entstehung und die Entwicklung der ersten Festkörper (CAIs) durch eine Kombination aus experimentellen, isotopischen, strukturellen und petrologischen Studien an RMNs gewonnen. Viele der beobachteten Eigenschaften sind mit Ausfällung der RMN aus einer CAI-Schmelze vereinbar. Ein solches Szenario wird durch entsprechende Untersuchungen an synthetisch hergestellten, mit refraktären Metallen im Gleichgewicht stehenden CAI-Schmelzen bestätigt. Es folgt aus den Ergebnissen, dass die Mehrzahl der RMNs isotopisch solar ist und alle untersuchten RMNs innerhalb von CAIs bei rascher Abkühlung (um bis zu 1000 °C/40 sek.) einer CAI-Schmelze gebildet wurden.

Abstract

Since their formation in the early solar system, the primitive carbonaceous chondritic meteorites experienced only marginal alteration and their study therefore provides an insight into processes which led to the formation and metamorphism of the first solid materials. With the aid of pieces of such meteorites, these processes can be studied in the laboratory in detail. From this, one can draw inferences about the early evolution of the solar system.

Ca, Al-rich inclusions (CAIs) from chondritic meteorites, which are the first solids of the solar system often contain numerous refractory metal nuggets (RMNs), consisting of elements like Os, Ir, Mo, Pt and Ru. The nuggets are commonly thought to have formed by equilibrium condensation from a gas of solar composition, simultaneously with or prior to oxide and silicate minerals. However, the exact mechanisms responsible for their characteristics and appearance remain puzzling. Expanding on previous work, a large number of RMNs of four different meteorite types, the highly primitive chondrite Acfer 094, Allende (CV3_{ox}), Leoville (CV3_{red}) and Murchison (CM2) were studied in detail. The RMNs were found in-situ and associated with host minerals as well as in acid resistant residues, whose preparation process for RMNs was improved by an additional density separation step.

The results show several inconsistencies between the observed features of the RMNs and a direct condensation origin in either solar or "stellar" (supernovae or red-giant-star) environments. Condensation sequences for RMNs in "stellar" environments were calculated specifically for this purpose. Instead, the combination of experimental, isotopic, compositional, structural and petrographic studies of RMNs provides new insights into the origin of the RMNs and the evolution of the first solids. Many of the observed features are consistent with RMN formation by precipitation from a CAI liquid. This scenario is supported by experiments performed on CAI-like liquids in equilibrium with refractory RMN-forming metals. In conclusion, most RMNs are isotopically of solar system composition and all RMNs from CAIs studied formed from CAI liquids during very rapid cooling of up to 1000 °C per 40 sec.

Inhaltsverzeichnis

1.	Astronomischer/Kosmochemischer Hintergrund	1
1.1.	Syntheseprozesse der Elemente	1
1.1.1.	Rote Riesensterne	3
1.1.2.	Massive Sterne und Supernovae	4
1.2.	Entstehung des Sonnensystems	5
1.3.	Kalzium-Aluminium-reiche Einschlüsse (CAIs) als erste feste Materie des Sonnensystems	6
1.3.1.	Kondensation und Veränderung von Oxiden, Silikaten und Metalllegierungen	6
1.3.2.	Bildungsmechanismen refraktärer Metallnuggets (RMNs)	8
1.4.	Meteorite	9
1.4.1.	Klassifikation der Meteorite	9
1.4.2.	Primitive kohlige Chondrite	10
2.	Proben	11
3.	Analysemethoden	12
3.1.	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	13
3.1.1.	Funktionsweise und Aufbau	13
3.1.2.	Wechselwirkung und Bilddarstellung	14
3.1.3.	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	15
3.1.4.	Quantifizierung chemischer Zusammensetzungen mit EDX	17
3.2.	Focused Ion Beam (FIB) Präparation	19
3.3.	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	20
3.4.	Elektronenstrahl-Mikrosonden-Analytik (EPMA)	22
3.5.	Multi-Collector Massenspektrometrie (MCICPMS)	24
4.	Extraktion der RMNs aus meteoritischem Material	26
4.1.	Extraktion von RMNs	26

4.2.	Anreicherung der RMNs relativ zu anderen Mineralen in Säurerückständen....	27
5.	Ru-Isotopenanalysen von RMNs aus Säurerückständen.....	29
5.1.	Vorbereitung der Ru-Isotopenanalysen.....	30
5.2.	Ergebnisse der Ru-Isotopenanalysen	31
5.3.	Zusammenfassung und Ausblick	33
6.	REM/EDX/WDX-Analysen der Dünnschliffe und extrahierten RMNs	33
6.1.	Auftreten der RMNs in den untersuchten Meteoriten.....	33
6.2.	Petrologische Beschreibung der untersuchten CAIs.....	36
6.2.1.	CAIs aus Allende	36
6.2.2.	CAIs aus Acfer 094	40
6.2.3.	CAIs aus Murchison	42
6.3.	RMNs aus Säurerückständen.....	44
6.4.	Chemische Zusammensetzung der RMNs	48
6.5.	Zusammenfassung.....	52
7.	TEM-Analysen	53
7.1.	Struktur der RMNs.....	53
7.1.	Zusammenfassung und Ausblick	56
8.	Theorie von Kondensationsprozessen der refraktären Metalle.....	57
8.1.	Kondensation im Sonnensystem.....	59
8.2.	Kondensation in der Umgebung von Kohlenstoffsternen.....	65
8.3.	Vergleich chemischer Zusammensetzungen von RMNs mit denen potentieller Metallkondensate	68
8.4.	Kondensationsszenarien und Bezug zu RMNs und ihren Wirtsmineralen	73
8.4.1.	Solarer Fall.....	73
8.4.2.	Prä-solarer Fall	77
8.5.	Zusammenfassung.....	81

9. Experimente zur Synthese von RMNs und zum thermischen Verhalten ihrer Zusammensetzungen	83
9.1. Herstellung und Tempern einer Legierung mit RMN-ähnlicher Zusammensetzung	83
9.2. Herstellung synthetischer CAIs mit Metallnuggets	86
9.2.1. Aufbau der Schmelzexperimente und Probenvorbereitung	87
9.2.2. Ergebnisse der Schmelzexperimente	90
9.3. Zusammenfassung.....	95
10. Physikochemische Prozesse im frühen Sonnensystem	95
10.1. Spekulationen zur Anreicherung der CAIs an refraktären Metallen	95
10.2. Bildung von RMNs während der Evolution früher Kondensate.....	97
10.3. Mögliche Evolution RMN haltiger CAIs	100
10.4. Veränderung der frühen Kondensate und Metallverbindungen.....	103
10.4.1 Veränderung der RMNs innerhalb von CAIs vor deren Einbettung in den Mutterkörper	103
10.4.2 Veränderung der RMNs und CAIs durch "late-stage-alteration"	104
10.5. Zusammenfassung.....	108
11. Zusammenfassung und Ausblick.....	109
12. Danksagung	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildungsverzeichnis.....	112
Tabellenverzeichnis.....	114
Literaturverzeichnis.....	114
Anhang.....	123
A) Veröffentlichungen.....	123
B) Konferenzbeiträge	124
Chemische Zusammensetzungen der RMNs	126

1. Astronomischer/Kosmochemischer Hintergrund

1.1. Syntheseprozesse der Elemente

Während der primordialen Nukleosynthese in den ersten Minuten nach dem Urknall wurden durch Fusion von Neutronen und Protonen nur die leichten Kerne Deuterium (^2H), ^3He , ^4He , ^6Li und ^7Li gebildet (Alpher et al., 1948; Schramm, 2002). Die Synthese schwererer Elemente fand dagegen erst später durch die Fusion bereits vorhandener Kerne oder durch Neutroneneinfang im Innenbereich verschiedener Sterne statt (Rolfs & Rodney, 1988). Den Ausgangspunkt einer Kernreaktionskette, die zur Synthese von schweren Elementen führt, bildet dabei das sogenannte „Wasserstoffbrennen“ (wie es zur Zeit auch in unserer Sonne abläuft), bei dem Protonen vor allem über die Proton-Proton-Kette fusionieren, was zur Bildung eines ^4He -Kerns führt. Ist der Wasserstoffvorrat im Zentralbereich eines Sternes aufgebraucht, setzt das Heliumbrennen ein, welches zur Synthese von beispielsweise ^{12}C - und ^{16}O -Kernen führt. Weitere schwerere Elemente werden durch nacheinander stattfindendes Kohlenstoff-, Neon-, Sauerstoff- und Siliziumbrennen gebildet. Die Verschmelzung von leichten Kernen zu Kernen des „Eisenpeaks“ (der die Kerne mit der höchsten Bindungsenergie pro Nukleon enthält) setzt Energie frei. Da zur Verschmelzung von Atomkernen, die schwerer sind als $A \sim 60$ (beispielsweise Os, Ir und Pt) jedoch Energie benötigt wird und die Reaktion geladener Kerne miteinander zunehmend stärker durch die Coulomb-Abstoßung behindert wird, werden solche Kerne nicht mehr in den stabilen Brennphasen gebildet und die Fusionskette kommt zum Stillstand. Jedoch können in früheren Brennphasen oder während der Explosion eines Sterns freigesetzte Neutronen aufgrund ihrer fehlenden elektrischen Ladung ungehindert in Atomkerne eindringen und sich dort unter Abgabe von Gammaquanten (γ) anlagern, womit Massen- und Neutronenzahl erhöht werden und ein neues Element bzw. Isotop entsteht (Rolfs & Rodney, 1988). Durch diesen sogenannten Neutroneneinfang können Isotope gebildet werden, die schwerer sind als $A \sim 60$. Viele der so zunächst erzeugten Isotope sind instabil und zerfallen durch β -Zerfall zu stabilen Kernen. Auf diese Weise können durch Neutroneneinfang verschiedenste Elemente mit unterschiedlichen Isotopen entstehen.

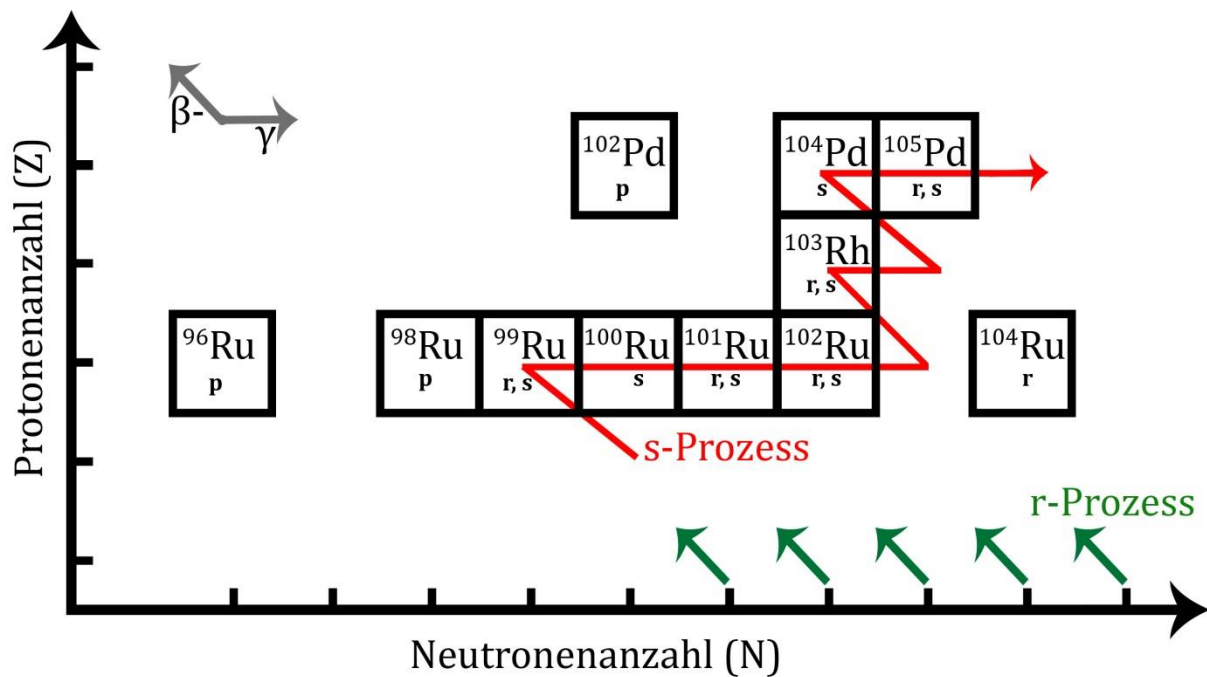


Abb. 1 Verlauf des s-Prozesspfades im Bereich der Ru-Isotope. ^{100}Ru und ^{104}Pd sind durch stabile Isotope entlang des β -Zerfallspfad von r-Prozess abgeschirmt und werden nur durch den s-Prozess gebildet.

Generell werden zwei verschiedene Prozesse des Neutroneneinfangs unterschieden, die in unterschiedlichen stellaren Umgebungen stattfinden und aus denen unterschiedliche Nuklide hervorgehen (Abb. 1). Während der langsame Neutroneneinfang - auch als s-Prozess (von engl. „slow“) bezeichnet - in langfristig stabilen Brennphasen von vorwiegend Roten Riesensternen stattfindet, kann der schnelle Neutroneneinfang (r-Prozess; von engl. „rapid“) nur in explosiven Szenarien erreicht werden, da die Neutronendichten dort um ein Vielfaches höher sind. Diese beiden Mechanismen unterscheiden sich in der Zeit zwischen zwei Neutroneneinfängen. Für den s-Prozesses sind diese deutlich länger als die Halbwertszeiten der meisten durch den Prozess entstehenden instabilen Kerne. Deshalb verläuft der s-Prozess entlang des Pfades der stabilen Isotope (Abb. 1). Im Zuge des r-Prozesses hingegen werden die Neutronen deutlich schneller eingefangen als β -Zerfälle stattfinden, wodurch während dieses Prozesses viele instabile Isotope quasi übersprungen werden und auf einer Zeitskala von etwa 1 Sekunde extrem neutronenreiche instabile Zwischenkerne gebildet werden, die in einer Sequenz von β -Zerfällen zu stabilen Kernen zerfallen.

Von geringerer Bedeutung für die Bildung schwerer Kerne als die Neutroneneinfangsprozesse ist der p-Prozess (engl. "p = proton"). Hierdurch werden die im Allgemeinen seltenen protonenreichen Nuklide durch verschiedene Prozesse wie beispielsweise Protoneneinfang oder (γ , n)-Reaktionen gebildet. Dieser Prozess findet wahrscheinlich in Supernovae statt (Arnould & Goriely, 2003).

1.1.1. Rote Riesensterne

Rote Riesensterne sind eine späte Entwicklungsstufe im Leben eines Sterns, wobei die sogenannten AGB-Sterne (engl. "asymptotic Giant Branch" = roter Riesenast), die als Quelle präsolärer Staubkörner dienen von besonderer Bedeutung sind. Sie sind mit Massen zwischen $<1 M_{\odot}$ und etwa $8 M_{\odot}$ ($M_{\odot} = 1$ Sonnenmasse) „massearm“. Rote Riesen haben eine hohe Ausdehnung und daher eine hohe Leuchtkraft, sind aber „kühl“ an ihrer Oberfläche (woraus die rote Farbe resultiert).

Wie z.B. in Rolfs & Rodney (1988) und Amari et al. (2014) beschrieben, verbringen Sterne die meiste Zeit (ca. 90%) ihres Lebens auf der Hauptreihe, wobei sie im Zentralbereich Wasserstoff zu He verbrennen. Wenn der Wasserstoff dort weitgehend verbraucht ist, bewegen sie sich im Hertzsprung-Russell-Diagramm auf dem Horizontalast langsam nach rechts zu niedrigeren Temperaturen in den roten Spektralbereich. Die Leuchtkraft ändert sich vergleichsweise wenig, da sich der Stern zum Riesen mit größerer abstrahlender Oberfläche ändert. In diesem Stadium findet weiterhin das Verbrennen von Wasserstoff zu Helium statt, aber in einer Schale um den Kern (der jetzt aus He besteht) herum. Wenn die konvektive Hülle in den Bereich eindringt, wo teilweises H-Verbrennen stattgefunden hat, bringt sie dessen Produkte an die Oberfläche („first dredge-up“), deren Zusammensetzung sich dadurch ändert (Anreicherung an ^4He , sowie ^{13}C und ^{14}N aus dem Wasserstoffbrennen über den CN-Zyklus). Anschließend folgt das Zünden des He-Brennens im Zentralbereich des Kerns („core He flash“) und eine nunmehr relativ schnelle Wanderung auf dem Horizontal-Ast des Hertzsprung-Russell-Diagramms, begleitet von He-Brennen im Zentralgebiet und weiterhin Wasserstoffbrennen in der umgebenden Schale.

Die sogenannte AGB-Phase beginnt nach Erlöschen des Heliumbrennens im Kern, der jetzt aus ^{12}C und ^{16}O besteht, mit dem Einsetzen des Heliumbrennens in einer Schale um

diesen Kern herum. Für Sterne mit mehr als $5 M_{\odot}$ kommt es erneut zu Konvektionsprozessen („second dredge-up“) und Material des vollständigen Wasserstoffbrennens wird an die Oberfläche transportiert. Sterne mit Massen größer bzw. kleiner als etwa 8 Sonnenmassen nehmen nun eine unterschiedliche Entwicklung. Für die masseärmeren Sterne bleibt der aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehende Kern inaktiv. Dieser inaktive Kern ist umgeben von einer Helium-Brennschale und einer Wasserstoff-Brennschale, in denen das Brennen alternierend stattfindet, sowie von der äußeren konvektiven Hülle. In dem schmalen Bereich zwischen Helium- und Wasserstoffbrennschale (der „Zwischenschale“) findet in diesem Stadium auch der s-Prozess (s.o.) statt, durch den schwere Elemente gebildet werden. Das Helium-Schalenbrennen ist thermisch instabil und es entwickeln sich thermische Pulse, was dazu führt, dass die Zwischenschale konvektiv wird und Produkte des He-Brennens hineingemischt werden. Anschließend kann die konvektive Hülle in diesen Zwischenschalenbereich eindringen, wodurch die Produkte des Heliumbrennens und des s-Prozesses bis an die Oberfläche gebracht werden („third dredge-up“; Cristallo et al., 2007). Die Zahl der Pulse hängt von der Masse des Sterns und seinem (ursprünglichen) Gehalt an schweren Elementen ab und kann bis zu etwa 50 (Amari et al., 2014) betragen. Zum Ende der AGB-Phase hin erleidet der Stern einen starken Massenverlust durch Sternwind, aus dem Staub kondensieren kann. Diese Kondensate bestehen dann aus einer Mischung zwischen dem ursprünglichen Material der Sternhülle und solchem, welches durch die dredge-up-Prozesse an die Oberfläche gebracht wurde. Daher sind sie stark an den im Roten Riesen synthetisierten s-Prozess-Isotopen angereichert (u.a. Straniero et al., 1997; Arlandini et al., 1999; Bernatowicz et al., 2005).

1.1.2. Massive Sterne und Supernovae

Sterne mit mehr als $8 M_{\odot}$ gelten als massive Sterne, deren erste Phasen zwar, wie oben beschrieben, ähnlich denen der kleineren Sterne ablaufen (Amari et al., 2014), dies jedoch aufgrund der höheren Masse deutlich schneller tun (Rolf & Rodney, 1988; Truran & Heger, 2003). Während durch die Fusionsprozesse im Kern Energie erzeugt wird und ein nach außen gerichteter Druck entsteht, wirkt die Eigengravitation nach innen. Durch das Druckgleichgewicht wird der Stern stabilisiert (hydrostatisches

Gleichgewicht). Nachdem der Kern des Sterns das Siliziumbrennen abgeschlossen hat und aus Elementen des „Eisen-Peaks“ (Peak in der solaren Häufigkeitsverteilung) besteht, die die höchsten Bindungsenergien pro Nukleon haben, nimmt die Energieproduktion ab und das hydrostatische Gleichgewicht wird nicht aufrecht erhalten. Der Kern kollabiert, wobei Material aus den noch aktiven Schalen schockwellenartig in den Kern gedrückt wird. Zwei weitere wichtige Prozesse in diesem Stadium sind: 1) Die hohen Temperaturen führen zu einer starken Strahlung in Form von γ -Quanten resultierend in Photo-Dissoziation von Atomkernen und Bildung von freien Neutronen. 2) Durch inversen β -Zerfall werden freie Elektronen durch Protonen eingefangen und weitere Neutronen entstehen (Cooperstein & Baron, 1990). Die Schockwelle wird am neutronenreichen Kern reflektiert und nach außen gerichtet, wodurch eine Supernova-Explosion entsteht (Bethe, 1990). In dieser neutronenreichen Umgebung während der Explosion kann der r-Prozess stattfinden. Allerdings können Supernovae als Ursprungsort der r-Prozess-Isotope nicht als gesichert angesehen werden. Ein weiterer favorisierter Ursprungsort ist bei der Verschmelzung zweier Neutronensterne (s. z.B. Farouqi et al., 2010).

1.2. Entstehung des Sonnensystems

Die Geburt eines Sterns und folglich auch seiner Planeten findet nach heutiger Vorstellung innerhalb von Molekülwolken statt (Santos et al., 1998). In Sternen synthetisierte Elemente wurden durch Sternwinde, beispielsweise von Roten Riesen und Supernovae, in das interstellare Medium abgegeben, sodass eine sich daraus später bildende Molekülwolke gegenüber früher gebildeten Molekülwolken an diesen Elementen angereichert ist (galaktische chemische Evolution). Im Falle unserer Sonne könnte eine nahe Supernova-Explosion eine Schockwellenfront ausgelöst haben, die die Molekülwolke bis zu einer kritischen Masse verdichtet hat (Schulz, 2005). Ist diese kritische Dichte erreicht, beginnt die Wolke unter ihrem eigenen Gewicht gravitativ zu kollabieren. Die Wolke wird kleiner, wodurch die Geschwindigkeit ihrer Eigenrotation steigt. Der überwiegende Anteil der Materie sammelt sich nun im Inneren der so entstehenden rotierenden Scheibe, die den wachsenden Protostern umgibt.

Im Inneren der Wolke stiegen zusätzlich der Druck und die Temperatur soweit an, dass molekularer Wasserstoff dissoziiert. Sobald der Wasserstoff vollständig dissoziiert ist,

ist der Gasdruck hoch genug, um dem Gravitationsdruck entgegen zu wirken. Dadurch entsteht ein stabiler hydrostatischer Kern, dessen Temperatur aber zunächst noch zu gering ist, um Wasserstoffbrennen zu zünden.

In der rotierenden Scheibe um die neu gebildete Sonne sind die durch unterschiedliche Syntheseprozesse gebildeten Isotope durchmischt, wodurch einzelne Beiträge verschiedener Quellen nicht mehr unterschieden werden können. Eine Ausnahme bilden bereits kondensierte präsolare Moleküle bzw. Minerale, die die Sonnenentstehung überlebt haben. Neben diesen Phasen kondensieren in einem ausreichenden Abstand zur Sonne, wo die Temperaturen es ermöglichen, die ersten „solaren“ Minerale mit homogenisierter Isotopenzusammensetzung (auf diesen Mechanismus wird in Kapitel 1.3 näher eingegangen).

Diese kondensierte Materie akkretiert im Laufe der Zeit zu immer größeren Objekten, aus denen erst Asteroiden und Planetesimale, später auch die Planeten hervorgingen. Im Zuge ihrer Entstehung wurden diese Körper durch Metamorphose-Prozesse wie Aufschmelzung und Differenzierung aufgrund von z.B. Metall-Silikat-Trennung beeinflusst, welche auch bei kleineren Objekten eine Rolle spielt (vgl. Kapitel 9).

1.3. Kalzium-Aluminium-reiche Einschlüsse (CAIs) als erste feste Materie des Sonnensystems

Die sogenannten CAIs (engl. „Calcium-Aluminum-Inclusions“) sind nach heutigem Stand der Forschung die ersten Festkörper, welche innerhalb des Sonnensystems / solaren Nebels primär durch Gas-zu-Festkörper-Kondensation gebildet (Grossman, 2010), jedoch auch später durch sekundäre Prozesse verändert wurden (Brearley & Krot, 2012). Diese bis zu Zentimeter großen Einschlüsse sind ein Hauptbestandteil primitiver Meteoriten und mit einem Alter von 4567×10^6 Jahren die ältesten in unserem Sonnensystem gebildeten Festkörper (Amelin et al., 2002).

1.3.1. Kondensation und Veränderung von Oxiden, Silikaten und Metalllegierungen

Die CAIs sind eine Vergesellschaftung von Mineralen und Metallen, die thermodynamischen Modellen zufolge als erste Phasen aus einem abkühlenden Gas solarer Zusammensetzung kondensieren. Hierbei wird die Kondensation durch zwei

komplementäre Arten von Modellen beschreiben. Modelle zur Kondensation der Hauptphasen (Oxide und Silikate) sind seit langem Gegenstand aktueller Forschungen (u.a. Grossman, 1972; Grossman, 2010; Ebel, 2006). Ergänzend dazu haben Palme & Wlotzka (1976) ein Modell vorgestellt, welches eine Kondensation der refraktären und weniger refraktären Metalle in eine gemeinsame Legierung beschreibt.

Demnach kondensiert als erste Phase eine refraktäre Metalllegierung, auf die eine Kondensation von Korund folgt. Während fortschreitender Abkühlung des Nebels reagieren beide Phasen mit dem Gas und verändern entweder ihre Zusammensetzung, oder bilden durch pseudomorphes Ersetzen neue Minerale. Unter diesen neu gebildeten Mineralen finden sich vor allem Hibonit, Perowskit, Melilith, Spinel, Ti-Pyroxen und Anorthit, die die Hauptbestandteile der CAIs darstellen. Neben diesen Mineralen treten in den heute beobachteten CAIs auch verschiedene Metalllegierungen auf, die entweder als komplexe Aggregate vorliegen, oder als nanometergroße refraktäre Metallnuggets – sogenannte RMNs (engl. für refractory metal nuggets) – in verschiedenen Oxidmineralen eingeschlossen sind (Wark, 1983).

Im Laufe ihrer Geschichte haben die CAIs jedoch verschiedene Veränderungen erlebt. Dabei erlitten sie Evaporationsverluste oder wurden entweder komplett oder partiell aufgeschmolzen (MacPherson, 2003), wodurch sich zwar ihr Gefüge, nicht jedoch ihre Mineralzusammensetzung änderte (Stolper, 1982). Im Gegensatz dazu änderte sich ihre Mineralogie und Isotopenzusammensetzung durch spätere Reaktionen mit dem Gas des Nebels oder Fluiden innerhalb von bereits akkretierten Asteroiden (Brearley & Krot, 2012). Durch Diffusion von Sauerstoffisotopen gab es beispielsweise einen Sauerstoffisotopenaustausch (Ito et al., 2004), und im Zuge der sogenannten „late-stage-alteration“ (Krot et al., 1995) kam es zu Sulfurisierung und Oxidation von Metallen. Diese Prozesse führten wahrscheinlich zur Entmischung ehemals homogener Metalllegierungen (u.a. Armstrong et al., 1985; Blum et al., 1988) und resultierten in komplexen Metall-Sulfid-Oxid-Phosphat-Aggregaten, die heute als „Opaque Assemblages“ (OAs) bekannt sind (Blum et al., 1988).

1.3.2. Bildungsmechanismen refraktärer Metallnuggets (RMNs)

RMNs (Abb. 2) sind vor allem aus den CAIs des Meteoriten Allende bekannt und wurden erstmals von Wark & Lovering (1978) beschrieben. Sie bestehen zum Großteil aus den sehr refraktären Elementen Re, Os, W, Ir, Ru, Mo und Pt, haben extrem variable Zusammensetzungen dieser Elemente und erreichen selten Größen über wenige Mikrometer, meist sogar nur wenige 100 Nanometer.

Seit ihrer Entdeckung wurden verschiedene Bildungsmechanismen vorgeschlagen, jedoch bis heute nie detailliert studiert. Folglich konnte bis zum Zeitpunkt der vorliegenden Arbeit kein Mechanismus nachgewiesen werden, der in der Lage ist, solche extrem kleinen Metallpartikel mit variablen Zusammensetzungen zu bilden.

Insgesamt wurden drei verschiedene Bildungsszenarios von Fegley & Kornacki (1984), Berg et al. (2009) und Harries et al. (2012) diskutiert: (a) Bildung durch Entmischung aus einer Fe-Ni-Legierung; (b) Bildung der RMNs als Evaporationsreste und (c) Bildung als direkte Kondensate aus dem solaren Nebel. Ein mögliches viertes Szenario (d) als Ausfällungsprodukte einer Schmelze wurde von Blum et al. (1988) zwar

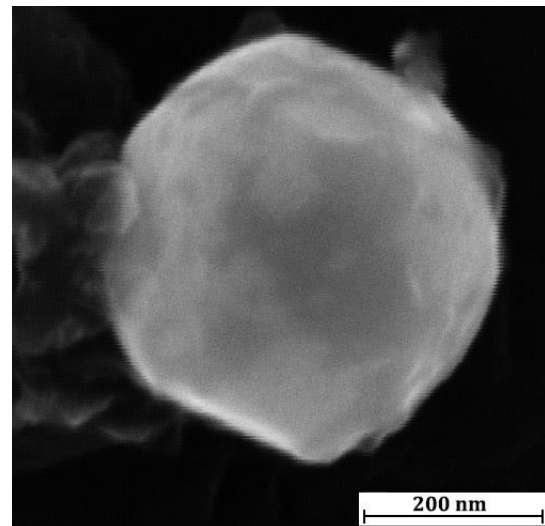


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines RMNs.

erwähnt, jedoch nie ausführlich untersucht. Da Os und Ir bei Bildung aus einer Fe-Ni-Matrix stark fraktionieren, konnte Szenario (a) relativ schnell von Bischoff (1989) ausgeschlossen werden. Evaporation als Bildungsszenario (b) ist ebenfalls sehr unwahrscheinlich (Harries et al., 2012). Da Evaporation wahrscheinlich unter oxidierenden Bedingungen stattfand, hätte sie zu einem Verlust der leicht oxidierbaren Elemente W und Mo geführt (Fegley & Palme, 1985). Falls entgegen den Erwartungen Evaporation in einer reduzierenden Umgebung stattfand, würde dies zum gleichen dampfdruckkontrollierten Muster der Legierungs-Zusammensetzungen führen wie die Kondensation (c) (Harries et al., 2012). Letzterer gilt bis heute als der wahrscheinlichste Bildungsmechanismus (Berg et al., 2009; Croat et al., 2013). In dieser Arbeit werden zwei dieser Szenarien ausführlich beschrieben und diskutiert.

1.4. Meteorite

Die hier beschriebene Klassifikation der Meteorite basiert im Wesentlichen auf der Klassifikation und Typ-Beschreibung, wie sie in Weisberg et al. (2006) und den darin enthaltenen Zitaten verwendet wurde.

1.4.1. Klassifikation der Meteorite

Das Wort Meteorit ist eine Umwandlung des ursprünglich aus dem griechischen stammenden Wortes *Metèoros* (griech. „in der Luft schwebend“). Meteore sind Leuchterscheinungen in der Erdatmosphäre. Meteorite sind Bruchstücke, die die Erdatmosphäre durchquert haben und auf dem Erdboden aufgekommen sind. Sie haben ihren Ursprung zumeist im Asteroidengürtel zwischen den Planeten Mars und Jupiter. Wenige Meteorite stammen jedoch auch von Mond und Mars.

Asteroiden können in ihrer Umlaufbahn um die Sonne zusammenstoßen oder mit anderen Objekten kollidieren. Bei solchen Kollisionen können Bruchstücke freigesetzt und aus ihrer Umlaufbahn geschlagen werden und auf diese Weise als Meteorit zur Erde gelangen. Über 20000 Meteoriten schwerer als 100 g erreichen jedes Jahr die Erdoberfläche. Von den kleineren Teilchen verdampfen beim Eintritt in die Erdatmosphäre die meisten durch die entstehende Reibungshitze. Überleben können darunter vor allem sehr kleine (Mikrometeorite), die so klein sind, dass sie leicht durch die Atmosphäre sinken und die Erdoberfläche erreichen. Sie überschreiten mit ca. 40 t pro Tag deutlich die Masse der auf der Erde ankommenden großen Meteoriten.

Die Klassifikation der Meteorite richtet sich in erster Linie nach ihrem Elementgehalt, Alterationsgrad und -art, sowie auch nach ihrem Mutterkörper (falls bekannt). Auf diese Weise lassen sich die meisten Meteoriten in verschiedene Klassen und ihre Untergruppen einteilen.

Es wird vor allem zwischen differenzierten und undifferenzierten Mutterkörpern unterschieden, aus denen die Meteorite freigesetzt wurden. Eisenmeteorite stellen etwa 5% aller bekannten Meteorite dar, bestehen zu 90% aus einer Eisen-Nickel-Legierung und stammen aus dem Kernbereich eines differenzierten Asteroiden. Aus dem Randbereich solch differenzierter Mutterkörper stammen die Achondrite (etwa 8% der Meteorite). Sie bestehen hauptsächlich aus Silikatmineralen wie Feldspat, Pyroxen und

Olivin. Die Steineisenmeteorite stellen den Randbereich von Kruste und Kern dar. Sie bestehen aus einer Eisen-Nickelmatrix mit eingeschlossenen Silikateinsprenglingen und machen etwa 1% der bekannten Meteorite aus.

Die Größte und wichtigste Klasse sind die Chondrite (Kap. 1.4.2.), die etwa 80% der katalogisierten Meteorite bilden. Diese spielen in der Sonnensystemforschung eine sehr wichtige Rolle, da sie die ursprünglichsten bekannten Festkörper des Sonnensystems sind, die für detaillierte Untersuchungen im Labor zur Verfügung stehen.

1.4.2. Primitive kohlige Chondrite

chemische Klassen der Chondrite	kohlige	CI1	CM2 CR2	CV3 CO3	CK4		
	gewöhnliche			H3 L3 LL3	H4 L4 LL4	H5 L5 LL5	H6 L6 LL6
	Rumuruti			R3			
	Kakangari			K3			
	Enstatit			EH3 EL3	EH4 EL4	EH5 EL5	EH6 EL6
Eigenschaften	petrologische Typen	1	2	3	4	5	6
	Temperatur (°C)	<20	400	600	700	750	950
	Wassergehalt (%)	~20	4-18			<2	

Abb. 3: Klassifikation der Chondrite nach Sephton (2002).

Die primitiven kohligen Chondrite besitzen meist einen hohen Gehalt an CAIs und den sogenannten Chondren, denen sie ihren Namen verdanken, und die etwa 40-80 Vol% in den meisten Chondriten ausmachen. Neben diesen Bestandteilen enthalten sie auch verschiedene präsolare Phasen und bilden damit das seit ihrer Entstehung am wenigsten veränderte Material, das uns zur Verfügung steht. Dennoch wurden auch diese Meteorite durch verschiedene Prozesse verändert und je nach deren Ausprägung

in unterschiedliche Klassen unterteilt (Abb. 3). Die petrologische Typ-Einteilung bezieht sich auf die Mineralogie der Meteorite, die sich durch die Metamorphose veränderte. So wurden beispielsweise die Asteroiden-Mutterkörper der Typen 3-6 auf bis zu 900 °C erhitzt (Huss et al., 2006), während die Meteorite der Typen 1 und 2 durch wässrige Metamorphose meist unterhalb von 100 °C gekennzeichnet sind. Die Meteoriten des Typs 3 gelten als die am wenigsten veränderten und urtümlichsten Materialien. Einzelne Klassen sind zusätzlich nach Grad der Oxidation unterteilt, die sie im Gleichgewicht mit dem solaren Nebel durch unterschiedliche Sauerstoffugazitäten (fO_2) erfahren haben (Rubin et al., 1988).

2. Proben

Um die Bildungsmechanismen der RMNs eingehend studieren zu können, sind sowohl Informationen über das meteoritische Umfeld, in dem sie sich befinden, als auch ihre Eigenschaften in verschiedenen Meteoriten von größter Notwendigkeit. Eine geeignete Auswahl des Probenmaterials ist daher essentiell für das Verständnis der RMNs. Aus diesem Grund erfolgten in der vorliegenden Arbeit Analysen von RMNs aus vier stark unterschiedlichen Meteoriten, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden.

- a) Der Meteorit Murchison gehört zur Klasse der CM2 Chondrite und hat damit eine moderate wässrige Alteration erfahren, ist aber thermisch wenig verändert worden. Er fiel im Jahr 1969 in der Nähe der Kleinstadt Murchison im australischen Bundesstaat Victoria.
- b) Allende gehört der Klasse der CV3 Meteorite an und erfuhr eine geringe thermische Metamorphose, jedoch fast keine wässrige Alteration. Eingeteilt nach Oxidationsgrad wird Allende der oxidierten Untergruppe der CV3 Chondrite zugeordnet. Er erreichte die Erde im Jahr 1969 in der Nähe von Pueblito de Allende in Chihuahua (Mexiko).
- c) Leoville wird ebenfalls der Gruppe der CV3 Chondrite zugeordnet, erfuhr jedoch eine geringere Oxidation und ist demnach der reduzierten Untergruppe

angehörig. Die ersten Bruchstücke von Leoville sind 1961 im Bundesstaat Kansas der USA gefunden worden.

- d) Eine wichtige Rolle kommt dem Chondriten Acfer 094 zu, welcher 1990 in der algerischen Sahara gefunden wurde. Er ist seit seiner Entstehung nahezu unverändert und wurde weder durch Schockwellen noch durch Temperatur oder Wasser beansprucht (Simon & Grossman, 2011). Acfer 094 ist einer der primitivsten Meteorite, die bisher gefunden wurden, und enthält neben vielen ungewöhnlichen CAIs sehr viele präsolare Kohlenstoff- und Sauerstoff-reiche Phasen (Mostefaoui & Hoppe, 2004). Es ist schwierig diesen Meteoriten zu klassifizieren. Die in ihm enthaltenen CAIs sind denen der CO-Klasse jedoch sehr ähnlich (Simon & Grossman, 2011).

Die Auswahl dieser Meteorite erlaubt es, eventuell vorhandene Unterschiede der RMNs in den einzelnen Proben festzustellen. Durch den nahezu unveränderten Charakter von Acfer 094 und den höheren Alterationsgrad der anderen hier studierten Chondrite, kann zusätzlich eine mögliche Veränderung der RMNs durch verschiedenen Prozesse verifiziert werden.

3. Analysemethoden

Für die vorliegende Arbeit ist das REM von zentraler Bedeutung, da es nicht nur ideal zum Auffinden von refraktären Metallpartikeln (beispielsweise der RMNs) in Säurerückständen sowie meteoritischen und anderen Gesteinsproben geeignet ist, sondern es auch ermöglicht die chemischen Zusammensetzungen dieser kleinen Nuggets auf einfache Weise qualitativ zu bestimmen. Aus diesem Grund wird die inzwischen konventionelle Methode der Rasterelektronenmikroskopie im Folgenden detaillierter dargestellt als andere hier verwendete Methoden.

Neben den REM-Untersuchungen wurde zur Strukturanalyse von sechs RMNs die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) hinzugezogen sowie die Massenspektrometrie für isotopische Untersuchungen. Die Elektronenstrahlmikrosonde diente zur chemischen Quantifizierung der Zusammensetzungen einiger Minerale, die mit RMNs vergesellschaftet sind.

3.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die hier verwendete Beschreibung der Rasterelektronenmikroskopie basiert im Wesentlichen auf der Darstellung von Reimer (1998).

3.1.1. Funktionsweise und Aufbau

Das REM ist ein wichtiges Gerät zur Oberflächenstrukturanalyse und ausgestattet mit einem EDX-Detektor (engl. „Energy-Dispersive-X-Ray“) kann es zusätzlich auch semi-quantitative Aussagen über die Elementkonzentrationen der Probe liefern. Im Gegensatz zu den Lichtmikroskopen, bei denen die Ortsauflösung durch die Wellenlänge der verwendeten elektromagnetischen Strahlung auf bis zu ~ 200 nm begrenzt ist, erreicht das REM eine laterale Ortsauflösung von bis zu wenigen Nanometern. So können Strukturen von wenigen Nanometern und mit einer 1000-mal größeren Tiefenschärfe als im Fall des Lichtmikroskops untersucht werden.

Eine so hohe Auflösung ist jedoch nur bei einem sehr gut fokussierten Elektronenstrahl mit einer gerätetypischen kinetischen Energie von ca. 2 – 40 keV möglich. Die Probe muss dabei im Hochvakuum bei ca. 10^{-6} mbar liegen. Das Vakuum im ganzen Gerät dient zur Minimierung der Messfehler, da die Elektronenstrahlung durch Luft abgelenkt und geschwächt wird.

Das Gerät besteht aus vier Hauptkomponenten (Abb. 4):

- Strahlerzeuger: In dieser Arbeit wurde ein Feldemitter verwendet, welcher auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt beruht. Der Feldemitter besitzt eine

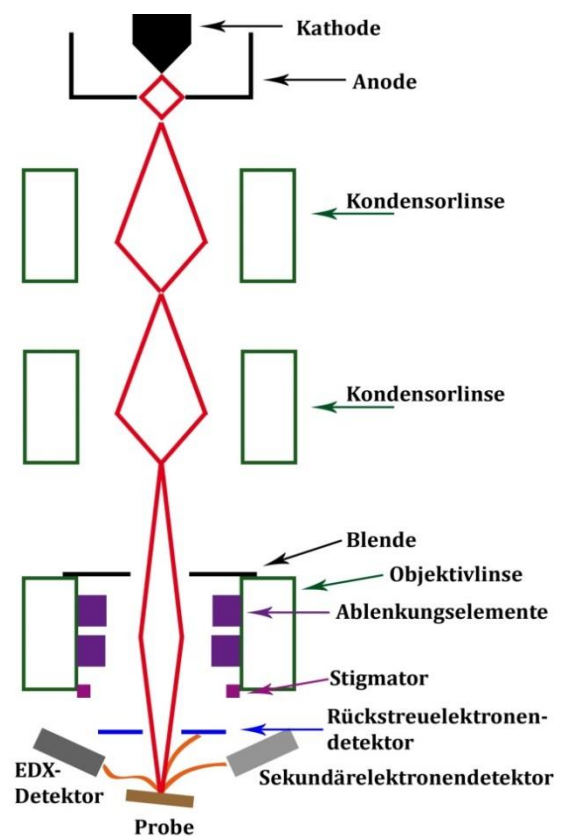


Abb. 4: Anordnung der einzelnen Komponenten des REM, sowie der Verlauf des Elektronenstrahls (Rot).

Wolframspitze (Kathode) mit einem Krümmungsradius von unter 100 nm. Durch diese Spitze wird durch die angelegte Spannung eine hohe Feldstärke erzeugt, wodurch die Breite des Potentialwalls vor der Spitze auf wenige Nanometer gesenkt wird. Alle Elektronen, welche nahe der Fermi-Energie sind, können diesen Wall durchdringen (tunneln). Die entwichenen Elektronen werden mittels einer Anode auf ihre endgültige kinetische Energie beschleunigt.

- Linsensystem: Das Linsensystem dient der Fokussierung des Strahls und besteht aus zwei magnetischen Kondensoren (Magnetspulen) und einer magnetischen Objektivlinse. Das System kann den Strahl in mehreren Stufen verkleinern.
- Ablenkungselemente: Die Rastereinheit rastert den durch die Linsen fein fokussierten Strahl, der immer durch eine Aperturblende verläuft, über die Probenoberfläche. Dies geschieht in zwei Richtungen. Der Stigmator kompensiert Bildfehler, welche durch die Blenden erzeugt werden.
- Die Detektoren: Die Detektoren erfassen die Wechselwirkungsprodukte, die der Primärelektronenstrahl in der Probe erzeugt und bringen diese zur Bilddarstellung.

3.1.2. Wechselwirkung und Bilddarstellung

Trifft der Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche, entstehen verschiedene Wechselwirkungsprodukte (Abb. 5), welche detektiert werden und zur Bilddarstellung bzw. Analyse verwendet werden können. Es entstehen Sekundärelektronen, Rückstreuielektronen, Auger-Elektronen sowie charakteristische Röntgenstrahlung, welche bei der EDX-Analyse erfasst wird. Werden die Elektronen des Strahls inelastisch gestreut, können Elektronen der Probe aus ihrem Platz in der Atomhülle herausgeschlagen werden, wodurch diese energieärmeren Sekundärelektronen (SE) die Oberfläche erreichen bzw. emittiert und zur topographischen Analyse detektiert werden können. Die Detektion erfolgt über eine Kombination aus Szintillator und Photomultiplier, welche den Everhart-Thornley-Detektor bildet. Die niedrigerenergetischen SE kommen aus einem geringen oberflächennahen Anregungsvolumen, aus dem auch die Auflösung und eine gute Tiefenschärfe resultieren.

Werden die Elektronen des Strahls elastisch gestreut, verlieren sie nur wenig Energie, da die Masse des Streuers (Atomkern, Molekül, Festkörper) wesentlich größer ist, als die des Elektrons. So ist ihre kinetische Energie vor und nach dem Stoß praktisch gleich. Mehrfach elastisch gestreute Elektronen können wieder an der Oberfläche austreten und werden als Rückstreuelektronen (engl. = „BSE = back scattered electrons“) bezeichnet.

Da die Rückstreuwahrscheinlichkeit stark von der Kernladungszahl des angeregten Elements abhängt, streuen schwere Elemente stärker als leichte. Hierdurch resultiert ein Kontrast, welcher es erlaubt Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe zu bekommen (Prutton et al., 1995). Schwere Elemente, wie beispielsweise refraktäre Metalle haben gegenüber den leichteren gesteinsbildenden Elementen einen deutlichen Kontrast und erscheinen heller.

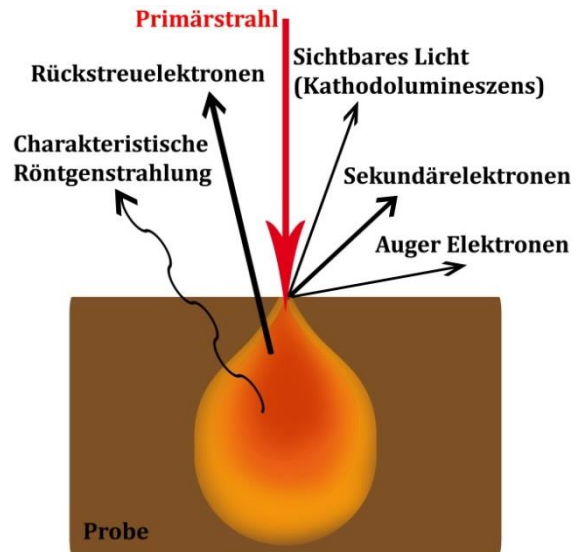


Abb. 5: Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe.

3.1.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Wird bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe ein Elektron der Probe aus seinem Platz in der Atomhülle herausgeschlagen, wird ein Platz in der entsprechenden Schale frei. Auf den frei gewordenen Platz fällt ein höher energetisches Elektron aus einer äußeren Schale und es wird Energie definierter Wellenlänge in Form von Röntgenstrahlung, Licht-, Wärmestrahlung oder durch Freisetzung eines energieärmeren Auger-Elektrons freigesetzt. Diese Energie ist charakteristisch für jedes Element und die Röntgenstrahlung wird bei der EDX-Analyse mittels eines Halbleiterdetektors (meist aus Si(Li)) erfasst. Sobald die Röntgenquanten der Probe den zentralen mit Li gedrifteten Bereich des Detektors durchlaufen, werden sie absorbiert und regen Elektronen des Valenzbandes an, die dann in das Leitungsband wechseln. Die Anzahl der erzeugten Elektronen, die durch das Leitungsband laufen, können durch

Anlegung einer Spannung, wodurch ein Stromfluss resultiert, abgesaugt und so gemessen werden. Die Anzahl dieser Elektronen ist demnach ein Maß für die Energie der Röntgenquanten. Die Signale werden verstärkt und in einem Vielkanalanalysator nach Größe sortiert gespeichert. Das Ergebnis bildet das EDX-Spektrum.

Der in dieser Arbeit verwendete Detektor ist ein SDD-Detektor (Silicon Drift Detector) mit Feldeffekttransistor-Signalverstärker, da dieser einen höheren Impulsdurchsatz ohne Genauigkeitsverlust und mit hoher Auflösung ermöglicht. Das erzeugte Spektrum setzt sich aus der Bremsstrahlung, welche aus der Beschleunigung der Primärelektronen im Coulomb-Feld der Probenatome resultiert und den emittierten elementcharakteristischen Röntgenquanten zusammen. Die Detektion der Röntgenstrahlung als Aufschluss der chemischen Zusammensetzung der Probe ist im Wesentlichen beschränkt auf Elemente mit einer Ordnungszahl $Z > 4$, da für leichtere Elemente Absorptionseffekte an den Be-Fenstern des Detektors auftreten, die den Nachweis, sofern überhaupt möglich, ineffizient machen. Mit fensterlosen Detektoren können allerdings auch leichtere Elemente mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden.

Die Peaks im Spektrum entstehen durch die Energie der Röntgenstrahlen und werden je nachdem, aus welcher Schale das Elektron stammt, welches den freien Zustand auffüllt und welcher Zustand angeregt wurde bezeichnet. K, L und M beschreiben den Zustand der ursprünglich angeregt wurde (d.h. die innere Schale, die aufgefüllt wird), α und β geben die Schale an, aus der das auffüllende Elektron stammt. Die spektrale Breite der Röntgenlinie ist stark abhängig von der Kernladungszahl des angeregten Elements. So ist die Breite des K_{α} -Peaks für $Z=20$ etwa 1 eV, für $Z=40$ aber bereits etwa 5 eV.

Die maximale Ortsauflösung wird durch das Anregungsvolumen (vgl. Abb. 5) in der Probe, aus dem die Röntgenphotonen emittiert werden, begrenzt und kann bis zu wenige μm betragen. Dieses Volumen ist von der Energie des Primärstrahls abhängig und steigt entsprechend mit steigender Energie an. Je größer das Anregungsvolumen ist, desto mehr muss auf das Umfeld der zu analysierenden Bereiche geachtet werden, da diese ebenfalls Beiträge zum Spektrum liefern und so die Ergebnisse verfälschen. Dies ist besonders bei nanoskaligen Partikeln wie den RMNs der Fall. Weitere Fehlerquellen bei der EDX-Analyse sind beispielsweise:

- Energieverlust der Primärelektronen durch inelastische Stöße innerhalb der Probe. Wenn die Energie unterhalb der Ionisierungsenergie ist, können keine

weiteren Photonen generiert werden und es resultiert eine Abnahme der emittierten Photonen.

- Röntgenquanten, die im Inneren der Probe generiert wurden, können auf ihrem Weg zur Probenoberfläche absorbiert werden.

3.1.4. Quantifizierung chemischer Zusammensetzungen mit EDX

Nach der Untergrundkorrektur besteht das EDX-Spektrum (Abb. 6) aus elementspezifischen Peaks und es können die in der Probe enthaltenen Elemente identifiziert werden. Jedes Element hat mehrere Linien, die in ihrer Intensitätsdifferenz und in ihrem Abstand zueinander charakteristisch sind. Um ein Element eindeutig zuzuordnen zu können, müssen alle Linien im Spektrum vorhanden sein und ihre Energien und Intensitäten im richtigen Verhältnis zueinander stehen. Die qualitative Analyse ist im Wesentlichen die Identifizierung der verschiedenen Peaks jedes enthaltenen Elements. Dabei müssen mögliche Peaküberlagerungen mit anderen Elementen, Artefakte und Systempeaks unbedingt berücksichtigt werden (Abb. 6).

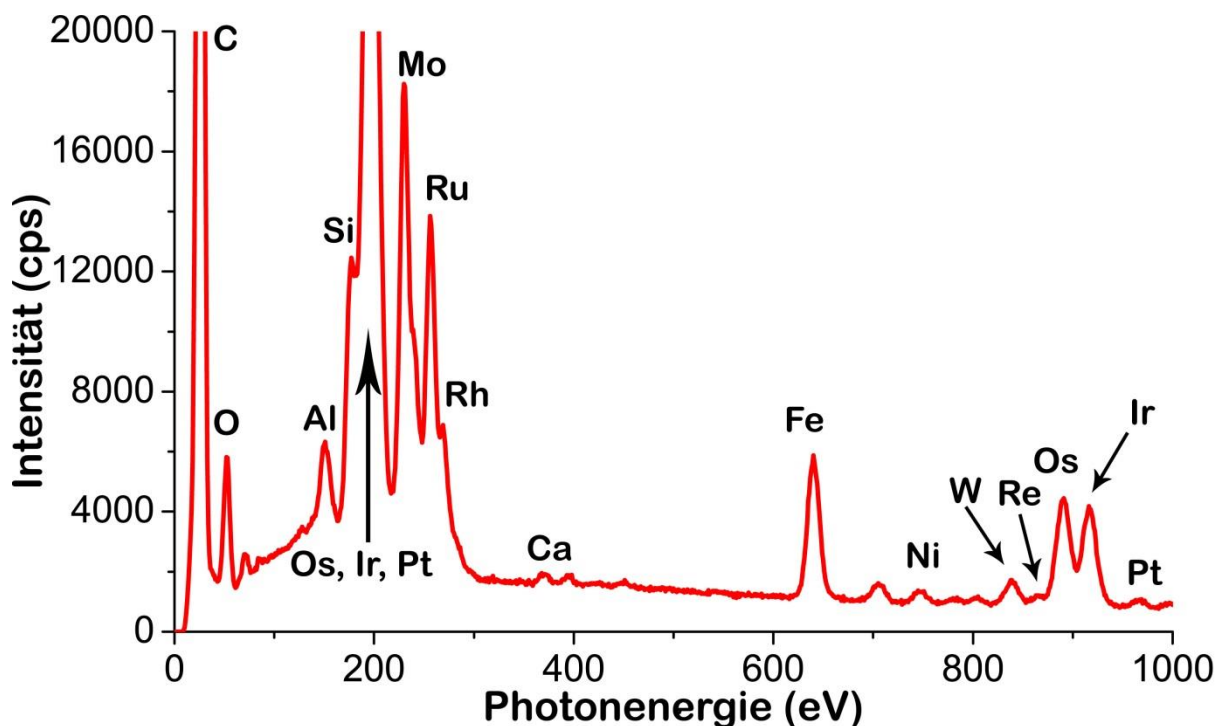


Abb. 6: Beispiel eines EDX-Spektrums eines RMNs aus dem Säurerückstand des Murchison Meteoriten. Besonders bei Os, Ir und Pt treten im niedrigeren Energiebereich massive Peaküberlagerungen auf, die eine Auflösung der einzelnen Peaks unmöglich machen. C, O, Al, Si und Ca sind Beiträge des Umgebungsmaterials. cps = counts per second.

Sobald die Elemente qualitativ bestimmt wurden, kann eine Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung mit einer Präzision im sub%-Bereich erfolgen. Hierzu muss durch eine Untergrundkorrektur die Bremsstrahlung bestimmt und abgezogen werden. Durch Integration der Peaks wird deren absolute Intensität bestimmt. Die quantitative Analyse erfolgt dann mittels der Cliff-Lorimer Gleichung (Gleichung 1). Die Konzentrationen der Elemente C_A und C_B sind annähernd proportional zu den gemessenen Intensitäten I_A und I_B . Der Cliff-Lorimer-Faktor k_{AB} kann entweder mittels einer Standardsubstanz bestimmt oder standardlos berechnet werden.

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (1)$$

Eine ZAF-Korrektur (Z = Kernladungszahleffekte, A = Absorption, F = Fluoreszenz) ist in diesem Faktor berücksichtigt. Diese Korrektur umfasst die „Matrixeffekte“ der Probe. Hierzu zählen die Rückstreuwahrscheinlichkeit und der Energieverlust in Abhängigkeit der Kernladungszahl Z der Probenatome, die das Primärelektron durchläuft, sowie die Absorption von erzeugten Röntgenquanten durch das Probenmaterial auf dem Weg zum Detektor. Röntgenfluoreszenz tritt auf, wenn Röntgenstrahlung von anderen Atomen in der Probe durch Absorption höherenergetischer Röntgenstrahlung erzeugt wurde.

Alle EDX-Messungen an RMNs im Rahmen dieser Arbeit wurden bei einer Primärenergie von 20 keV durchgeführt. Die Integrationszeiten während der Analyse der einzelnen RMNs wurden je nach deren Partikelgröße und Ausbeute zwischen 100 und 500 Sekunden variiert, um vergleichbare Gesamtsignale zu erzielen. Die Zählraten der Einzelmessungen lagen zwischen 2000 und 7000 cps bei einer Totzeit von 14-20%. Um eine relativ gute chemische Analyse zu gewährleisten, wurden die L-Linien der Elemente Mo, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir und Pt, sowie für Fe und Ni die K-Linien ausgewertet. Zur Auswertung der Spektren kam die Software EDAX Genesis 6.04 zum Einsatz.

3.2. Focused Ion Beam (FIB) Präparation

Mit dem FIB ist es möglich extrem kleine Probenquerschnitte mit wenigen Nanometern Dicke herzustellen. Diese eignen sich besonders gut für nachfolgende TEM-Untersuchungen.

Das Arbeitsprinzip des FIB ist analog zu dem des REM. Anstatt einer Elektronenquelle wird eine Ionenquelle genutzt. Meist handelt es sich dabei um eine sogenannte Flüssigmetall-Ionen-Quelle (LMIS = liquid metal ion source). Aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes ($\sim 30^\circ \text{C}$) wird häufig Gallium verwendet (Volkert & Minor, 2007), welches als dünner Film auf einer Wolframspitze sitzt. Bei Erhitzung der Nadel und angelegter Hochspannung werden Ga^+ -Ionen durch einen Feldemissionsprozess generiert und auf typischerweise 2-30 keV beschleunigt. Ein System aus elektrostatischen Linsen formt einen Strahl, der über die Probe gerastert wird. Die Bildentstehung erfolgt analog zum REM ebenfalls durch Sekundärelektronen, welche durch Wechselwirkung des Strahls mit der Probe entstehen. Die laterale Auflösung liegt bei Geräten mit Galliumquelle bei 5-10 nm (Volkert & Minor, 2007). Aufgrund der höheren Masse der Ga^+ -Ionen im Vergleich zu Elektronen wird beim Auftreffen der Ga^+ -Ionen auf die Probenoberfläche sehr viel mehr Energie auf die Oberflächenatome übertragen, sodass Atome aus der Probe herausgeschlagen werden. Dieser Effekt wird genutzt, um mit hoher Auflösung und Präzision dünne Lamellen aus einer Probe herauszuschneiden. Die Technik eignet sich hervorragend zum Extrahieren einzelner RMNs ohne das umgebende meteoritische Material großflächig zu schädigen (Abb. 7).

Für gewöhnlich sind FIB-Systeme an ein REM gekoppelt, wodurch sowohl der Elektronenstrahl zur Beobachtung (ohne Schädigung der Probe) zur Verfügung steht, als auch der Ionenstrahl. Auf diese Weise ist eine Bearbeitung der Probe bei gleichzeitiger Beobachtung möglich.

Durch den Ionenstrahl ist es zusätzlich möglich mittels Aufdampfen Material auf die Probenoberfläche aufzubringen. Dazu wird organometallisches Platin-haltiges Gas in die Probenkammer eingeschleust, welches durch die vom Ionenstrahl produzierten Sekundärelektronen dissoziiert wird (Puretz & Swanson, 1992). Durch Deposition des entstandenen Pt ist es möglich die Probe an definierten Stellen vor der Abtragung zu schützen. Um beispielsweise einzelne RMNs aus einer Probe zu extrahieren, werden diese vorher mittels einer Pt-Schicht markiert und so vor der Abtragung geschützt.

Danach wird durch benachbarte Materialabtragung eine Lamelle geformt (Abb. 7), welche später mittels eines Nanomanipulators entfernt wird. Vor der anschließenden TEM-Analyse wird die Lamelle auf die gewünschte Dicke ausgedünnt.

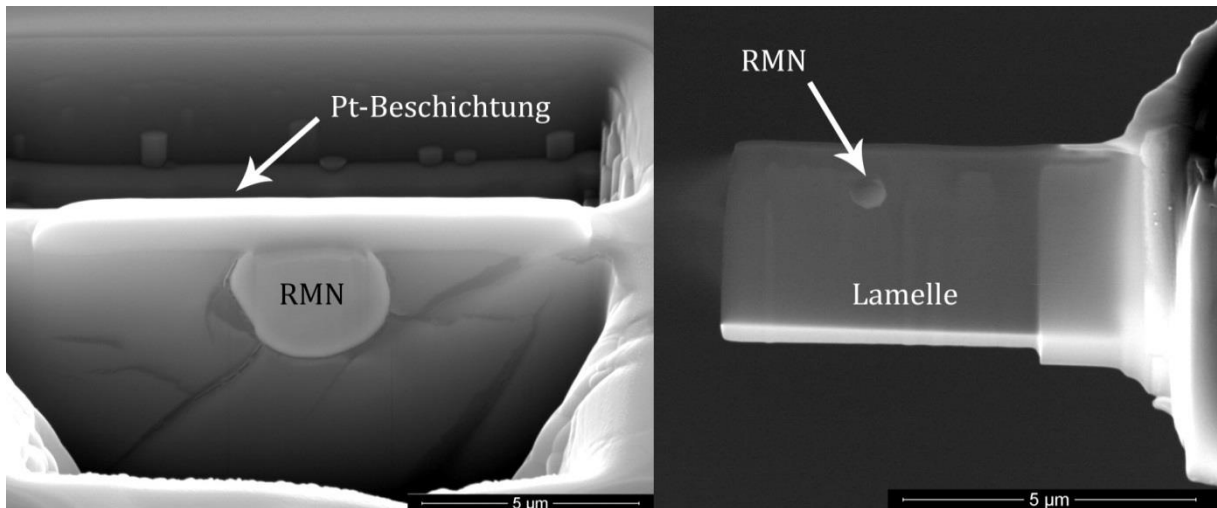


Abb. 7: Darstellung der FIB-Präparation der TEM-Lamellen. Links: Geformte Lamelle im Dünnschliff; Rechts: Extrahierte und ausgedünnte Lamelle; Maßstab = 5 µm.

3.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Funktionsweise der TEM (detailliert beschrieben in, z.B. Williams & Carter, 2009) beruht wie die des REM auf der Wechselwirkung der Probe mit einem Elektronenstrahl, der durch ein Linsensystem geführt wird. Allerdings wird die Probe im Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV (oder höher, bis typischerweise 400 kV) durchstrahlt, wodurch die Elektronen beim Durchschreiten der Probe elastisch (direkter ungebeugter Strahl) und inelastisch (gebeugt) gestreut werden. Beide Signale können in der Bildebene hinter der Objektivblende (Abb. 8) auf einem Leuchtschirm betrachtet, oder entweder mittels einer Fotoplatte oder einer CCD-Kamera detektiert werden.

In der TEM-Analytik können Bildkontraste auf verschiedene Weise entstehen. Für die vorliegende Arbeit sind Beugungs-, Defekt- und Dichtekontrast von entscheidender Bedeutung. Je nach Dichte, Orientierung und Defektdichte erscheinen bestimmte Bereiche der RMNs heller oder dunkler als andere Bereiche, da bestimmte Strahlanteile beispielsweise im Falle der Beugung aus der Bildebene hinaus gebeugt werden oder der Strahl beim Durchschreiten der Probe durch Absorption geschwächt wird. Um unterschiedliche Eigenschaften der untersuchten kristallinen Proben sichtbar zu

machen, wird die Objektivlinse jeweils so eingestellt, dass entweder die Informationen des ungebeugten Strahls sichtbar gemacht werden (Hellfeldmodus), oder bestimmte Anteile des gebeugten Strahls (Dunkelfeldmodus) (Abb. 8). Da Defekte in Kristallen aufgrund von veränderten Gitterabständen zu unterschiedlichem Beugungsverhalten führen, eignet sich besonders der Dunkelfeldmodus zum Betrachten und Isolieren besonderer Probeneigenschaften, die sich im gebeugten Anteil widerspiegeln.

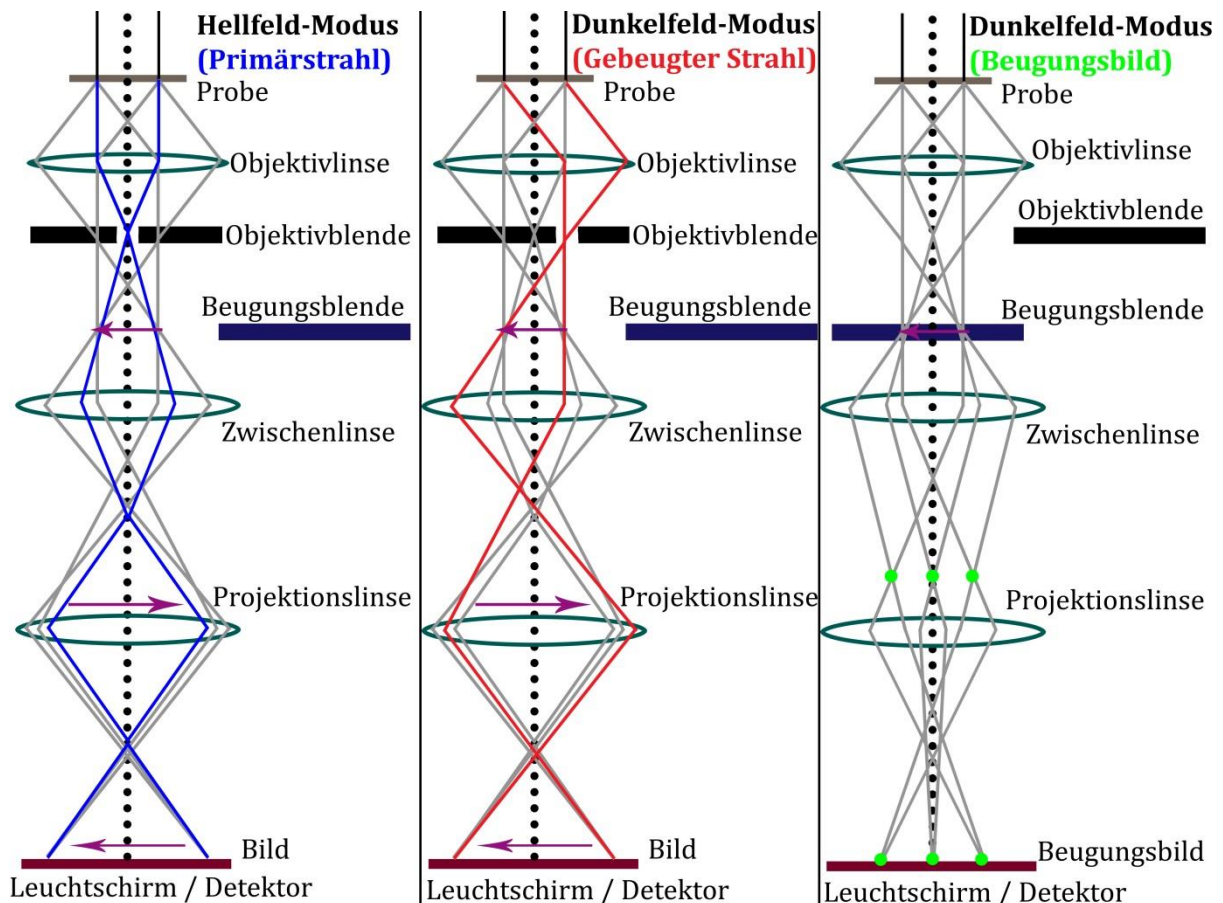


Abb. 8: Strahlengang im TEM bei unterschiedlichen Einstellungen der Blenden. Die drei unterschiedlichen Methoden ermöglichen jeweils eine Analyse bestimmter Probeneigenschaften.

Zur Bestimmung der Struktur wird die Feinbereichsbeugungslinse (engl. „SAED = selected area electron diffraction“) verwendet, welche es ermöglicht das Beugungsbild bzw. Beugungsmuster zu untersuchen. Hierbei gelten die allgemeinen Auslöschungsregeln nach denen das Interferenzmaximum durch die Bragg'sche Gleichung bestimmt wird. Durch die periodische Kristallstruktur werden die Elektronen des Primärstrahls unterschiedlich an den Netzebenen des Kristalls gebeugt, wodurch ein

periodisches Muster mit Reflexen definierter Abstände entsteht. Die Intensität und Anordnung der entstehenden Reflexe ermöglichen eine detaillierte Strukturanalyse. Zudem bieten die inelastisch (mit Energieverlust) gestreuten Elektronen die Basis für die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (engl. „EELS = electron energy loss spectroscopy“), mithilfe derer sich – bei ausreichend dünnen Proben - Informationen über chemische Bindungen messen lassen. Die letztgenannte Methode kam in dieser Arbeit jedoch nicht zum Einsatz, da die hohe Dichte der analysierten RMNs in Kombination mit der Probendicke eine ausreichende Messgenauigkeit nicht zuließ.

In dieser Arbeit wurden sechs Partikel mit dem TEM untersucht, welche zuvor mittels FIB-Präparation an einem FEI Quanta 3-D FEG dual beam FIB-SEM aus dem Dünnschliff entfernt wurden. Die nachfolgenden TEM-Analysen erfolgten mittels Hellfeld- und Dunkelfeldaufnahmen sowie Elektronenbeugung (SAED) bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV an einem Philips FEG CM20 TEM. Gitterparameter einzelner RMNs wurden, soweit möglich, mithilfe mehrerer SAED-Bilder bestimmt.

3.4. Elektronenstrahl-Mikrosonden-Analytik (EPMA)

Der Aufbau der EPMA (Electron Probe Micro Analysis) ist ähnlich dem des REM. Wie bei dem REM werden auch bei der EPMA Elektronen auf die Probe geschossen und durch die resultierende Wechselwirkung mit der Probe entsteht die für jede Probe charakteristische Sekundärstrahlung. Der Unterschied zum REM besteht in der Detektion der charakteristischen Röntgenstrahlung für jedes Element. Anders als bei der EDX werden bei der Mikrosonde die Wellenlängen (WDX = Wavelength-Dispersive-X-Ray) der unterschiedlichen Röntgenstrahlen mittels verschiedener Spektrometer (meist fünf Stück) detektiert. Die EPMA ermöglicht dadurch die Aufzeichnung der absoluten Intensität der Röntgenstrahlen. Die Frequenz oder Wellenlänge der Röntgenquanten ist durch das Herkunftsatom bestimmt und die Anzahl der Röntgenquanten (Intensität der Röntgenstrahlung) gibt die Anzahl der Atome an, also die Konzentration des jeweiligen Elements in der Probe. Unter optimalen Bedingungen kann ein Element so bis zu Konzentrationen von wenigen ppm nachgewiesen werden.

Das Prinzip der WDX-Analyse beruht auf dem Effekt der Beugung und ist detailliert in Goodhew et al. (2000) beschrieben. Die gekrümmten Analysatorkristalle zerlegen die eintreffenden Röntgenstrahlen spektral, indem nur bestimmte Wellenlängen an den Netzebenen der unterschiedlichen Kristalle nach Bragg gebeugt und als divergentes Strahlenbündel auf den Detektor fokussiert werden (Abb. 9). Die Röntgenstrahlen werden so nach definierten Wellenlängen gefiltert. Der Detektor muss nun nicht mehr nach unterschiedlichen Energien unterscheiden, sondern es treffen ausschließlich die charakteristischen Wellenlängen bestimmter Elemente auf den Detektor auf. Dies ermöglicht eine sehr hohe Zählrate für das Signal eines einzelnen Elements. Durch die Filterung der Wellenlängen können zudem sehr dicht beieinanderliegende Röntgenstrahllinien aufgelöst werden.

Um jedoch eine sehr hohe Auflösung und Zählrate zu bekommen, müssen die Probe, der Kristall und der Detektor auf dem sogenannten Rowland-Kreis liegen. Dabei liegen der Auftreffpunkt des Strahls auf der Probe, der Mittelpunkt des Analysatorkristalls und der Eintrittsspalt des Zählrohres auf dem Kreis, dessen Radius halb so groß ist wie der Krümmungsradius der Netzebenen innerhalb des gebogenen Analysator-Kristalls. Um verschiedene Wellenlängen messen zu können,

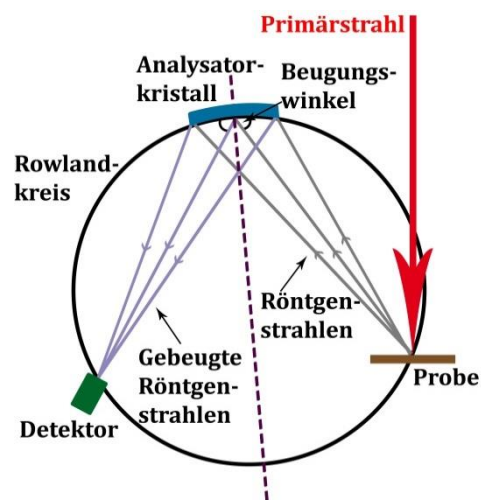


Abb. 9: Darstellung der Funktionsweise einer WDX-Messung

wird der Abstand des Kristalls zur Probe während der Messung variiert, wobei der Winkel der Röntgenstrahlung zur Probenoberfläche konstant bleibt. Durch eine zusätzliche Drehung des Kristalls können verschiedene Wellenlängen (Elemente) reflektiert und über den simultan bewegten Detektor erfasst werden. Die Messdauer ist dadurch relativ groß, da für jedes Element der gesamte Rowland-Kreis abgefahren wird. Vor Beginn der Messung muss darum festgelegt werden, welche Elemente gemessen werden sollen bzw. erwartet werden. Da jeder Kristall nur eine bestimmte Elementgruppe detektieren kann, ist es notwendig den Elementgehalt der Probe vorher ungefähr zu kennen. So kann durch eine geschickte Wahl der Kristalle das gesamte messbare Spektrum von schweren bis zu leichten Elementen eingestellt werden. Es sind nur Elemente ab der Ordnungszahl 4 messbar, da bei zu wenig enthaltenen Elektronen

die Wahrscheinlichkeit Röntgenstrahlen zu emittieren zu gering ist, um diese zu erfassen. Zur Vermeidung von Messungenauigkeiten durch Wechselwirkungen in der Probe erfolgt zusätzlich vor jeder Messung eine Kalibrierung mit internationalen Standardmaterialien (Jarosewich et al., 1980). Die Zusammensetzung dieser Standards sollte der der zu messenden Probe ähnlich sein, um ein optimales Messergebnis zu erhalten.

Für die Analysen der Minerale der CAIs A39 und A44 wurde in dieser Arbeit ein JEOL JXA-8200 WD/ED combined microanalyser des Max Planck Instituts für Chemie verwendet und bei einer Spannung von 20 keV und einem Strom von 20 nA betrieben. Die Messzeit bei einem Strahldurchmesser von 1 µm betrug 60 sek. als Integrationszeit pro Element und 30 sek. Untergrundmesszeit pro Element. Der Arbeitsabstand lag bei 11 mm.

3.5. Multi-Collector Massenspektrometrie (MCICPMS)

Die Multicollector-Inductively-Coupled-Plasma-Mass-Spectrometry (MC-ICPMS) ist eine Methode speziell zum Messen von Isotopenverhältnissen und wird eingehend beschrieben in Wieser & Schwieters (2005). Weitere Einzelheiten sowie der Aufbau (Abb. 10) wurden dem Benutzerhandbuch des hier verwendeten doppelt-fokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometers (Neptune *Plus* von Thermo Fischer Scientific) entnommen. Durch diese Methode können Nachweisgrenzen von wenigen Nanogramm pro Liter erreicht werden. Das Funktionsprinzip wird in Abb. 10 dargestellt und im Folgenden kurz beschrieben. Wie auch in dieser Studie, werden die Proben meist gelöst als Flüssigkeit (mit 100 µl/min; beim hier verwendeten Aridus II Einfuhrsystem) in das Gerät eingespeist, wo diese dann mittels eines Zerstäubers in ein Aerosol umgewandelt wird. Das Aerosol wird anschließend in ein Plasma aus Argon eingeführt, das durch eine Induktionsspule erzeugt wird (Frequenz des Magnetfelds ~ 27,12 Mhz). Die Probe wird dort auf >8000 °C erhitzt und die Probenatome werden beschleunigt. Durch Kollision mit den Ar-Atomen des Plasmas werden die Probenatome mit hoher Effizienz (~90 %) positiv ionisiert. Der auf diese Weise erzeugte Ionenstrahl wird durch verschiedene Linsen und zwei bis drei sogenannte cones (trichterförmige Ringe um den

Strahl einzugrenzen) extrahiert sowie mittels der Transferoptik unter einem Vakuum von $< 10^{-7}$ mbar auf 5 keV beschleunigt und fokussiert.

Der elektrostatische Analysator (ESA; erstes Sektorfeld) erzeugt ein elektrisches Feld, das Ionen mit unterschiedlicher Energie in einzelne kleinere Strahlen aufteilt, fokussiert und auf eine Energie von 10 keV beschleunigt. Nachdem die Ionen nach ihrer Energie fokussiert wurden, werden sie durch einen Magneten (zweites Sektorfeld) mittels eines Magnetfeldes in Abhängigkeit ihrer Masse voneinander getrennt und auf unterschiedliche Flugbahnen gebracht. Vor und hinter dem Magnet sind dynamische Quadrupol-Zoom-Linsen angebracht, mithilfe derer sich die Streuung der Energie- und Masse getrennten Ionen um 5% variieren lässt sodass sich Elemente mit sehr ähnlicher Energie und Masse besser voneinander trennen lassen. Die unterschiedlichen Massen bzw. Isotopen werden mit einem variablen Multikollektor - auf dem sich neun Faraday-Detektoren und Acht Ionen-Zähl-Detektoren befinden können - detektiert. Die Beweglichkeit des Multikollektors ermöglicht es die Detektoren präzise auf die Fokusebene der einzelnen Ionenstrahlen einzustellen. Zusätzlich verfügt das Spektrometer über einen axialen Sekundär-Elektronen-Vervielfacher, welcher zur Verbesserung der Sensitivität mit einem Gegenfeld-Quadrupol ausgestattet ist. Auf diese Weise lassen sich Isotopenverhältnisse sehr präzise bestimmen (relative Standardabweichung $\leq 0.001\%$).

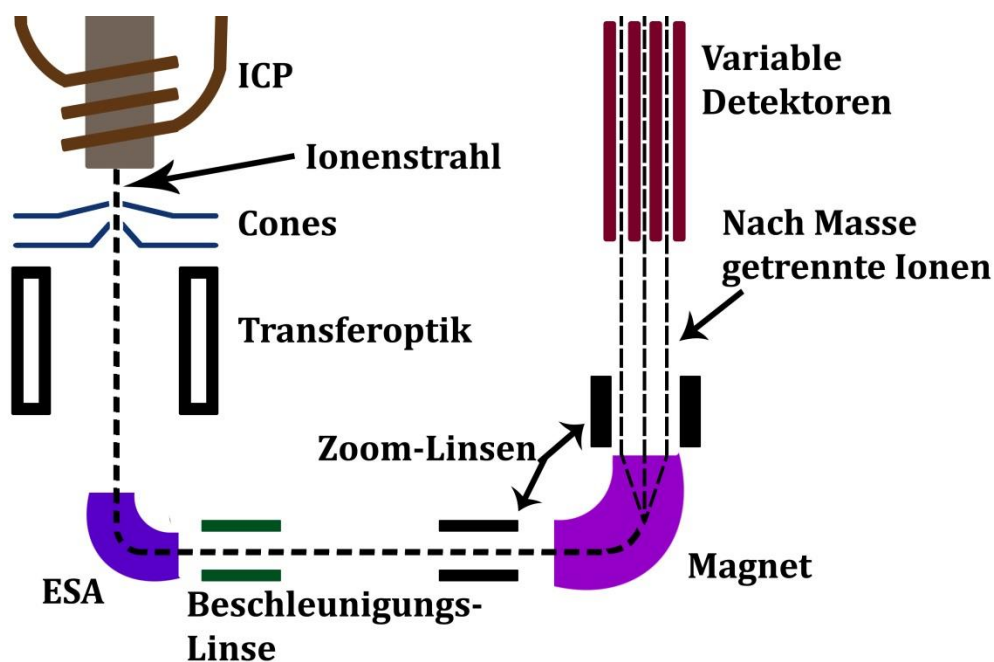


Abb. 10: Anordnung und Funktion der einzelnen Bestandteile eines MCICPMS

4. Extraktion der RMNs aus meteoritischem Material

4.1. Extraktion von RMNs

Um eine Vielzahl der nanometer-großen RMNs eingehend zu untersuchen, ist es sinnvoll diese aus den Meteoriten herauszulösen und auf einer kleinen, leicht zu betrachtenden Fläche zu platzieren. Da Berg et al. (2009) gezeigt hatten, dass RMNs vielfach in SiC-reichen Säurerückständen aus Meteoriten vorkommen, kam in dieser Arbeit ebenfalls das von Amari et al. (1994) entwickelte und von Braatz et al. (2000) modifizierte Verfahren zum Einsatz. Es wurde jedoch zusätzlich noch eine Dichtentrennung hinzugefügt, welche es ermöglichte, die RMNs relativ zu anderen Phasen anzureichern. Die gesamte Prozedur wird im Folgenden detailliert beschrieben.

Zunächst wurden ein paar Gramm der entsprechenden Meteoriten (30,4 g Murchison, 15,5 g Allende und 6,4 g Leoville) mechanisch in einem Mörser zerkleinert. Die so erhaltenen Pulver wurden jeweils in ein säurebeständiges Teflongefäß umgefüllt, um dann separat voneinander aufbereitet zu werden. Von nun an wurde jede Probe mehrfach nasschemisch mit verschiedenen Säuren behandelt, sodass die einzelnen Bestandteile systematisch aufgelöst und die Lösungen abpipettiert werden konnten. Jeder Schritt wurde so oft wiederholt, bis die verbleibende Flüssigkeit farblos war. Im ersten Schritt wurde 25%ige Salzsäure (HCl) zunächst bei Zimmertemperatur und dann etwa 60 °C verwendet zur Entfernung von leichtlöslichen Bestandteilen und metallischem Eisen-Nickel. In späteren Schritten wurde das Teflongefäß inkl. der Proben in eine Parr-Bombe (Druckbombe) gestellt und bei 180°C erhitzt um die Reaktionen zu beschleunigen. Mittels eines Gemischs aus HCl und Flusssäure (HF) wurden in diesem Schritt Silikat und Sulfide gelöst. Die Proben wurden jeweils für 30 min. in einem Ultraschallbad suspendiert und nach der Behandlung 30-60 min. bei ca. 2500 g zentrifugiert (Gerät: Megafuge 1.0R; Heraeus Instruments) um die Lösung abzupipettieren und durch frische Säure zu ersetzen. Der während dieser Behandlung ausgefallene elementare Schwefel konnte mittels anschließenden Waschens mit Xylol/Toluol, Benzol und Kohlenstoffdisulfid (CS₂) entfernt werden. Im folgenden Schritt wurden amorpher Kohlenstoff und leicht oxidierbare Kohlenstoffverbindungen durch Beigabe eines Kaliumdichromat-Schwefelsäure- Gemisches (K₂Cr₂O₇ – H₂SO₄) bei 80°C

zu CO₂ oxidiert und so ebenfalls entfernt. Der so entstandene Rückstand wurde mehrmals mit verdünnter HCl gewaschen.

Dieser Rückstand enthielt sowohl RMNs und refraktäre Oxide, wie beispielsweise Spinell ([Mg,Fe]²⁺[Fe,Al,Cr]³⁺² O₄), als auch Nanodiamanten, Graphit und Siliziumkarbid (SiC). Zur Abtrennung der Nanodiamanten wurde die Probe dann nach Beigabe einer Ammoniak(NH₃)/Ammoniumhydroxid-Lösung (pH = 9-10) im eisgekühlten Ultraschallbad dispergiert. Die Nanodiamanten bilden unter diesen Bedingungen ein Kolloid, welches nach dem Zentrifugieren der Probe bei ca. 2500 g abpipettiert und vom Sediment getrennt werden konnte. Dieser Schritt wurde mehrfach wiederholt. Die Nanodiamantfraktion konnte dann leicht angesäuert und so aus dem kolloidalen Zustand entfernt herunterzentrifugiert werden. Das Entfernen von Graphit aus beiden Teilproben erfolgte durch eine Behandlung mit Perchlorsäure (HClO₄) bei 200 °C, gefolgt von mehrfachem anschließendem Waschen mit verdünnter HCl und mit Wasser.

Die auf diese Weise erhaltenen zwei Rückstände bestanden nun im Wesentlichen aus a) refraktären Oxiden, SiC und den in dieser Arbeit studierten refraktären Metallnuggets; b) Nanodiamanten mit einer geringen Menge von sehr kleinen RMNs.

4.2. Anreicherung der RMNs relativ zu anderen Mineralen in Säurerückständen

Um die späteren Analysen der RMNs zu vereinfachen, wurde neben der konventionellen Nasschemie (4.1) in dieser Arbeit zum ersten Mal eine Dichtentrennung angewendet, welche es ermöglichte die RMNs relativ zu anderen säureresistenten Mineralen anzureichern.

Die in Kapitel 4.1 produzierten nicht-kolloidalen Säurerückstände enthalten große Mengen an SiC mit der Dichte 3,21 g/cm³, sodass diese mittels Dijodmethan (CH₂I₂; Dichte=3,31 g/cm³, Viskosität=2,6 cP) von den deutlich schwereren RMNs weitestgehend getrennt werden konnten.

Zum Zeitpunkt der Extraktion waren detaillierte strukturelle Informationen zu den RMNs nicht verfügbar, sodass es nicht möglich war mit einer genauen Dichte für die RMNs die optimalen Trennbedingungen festzulegen, stattdessen wurde eine mittlere Partikeldichte von 12,5 g/cm³ angenommen, welche etwa den Dichten einer Mischung der in RMNs enthaltenen refraktären Metalle entspricht. Nachträglich konnte jedoch

mithilfe von detaillierten Strukturanalysen (vgl. Kapitel 7) und der mittleren chemischen Zusammensetzung der aus Murchison extrahierten RMNs (6.4) eine mittlere Dichte von 12,18 g/cm³ berechnet werden, die sehr nahe an der angenommenen Dichte liegt.

Für die Dichtentrennung wurde der SiC- und RMN- reiche Säurerückstand in ein Reagenzglas mit einem inneren Durchmesser von 13 mm gegeben und dieses bis auf eine Höhe von 2 cm mit Dijodmethan aufgefüllt. Nach etwa 10 minütigem Suspendieren im Ultraschallbad und fünfständigem Zentrifugieren bei ca. 2500 g sollten sich nach dem Stoke'schen Gesetz theoretisch alle Partikel mit einem Durchmesser von mehr als 200 nm und höherer Dichte als Dijodmethan abgesetzt haben. Die Sinkgeschwindigkeit (v) der RMNs wurde durch die nachfolgende Formel berechnet.

$$v_{RMNs} = 2b * r^2 * \left(\frac{\rho_{Korn} - \rho_{Diodmethan}}{9 * \eta_{Diodmethan}} \right) \quad (2)$$

Hierbei beschreibt b die Beschleunigung in der Zentrifuge, ρ die Dichte (12,5 bzw. 3,31 g/cm³), η die Viskosität (2,6 cP) und r den Kornradius. Für die RMNs wurde der Einfachheit halber eine Kugelform angenommen, welche in früheren Arbeiten an RMNs (Wark, 1983; Berg et al., 2009; Ma et al., 2009) stets beobachtet wurde.

Die Sinkzeit wird durch den Quotienten aus Sinkhöhe (2 cm Flüssigkeitslevel im Reagenzglas) und Sinkgeschwindigkeit berechnet. Demnach ergibt sich beispielsweise für RMNs mit einem Durchmesser von ca. 200 nm eine Sinkzeit von ~3 Stunden, während die SiC Körner aufgrund ihrer geringeren Dichte an der Oberfläche schwimmen. Je nachdem in welcher Höhe die RMNs schwimmen, können sich auch RMNs kleiner als 200 nm absetzen. Die schwimmenden Partikel sowie die SiC-Körner konnten abpipettiert werden. Diese Dichtentrennung wurde insgesamt fünfmal wiederholt, sodass ein sehr großer Anteil des SiC von den RMNs getrennt wurde.

Um die sedimentierte Probe vom Diiodmethan zu trennen, wurde die verbleibende Flüssigkeit eingedampft. Durch das Waschen der Probe mit Ethanol (C₂H₆O) konnte das durch Eindampfen gebildete, elementare Jod entfernt werden. Die Probe wurde fünfmal gewaschen und suspendiert. Bei jedem Schritt wurde die Suspension bei ca. 2500 g drei Stunden zentrifugiert, um sicher zu gehen, dass sich alle RMNs > 200 nm in Ethanol

($\rho=0,79 \text{ g/cm}^3$) absetzen. Später wurde das Ethanol verdampft und die gereinigte Probe wurde in destilliertem Wasser suspendiert, um sie mithilfe einer Pipette in kleinen Tröpfchen auf ein poliertes Graphitplättchen der Firma Ted Pella, Inc. aufzubringen.

5. Ru-Isotopenanalysen von RMNs aus Säurerückständen

Im Zuge vieler Analysen präsolaren Materials aus Säurerückständen z.B. Ott et al. (2010), Savina et al. (2004) und Barzyk et al. (2007) wurden immer wieder Isotope von Edelmetallen wie Pt und Ru gemessen. Einige dieser Ergebnisse zeigten einen hohen solaren Anteil, der nur schwer zu interpretieren ist. Die vorliegende Arbeit sowie Studien von Berg et al. (2009) und Croat et al. (2013) beweisen jedoch, dass die durch die in Kapitel 4.1 beschriebene Methode produzierten Rückstände eine hohe Menge an RMNs beinhalten. Demnach treten die RMNs in nahezu allen durch diese Methode produzierten Fraktionen auf, sodass diese quasi durch RMNs kontaminiert sind. Das gilt sowohl für Nanodiamanten als auch Graphit und SiC. Problematisch, insbesondere für Bulk-Analysen, ist die Tatsache, dass die bisher in diesen Separaten analysierten Metallisotope Hauptbestandteile der in den Rückständen auch vorliegenden RMNs sind. Die Herkunft der RMNs ist bis heute unklar, sodass eine präsolare Bildung der RMNs nicht ausgeschlossen werden kann, aber auch genauso wenig eine „solare Kontamination“ der präsolaren Partikel durch RMNs. Beide Fragen können eindeutig durch eine isotopische Analyse der RMN-Bestandteile geklärt werden. Aufgrund ihrer isotopischen Zusammensetzung sind hierfür die Elemente Mo, W, Os und Ru besonders gut geeignet. Ru insbesondere besitzt verschiedene Isotope, die jeweils ausschließlich durch einen bestimmten Nukleosynthese-Prozess gebildet werden (Abb. 1): zwei reine p-Prozess-Isotope (^{96}Ru , ^{98}Ru), ein reines s-Prozess-Isotop (^{100}Ru) und ein reines r-Prozess-Isotop (^{104}Ru). Diese Tatsache macht es möglich, auf die Herkunft von Ru-haltigen Partikeln mittels der Isotopenverteilung zu schließen. Daher liegt im Rahmen dieser Arbeit der Fokus der Isotopenmessungen bei Ru. Zu diesem Zweck wurde nach der in 4.1 beschriebenen Behandlung mit Perchlorsäure und dem Abtrennen der Diamanten, ein Teil der diamanthaltigen Rückstände für isotopische Analysen entnommen. Da nach der Lösung des Graphits eventuell darin eingeschlossene extrem kleine präsolare RMNs (Croat et al., 2013) in den Rest der Säurerückstände freigegeben

wurden und die RMNs für chemische und strukturelle Analysen systematisch von den SiC-Körnern getrennt wurden, eignet sich die diamanthaltige Fraktion am besten für die Messung von RMN-Isotopen. Zudem enthält sie theoretisch alle RMNs, die in die kolloide Phase gingen oder während des Zentrifugierens aufgrund ihrer geringen Größe nicht absinken konnten.

5.1. Vorbereitung der Ru-Isotopenanalysen

Um sicher zu stellen, dass tatsächlich RMNs in den Diamant-Rückständen vorliegen, wurde eine Diamant-Probe im REM betrachtet. In Abb. 11 sind einige der sehr kleinen RMNs (<100 nm) gezeigt, die gefunden wurden.

Der RMN- und diamanthaltige Säurerückstand für Bulkisotopenanalysen an dem Element Ru wurde dann zusammen mit dem Institut für Planetologie in Münster wie folgt für die Messung vorbereitet und später analysiert.

Zunächst wurde der diamanthaltige Rückstand in 2 ml Lösung mit konz. HCl im Ultraschallbad suspendiert, um diesen anschließend mittels Pipette in einen sogenannten Carius-tube aus Borosilikat zu überführen. Analog dazu wurde zur späteren Bestimmung des Chemie-Blanks eine Blank-Lösung vorbereitet. Zu dieser Lösung wurden jeweils ein gemischter ^{191}Ir , ^{101}Ru , ^{194}Pt und ^{106}Pd Spike sowie ein gemischter ^{185}Re - ^{190}Os Spike (isotopisch angereicherter Zusatz) hinzu gegeben. Der Chemie-Blank konnte auf diese Weise mittels Isotopenverdünnung bestimmt werden. Beide Carius-tubes (Probe und Blank) wurden anschließend mit 4 ml konz. Salpetersäure (HNO_3) befüllt, mit Eis gekühlt und anschließend zugeschmolzen.

Nach dem Heizvorgang bei 230°C über 24 Stunden und späterer Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Probe in ein Zentrifugenröhrchen überführt und für eine Stunde zentrifugiert, um die nicht gelösten

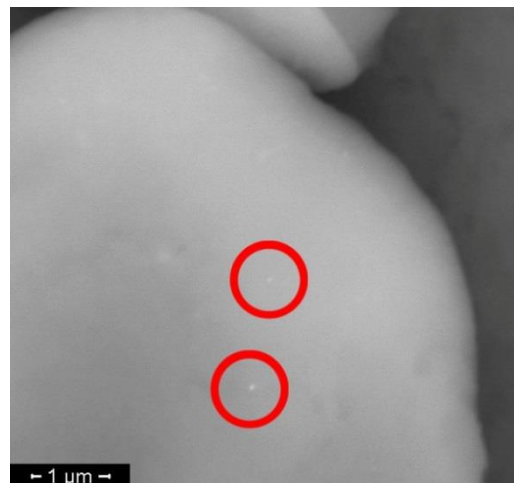


Abb. 11: Rückstreuelektronenbild von Nanodiamantaggregaten der Säurerückstände. Viele RMNs > 100 nm (in roten Kreisen markiert) konnten ebenfalls nachgewiesen werden.

Diamanten von den aufgelösten RMNs zu trennen. Anschließend wurde zu der abpipettierten Ru- (bzw. RMN-) Königswasser-Lösung ein CrO₃-Schwefelsäuregemisch hinzugegeben. Dieses starke Oxidationsmittel sorgte für die Bildung von RuO₄, welches bei 70-100 °C über insgesamt 4,5 Stunden mittels Destillation in ein anderes Gefäß überführt wurde, welches eine Lösung aus 3% H₂O₂ enthielt, um das RuO₄ zu reduzieren. Die so entstandene Ru-Lösung stand hiermit für die Isotopenanalysen zur Verfügung.

5.2. Ergebnisse der Ru-Isotopenanalysen

Nach der Ru-Destillation wurde eine Bestimmung des Elementgehalts an einem Aliquot der Ru-Lösung mittels eines ThermoScientific X-Series II Spektrometers vorgenommen. Die absolute Menge an Ru in der für Isotopenmessungen benutzten Probe betrug demnach 69 ng.

Um die Probe in das Massenspektrometer ThermoScientific Neptune *Plus* einzuschleusen wurde ein Cetac Aridus II Einlasssystem verwendet. Neben einem Standard-Ni-Sampler-cone diente ein sogenannter X-Skimmercone (das X beschreibt die Geometrie) zur Verbesserung der Ausbeute. Die Nuklide ¹⁰⁵Pd und ⁹⁷Mo wurden als Monitor für isobarische Interferenzen durch evtl. vorhandenes Mo und Pd verwendet.

Die Messergebnisse wurden auf ⁹⁹Ru/¹⁰¹Ru normiert und werden in der sogenannten εⁱRu-Notation angegeben, dies sind die Abweichungen vom terrestrischen Ru-Standard pro 10⁴ Teile (d.h. in Einheiten von 0.01 %).

$$\varepsilon^i \text{Ru} = \left\{ \frac{({}^i\text{Ru}/{}^{101}\text{Ru})_{\text{Probe}}}{({}^i\text{Ru}/{}^{101}\text{Ru})_{\text{Standard}}} - 1 \right\} * 10^4 \quad (3)$$

wobei i die Massenzahl des jeweiligen Ru-Isotops ist und definitionsgemäß ε⁹⁹Ru = 0. Die Ergebnisse sind in Abb. 12 zusammengefasst, die die Daten nach Normierung auf ein solares ⁹⁹Ru/¹⁰¹Ru-Verhältnis zeigt. In dieser Darstellung ergibt sich eine scheinbare Anreicherung aller anderen Ru-Isotope relativ zu den Isotopen ⁹⁹Ru und ¹⁰¹Ru, sowohl der reinen p-Isotope ⁹⁶Ru und ⁹⁸Ru als auch des reinen s-Isotops ¹⁰⁰Ru und des reinen r-Isotops ¹⁰⁴Ru. Aufgrund der Normierung ist die Situation aber komplizierter. Dies rührt daher, dass in den Rohdaten zwei Effekte enthalten sind, die das Normierungsverhältnis

beeinflussen: massenabhängige Fraktionierung bei der Analyse / in der Natur als auch unterschiedliche nukleosynthetische Beiträge. Der letztere Effekt spielt eine Rolle, da die Isotope 99 und 101 in verschiedenem Maße Beiträge von sowohl s- als auch r-Prozess enthalten. Trotzdem können in dieser Darstellung, wie von Dauphas et al. (2004) beschrieben, die nukleosynthetischen Beiträge durch Vergleich mit den entsprechenden „fiktiven“ Mustern für r- und s-Prozess-Zumischungen erkannt werden. Nimmt man für die s- und r-Beiträge die von Arlandini et al. (1999) für ihr stellares Modell angegebene Zusammensetzung an, so sieht man, dass das Muster der schweren Isotope sowohl verträglich ist mit einem Überschuss an s-Prozess-Material als auch einem Defizit an r-Prozess-Material.

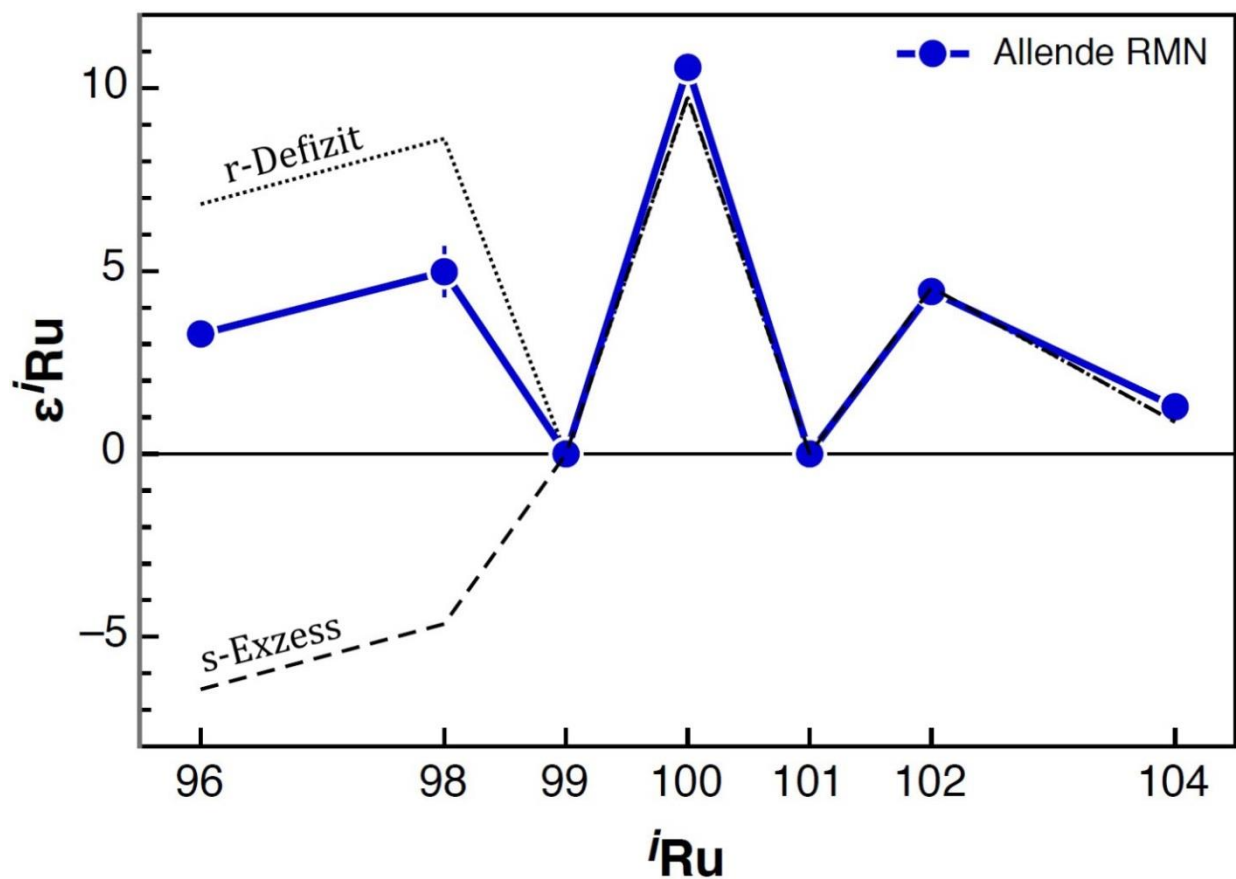


Abb. 12: Ru-Isotopen-Zusammensetzung der RMNs nach interner Normierung auf solares $^{99}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$ -Verhältnis (gemäß Gl. (3)) im Vergleich zu berechneten Isotopenmustern für r-Prozess-Defizite und s-Prozess-Anreicherungen in dieser Darstellung. Die s- und r-Prozess Zusammensetzungen für die Berechnungen sind dem stellaren Modell von Arlandini et al. (1999) entnommen. Die Fehlerangabe bezieht sich auf einen 2σ -Fehler.

Die Muster unterscheiden sich jedoch bei den leichten Isotopen, wo ein s-Prozess-Überschuss einem Defizit an p-Isotopen vergleichbar wäre, während ein reines r-Defizit das Verhältnis von s- zu p-Kernen unbeeinflusst ließe.

Wie ein Vergleich der Kurven mit den Messdaten zeigt, kann ein reiner s-Prozess-Überschuss so gut wie ausgeschlossen werden. Hingegen ist das Muster ähnlich einem r-Prozess-Defizit plus p-Prozess-Defizit, aber das Defizit der p-Isotope ist geringer als für den Fall eines solaren Häufigkeitsverhältnisses von p und r-Prozess-Isotopen erwartet.

Im Vergleich zu Messungen an präsolarem Siliziumkarbid (meist Kondensate aus AGB-Sternwinden mit s-Prozess-Signatur (Savina et al., 2004) ist nicht nur das Muster ganz anders, sondern auch die Abweichungen von der solaren Zusammensetzung sind um Größenordnungen geringer. Eine präsolare Herkunft der RMNs kann aufgrund der relativ kleinen Anomalien für die Mehrzahl der RMNs zweifelsfrei ausgeschlossen werden. Jedoch deuten die beobachteten Isotopenhäufigkeiten auf eine Heterogenität der Ru-Isotope aus verschiedenen nukleosynthetischen Quellen im solaren Nebel hin.

5.3. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es zum ersten Mal gelungen RMNs in diamanthaltigen Säurerückständen nachzuweisen und diese getrennt von den Diamanten isotopisch zu analysieren. Mittels dieser Methode konnten die Ru-Isotopensignaturen der RMNs ermittelt und eine präsolare Herkunft für die Mehrzahl der RMNs aus Säurerückständen ausgeschlossen werden.

6. REM/EDX/WDX-Analysen der Dünnschliffe und extrahierten RMNs

6.1. Auftreten der RMNs in den untersuchten Meteoriten

Neben den Säurerückständen, an denen das meteoritische Originalumfeld nicht bestimmt werden konnte, wurden auch Dünnschliffe der Meteoriten Acfer 094, Murchison und Allende untersucht. In Acfer 094 und Allende wurden alle RMNs ausschließlich innerhalb von CAIs gefunden. Dies entspricht dem Ergebnis verschiedener anderer Studien, in denen die Position der Nuggets zweifelsfrei dem

Inneren von CAIs zugeordnet werden konnte (u.a. Wark (1983); Eisenhour & Buseck, 1992; Brownlee et al., 2008; Ma et al., 2009). Daly et al. (2014) berichteten allerdings auch von wenigen RMNs, die in der Matrix oder in Chondren gefunden wurden, die Mehrheit der RMNs wurde jedoch auch hier ebenfalls innerhalb von CAIs beobachtet. In Acfer 094 – welcher auch Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist – fanden diese Autoren lediglich zwei RMNs, eines in der Matrix und eines innerhalb einer Chondre. Eine Ausnahme in der vorliegenden Arbeit bildet der Meteorit Murchison. Zwar wurde die weitaus größte Zahl der RMNs ebenfalls innerhalb von CAIs festgestellt, da aber einige CAIs dort sehr stark verändert bzw. gelöst wurden, konnte die Originalposition der wenigen, in der Matrix gefundenen RMNs nicht exakt festgestellt werden. Da einige dieser Matrixnuggets jedoch in unmittelbarer Nähe zu CAI-Bestandteilen gefunden wurden (vgl. Abschnitt 6.2.3, Abb. 18), ist ein Zusammenhang dieser RMNs mit CAIs nicht auszuschließen. Weiterhin konnte mit dem REM nur ein zweidimensionales Bild erzeugt werden. Informationen der Nuggetpositionen und benachbarter Minerale in der dritten Dimension fehlen, sodass ein genetischer Zusammenhang der Matrixnuggets nicht eindeutig ermittelt werden konnte. Innerhalb von Acfer 94 und Allende beschränken sich die RMN-Sichtungen dieser Arbeit jedoch auf CAIs.

Hierbei sind die CAI-Minerale, in denen Nuggets gefunden wurden, sehr verschieden. Hibonit ($\text{Ca}(\text{Al,Ti,Mg})_{12}\text{O}_{19}$), Grossit (CaAl_4O_7) und Perowskit (CaTiO_3) enthalten ebenso RMNs, wie Spinell (MgAl_2O_4), Melilith ($\text{Ca}_2(\text{Al,Mg})[(\text{Al,Si})\text{SiO}_7]$) und Ti-Pyroxen (Fassait; $\text{Ca}(\text{Mg,Al,Ti})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$). Innerhalb des CAIs A39 aus Allende wurden auch in Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) eingeschlossene RMNs gesichtet, jedoch nicht chemisch analysiert. Unter Betrachtung früherer Studien zeigen sich weitere Wirtsminerale auf, wie beispielsweise Allendeit ($\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$; Ma et al., 2009). Tabelle 1 gibt eine Übersicht der RMN-haltigen CAIs sowie deren Gefüge und Anzahl der RMNs. Die Präsenz von Spinell und ein sehr kompaktes Gefüge ist hierbei eine Gemeinsamkeit aller in dieser Arbeit untersuchten Nugget-haltigen CAIs und demnach eventuell ein Hinweis auf den Bildungsmechanismus der RMNs.

Tabelle 1: Übersicht der beobachteten RMN-haltigen CAIs. Aufgelistet sind die Mineralogien der CAIs, deren Gefüge sowie die Minerale, die mit RMNs assoziiert sind. RMNs, die an Mineraloberflächen sitzen, können mit mehreren Mineralen gleichzeitig assoziiert sein. In einigen Fällen waren die RMNs zu klein, um sie chemisch zu analysieren. Diese RMNs sind dennoch hier aufgeführt. Hib=Hibonit, Grs=Grossit, Pv=Perowskit, Sp=Spinell, Mel=Melilith, Px=Ti-Pyroxen, unk=unklar.

Murchison (23 RMNs in-situ)						
CAI	Minerale	Struktur	CAI-Größe (µm)	# RMNs	Minerale assoziiert mit RMNs	# RMNs assoziiert mit
mCAI1	Pv, Sp, Mel	kompakt	~100	8	Sp, Mel	Sp = 6
mCAI2	Sp, unk	kompakt	~150	3	Sp	Px = 1
mCAI4	Px, Sp, Pv	kompakt	~200	3	Sp, Px	Mel = 3
mCAI5	Sp, Px	kompakt	~30	1	Sp	unk = 3
mCAI6	Hib, Sp, Pv	kompakt	~30	1	Hib	Hib = 1
Matrix	-			7	-	

Acfer 094 (62 RMNs eingeschlossen in 14 CAIs)						
CAI	Minerale	Struktur	CAI-größe (µm)	# RMNs	Minerale assoziiert mit RMNs	# RMNs assoziiert mit
AcCAI1	Pv, Sp, Mel, Px	kompakt/Schmelze	~300	12	Mel, Px	Sp = 27
AcCAI2	Pv, Sp, Px	unbekannt	~30	1	Sp, Px	Px = 3
AcCAI3	Sp, Mel	kompakt	~300	1	Mel	Mel = 27
AcCAI4a	Pv, Sp, Mel, Px	kompakt/Schmelze	~150	3	Sp, Mel, Px	Grs = 2
AcCAI4b	Pv, Sp, Mel, Px	kompakt	~100	8	Pv, Sp, Mel	Pv = 3
AcCAI6	Sp, Mel, Px	kompakt	~40	1	Sp	
AcCAI7	Mel, Px	kompakt	~60	1	Mel	
AcCAI8	Grs, Pv, Sp, Mel	kompakt	~40	2	Grs	
AcCAI9	Sp, Px	kompakt	~40	1	Px	
AcCAI12	Pv, Sp, Mel	kompakt	~40	1	Mel	
AcCAI13	Pv, Sp, Px	kompakt	~40	6	Sp, Px	
AcCAI15	Sp, Mel, Px	Schmelze	~100	5 (analysiert)	Sp, Mel	über 100 RMNs
AcCAI17	Pv, Sp, Mel	kompakt	~100	1	Mel	
AcCAI18	Sp, Mel, Px	kompakt	~100	2	Mel	
AcCAI19	Pv, Sp, Mel	kompakt/Schmelze	~100	17 (analysiert)	Pv, Sp, Mel	mehr RMNs über 100 RMNs
AcCAI7b	Sp, Mel, Px	Schmelze	~80	0 (analysiert)	Sp, Mel	

Allende (138 RMNs eingeschlossen in 1 CAI)					
	Minerale	Struktur	# RMNs	Minerale assoziiert mit RMNs	# RMNs assoziiert mit
A39	Sp, Mel, Px	Schmelze	138 (analysiert)	Sp, Mel, Px	Sp = 124 Px = 10 Mel = 42
Allende (45 OAs eingeschlossen in 1 CAI)					
	Minerale	Struktur	# OAs	Minerale assoziiert mit RMNs	# OAs assoziiert mit
A44	Sp, Mel, Px	Schmelze	45 (analysiert)	Sp, Mel, Px	Sp = 19 Px = 10 Mel = 23

6.2. Petrologische Beschreibung der untersuchten CAIs

6.2.1. CAIs aus Allende

In den Schliffen des Allende-Meteoriten stechen besonders die zum Teil zentimetergroßen CAIs heraus. Zwei dieser CAIs mit besonders vielen RMNs bzw. RMN-ähnlichen Metallobjekten (Abb. 13) wurden in dieser Arbeit untersucht. Beide CAIs werden aufgrund ihrer Gefüge und Mineralogie der Gruppe der grobkörnigen Typ B1 CAIs (die Typ-Einteilung ist in Grossman, 1975 beschrieben) zugeordnet. Es handelt sich bei den beiden Objekten um Fragmente der CAIs A39 und A44, welche teilweise von Rissen und Alterationsbereichen durchzogen sind.

A39: Dieser in Abb. 14 dargestellte CAI zeigt gegenüber anderen in dieser Arbeit untersuchten CAIs eine Besonderheit auf. Er beinhaltet sowohl RMNs als auch deren vermutete Alterationsprodukte, die OAs. Drei Bereiche sind beim Betrachten von A39 auffällig: 1) Ein sogenannter Wark-Lovering-(W-L)-Rand (Wark & Lovering, 1977) umrahmt den gesamten CAI. W-L-Ränder bestehen aus einer Abfolge von Monomineralschichten (Hibonit, Perowskit, Spinel, Melilith, Anorthit, Pyroxen und Olivin $[(\text{Mg,Mn,Fe})_2\text{SiO}_4]$), die nur wenige Mikrometer dick sind und den gesamten CAI umgeben. 2) Der relativ breite Bereich zwischen diesem Rand und dem Innenbereich besteht nahezu ausschließlich aus Melilith, ist RMN-frei und wird auch als Melilithmantel angesehen (Mendybaev et al, 2006). 3) Der Innenbereich besteht zum

größten Teil aus ineinandergreifenden bis zu mm großen Ti-Pyroxen- und Melilith-Kristallen.

Idiomorphe bis zu 50 µm große Spinellkristalle sind ebenso willkürlich verteilt über den gesamten Innenbereich wie die RMNs und sehr wenige OAs. Die Spinelle sind teilweise zu Ketten oder Haufen agglomeriert. Die RMNs/OAs sind zumeist mit Spinell vergesellschaftet und werden nur sehr selten isoliert in Melilith, Pyroxen oder in noch selteneren Fällen auch in Anorthit beobachtet. Es ist nicht auszuschließen, dass die RMNs auch in diesen Fällen in der dritten, im REM nicht sichtbaren Dimension, mit Spinell vergesellschaftet sind. Entlang der porösen alterierten Bereiche finden sich vor allem Feldspäte (Anorthit; teilweise Ba-angereichert) sowie Wollastonit (CaSiO_3) und Grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$). Chemische Zusammensetzungen der Hauptminerale sind in Tabelle 2 gelistet, wobei die Spinelle nahezu Fe-frei sind und der Äkermanitanteil der Melilith-Mischkristalle im Durchschnitt bei 31% liegt.

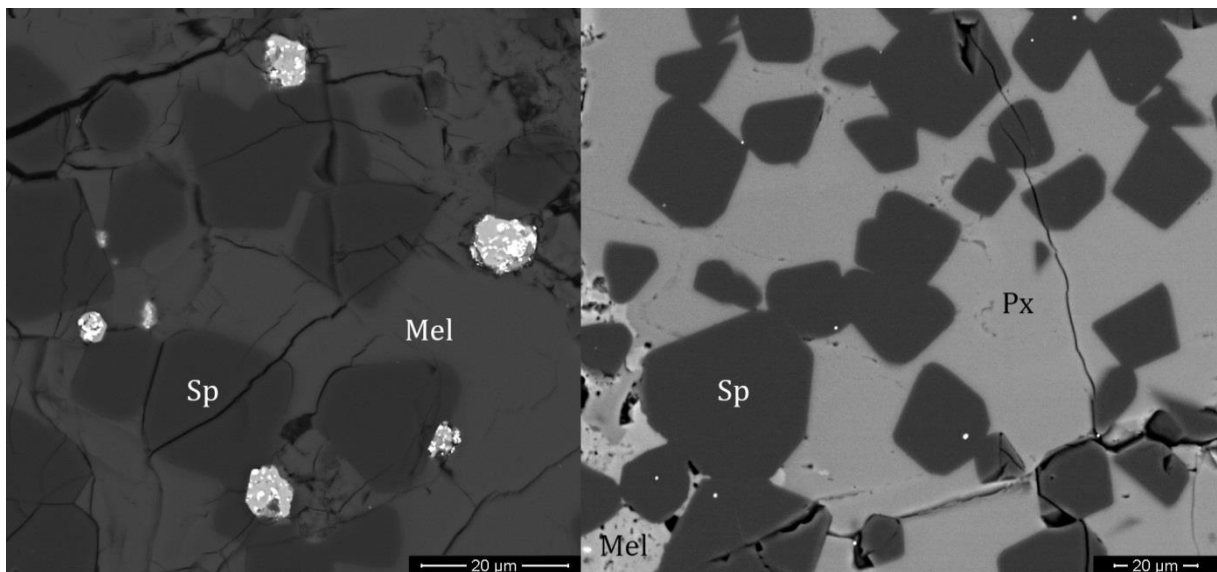


Abb. 13: Rückstreubilder von Dünnschliffen des Meteoriten Allende; Vergleich der Metallobjekte (helle Objekte) und deren Verteilung im Innenbereich der CAIs A44 (links) und A39 (rechts); Sp=Spinell, Mel=Melilith, Px=Ti-Pyroxen.

Die Brekziierung in A39 ist besonders auffallend. Viele Risse, Versetzungen und eine Chondre am Rand (Abb. 14) weisen auf eine ursprünglich runde Form des CAIs hin, welche durch eine Beanspruchung während oder vor der Inkorporation in den Mutterkörper verändert wurde. Der W-L-Rand ist an diesen Stellen unterbrochen. Durch die Fragmentierung haben sich vermutlich Risse gebildet, die später mit anderem

Material verfüllt wurden und als potentieller Startpunkt für Alteration durch Fluide dienten. Der gesamte CAI zeigt ein kompaktes Gefüge, wie es nur aus einer Schmelze heraus entstehen kann, aus der einzelne und isolierte Minerale kristallisieren. Spinell war hierbei die erste ausgefällte Phase, die später von Melilith und Pyroxen eingeschlossen wurde. Die Rolle der RMNs, die in nahezu allen Phasen vorkommen, wird in Kapitel 10.1 diskutiert.

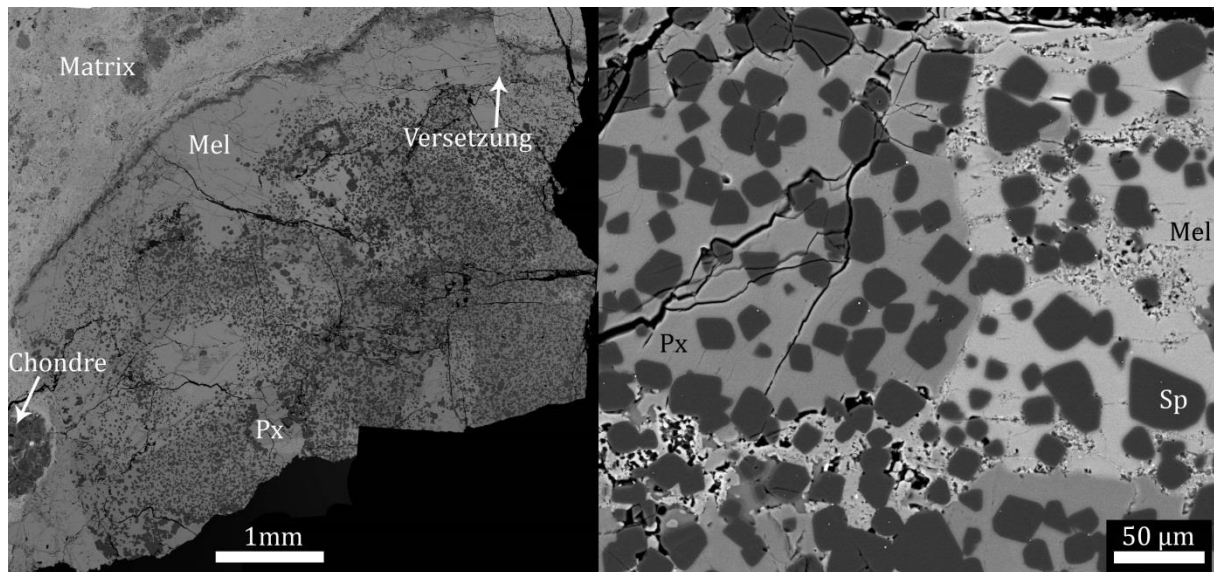


Abb. 14: Rückstreuelektronenaufnahmen des CAI A39 in einem Dünnschliff von Allende. Bild links: Gesamtansicht des studierten Fragments. Auf der linken Seite befindet sich eine Chondre und oben links Matrix. Rechts oben befindet sich eine kleine Versetzung; Bild rechts: Ausschnitt des Innenbereichs mit fein verteilten RMNs und porösen Alterationsbereichen; Sp=Spinell, Mel=Melilith, Px=Ti-Pyroxen.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung (Gew%) der Hauptminerale im Mittel der Allende CAIs gemessen mit der EPMA.

CAI	SiO₂	Al₂O₃	CaO	MgO	TiO₂	FeO	NiO	Na₂O	K₂O
A39									
Sp	0,269	68,580	0,307	27,794	0,453	0,091	0,251	0,006	0,002
Mel	28,527	24,576	40,073	4,491	0,104	0,059	0,187	0,189	0,071
Px	39,645	19,933	24,879	9,513	5,038	0,015	0,055	0,006	0,002
An	35,898	38,129	17,435	2,264	0,063	0,797	1,083	0,336	0,008
A44									
Sp	0,228	68,105	0,212	26,456	0,566	1,550	0,004	0,004	0,003
Mel	26,562	28,358	40,375	3,032	0,050	0,048	0,004	0,049	0,005
Fas	31,596	20,947	23,818	6,362	15,811	0,041	0,004	0,011	0,004

A44: Das Fragment von A44 (Abb. 15) ist deutlich größer als das von A39 und scheint etwas alteriert gegenüber A39 zu sein. Der gesamte Einschluss wirkt zwar als sei er mit

Matrixmaterial durchmischt, hebt sich aber dennoch durch den W-L-Rand von der Matrix ab. Die etwa 50 µm großen Melilith dominieren und sind mit einem durchschnittlichen Äkermanitanteil von 21% etwas Al-reicher als die in A39. Mit einem mittleren FeO-Gehalt von 1,55 Gew% (Tabelle 2) sind die Spinelle deutlich Fe-reicher als die in A39 (mittleres FeO = 0.09 Gew%). Anstelle von RMNs treten hier größere, bis zu wenige µm große RMN-ähnliche OAs auf, deren Verteilung ähnlich der der RMNs in A39 ist (Abb. 13). Die OAs sitzen bevorzugt an Spinelloberflächen, befinden sich aber auch innerhalb der Spinelle oder Melilithkristalle. Das Gefüge dieses CAIs lässt sich ebenfalls durch eine erste Ausfällung von Spinellen, gefolgt von Melilith und Pyroxen beschreiben. Die Spinelle sind hier jedoch zu größeren Aggregaten verklumpt, was entweder auf eine partielle Aufschmelzung des CAIs oder einen ausreichend langen Aufenthalt der Spinelle in der Schmelze hinweist. Doch sind diese Spinellaggregate durch einen Melilithmantel vom W-L-Rand getrennt. Alterationsprodukte, wie Grossular oder Olivin, finden sich entlang von Rissen.

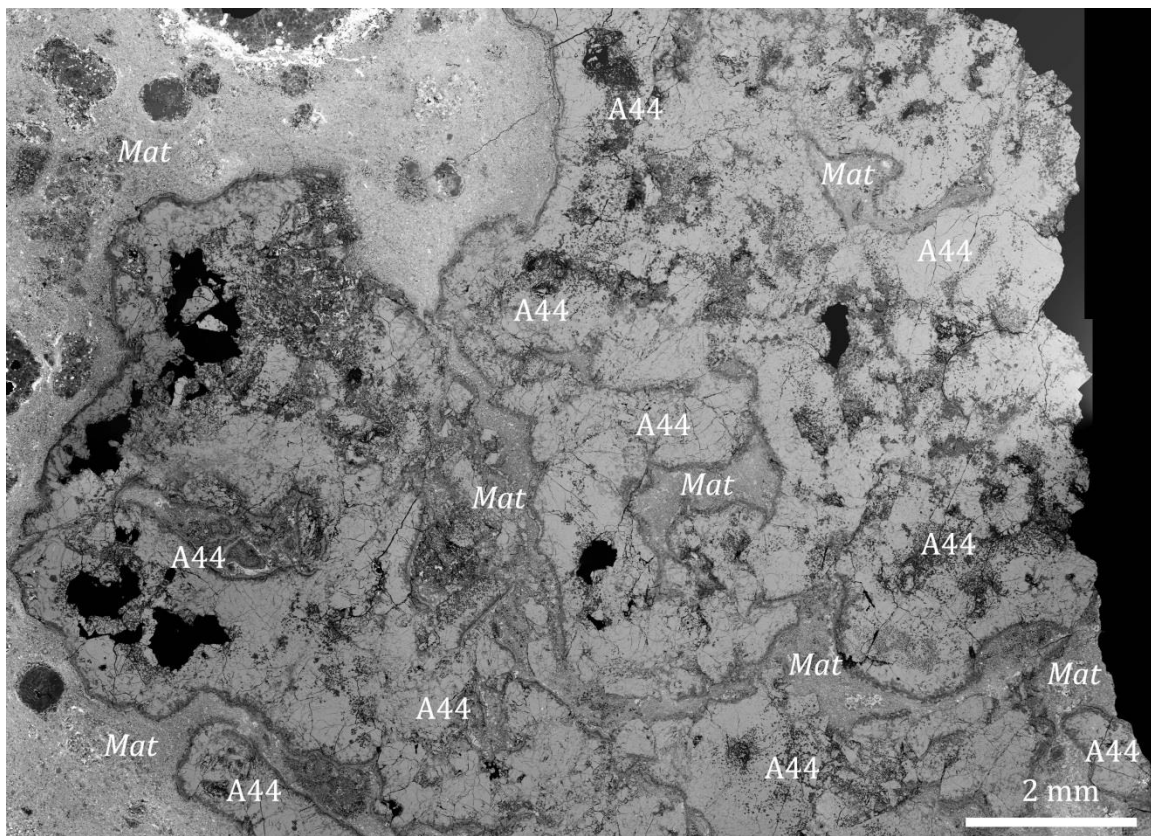


Abb. 15: Gesamtübersicht von A44 eines Allende-Dünnschliffes, zusammengesetzt aus vielen Einzelaufnahmen der Mikrosonde (EPMA); Mat=Matrix.

Eine ursprünglich runde Form von A44, wie sie für frei schwebende Schmelzen im solaren Nebel zu erwarten ist, ist nicht klar zu erkennen. Es gibt aber Hinweise auf eine plastische Verformung des CAIs während der Akkretion des Allende-Mutterkörpers. Der gesamte CAI ist von einem W-L-Rand umgeben bzw. durch diesen von der Matrix getrennt, obwohl die Matrix auch „innerhalb“ von A44 anzutreffen ist (Abb. 15). Folglich ist die Matrix erst später bzw. während eines plastischen Zustands des CAIs in den Einschluss inkorporiert worden. Der Melilithmantel ist während dieser Phase weitgehend erhalten geblieben, sodass die Plastizität nicht ausreichte um die aggregierten Spinelle mit den Melilithen zu mischen.

6.2.2. CAIs aus Acfer 094

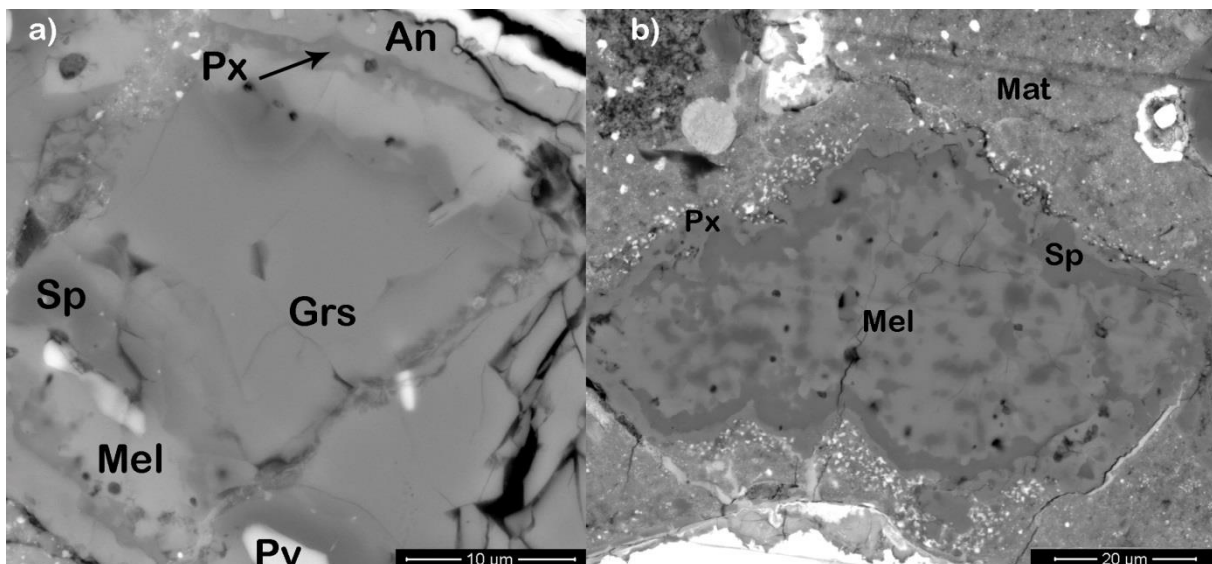


Abb. 16: Rückstreuenaufnahme eines Dünnschliffs von Acfer 094 CAIs. A) Ein RMN-freier Einschluss mit einer Mineralabfolge, die der einer Kondensationsequenz entspricht (vgl. 8.3); b) RMN-reicher Einschluss (AcCAI7b) mit melilithischer Grundmasse und vielen kleinen Spinelleinsprenglingen. Die zahlreichen RMNs lassen sich aufgrund ihrer geringen Größe (<100 nm) nicht detailliert analysieren; Mat=Matrix, Grs=Grossit, Pv=Perowskit, Sp=Spinell, Mel=Melilith, Px=Ti-Pyroxen, An=Anorthit.

Die CAIs in Acfer 094 haben in ihrer Gesamtheit viele verschiedene Mineralogien und Formen und würden nach der CAI-Klassifikation (welche hauptsächlich die Allende CAIs beschreibt) in die Kategorie der Typ A CAIs fallen. Viele dieser CAIs besitzen einen Rand aus einem Silikatmineral, welches nicht in ihrem Inneren anzutreffen ist. Andere CAIs ohne Saum scheinen eher Bruchstücke größerer Körper zu sein. Starke Brekziierungsmerkmale sind selten, lediglich ein paar kleinere Risse durchziehen einige

CAIs. Sekundärphasen bzw. Alterationsbereiche wurden in dieser Studie nicht gefunden. Diese Tatsache unterstreicht den äußerst primitiven Charakter der CAIs in Acfer 094. Da sich die vorliegende Arbeit mit RMNs und deren Bildung beschäftigt und die Untersuchung jedes einzelnen beobachteten CAIs den Rahmen sprengen würde, werden im folgenden ausschließlich CAIs betrachtet, die RMNs enthalten, oder ein spezielles Gefüge besitzen.

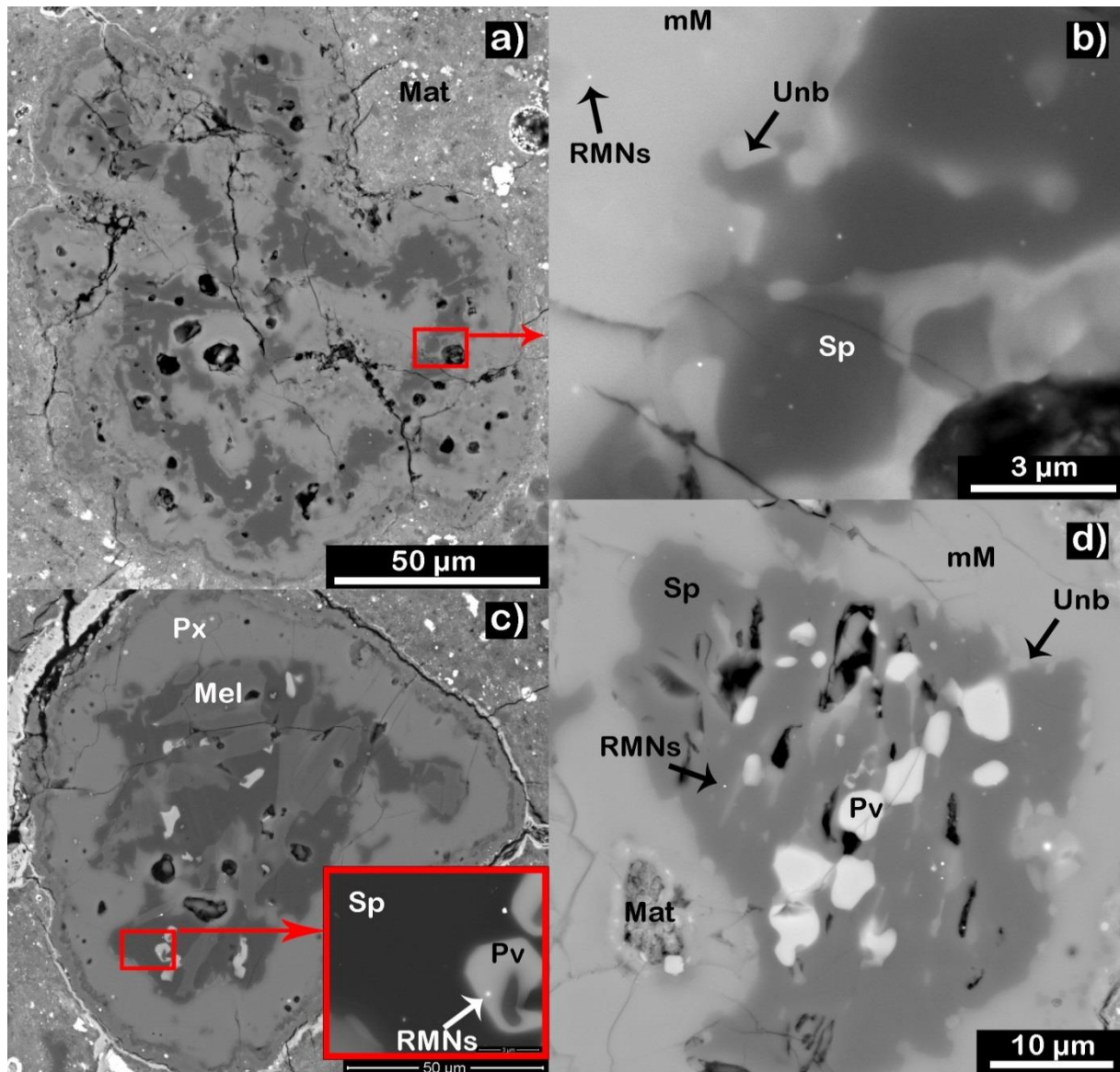


Abb. 17: Rückstreuenaufnahme RMN haltiger Einschlüsse aus Acfer 094. a,b) RMN reicher AcCAI15 mit melilithischer Grundmasse und vielen kleinen Spinelleinsprenglingen. c) AcCAI4b mit Kristallgrößen $>10 \mu\text{m}$ und wenigen RMNs ($>100 \text{ nm}$). d) AcCAI19 mit melilithischer-spinellreicher Grundmasse mit Perowskiteinsprenglingen und relativ vielen RMNs ($\sim <100 \text{ nm}$). Die Spinellkristalle sind etwa $10 \mu\text{m}$ groß; Unb=Unbekanntes Mineral (aufgrund der kleinen Größe konnte es nicht analysiert werden; vermutlich Melilith), mM=melilithisches Material (vermutlich Glas), Mat=Matrix, Pv=Perowskit, Sp=Spinell, Mel=Melilith, Px=Ti-Pyroxen.

Ein diesbezügliches Beispiel ist der in Abb. 16 (links) dargestellte *nuggetfreie*, zonierte CAI. Er weist eine potentielle Mineralkondensationssequenz auf, mit dem am frühesten kondensierenden (refraktärsten) Mineral (Grossit) im Zentrum, stufenweise nach außen gefolgt von Mineralen mit immer niedrigerer Kondensationstemperatur (vgl. Kapitel 8, Abb. 29).

Acfer 094 CAIs sind mit Größen zwischen 40 und 300 μm generell recht klein, meistens sind sie jedoch etwa 100 μm groß (Tabelle 1). Ihre Mineralvergesellschaftungen zeigen zumeist Spinell, Perowskit und Melilith (Åkermanit-arm), seltener Hibonit, Ti-Pyroxen und Grossit. Die bei weitem größte Anzahl (>100) von RMNs wird in Einschlüssen mit einer melilithischen Grundmasse und vielen isolierten Spinellkristallen mit Größen unter 5 μm gefunden. Als Beispiele dienen die in Abb. 16b (AcCAI7b) und Abb. 17a, b (AcCAI15) dargestellten CAIs. Die RMNs in diesen Einschlüssen erreichen selten Größen über 100 nm und sind daher teilweise mit den hier angewandten Analysemethoden kaum zu erfassen bzw. nicht präzise messbar. Diese RMN-reichen Einschlüsse sind von ihrem Gefüge ähnlich den CAIs A39 und A44 aus Allende. Andere RMN-haltige CAIs mit größeren Kristallen beinhalten deutlich weniger RMNs, zeigen jedoch alle ein kompaktes Gefüge, welches durch Kristallisation aus einer Schmelze zu erklären ist. Dies unterstützt die Studien von Simon & Grossman (2011), in denen eine Schmelzphase aller Acfer 094 CAIs vorgeschlagen wird. Abb. 17c zeigt beispielhaft einen CAI mit größeren Kristallen und einer kleineren Anzahl an RMNs. In Abb. 17d wird ebenfalls ein CAI (AcCAI19) dargestellt, dessen Kristalle um die 10 μm groß sind und der RMNs beherbergt, die zwar über 100 nm groß sind, jedoch in ihrer Anzahl deutlich geringer sind, als diejenigen in AcCAI7b und AcCAI15.

6.2.3. CAIs aus Murchison

In Murchison wurde ebenfalls eine Vielzahl verschiedenster CAIs gefunden, Melilith ist allerdings nur selten zu finden. Die Einschlüsse sind zum Teil sehr stark alteriert und von vielen Rissen durchzogen (Abb. 18a). Die Alteration scheint innerhalb des meteoritischen Mutterkörpers durch Zersetzung einzelner CAI-Bestandteile stattgefunden zu haben. Dies zeigt die bei einigen Einschlüssen noch intakte Grundform, beispielsweise die in mCAI8 (Abb. 18b) beobachtete Schmelztropfenform. Der Rand aus Pyroxen ist größtenteils noch ungestört, während der Innenbereich teilweise die

Erscheinung der Matrix des Mutterkörpers angenommen hat. Dies könnte ein Hinweis auf eine wässrige Alteration (Fuchs et al., 1973) sein, gegenüber derer einige Minerale, wie Spinell, Perowskit oder Hibonit, relativ resistent sind.

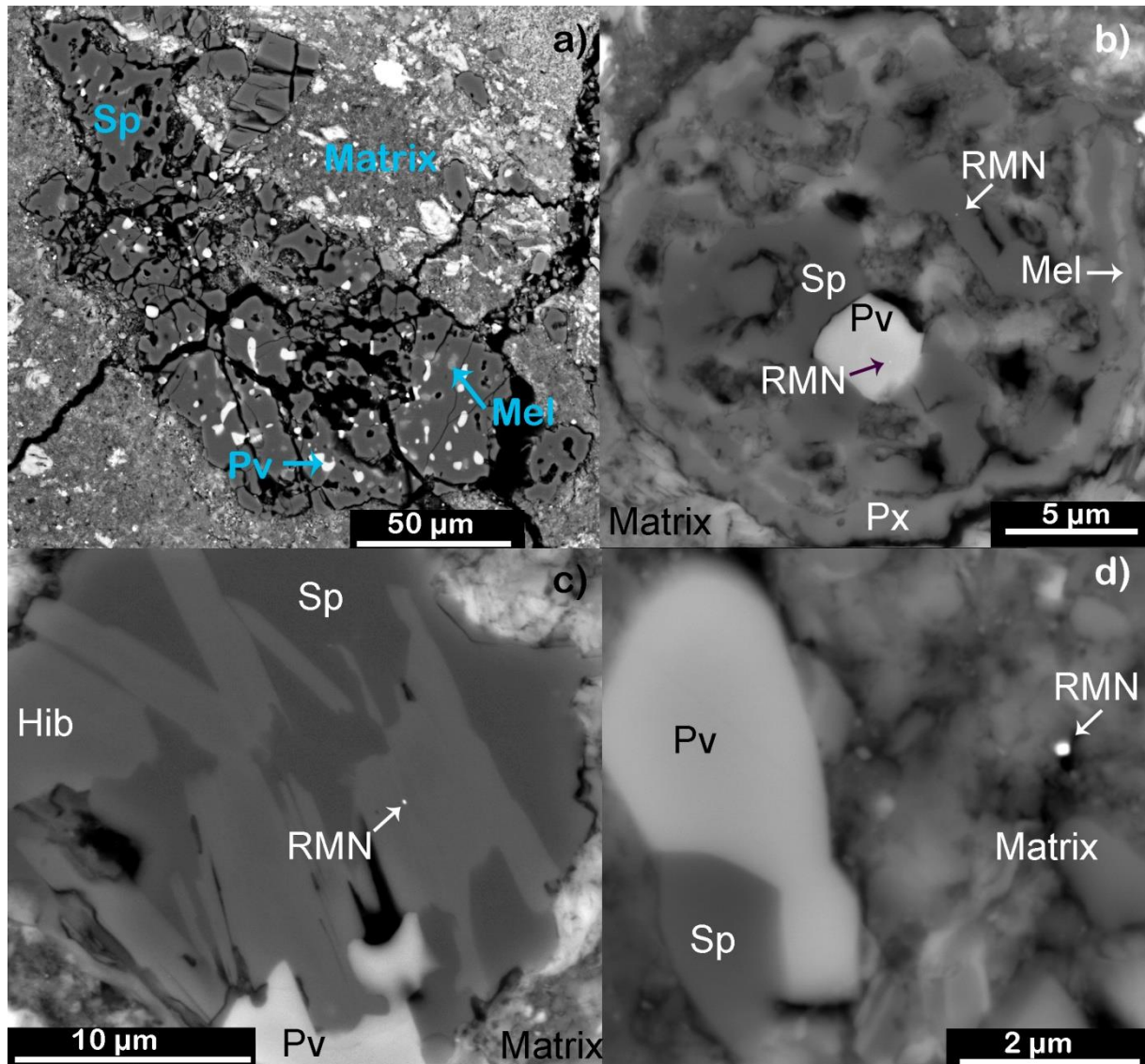


Abb. 18: Rückstreuerelektronenbilder einiger CAIs aus Murchison. a) mCAI1; b) mCAI8; c) mCAI6; d) RMN in der Matrix in unmittelbarer Nähe zu CAI-Überresten. Hib=Hibonit, Pv=Perowskit, Sp=Spinell, Mel=Melilith, Px=Ti-Pyroxen.

Ein weiterer Hinweis ist der zersetzte Charakter des mCAI1 Einschlusses (Abb. 18a), größtenteils bestehend aus Spinell und Perowskit sowie der anscheinend unveränderte mCAI6 (Abb. 18c), welcher aus Spinell, Hibonit und Perowskit besteht. Die Alterationsprodukte wurden hier jedoch nicht bestimmt, wahrscheinlich handelt es sich

um Tonminerale der Serpentin-Gruppe, aus denen der größte Teil der Murchison-Matrix besteht (Fuchs et al., 1973).

RMNs wurden in verschiedenen CAIs mit ursprünglich kompaktem Gefüge gefunden. Die Tropfenform einiger RMN-haltiger CAIs, wie beispielsweise mCAI8 weist trotz starker Alteration zweifelsfrei auf eine ursprünglich kompakte Form hin, wie sie bei Abkühlung einer Schmelze entsteht. Diese aufgeschmolzenen tropfenförmigen CAIs aus Murchison werden auch als „spinel-hibonite-spherules“ bezeichnet (Simon et al., 1997). Hinsichtlich der RMNs, konnte nicht für alle in Murchison gefunden RMNs zweifelsfrei ein Bezug zu CAIs festgestellt werden. Einige RMNs wurden in der Matrix gefunden, jedoch aufgrund der unmittelbaren Nähe zu CAI-Mineralen (Abb. 18d), handelt es sich auch bei diesen RMNs und den CAI-Mineralen mit hoher Wahrscheinlichkeit um ursprüngliche Bestandteile eines CAIs, die später nahezu vollständig alteriert wurden. Ansonsten sind die RMNs grundsätzlich mit Hibonit, Spinell, Ti-Pyroxen und Melilith in verschiedenen CAIs assoziiert.

6.3. RMNs aus Säurerückständen

Abb. 19 zeigt stellvertretend für alle Säurerückstände der drei Meteoriten sowohl das Erscheinungsbild der Streuproben auf dem Graphitträger im REM, als auch ein Beispiel eines RMNs. Nach der Untersuchung der Säurerückstände aller drei Meteorite konnte eine hohe Anzahl RMNs auf einer sehr kleinen Fläche beobachtet werden. Für Murchison beispielsweise finden sich 125 RMNs auf einer Fläche von ca. $120\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ auf dem Graphitträger (Abb. 19). Neben einigen Oxiden, wie Spinell oder Korund, findet sich zudem vergleichsweise wenig SiC auf dem Träger.

Damit ist der Nachweis erbracht, dass sowohl die hier benutzte Isolationsmethode (4.1) reproduzierbar ist, als auch die zusätzlich eingeführte Dichtentrennung (4.2) eine wirkungsvolle Methode zur Anreicherung der RMNs relativ zu SiC ist.

Da die Säurerückstände säureunlösliches Material aus allen Bestandteilen der Meteoriten, also sowohl aus der Matrix als auch CAIs und anderen Körpern enthalten, ist das meteoritische Umfeld der einzelnen darin enthaltenen RMNs prinzipiell unbekannt. Weiterhin können an den hier vorgestellten Partikeln aus der durch Dichtentrennung angereicherten Fraktion auch keine aussagekräftigen Größenverteilungen erhalten werden, da wahrscheinlich RMNs unter 200 nm Größe in den „schweren“ Rückständen

unterrepräsentiert sind. Sowohl während der Dichtentrennung (4.2) als auch in vielen vorigen Schritten (kolloidale Trennung) reichte nämlich möglicherweise die Zentrifugierzeit nicht aus, um alle RMNs zu sedimentieren. Die Mindestzentrifugierzeit beträgt ca. 1,7 h um Partikel mit Dichte $12,5 \text{ g/cm}^3$ und Größe von weniger als 200 nm bei einer Lösung mit Dichte $\sim 1 \text{ g/cm}^3$ und Viskosität $\sim 1 \text{ cP}$ (z.B. Wasser, HCl) bei ca. 2500 g in 4 cm Sinkhöhe (wie in den genutzten Behältern) vollständig abzulagern (vgl. Kapitel 4).

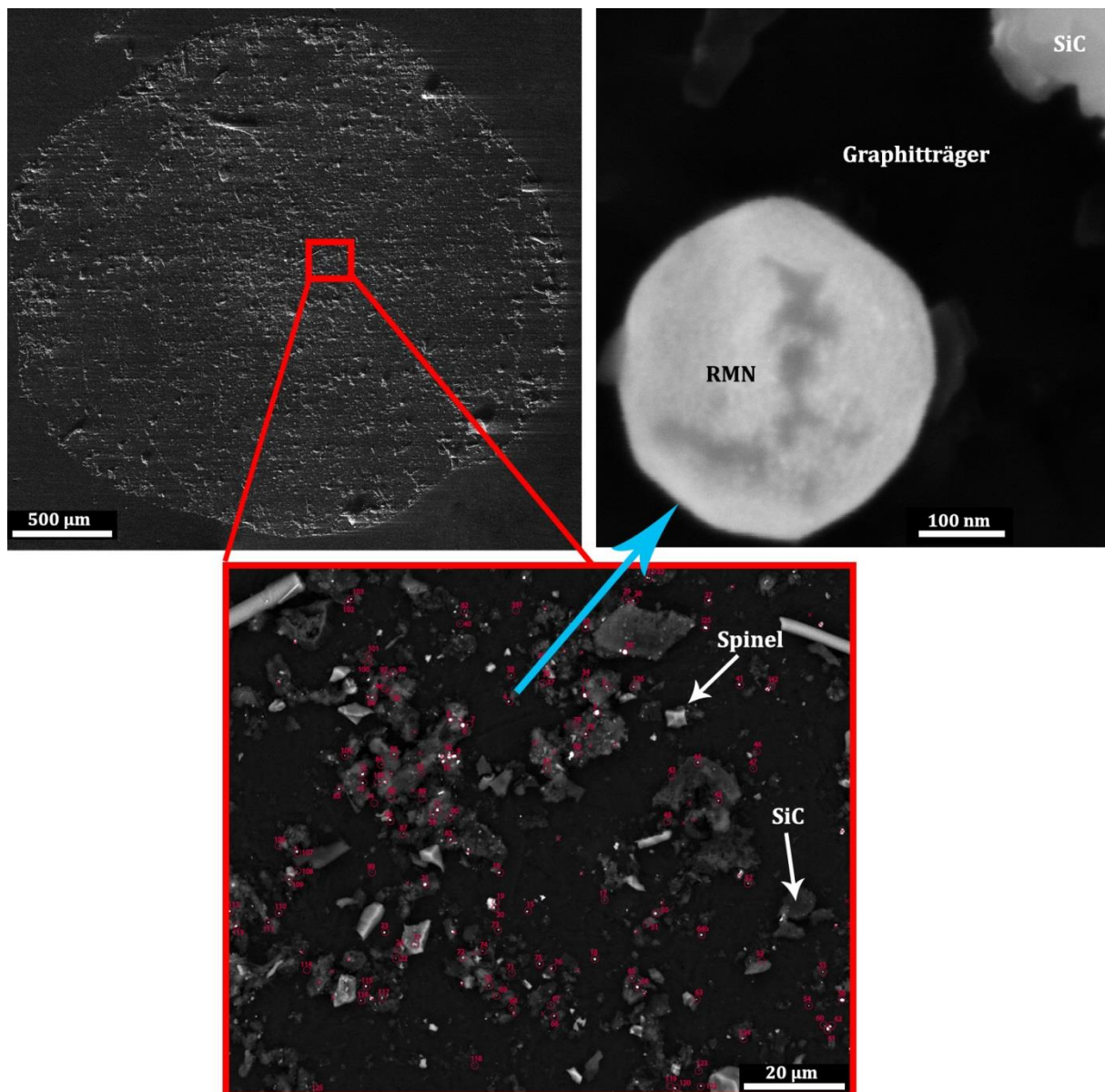


Abb. 19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des studierten RMN und Spinnel-reichen Rückstandes aus Murchison auf einem Graphitträger. In der am stärksten vergrößerten Aufnahme ist ein RMN gut zu erkennen. Bei mittlerer Vergrößerung ist die Verteilung der RMNs (weiße Punkte) auf einer Fläche von ca. $120 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ gut sichtbar.

Bei jedem Zentrifugier- und Pipetten-Schritt könnten demnach viele RMNs der Probe entnommen worden sein, da die RMNs noch in der Flüssigkeit schwammen. Weiterhin konnten auch RMNs in der diamanthaltigen Fraktion nachgewiesen werden (Kapitel 5.1), ein weiterer Hinweis, dass die Größenverteilung der RMNs in der untersuchten schweren Fraktion durch den chemisch-physikalischen Trennungsgang bedingt beträchtlich von der Originalverteilung abweicht. Es können jedoch die Größen und Morphologien einzelner RMNs untersucht werden, was im Gegensatz hierzu bei den in-situ-Analysen aus 6.1 aufgrund der fehlenden 3D-Information nicht möglich ist.

Auffällig ist in allen Fällen die sphärische Form der RMNs (Abb. 19 und Abb. 20). Im Zusammenhang mit den rundlichen RMNs, die in-situ in Abschnitt 6.1 beobachtet wurden, ist dies ein erster Hinweis darauf, dass die chemische Behandlung die Nuggets nicht angegriffen hat. Weiterhin wurden zur Isolierung (4.1) der RMNs ausschließlich nicht-oxidierende Säuren und Perchlorsäure verwendet, gegen die die in den RMNs enthaltenen Metalle resistent sind bzw. nur sehr schwach angegriffen werden (Holleman et al., 2001). Folglich sollten die RMNs kaum durch diese Säuren angegriffen worden sein. Diese Vermutung wird auch durch den hohen Anteil von Mo und W (Kapitel 6.4; Tabelle 4) in den meisten RMNs bestätigt, da W und Mo sehr anfällig für Oxidation sind (Palme et al., 1998).

Eine Ausnahme zu den kompakten RMNs bilden einige RMNs aus den Rückständen von Allende, die eine stark attackierte schwammige Erscheinung haben (Abb. 20). Zusätzlich kommen im Allende jedoch auch RMNs vor, die denen aus Murchison sehr ähnlich sind (Abb. 20c,d). Aufgrund der Präsenz von sowohl kompakten als auch schwammigen RMNs in ein- und derselben Probe kann jedoch deren Alteration bzw. die Bildung der schwammartigen Erscheinungen durch die Säurebehandlung ausgeschlossen werden. Anderenfalls würden im Falle der Alteration während der Säurebehandlung alle RMNs in allen drei Meteoriten diese schwammige Erscheinung aufweisen.

Interessanterweise zeigen einige RMNs aus dem Rückstand von Allende und teilweise auch dem aus Leoville eine Verarmung an Mo und W relativ zu anderen RMNs (vgl. Abb. 21), während die RMNs aus Murchison unverändert erscheinen. Besonders betroffen sind die "schwammigen" RMNs aus Allende. Aufgrund des Vorkommens von Mineralen, wie Molybdenit (MoS_2), Scheelit-Powellit ($\text{CaWO}_4\text{-CaMoO}_4$), Fe-Ni-Sulfiden (u.a. Armstrong et al., 1985; Blum et al., 1988; Palme et al., 1994) und von verschiedenen Oxiden (vgl. Abb. 14 und Abb. 15) in OAs aus Allende, ist die Bildung der schwammigen

Erscheinung wahrscheinlich auf eine Auflösung dieser Phasen während der Säurebehandlung zurückzuführen. Die schwammigen "RMNs" sind demnach refraktäre Reste von OAs. Die Beobachtung, dass die schwammigen RMNs deutlich häufiger in Allende zu finden sind als in Leoville stärkt diese These und ist sicher auf die mehr oxidierte Natur des Allende-Meteoriten (Klasse C3V_{ox}) im Vergleich zur reduzierten Natur der CV3_{red}-Untergruppe zurückzuführen, zu der Leoville gehört.

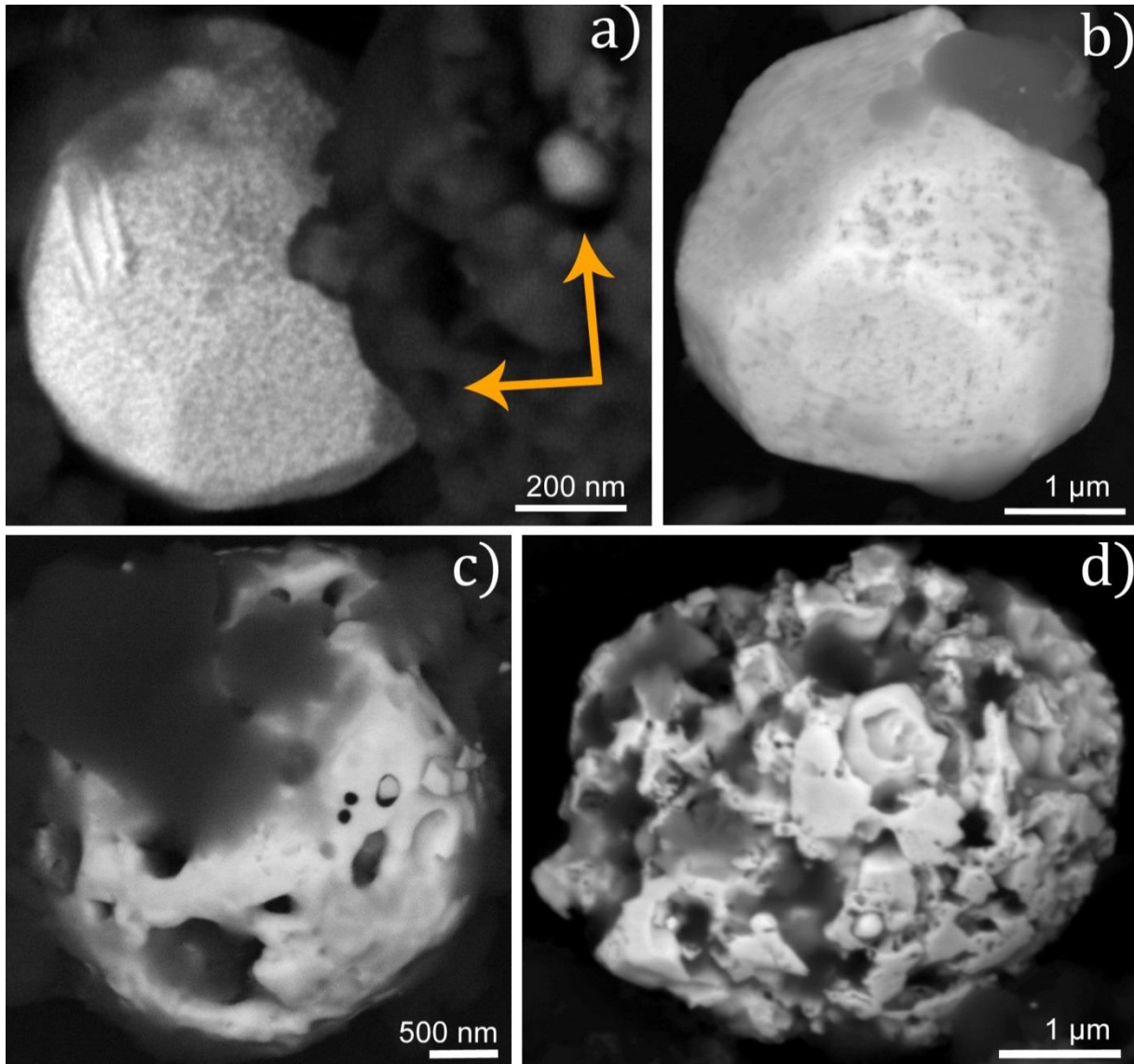


Abb. 20: Hochaufgelöste REM-Bilder im Rückstreumodus. a) Zwei RMNs aus Murchison; b) RMN aus Allende; c-d) Veränderte schwammige RMNs aus Allende.

Weiterhin kann eine Verarmung an Mo und W ebenfalls durch eine spätere Metamorphose der RMNs innerhalb des CAIs ("late-stage-alteration") zustande gekommen sein, was in Kapitel 10.4 ausführlicher behandelt wird. Dass beide

Phänomene (Mo-W-Verarmung und Vorkommen schwammiger RMNs) in nur etwa der Hälfte der Allende RMNs und ausschließlich in den RMNs der OA-haltigen CV3-Meteoriten anzutreffen sind, ist ein weiteres Argument gegen eine Alteration durch die Säurebehandlung.

6.4. Chemische Zusammensetzung der RMNs

Insgesamt konnten in den Säurerückständen 212 RMNs chemisch charakterisiert werden, davon 123 aus Murchison, 51 aus Allende und 38 aus Leoville. Die Größen der RMNs variierten bei Murchison zwischen 20-1300 nm, bei Allende zwischen 30 nm und 5 µm und bei Leoville zwischen 100-1000 nm.

In-situ wurden 220 RMNs gefunden und auf ihre Zusammensetzung untersucht, davon 23 in Murchison CAIs und Matrix, 135 im Allende CAI A39 und 62 in Acfer 094 CAIs. Weiterhin wurden Bulk-Messungen an 45 OAs aus Allende CAI A44 unternommen. Alle OA- und RMN-Zusammensetzungen dieser Studie sind im Anhang) aufgelistet. Zur Durchführung der standardlosen Quantifizierungen inklusive der ZAF-Korrektur diente ein Silizium gedrifteter EDX Detektor (EDAX Apollo 104) der Firma Ametek GmbH in Verbindung mit einem Feldemissions-REM (NanoSEM 630) der Firma FEI. Beiträge von Elementen aus Nebenphasen (beispielsweise Kohlenstoff des Graphitträgers, oder Si, Al, Mg und Ca aus CAI-Mineralen) wurden ignoriert. Um die Verlässlichkeit und Genauigkeit der Messungen über mehrere Tage zu überprüfen, wurden zwei von MaTeck GmbH speziell für diese Zwecke angefertigte Standards eingesetzt (beide besitzen die Fertigungsnummer Lot. No. 11020701). Die Herstellerangaben sowie die Messergebnisse dieser Studie sind in Tabelle 3 gelistet.

Die durchschnittlichen Zusammensetzungen jeder RMN-Kategorie sowie drei willkürlich ausgewählte Zusammensetzungen sind in Tabelle 4 aufgelistet. Demnach bestehen die RMNs jedes Meteoriten aus den Hauptelementen Os, Ir, Ru, Mo und Pt sowie den Nebenelementen W, Fe, Ni, Re und Rh, jedoch mit extremer Variabilität der individuellen Zusammensetzungen. Die analytischen Unsicherheiten der Messungen setzen sich dabei aus 3 Komponenten zusammen:

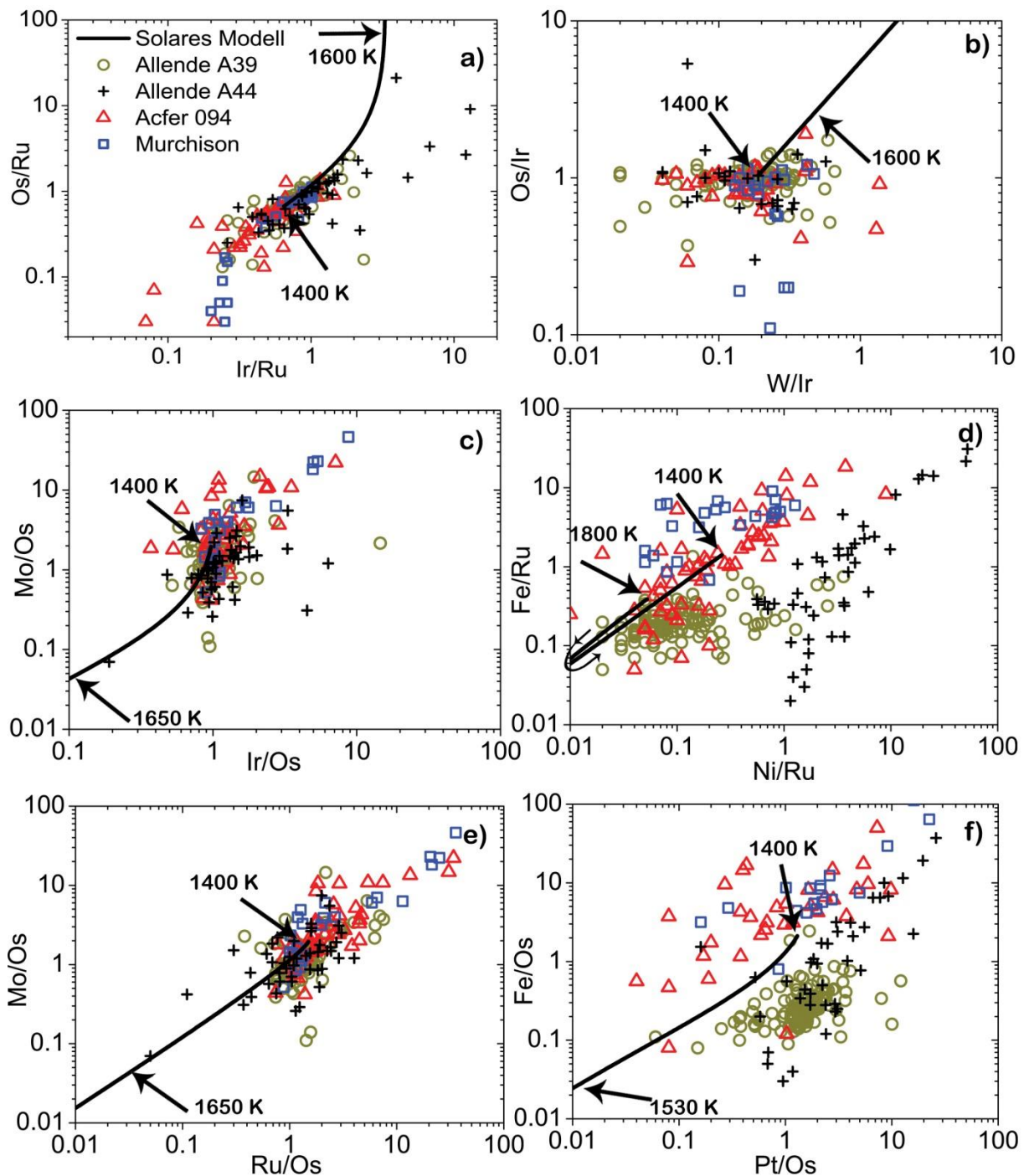


Abb. 21: Elementverhältnisse (in Gew%) für alle gemessenen, *in-situ* beobachteten RMNs. Für einen Vergleich zu Modellvorhersagen, welcher später in Kapitel 8.3 besprochen wird, sind zusätzlich Zusammensetzungen berechneter Kondensate (schwarze Linie) zwischen 1400 K (am schwarzen Pfeil) und höheren Temperaturen bis zu 1800 K eingezeichnet.

a) die statistischen Messfehler der untergrundkorrigierten Signale, wie vom Mess- und Auswerteprogramm angegeben. Diese liegen generell bei weniger als 0,5 Gew% (absolut) für alle Elementen in den Rückstandsnuggets (eine Ausnahme bildet Mo mit 1,4 Gew% im Murchison Rückstand und W mit 2,8 im Leoville Rückstand). Bei den in-

situ-RMNs liegen diese Fehler ebenfalls meistens unterhalb von 0,5 Gew%, jedoch bei den Elementen Os, Ir und Pt im Bereich von 1 Gew%. b) Die aus der externen Reproduzierbarkeit resultierende Unsicherheit. Diese liegt bei etwa 1 % absolut (Standardabweichung der Ergebnisse bei Messungen der Standards; Tabelle 4). c) Systematischer Fehler, abgeschätzt durch die Abweichung der Analyse der Standards von den Sollwerten (letzte Zeile in Tabelle 4).

Tabelle 3: Zusammensetzung der Standards (Gew %). Angegeben sind die Mittelwerte und Standardabweichungen aus 34 Messungen. Der systematische Fehler ist die Abweichung des Messwertes zur Herstellerangabe angegeben in %.

Gehalt in Gew %	Mo	Ru	Rh	Fe	Ni	W	Re	O s	Ir	Pt
Herstellerangabe										
Standard 1	0	0	10	60	10	0	0	0	0	20
Standard 2	30	25	0	0	0	12	3	0	30	0
Messung										
Standard 1	-	-	10,0 8	59,9 0	9,24	-	-	-	-	20,7 8
Standard 2	30,2 9	24,9 4	-	-	-	11,8 8	3,23	-	29,6 6	-
Stabw.	1,28	1,13	1,19	1,19	0,63	0,62	0,38	-	1,64	0,95
Syst. Fehler (%)	0,98 ±4,27	-0,23 ±4,54	0,75 ±11,8	-0,16 ±1,98	-7,61 ±6,33	-1,03 ±5,16	7,53 ±12,8	-	-1,12 ±5,47	3,92 ±4,73

Abb. 21 veranschaulicht die extreme Variabilität der Zusammensetzungen der innerhalb der CAIs entdeckten RMNs. Die Verhältnisse der dort gezeigten Elementverhältnisse schwanken von unter 0,1 bis zu über 10, also um mehr als zwei Größenordnungen. Dieses Verhalten betrifft sogar Nuggets innerhalb einzelner CAIs. Teilweise lassen sich erhöhte Fe-Gehalte in RMNs aus Acfer 094 und Murchison gegenüber Allende erkennen, oder höhere Ni-Gehalte der A44-OAs gegenüber den A39-RMNs. Eine Interpretation sowie grafische Darstellung der chemischen Zusammensetzungen der Rückstandsnuggets wird in den Kapiteln 8.3 und 8.4 gegeben.

In den Kapiteln 8, 9 und 10 werden verschiedene Mechanismen vorgestellt, die zu den beobachteten variablen Zusammensetzungen der RMNs führen könnten.

Tabelle 4: Auflistung der Durchschnittszusammensetzungen (in Gew %) der RMNs der untersuchten Meteoriten, sowie jeweils drei willkürlich ausgewählte individuelle Zusammensetzungen. nw=Wert an der Nachweisgrenze.

Murchison Rückstand	Mo	Ru	Rh	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
RMN2	18,17	23,35	nw	3,60	0,57	4,53	1,98	22,09	23,71	1,54
RMN5	17,10	4,89	nw	1,01	nw	5,76	2,45	34,49	34,00	nw
RMN6	12,84	20,25	nw	4,65	0,23	4,31	1,87	28,40	26,77	0,64
Ø 123 RMN	13,06	22,71	1,48	4,04	0,80	4,91	2,30	21,19	23,07	5,63
Stabw 123 RMNs	6,97	10,63	2,42	3,53	1,02	4,50	1,34	10,65	7,22	9,48
Messfehler (absolut)	1,39	0,38	0,49	0,13	0,11	0,41	0,38	0,54	0,56	0,51

Allende Rückstand	Mo	Ru	Rh	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
RMN1	24,10	20,96	nw	3,43	nw	3,27	1,31	23,57	23,04	nw
RMN3	10,79	4,26	nw	3,89	0,22	6,34	2,74	36,55	35,22	nw
RMN5	19,41	26,81	5,29	0,19	5,63	0,39	0,96	13,05	15,12	13,15
Ø "schwammig"	6,56	23,75	1,99	3,24	1,43	1,84	2,93	31,53	23,19	3,55
Ø "ursprünglich"	11,20	14,76	0,57	2,38	0,72	4,49	3,51	33,42	25,19	3,75
Ø 48 RMNs	8,57	20,75	1,32	3,04	1,10	3,02	3,13	31,85	23,66	3,57
Stabw RMNs	7,85	16,46	5,68	2,54	3,52	3,00	1,86	12,65	8,43	6,73
Messfehler (absolut)	0,12	0,16	0,11	0,09	0,06	0,25	0,28	0,43	0,48	0,38

Leoville Rückstand	Mo	Ru	Rh	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
RMN1	21,68	14,78	1,27	13,61	2,09	2,41	1,18	11,39	10,54	21,68
RMN2	21,93	22,59	nw	13,99	1,46	2,23	1,05	11,52	14,00	11,23
RMN5	17,27	27,76	1,98	7,88	0,99	0,36	2,56	24,12	13,04	4,04
Ø 38 RMN	18,25	22,94	0,59	9,35	1,47	2,80	1,59	17,52	18,26	7,24
Stabw 38 RMNs	4,78	7,60	1,21	7,22	1,41	2,92	1,11	7,02	7,18	7,35
Messfehler (absolut)	0,02	0,03	0,00	0,02	0,00	2,79	0,38	0,10	0,06	0,59

Murchison RMNs	Host	Mo	Ru	Rh	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
mRMN5 / CA11	mel	12,69	5,56	1,69	50,12	4,35	1,65	1,18	5,45	5,64	11,67
mRMN17 / CA14	sp	29,27	18,17	nw	29,16	0,87	1,34	nw	9,22	10,36	1,45
mRMN21 / CA16	hib	21,44	22,49	nw	19,26	1,79	1,91	nw	16,37	15,96	b.d.
Ø 23 RMNs		17,08	12,36	0,46	41,88	3,56	1,43	0,71	6,02	7,06	9,45
Stabw 23 RMNs		9,08	5,39	0,77	15,28	2,65	0,78	0,67	4,29	3,66	6,36
Messfehler (absolut)		0,18	0,18	0,14	0,20	0,12	0,35	0,40	0,45	0,48	0,51

Acfer 094 RMNs	Host	Mo	Ru	Rh	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
AcRMN17 / CA1x	Pv	24,19	17,91	nw	1,82	3,57	3,97	0,94	15,78	15,57	16,24
AcRMN19 / CA1x	Sp	23,19	26,42	nw	1,41	0,93	3,24	1,74	18,60	22,99	1,49
AcRMN59 / CA119	Mel	21,46	19,30	nw	28,36	4,67	1,21	nw	9,07	9,43	6,04
Ø 62 RMNs		23,29	19,59	0,53	25,91	6,23	1,32	0,36	8,07	9,41	5,03
Stabw 62 RMNs		11,10	10,61	1,20	16,37	8,48	1,37	0,66	6,13	5,86	5,90
Messfehler (absolut)		0,47	0,47	0,75	0,32	0,27	0,71	0,62	1,02	1,08	0,74

Allende A39 RMNs	Host	Mo	Ru	Rh	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
------------------	------	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----

aRMN1	Mel	10,42	18,17	b.d.	8,14	2,58	3,46	3,78	20,81	18,62	13,65
aRMN74	Sp	17,49	16,21	1,48	4,95	1,38	2,26	1,93	13,59	13,61	27,10
aRMN94	Px	20,87	21,54	1,20	2,45	1,03	2,61	1,09	13,78	13,22	22,13
Ø 138 RMNs		17,57	19,10	1,68	3,99	3,18	2,25	1,36	14,37	14,73	21,76
Stabw 138 RMNs		5,08	4,96	1,96	2,36	4,24	1,49	1,38	4,29	5,25	8,69
Messfehler (absolut)		0,45	0,49	0,38	0,21	0,24	0,70	0,66	1,04	1,09	1,20

Allende A44 OAs	Host	Mo	Ru	Rh	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
OA9	Sp	17,64	21,35	1,08	0,87	26,02	nw	nw	7,01	9,16	16,88
OA17	Mel	3,91	2,58	nw	11,78	9,15	3,46	4,64	54,30	10,17	nw
OA	Px	13,43	13,13	nw	3,17	24,84	1,84	1,53	11,31	11,46	19,30
Ø 45 OAs		10,60	11,66	1,58	8,97	27,09	0,95	1,14	10,72	10,85	16,45
Stabw 45 OAs		5,75	7,61	1,25	7,56	10,66	1,22	1,50	8,95	5,60	9,14
Messfehler (absolut)		0,34	0,36	0,31	0,20	0,33	0,87	0,81	0,96	0,98	1,05

6.5. Zusammenfassung

Die petrologischen Untersuchungen an allen drei Meteoriten belegen eindeutig eine Vergesellschaftung der RMNs mit CAIs. Die RMNs sind nahezu ausschließlich innerhalb von CAIs anzutreffen. Dort treten sie entweder an der Oberfläche oder im Inneren verschiedenster CAI-Mineralen auf, sodass eine ausschließliche Korrelation mit bestimmten CAI-Bestandteilen auszuschließen ist. Es wurde zudem festgestellt, dass alle RMN-haltigen CAIs ein kompaktes Schmelzgefüge besitzen.

Die RMNs zeigen extrem variable Zusammensetzungen der refraktären Metalle. Os, Ir, Ru und Mo stellen Hauptelemente dar. Fe, Pt und Ni können als Haupt- und Nebenelemente auftreten, während W, Re und Rh Nebenelemente der RMNs sind. Aufgrund der hohen Anteile von Mo und W in vielen RMNs der Säurerückstände kann eine Oxidation der RMNs durch die Säurebehandlung ausgeschlossen werden. Generell kann kein Einfluss der Extraktionsprozedur auf die RMNs festgestellt werden, sodass diese Methode hervorragend zur Isolation einer großen Menge an RMNs geeignet ist. Zudem konnte sie durch eine zusätzliche Dichtentrennung effektiver gemacht, sowie die Wiederholbarkeit bewiesen werden.

7. TEM-Analysen

Kapitel 6 zeigte, dass RMNs im Wesentlichen aus den Metallen Re, Os, W, Ir, Mo, Ru, Pt, Rh, Fe und Ni zusammengesetzt sind und weitestgehend eine rundliche Form besitzen. Obwohl diese Metalle individuell in ihrer reinen Form eigentlich in drei unterschiedlichen Strukturen kristallisieren (Hexagonal [hcp, hexagonal close packed], Re, Os und Ru; Kubisch flächenzentriert [fcc, face centered cubic], Ir, Ni, Pt und Rh; Kubisch innenzentriert [bcc, body centered cubic], Mo, W und Fe), scheinen sie im Falle der RMNs eine gemeinsame Struktur zu bilden.

Weitere Gemeinsamkeiten sind ohne eingehende Analysen, beispielsweise mittels eines TEM, nur schwer zu untersuchen. Trotz der extrem variablen Zusammensetzungen konnte für 15 extrahierte RMNs aus Murchison (Harries et al., 2012) und 5 RMNs aus Allende (Eisenhour & Buseck, 1992) in allen Fällen eine gemeinsame hcp-Struktur festgestellt werden. Sonstige kristallografische Eigenschaften, wie Entmischung oder Zonierung, sind bei den Murchison-RMNs nicht beobachtet worden (Harries et al., 2012). Zusammen mit dem Institut für Geowissenschaften in Jena wurden weitere TEM-Untersuchungen an sechs RMNs aus dem CAI A39 (Allende) unternommen, deren Ergebnisse im Folgenden gezeigt werden und die detaillierte strukturelle Informationen an in-situ beobachteten RMNs mit eventuellem Bezug zu ihren Wirtsmineralen liefern.

7.1. Struktur der RMNs

Alle sechs RMNs besitzen einen einkristallinen Charakter und können aufgrund ihrer Beugungsmuster (Abb. 22) eindeutig einer hexagonalen Struktur zugeordnet werden. Die ermittelten mittleren Gitterparameter $a=0,237\pm 0,024$ nm und $c=0,441\pm 0,020$ nm (Tabelle 5) streuen in einem kleinen Bereich (Abb. 23) um bereits bekannte Gitterparameter hexagonaler Legierungen der Raumgruppe P63/mmc, wie Hexamolybdän (Ma et al., 2009) aus Allende-CAIs oder $\text{Mo}_{55}\text{Ru}_{45}$ (Anderson & Hume-Rothery, 1960) und Murchison-RMNs aus Harries et al. (2012).

Mithilfe der Gitterparameter und der durchschnittlichen Zusammensetzung der A39 RMNs (vgl. Kapitel 6.4) wurde eine mittlere RMN-Dichte (ρ) von $11,44 \text{ g/cm}^3$ berechnet (aufgrund unterschiedlicher Durchschnittszusammensetzungen der RMNs ergibt sich

für die Murchsion RMNs des Säurerückstands [vgl. Kapitel 4.2] eine etwas höhere Dichte von 12,18 g/cm³), wobei sich die Masse (M) aus dem Produkt der durchschnittlichen Zusammensetzung und der Anzahl der Atome in der Einheitszelle (Z=2 in der hcp-Einheitszelle) ergibt. Das Volumen wird über die Gitterparameter berechnet.

$$\rho = \frac{(M*2)}{(a^2/2*3^{0,5}*c)} \quad (4)$$

Aufgrund der hohen Dichte und der für TEM-Verhältnisse relativ dicken FIB-Schnitte (~70-100 nm) waren Hochauflösungs-Analysen nicht möglich. Dennoch können Mikrostrukturen oder Entmischungserscheinungen innerhalb von RMNs durch klar definierte Beugungsmuster sowie Hellfeld- und Dunkelfeld-Aufnahmen (Abb. 22) nahezu ausgeschlossen werden. Lediglich in einem RMN (Abb. 22a) tritt eine Überstruktur auf, welche möglicherweise auf Stapelfehler zurückzuführen ist, wodurch sich die Gitterkonstante in einer Richtung verdoppelt. Zudem konnte eine Schar annähernd paralleler Versetzungen festgestellt werden, bei denen der Versetzungskontrast in Richtung der c-Achse variiert. Die Versetzungen sind daher wahrscheinlich der Ursprung der Überstruktur. Eine Entmischung würde in diffusen Reflexen oder einem zweiten Beugungsmuster resultieren, welches nicht beobachtet wurde.

Tabelle 5: Gitterparameter der untersuchten RMNs. Fehler = mittlere Standardabweichung der Einzelwerte

Korn	a(nm)	Fehler	c (nm)	Fehler
TEMRMN1	0,237	±0,014	0,437	±0,013
TEMRMN2	0,233	±0,017	0,432	±0,020
TEMRMN3	0,236	±0,028	0,440	±0,035
TEMRMN4	0,238	±0,023	0,431	±0,014
TEMRMN5	0,237	±0,025	0,447	±0,023
TEMRMN6	0,237	±0,028	0,456	±0,017
Mittelwert	0,237	±0,024	0,441	±0,020

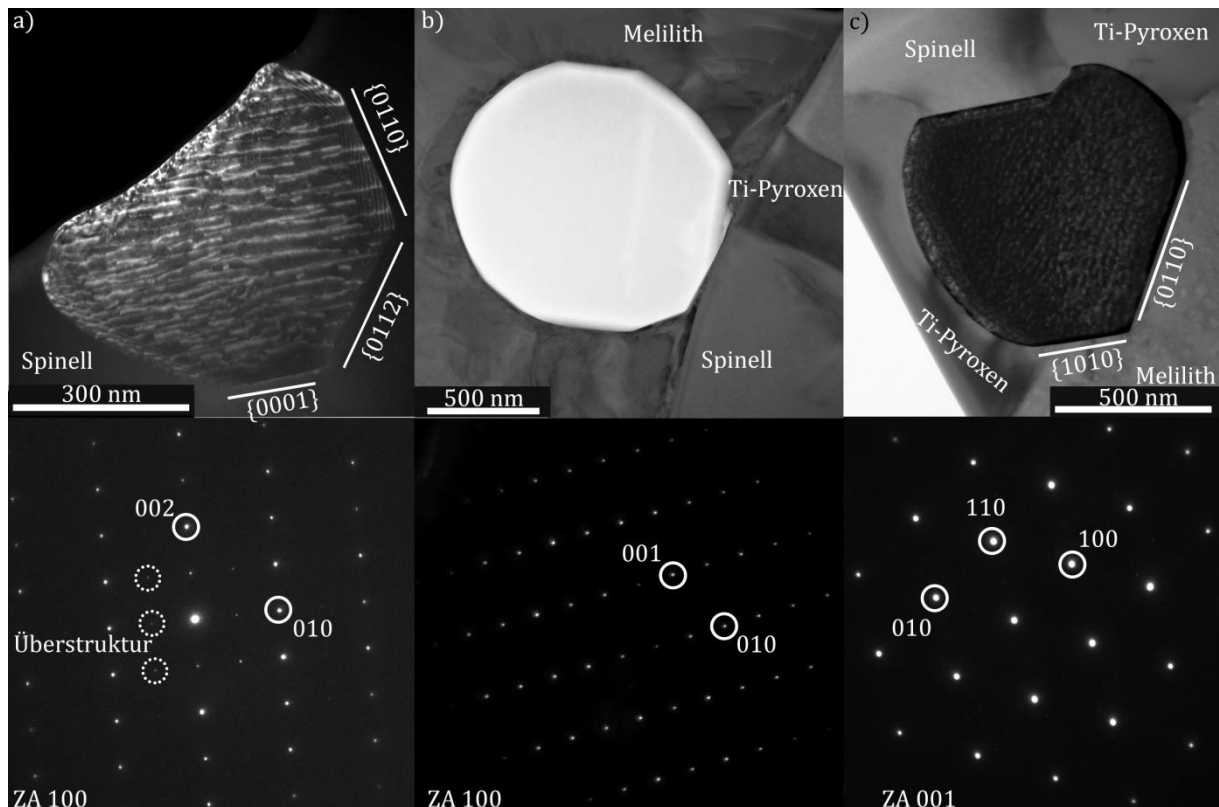


Abb. 22: TEM Hellfeld- und Dunkelfeldaufnahmen von drei RMNs mit entsprechenden Beugungsbildern. Die Orientierung der Körner entspricht den Beugungsmustern; ZA=Zonenachse.

Weiterhin wurde in keinem RMN eine strukturelle Zonierung oder Entmischung innerhalb der Körner beobachtet. Dies bestätigen auch die Studien von Harries et al. (2012) an Murchison-RMNs. Angesichts der Mischungslücken zwischen fcc und hcp in binären Systemen, wie beispielsweise Ir-Os, Ir-Ru, und Mo-Os bei Temperaturen unter 2000 K (Massalski et al., 1986; Okamoto, 1992, 1994, 2000), ist die strukturelle Homogenität der RMNs verwunderlich. Da RMN-ähnliche Legierungen unter 2000 K entmischen (vgl. nachfolgendes Kapitel 9.1) müssen Zusammensetzung und Struktur der RMNs kurz nach ihrer Bildung durch eine extrem schnelle Abkühlrate quasi eingefroren worden sein (Kleber et al., 1998), sodass sich die unterschiedlichen Atome nicht ordnen und somit die RMNs nicht entmischen konnten.

Ansonsten zeigen die RMNs sowohl gut ausgebildete Kristallflächen (Abb. 22a und c), die mit den beobachteten Beugungsmustern übereinstimmen, als auch rundliche Formen, die anscheinend nicht kristallographisch definiert sind (Abb. 22b und c). Wahrscheinlich wurden die Kristallflächen an diesen RMNs nachträglich durch Reaktionen mit dem flüssigen oder festen CAI-Umfeld durch Rekristallisation zerstört (vgl. Abschnitt 10.3). Ein Beispiel, das diese Theorie bestätigt, ist in Abb. 22c gezeigt. An

den Grenzen zu den Mineralen Melilith und Spinell sind die RMN-Kristallflächen klar definiert, während sie an der Grenzfläche zu Pyroxen abgerundet sind. Eine strukturelle Beziehung der RMNs zu ihren Nachbarphasen konnte aufgrund der unterschiedlichen Ausrichtungen der Zonenachsen aller Nachbarminerale und der RMNs dennoch nicht festgestellt werden. Dies bedeutet, dass die RMNs und ihre Nachbarphasen sich entweder simultan bildeten oder dass die Gitterkonstanten sehr unterschiedlich sind. In beiden Fällen bilden sich die Keime aller Phasen unabhängig voneinander, sodass es zwischen den einzelnen Phasen keinen strukturellen Bezug gibt.

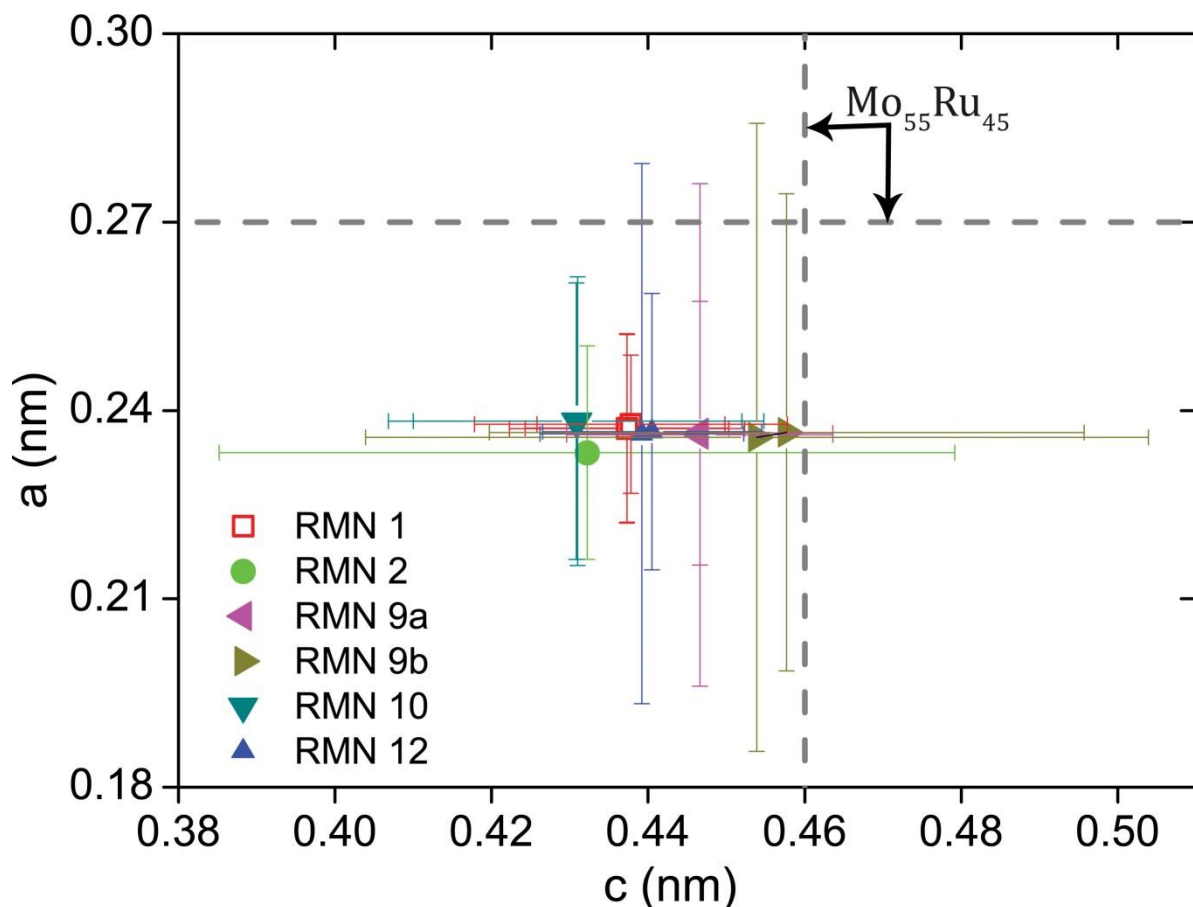


Abb. 23: Aus Beugungsmustern abgeleitete hexagonale Gitterparameter der studierten RMNs. Die graue gestrichelte Linie zeigt die Werte für hexagonale $\text{Mo}_{55}\text{Ru}_{45}$ -Legierungen aus Anderson & Hume-Rothery (1960) sowie Ma et al. (2009) an.

7.1. Zusammenfassung und Ausblick

Auf Basis der TEM-Analysen konnte für alle sechs RMNs eine einkristalline hexagonale Struktur festgestellt werden. Strukturelle Zonierungen und Entmischungserscheinungen wurden nicht beobachtet. Größtenteils besitzen die RMNs Kristallflächen, die mit ihrem

Beugungsmuster kompatibel sind. Gegenteilig dazu zeigen die RMNs aber auch Formen, die nicht strukturell erklärbar sind und wahrscheinlich durch sekundäre Prozesse im Zuge einer Interaktion mit dem Umfeld der RMNs gebildet wurden. Abgesehen davon, konnte jedoch kein weiterer Bezug zu den Nebenphasen verifiziert werden. Dieser Umstand und der einkristalline Charakter der RMNs macht eine Interpretation in Bezug auf deren Bildung sehr schwer, lässt jedoch eine sehr schnelle Abkühlrate der RMNs vermuten.

8. Theorie von Kondensationsprozessen der refraktären Metalle

In Kapitel 1.3.2 wurden verschiedene Bildungsmechanismen von RMNs vorgestellt. Als der wahrscheinlichste gilt bis heute die Kondensation aus einem abkühlenden Gas (u.a. Palme & Wlotzka, 1976; Ebel, 2006; Lodders et al., 2009; Berg et al., 2009; Grossman, 2010). Die Ursache dieser Theorie liegt nicht zuletzt darin begründet, dass zum einen RMNs sowohl innerhalb von CAIs als auch zusammen mit präsolaren Partikeln in Säurerückständen von Meteoriten gefunden wurden (Wark, 1983; Eisenhour & Buseck, 1992; Berg et al., 2009; Croat et al., 2013) und zum anderen ein Modell (Palme & Wlotzka, 1976) existiert, welches die Kondensation einer Legierung aus refraktären Metallen voraussagt. Auf Basis dieses Modells wurden mittels eines Least-Squares-Verfahrens die Temperaturen ermittelt, bei denen RMNs theoretisch kondensiert sein könnten (Berg et al., 2009; Harries et al., 2012). Durch die Least-Squares-Berechnung gehen allerdings individuelle Informationen verloren, sodass in den resultierenden Plots einzelne RMN-Zusammensetzungen nur noch schwer interpretierbar waren. Weiterhin ist es bei dieser Methode nicht möglich eine eventuelle Alteration, z.B. den Verlust von W oder Mo durch Oxidation, der RMNs zu erkennen. Demnach werden bei dem Least-Squares-Verfahren Partikeln, die nach ihrer Bildung eine Veränderung erfahren haben, zwangsläufig systematisch falsche Kondensationstemperaturen zugeordnet. Durch den Ansatz bedingt fallen zusätzlich die Häufigkeiten der Hauptelemente schwerer ins Gewicht als die für die Interpretation ebenso wichtigen charakteristischen Häufigkeiten von Neben- oder Spurenelementen.

Um eine Gasphasenkondensation verifizieren oder falsifizieren zu können, werden in dieser Arbeit die chemischen Zusammensetzungen der RMNs detailliert untersucht. Zu diesem Zweck werden daher direkt Verhältnisse der Elementhäufigkeiten (in Gew%)

einzelner RMNs mit denen „theoretischer“ Kondensate verglichen, die mithilfe des Modells von Palme & Wlotzka (1976) berechnet wurden. Die Methode des Vergleichens von Elementhäufigkeitsverhältnissen anstelle von Elementhäufigkeiten hat den Vorteil, dass bei einer möglichen Alteration von RMNs die betroffenen Elemente erkannt werden können und auch die Gewichtung von Haupt- und Nebenelementen ausgeglichener ist.

In diesem Kapitel werden die Zusammensetzungen von RMNs mit denen von theoretischen Kondensaten sowohl aus einem solaren Gas als auch aus der Umgebung kohlenstoffreicher Sterne verglichen. Hierzu dient das Kondensationsmodell von Palme & Wlotzka (1976), mit aktuellen Elementhäufigkeiten aus Lodders et al. (2009) für den solaren Fall und den Häufigkeiten, welche für kohlenstoffreiche Sterne zu erwarten sind (Arlandini et al., 1999) für den präsolaren Fall.

Um die Gasphasenkondensation refraktärer Metalle aus einem abkühlenden Gas zu studieren, wurden in der Vergangenheit neben dem Palme-Wlotzka-Modell auch verschiedene andere Modelle entworfen. Eines davon beschreibt die Kondensation der Metalle in separate Phasen, kontrolliert durch ihre Kristallstrukturen (Sylvester et al., 1990), in einem zweiten Modell werden Ungleichgewichtseffekte berücksichtigt (Tanaka et al., 2002). Da die hier untersuchten Partikel eindeutig einphasig (vgl. Kapitel 7) sind und nahezu jedes refraktäre Metall enthalten, kann das Modell der Mehrphasenkondensation ausgeschlossen werden. Zudem unterscheidet sich bei Ungleichgewichtskondensation die Kondensationsabfolge der Metalle nicht von der Abfolge während der Gleichgewichtskondensation. Da die Zusammensetzungen der kondensierten Legierungen im Wesentlichen bestimmt sind durch die Kondensationsabfolge der Elemente sowie deren Häufigkeiten in der ursprünglichen Gasphase, soll hier nur die Gleichgewichtskondensation nach dem Modell von Palme & Wlotzka, (1976) betrachtet werden. Im Folgenden wird die Kondensation der refraktären Metalle Re, Os, W, Ir, Ru und Mo sowie der weniger refraktären Elemente Pt, Rh, Co, Ni, Fe, V und Au in eine gemeinsame Legierung untersucht und es werden die wichtigsten Parameter detailliert vorgestellt. Die Berechnungen wurden mit Hilfe der Programmierumgebung Visual Basic 5.0 realisiert.

8.1. Kondensation im Sonnensystem

Das folgende Kapitel basiert auf dem Modell von Palme & Wlotzka (1976) und Berg (2009). Ausgangspunkt für eine Kondensation aus einem abkühlenden Gas ist ein Gleichgewicht der Dampfdrücke jedes Elements E über der Oberfläche des kondensierten Partikels P_E (Legierung) und dem Partialdruck jedes Elements im Gas ($P_E(\text{Gas})$) des solaren Nebels (Kapitel 8.1) bzw. des präsolaren Gases (Kapitel 8.2)

$$P_E(\text{Legierung}) = P_E(\text{Gas}) \quad (5)$$

Der Dampfdruck über der Legierung wird durch das Produkt des Dampfdruckes des reinen Elements P_E^0 und dessen Aktivität in der Legierung α_E angegeben.

$$P_E(\text{Legierung}) = \alpha_E P_E^0 \quad (6)$$

Hierbei werden die Dampfdrücke P_E^0 durch folgende Formel berechnet.

$$\log P_E^0 = -\frac{A^E}{T} + B^E \quad (7)$$

Wobei T die Temperatur ist und die thermodynamischen Parameter A und B der einzelnen Elemente aus Campbell et al. (2001) entnommen wurden. A und B sind die Verdampfungsenthalpie und $-$ Entropie, dividiert durch $2,203R$ (R =Gaskonstante). Weiterhin wird die Aktivität α_E beschrieben durch das Produkt des Stoffmengenanteils X_E der einzelnen Elemente in der Legierung multipliziert mit dessen Aktivitätskoeffizienten γ_E , die die Löslichkeit jedes Elements E in der Legierung angeben.

$$P_E(\text{Legierung}) = \gamma_E P_E^0 X_E = \gamma_E P_E^0 \left[\frac{\alpha_E A(E)}{\sum_i \alpha_i A(i)} \right] \quad (8)$$

Die $A(i)$ sind die solaren bzw. die in Kapitel 8.2 benutzen präsolaren Häufigkeiten der Metalle. Die α_i beschreiben diejenigen Metallanteile, die bei einer gegebenen

Temperatur in eine gemeinsame Legierung kondensiert sind. Die Dampfdrücke reiner Elemente in einer gemeinsamen Legierung werden demnach wie folgt berechnet.

$$P_E(\text{Legierung}) = \gamma_E P_E^0 X_E = \gamma_E \left[\frac{\alpha_E A(E)}{\sum_i \alpha_i A(i)} \right] * 10^{-\frac{A^E}{T} + B^E} \quad (9)$$

Die Partialdrücke $P_E(\text{Gas})$ im Gas lassen sich durch die Gleichung (10) beschreiben.

$$P_E(\text{Gas}) = \frac{A(E)}{A(\text{He} + \text{H}_2)} (1 - \alpha_E) P_{Total} \quad (10)$$

Da bereits ein fester Anteil jedes Elements α_E in fester Phase (gemeinsame Legierung) vorliegt, wird der Partialdruck dieser Elemente temperaturabhängig um den Faktor $(1 - \alpha_E)$ reduziert. P_{Total} steht für den Gesamtgasdruck und beträgt im solaren Fall etwa 10^{-4} bar, da sich die kohligen Chondrite wahrscheinlich bei diesem Druck gebildet haben (Blander, 1979). Durch ihre extremen Häufigkeiten dominieren der molekulare Wasserstoff (H_2) und das atomare Helium (He) den Gesamtgasdruck bei weitem. Um einen Zusammenhang herzustellen, wird der Partialdruck jedes Elements E auf die Elementhäufigkeiten des Wasserstoffs und des Heliums ($A(\text{He} + \text{H}_2)$) normiert. Während der Beitrag schwererer Elemente (etwa 0.2 mol. %) auch hier vernachlässigt wurde, unterscheidet sich der Ansatz leicht von dem von Berg (2009) und Berg et al. (2009) verwendeten, da dort auch der Beitrag von He zum Gesamtdruck (ca. 14%) nicht berücksichtigt wurde. Die Häufigkeitswerte wurden aus Lodders et al. (2009) übernommen.

Schließlich erhält man für das Gleichgewicht des Gases mit der Legierung folgenden Ausdruck,

$$\gamma_E \left[\frac{\alpha_E A(E)}{\sum_i \alpha_i A(i)} \right] * 10^{-\frac{A^E}{T} + B^E} = \frac{A(E)}{A(\text{He} + \text{H}_2)} (1 - \alpha_E) P_{Total} \quad (11)$$

welcher nach dem Anteil eines Elements (α_E) aufgelöst werden kann, der bei einer bestimmten Temperatur in eine gemeinsame Legierung kondensiert ist, und demnach in fester Phase vorliegt.

$$\alpha_E = \frac{[\sum_i \alpha_i A(i)]}{[\sum_i \alpha_i A(i)] + \beta_E} \quad (12)$$

mit β_E gegeben durch

$$\beta_E = \frac{A(\text{He}+\text{H}_2)}{P_{Total}} \gamma_E * 10^{-\frac{A^E}{T} + B^E} \quad (13)$$

Für einige Elemente, wie beispielsweise Mo, die einfache Oxide in relevanten Häufigkeiten bilden können, welche bei Temperaturen über 1000 K noch stabil sind, müssen diese Oxide in den Rechnungen berücksichtigt werden. Durch die Oxidbildung wird die Anzahl der in der Gasphase elementar vorliegenden Atome des entsprechenden Elements E reduziert. Damit stehen diese Atome nicht mehr zur Kondensation in eine Metalllegierung zur Verfügung. Der Faktor (f_E) beschreibt dieses Verhältnis der freien elementaren Atome zu denen, die insgesamt - inklusive der in Oxiden gebundenen Atome der betreffenden Elemente - vorhanden sind.

Die Gleichung (10) wird somit um einen Faktor f_E wie folgt ergänzt,

$$P_E(\text{Gas}) = f_E \frac{A(E)}{A(\text{He}+\text{H}_2)} (1 - \alpha_E) P_{Total} \quad (14)$$

wobei f_E seinerseits aus den Partialdrücken der reinen Elemente E sowie denen seiner Oxide berechnet wird.

$$f_E = \frac{P_E}{P_{\Sigma E}} \quad (15)$$

$P_{\Sigma E}$ bezeichnet dabei die Summe der Partialdrücke aller Oxide des betreffenden Elements. Hierbei muss allerdings die Massenerhaltung berücksichtigt werden, sodass jeder einzelne Partialdruckterm mit der Anzahl der Atome des Elements E im jeweiligen Oxid multipliziert wird. Für Mo beispielsweise, errechnet sich $P_{\Sigma E}$ wie folgt.

$$P_{\Sigma W} = P_W + P_{W_O} + P_{W_O_2} + P_{W_O_3} + 3P_{W_3O_8} + 2P_{(W_O_3)_2} + 3P_{(W_O_3)_3} + 4P_{(W_O_3)_4} \quad (16)$$

Wobei die einzelnen Partialdruckterme mithilfe der Gleichgewichtskonstanten ($K_{E_xO_y}$) für die Bildung des gasförmigen Oxides aus seinen Einzelbestandteilen berechnet werden.

$$K_{E_xO_y} = 10^{\left(-\frac{A^{E_xO_y}}{T} + B^{E_xO_y}\right)} \quad (17)$$

Es ergibt sich also:

$$P_{E_xO_y} = \alpha_E P_{O_2}^{y/2} K_{E_xO_y} \quad (18)$$

Der temperaturabhängige Sauerstoffpartialdruck (P_{O_2}) wurde aus (Rubin et al., 1988) entnommen und wird durch nachfolgende Gleichung ausgedrückt.

$$\log(P_{O_2}) = 2 * \log\left(\frac{A(H_2O)}{A(H_2)}\right) + 5.59 - \left(\frac{25598 \text{ K}}{T}\right) \quad (19)$$

Die benötigte Häufigkeit des gasförmigen Wassers ($A(H_2O)$) wird wie folgt berechnet:

$$A(H_2O) = [A(O) - A(C)] \quad (20)$$

Hier geht die Tatsache ein, dass unter Sonnennebel-Bedingungen das seltenere der beiden Elemente (Kohlenstoff) die entsprechende Menge des häufigeren (Sauerstoff) in dem sehr stabilen CO-Molekül fixiert und nur der überschüssige Sauerstoff für die Bildung anderer Oxide (im wesentlichen Wasser) zur Verfügung steht.

Unter Berücksichtigung der Oxide können dann mithilfe einer modifizierten Gleichung (13) die Anteile eines kondensierten Elements (α_E) iterativ berechnet werden (Van Zeggeren & Storey, 1970).

$$\beta_E = \frac{A(\text{He}+\text{H}_2)}{P_{\text{Total}}} \frac{\gamma_E}{f_E} * 10^{-\frac{A^E}{T} + B^E} \quad (21)$$

Um die α_E numerisch iterativ zu berechnen, werden zufällige Startwerte eingesetzt, welche im Verlauf der Iteration verbessert werden und ihrerseits als nächste Startwerte dienen. Auf diese Weise werden die Werte den wahren α_E immer weiter angenähert. Alle relevanten thermodynamischen Parameter wurden aus Campbell et al. (2001) entnommen und die elementaren Häufigkeiten normiert auf 10^6 Siliziumatome für den solaren Fall aus Lodders et al. (2009). Diese Werte sind in Tabelle 6 aufgelistet. Die Aktivitätskoeffizienten (γ_E) wurden auf eins gesetzt, da experimentell ermittelte Werte für die hier betrachteten komplexen Legierungen nicht verfügbar sind.

Tabelle 6: Häufigkeiten und thermodynamische Parameter.

Element/Oxid	sol./s-Prozess-/r-Prozess-Häufigkeit rel. zu 10^6 Si	A (K)	B
H	$2.93 \cdot 10^{+10}$		
He	$2.47 \cdot 10^{+9}$		
Fe	848000	20589	6,9065
Ni	49000	21392	6,9873
Co	2350	21415	6,9534
V	286	26280	7,5084
Pt	1,27 / 0,07 / 1,27	29195	7,5884
Mo	2,55 / 1,27 / 0,67	33804	7,3991
Ru	1,78 / 0,60 / 1,11	33853	8,0657
Pd	1,36 / 0,48 / 3,30	19081	6,066
Os	0,68 / 0,06/0,61	40893	7,9835
Ir	0,672 / 0,009 / 0,652	34517	7,7413
Au	0,195 / 0,011 / 0,176	18030	5,8323
Rh	0,37 / 0,05 / 0,30	28455	7,5676
W	0,137 / 0,074 / 0,059	45016	7,9608
Re	0,0554 / 0,005 / 0,05	39925	7,3298
FeO		11694	4,2937
VO		5871,5	4,2498
VO ₂		-12816	0,8118
MoO		15676	5,1635
MoO ₂		-989,72	1,5798
MoO ₃		-18290	-2,9997
WO		21588	5,1394
WO ₂		3492,5	1,8504
WO ₃		-15397	-2,9582
W ₃ O ₈		-87488	-19,706
(WO ₃) ₂		-59460	-11,957
(WO ₃) ₃		-103434	-23,986
(WO ₃) ₄		-142990	-34,839

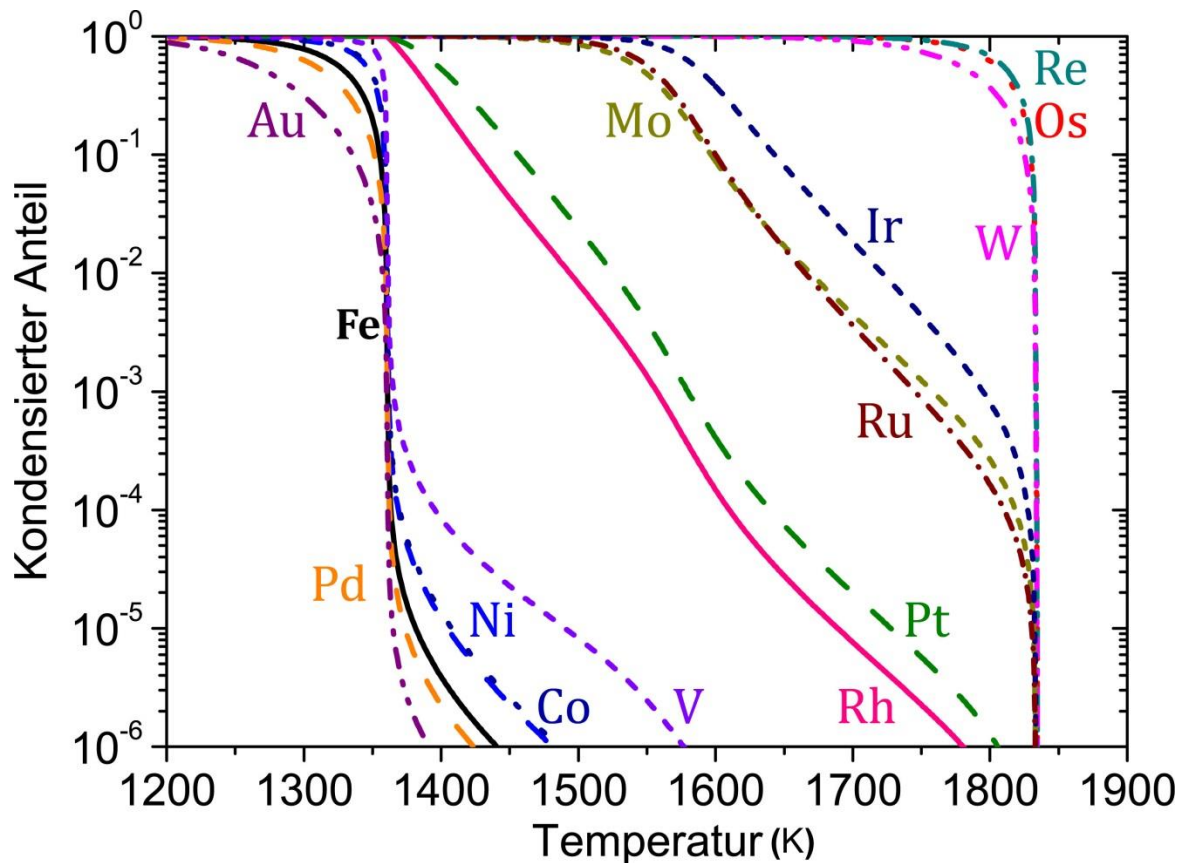


Abb. 24: Ergebnisse der solaren Einphasenkondensationsrechnungen. Dargestellt sind die Anteile der jeweiligen Metalle, die bei einem Gasdruck von 10^{-4} bar und einer gegebenen Temperatur in eine gemeinsame Legierung kondensiert sind.

Die berechneten temperaturabhängigen kondensierten Anteile jedes betrachteten Elements sind als Kurven in Abb. 24 dargestellt. Zusätzlich sind diejenigen Temperaturen, bei denen jeweils 10%, 50% und 99% in kondensierter Form vorliegen in Tabelle 7 aufgelistet. Die Unterschiede dieser Werte zu Lodders et al. (2009) sind mit etwa 10 K recht klein, können in den meisten Fällen aber trotzdem nur unwesentlich durch Unterschiede in der Rechenprozedur bzw. der Software bedingt sein. Der wesentliche Faktor ist stattdessen wahrscheinlich, dass in dieser Arbeit im Gegensatz zu Lodders et al. (2009) die aktuelleren solaren Häufigkeiten aus Lodders et al. (2009) benutzt wurden. Lodders et al. (2009) selbst listen anscheinend nicht neue, mit ihren neuen solaren Häufigkeiten berechnete Werte auf, sondern die von Lodders (2003) mit alten Häufigkeitswerten erhaltenen Kondensationstemperaturen.

8.2. Kondensation in der Umgebung von Kohlenstoffsternen

Eine Kondensation in einem abkühlenden Gas solarer Zusammensetzung, wie oben behandelt, wurde im Zusammenhang mit der Entstehung unseres Sonnensystems intensiv studiert (u.a. durch Grossman, 1972; Ebel, 2006; Lodders et al., 2009; Grossman, 2010). Die siderophilen Elemente sind dabei unter den ersten kondensierten Phasen (u.a. Lodders et al., 2009). Allerdings wurden bisher keine ähnlichen Vorhersagen für andere, stellare, Quellen gemacht. Croat et al. (2013) haben hingegen RMNs entdeckt, die anscheinend mit präsolarem Graphit assoziiert sind und sich demnach außerhalb unseres Sonnensystems gebildet haben könnten. Ähnliche präsolare, in Graphit eingeschlossene RMNs sollten auch in den Säurerückständen vorkommen, da die Graphitkörner aufgelöst wurden (vgl. Abschnitt 4.1). Des Weiteren ist natürlich auch die Existenz präsolarer RMNs, die nicht in Zusammenhang mit Graphit vorkommen, nicht von vornherein auszuschließen. Beides steht nicht im Widerspruch zu der Tatsache (siehe Ru-Messungen in Kapitel 5), dass die Mehrzahl der RMNs solaren Ursprungs ist.

Daher wird im Folgenden eine Gleichgewichtskondensation refraktärer Metalle sowohl in der Umgebung von roten Riesensternen (im Folgenden als AGB bezeichnet), als auch nach einer Supernova-Explosion (im Folgenden als SN bezeichnet) vorgestellt. Den Rechnungen zu Grunde liegt das bereits im vorigen Kapitel vorgestellte Modell (nach Palme & Wlotzka, 1976), welches entsprechend abgeändert wurde.

In AGB-Sternen findet während der thermisch pulsierenden Phase der s-Prozess statt, sodass für die hier durchgeführten Berechnungen der reine Anteil an s-Prozess-Elementen berücksichtigt wird. Im Zuge einer SN-Explosion (Supernovae des Typs II) können wahrscheinlich Elemente durch den r-Prozess (Farouqi et al., 2010) gebildet werden und in der sich ausdehnenden Gaswolke kondensieren, daher wird für diesen Fall der reine Anteil an r-Prozess-Elementen berücksichtigt. Zu beachten ist allerdings, dass auch andere Orte wie z.B. Neutronenstern-Verschmelzung für den r-Prozess diskutiert werden. Für die Elementhäufigkeiten für beide Fälle wurden die von Arlandini et al. (1999) („stellares Modell“) durch die Auftrennung der solaren Häufigkeiten in s-Prozess und r-Prozess Anteile erhaltenen Werte übernommen (Tabelle 6). Alle s- bzw. r-Nuklid-Häufigkeiten wurden um den Faktor 30 erhöht, um eine realistische Anreicherung der neu synthetisierten Elemente in den Sternen / dem Auswurfmaterial

zu simulieren. So wie in Lodders & Fegley (1995, 1997) wurden auch hier für den AGB-Fall solare Häufigkeiten der Hauptelemente H, He, Fe, Ni, Co und V zu Grunde gelegt, sowie ein Druck von 10^{-5} bar.

Im Fall der Supernova (oder alternativer r-Prozess-Quellen) gibt es keine gesicherte Erkenntnis für die Häufigkeiten der leichten, häufigen, Elemente, die den Dampfdruck im Bereich der möglichen RMN-Kondensation dominieren würden. Hier wurde daher fiktiv mit den gleichen Annahmen wie im AGB-Fall gerechnet, um ähnliche Häufigkeiten der refraktären Metalle in der Gasphase zu haben. Dies ist nicht kritisch, da eine Reaktion der RMNs mit anderen Elementen nicht stattfindet und eine Änderung der Häufigkeiten in der Gasphase (bzw. des Gesamtdruckes) lediglich zu einer Verschiebung der Kondensationstemperaturen, aber nicht zu einer anderen Kondensationssequenz führt.

Tabelle 7: Kondensationstemperaturen (T_c) für die betrachteten Szenarien, in denen jeweils 10%, 50% und 99% eines Elements in fester Phase vorliegen.

T_c (K)	Re	Os	W	Ir	Ru	Mo	Pt	Rh	Co	Ni	Fe	V
solar, 10^{-4} bar.												
10%	1830	1829	1825	1642	1600	1597	1456	1425	1359	1358	1355	1360
50%	1813	1809	1785	1589	1556	1548	1402	1382	1349	1348	1330	1357
99%	1691	1685	1626	1487	1443	1421	1361	1361	1241	1238	1109	1256
30× s-Prozess (10^{-5} bar, C/O>1)												
10%	1807	1802	--	1598	1557	--	1421	1388	1283	1282	1278	--
50%	1772	1767	--	1550	1522	--	1362	1335	1272	1271	1254	--
99%	1649	1645	--	1457	1412	--	1290	1287	1175	1172	1134	--
30× s-Prozess (10^{-5} bar, C/O<1)												
10%	1794	1793	1788	1621	1583	1580	1453	1419	1283	1283	1278	1284
50%	1780	1776	1751	1576	1551	1544	1390	1359	1273	1271	1254	1278
99%	1668	1664	1604	1486	1440	1414	1298	1289	1175	1172	1134	1153
30× r-Prozess (10^{-5} bar, C/O>1)												
10%	1863	1862	--	1669	1622	--	1461	1428	1275	1275	1271	--
50%	1845	1840	--	1610	1569	--	1401	1372	1267	1266	1250	--
99%	1716	1710	--	1493	1447	--	1301	1286	1173	1170	1132	--
30× r-Prozess (10^{-5} bar, C/O<1)												
10%	1876	1874	1882	1674	1629	1661	1496	1435	1275	1275	1271	1290
50%	1851	1846	1872	1618	1578	1606	1407	1377	1267	1266	1250	1279
99%	1720	1713	1756	1500	1453	1477	1304	1289	1173	1170	1132	1264

Obwohl SN generell sauerstoffreich sind und AGB-Sterne erst in einem sehr späten Stadium mit Kohlenstoff angereichert werden, wurde für die hier durchgeführten Kondensationsrechnungen ein Verhältnis $C/O > 1$ vorausgesetzt. Dieses wurde so gewählt, weil die offenbar präsolaren RMNs assoziiert mit Graphit gefunden wurden und letzterer sich ausschließlich in kohlenstoffreichen Umgebungen bei $C/O > 1$ bildet. Demnach müssten eventuelle präsolare, mit Graphit assoziierte, RMNs in ähnlichen Umgebungen kondensieren. Unter solch reduzierenden Bedingungen kondensieren W, Mo und V allerdings als Karbide, anstatt in metallischer Form (Lodders & Fegley, 1997; Bernatowicz et al., 1996). Daher wurden diese Elemente bei den Berechnungen der RMN-Kondensation in diesen Umgebungen nicht mit einbezogen.

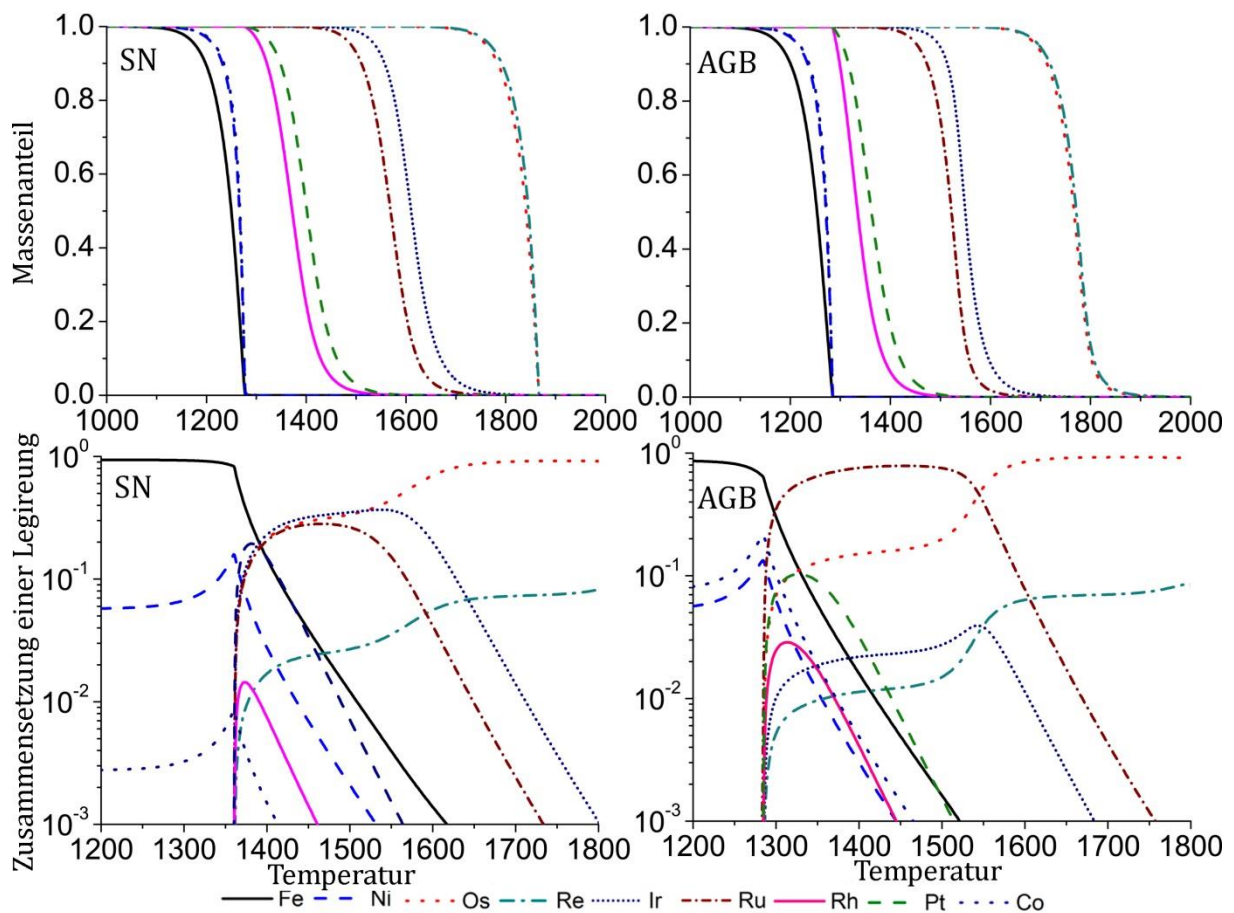


Abb. 25: Ergebnisse der r- (SN) und s- (AGB)-Prozess-Einphasenkondensationsrechnungen. Dargestellt sind im oberen Bereich die Anteile der jeweiligen Metalle, die bei einem Gasdruck von 10^{-5} bar und einer gegebenen Temperatur bei reduzierenden Bedingungen in eine gemeinsame Legierung kondensiert sind. Im unteren Bereich sind die temperaturabhängig kondensierten Massenanteile jedes Elements in einer gemeinsamen Legierung im Gleichgewicht mit einem SN-Gas und einem AGB-Gas.

In Tabelle 7 sind neben dem solaren (oxidierend) auch für den AGB-Fall (oxidierend und reduzierend) und den SN-Fall (oxidierend und reduzierend) diejenigen Temperaturen gelistet, bei denen jeweils 10%, 50% und 99% eines Elements in kondensierter Form vorliegen. Die Kondensationsreihenfolge der Elemente unterscheidet sich dabei nicht signifikant von der solaren Abfolge. Der größte Unterschied besteht in der Abwesenheit von W, Mo und V, welche als Karbide kondensieren und daher nicht in metallischer Form vorliegen. Dennoch variieren die Kondensationstemperaturen jedes Elements je nach Häufigkeiten und allgemeiner Gaszusammensetzung.

Detaillierte Kondensationskurven sowie die Zusammensetzung einer kondensierten Legierung als Funktion der Temperatur sind in Abb. 25 dargestellt. Wie auch im solaren Fall, gibt es offensichtlich insgesamt vier Kondensationsabschnitte. Re und Os sind bereits nahezu komplett kondensiert, wenn Ir und Ru zu kondensieren beginnen. Nachdem die Kondensation von Ir und Ru praktisch abgeschlossen ist, folgen Pt und Rh. Die weniger refraktären Metalle Fe, Ni und Co beginnen erst zu kondensieren, nachdem alle anderen refraktären Metalle nahezu vollständig in fester Phase vorliegen.

8.3. Vergleich chemischer Zusammensetzungen von RMNs mit denen potentieller Metallkondensate

In der Vergangenheit wurde in der Regel angenommen, dass sich die RMNs durch direkte Kondensation aus einem abkühlenden Gas solarer Zusammensetzung bildeten (u.a. Berg et al., 2009; Harries et al., 2012). Einen klaren Beweis für diese Annahme gibt es jedoch nicht, da die chemischen Zusammensetzungen einzelner RMNs nicht detailliert untersucht wurden. Auf Basis der Betrachtung einer Gesamtheit von RMN-Zusammensetzungen glauben jedoch Berg et al. (2009) und Harries et al. (2012) wenigstens einen Hinweis in Richtung eines Kondensationsursprungs der RMNs gefunden zu haben.

Um diesem Hinweis nachzugehen und einen Kondensationsursprung eventuell verifizieren zu können, werden im Folgenden die chemischen Zusammensetzungen der individuellen in dieser Arbeit beobachteten RMNs (siehe Anhang) detailliert untersucht. Zu diesem Zweck werden diese Zusammensetzungen mit denen potentieller Metallkondensate anhand von vor allem Elementverhältnissen verglichen.

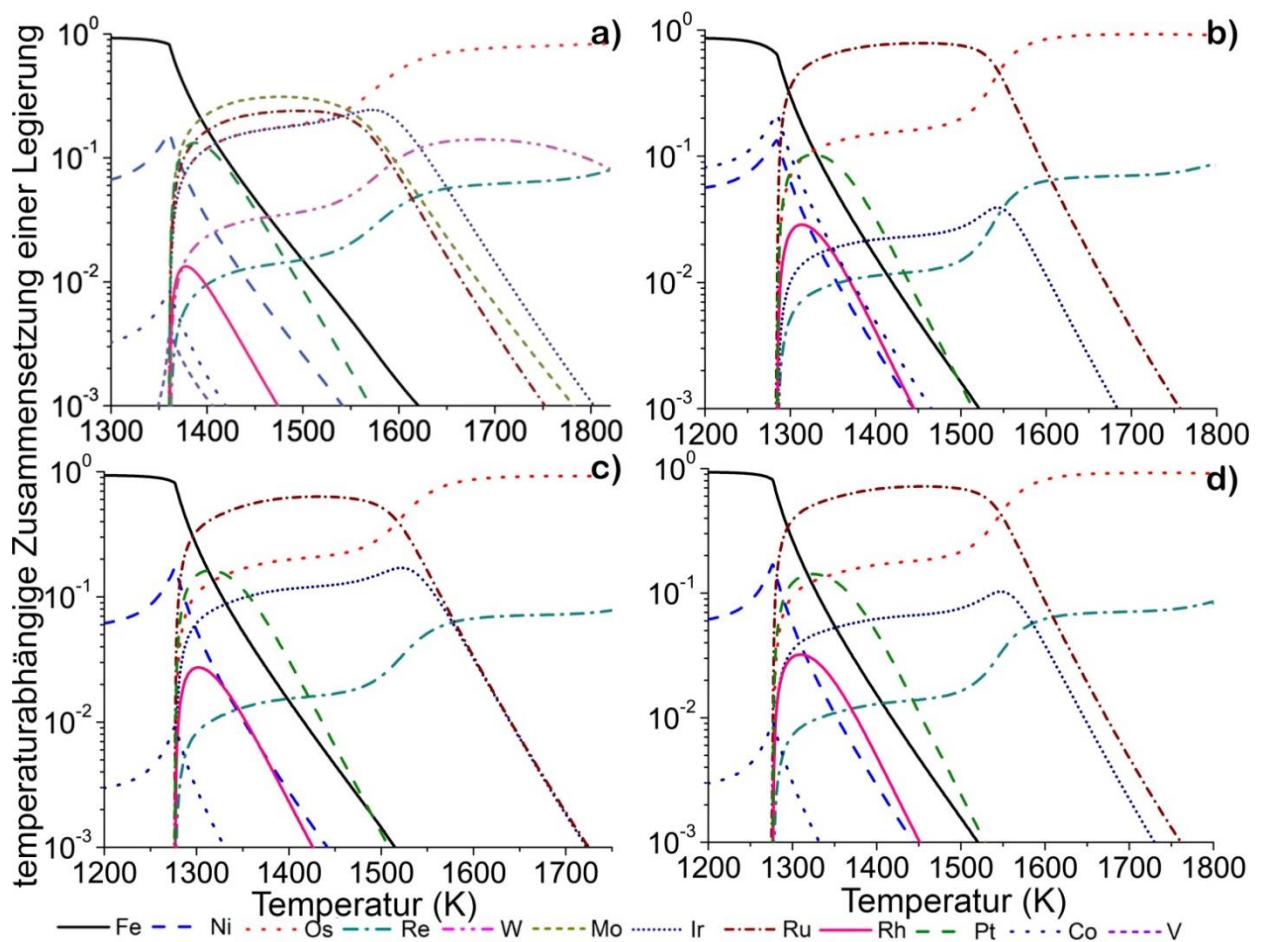


Abb. 26: Temperaturabhängig kondensierte Massenanteile jedes Elements in einer gemeinsamen Legierung im Gleichgewicht mit a) dem solaren Gas bei 10^{-4} bar, b) einem $30\times$ s-Prozess-Nuklid angereichertem Gas bei 10^{-5} bar, c) einem solaren Gas gemischt mit $10\times$ s-Prozess-Nuklid angereichertem bei 10^{-5} bar und d) einem solaren Gas gemischt mit $30\times$ s-Prozess-Nuklid angereichertem bei 10^{-5} bar.

Die Basis bieten die in 8.1 und 8.2 berechneten Zusammensetzungen für Metallkondensate. Abb. 26a zeigt zunächst eine Übersicht der so bestimmten temperaturabhängig kondensierten Massenanteile jedes Elements in einer gemeinsamen Legierung im Gleichgewicht mit dem solaren Nebel. Entsprechende Zusammensetzungen für Kondensation aus einem Gas bestehend aus reinen s-Prozess-Metallen bzw. einer Mischung solcher Gase mit solarem Material, wie in den Winden kohlenstoffreicher Sterne nach dem „third dredge-up“ zu erwarten (u.a. Bernatowicz et al., 2005; Straniero et al., 1997) und mit den in Tabelle 6 angegebenen Parametern, sind in Abb. 26b-d gezeigt. Die Zusammensetzung potentieller Kondensate bei jeder Temperatur zwischen 1200 und 1800 K kann so direkt in Abb. 26 abgelesen werden. Für einen übersichtlicheren Vergleich werden allerdings die Elementverhältnisse betrachtet.

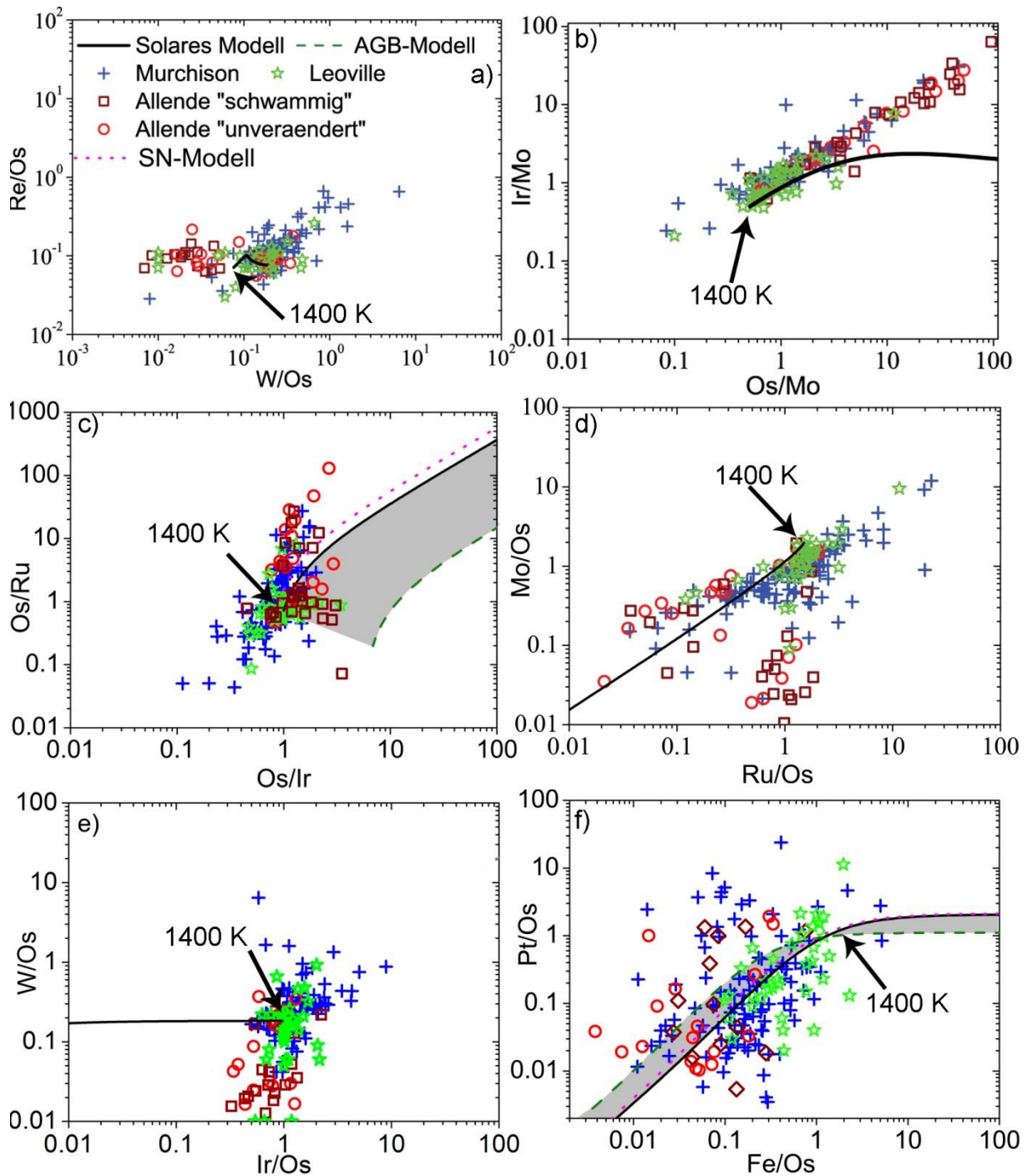


Abb. 27: Verschiedene Elementverhältnisse (in Gew%) für alle gemessenen RMNs aus den Säurerückständen im Vergleich zu berechneten Kondensaten (schwarze, pinke und grüne Linie) zwischen 1400 K (am schwarzen Pfeil) und höheren Temperaturen bis zu 1855 K. Der graue Bereich in c) und f) spiegelt die Kondensation in einem Gas angereichert an s-Prozess-Nukliden wider.

Für einen aussagekräftigen Vergleich besonders der Nebenelemente werden im Folgenden nur die RMNs aus Säurerückständen betrachtet, da hier bei den EDX-Messungen tendenziell weniger Störeffekte bzw. Matrixeffekte durch andere Phasen wie CAI-Minerale auftreten. Die Zusammensetzungen der RMNs aus den Dünnschliffen entsprechen aber generell auch denen der Rückstände.

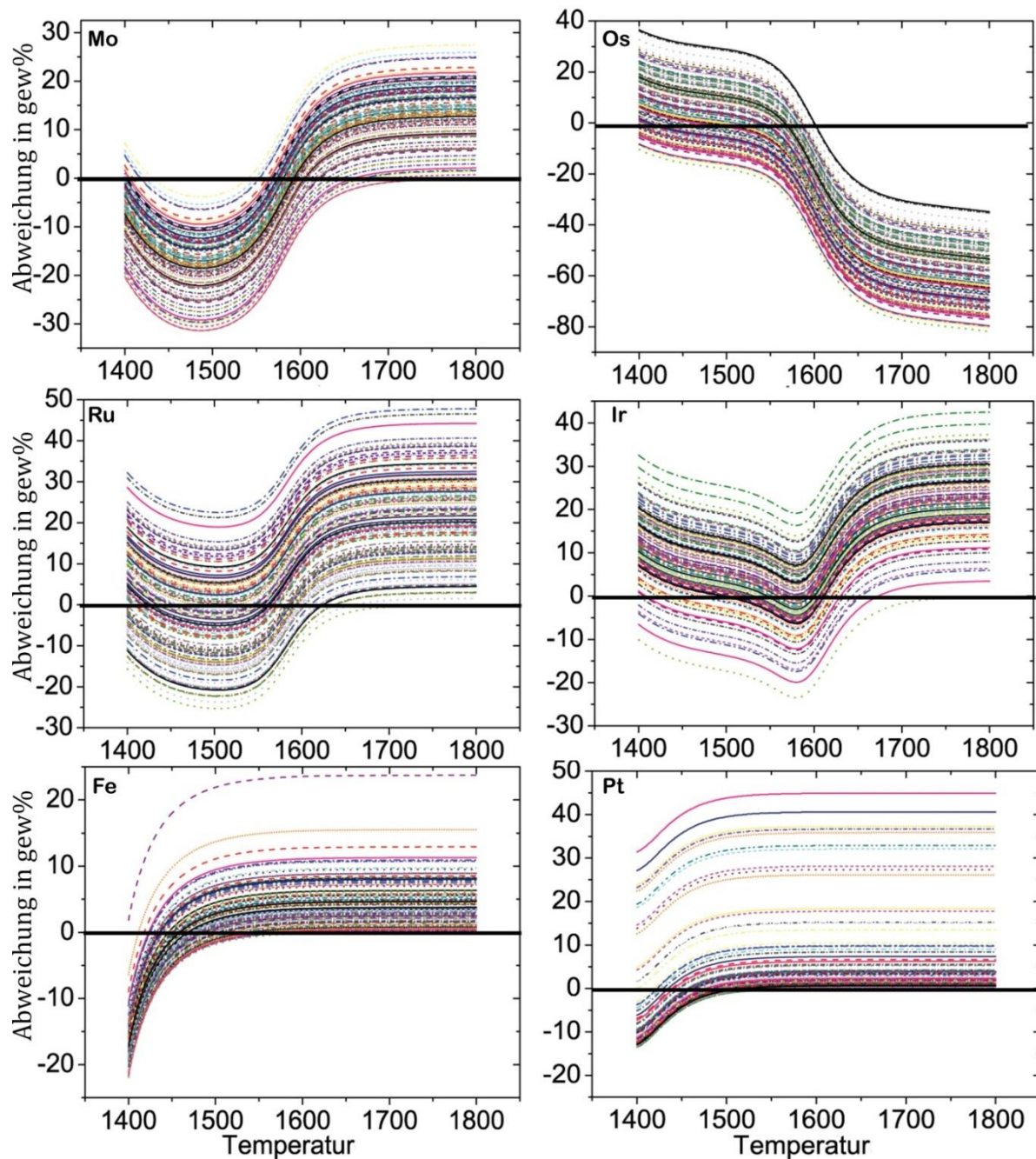


Abb. 28: Abweichungen der Gehalte von sechs Elementen (Mo, Os, Ru, Ir, Fe, Pt), die in Murchison-RMNs gemessen wurden zu den erwarteten Gehalten von solaren Metallkondensaten. Jede bunte und/oder gestrichelte Linie repräsentiert ein RMN.

Im Vergleich der erwarteten Zusammensetzungen mit denen der RMNs aus Säurerückständen (Abb. 27) und aus in-situ beobachteten RMNs (Abb. 21) ist sofort erkennbar, dass die RMNs keinem offensichtlichen Trend folgen.

Das berechnete einfache Kondensationsmodell ist in Abb. 21 und Abb. 27 als schwarze Linie für eine solare Kondensation dargestellt. Abb. 27c und f enthalten zusätzlich als grün-gestrichelte Linie die präsolare Kondensation (Diskussion in 8.4.2) in s-Prozess-angereicherter Umgebung („AGB“) sowie als pink-gepunktete Linie die Kondensation in r-Prozess-angereicherter Umgebung dargestellt. Die beobachteten Zusammensetzungen liegen mehr oder weniger willkürlich verteilt um den Endpunkt der berechneten solaren Kurven, an dem die Kondensation der refraktären Metalle bei etwa 1400 K nahezu abgeschlossen (vgl. 8.1) ist und wo daher die solaren Elementverhältnisse vorliegen. Folglich streuen die Verhältnisse der Gehalte an refraktären Metallen der RMNs um den solaren Wert. Bemerkenswert ist die relativ geringe Streuung im Verhältnis Os/Ir, welches bei fast allen RMNs nahe dem solaren Wert von ~ 1 liegt.

Problematisch ist jedoch, dass dieses Verhältnis bei vielen RMNs über diesem Wert liegt, bei vielen jedoch auch darunter. Aufgrund des geringeren Dampfdrucks kondensiert Os bei der kanonischen Sauerstoff fugazität (fO_2) des solaren Nebels früher als das weniger refraktäre Ir. Bei fortschreitender Kondensation wird demnach solange Ir in die bestehende Legierung inkorporiert, bis beide Elemente vollständig kondensiert sind und von anfänglichem hohem Os/Ir schlussendlich das solare Verhältnis erreicht ist. Os/Ir darf bei einer Kondensation im solaren Nebel daher den solaren Wert nicht unterschreiten und die Häufigkeit von Ir sollte nie die von Os übersteigen. Dies steht im Gegensatz zu den beobachteten RMN-Zusammensetzungen und ähnliches gilt ebenfalls für die Verhältnisse Ir/Ru = 0.38 und Mo/Ru = 1.43 (solare Werte aus Lodders, 2009). Einige RMNs haben zudem im Vergleich zu anderen einen deutlich erhöhten Fe- und Ni-Gehalt bzw. deutlich geringeren Mo- und W-Gehalt. In diesen Fällen handelt es sich zumeist um RMNs aus Allende, wo die Ursache wahrscheinlich eine Addition oder Verarmung an bestimmten Elementen während einer möglichen Alteration ist. Dies wird in Kapitel 10.4 näher diskutiert.

Für einen zusätzlichen Überblick stellt Abb. 28 die Abweichung aller gemessenen Zusammensetzungen der Murchison RMNs (aus den Säurerückständen) im Vergleich zu theoretischen solaren Kondensaten im relevanten Temperaturbereich dar. Bei einer guten Übereinstimmung müsste für jedes individuelle Nugget die schwarze Linie (0%

Abweichung) von den Kurven für alle sechs gezeigten Elemente bei derselben Temperatur geschnitten werden. In vielen Fällen gibt es zwar Überschneidungen mit der Nulllinie, allerdings ohne Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Elementen. Weiterhin werden Abweichungen von bis zu 40 Gew% beobachtet und etwa die Hälfte der RMNs schneidet für Ir, Ru und Pt nicht einmal die schwarze Linie. Über den gesamten Temperaturbereich erreicht die für Kondensation erwartete Häufigkeit dieser Elemente nicht die in diesen RMNs beobachtete Häufigkeit.

Eine Korrelation zwischen beobachteten RMNs und dem berechnetem Modell ist daher nicht vorhanden, sodass ein Kondensationsursprung der RMNs im solaren Nebel als äußerst unwahrscheinlich angesehen werden muss. Eine präsolare Kondensation aus s- oder r-Prozess angereichertem Material kann aufgrund fehlender Übereinstimmung der Elementverhältnisse – beispielsweise von Ru, Os und Ir (Abb. 27c) – für die meisten ebenfalls ausgeschlossen werden.

8.4. Kondensationsszenarien und Bezug zu RMNs und ihren Wirtsmineralen

8.4.1. Solarer Fall

In Kapitel 8.3 wurde gezeigt, dass sich die extrem variablen Zusammensetzungen der RMNs nicht mit einem einfachen Kondensationsmodell erklären lassen. Aus diesem Grund werden im Folgenden verschiedene Kondensationsszenarien vorgestellt, die zu variablen Zusammensetzungen kondensierter Legierungen führen könnten. Grundsätzlich wird eine simultane Kondensation von CAI-Mineralen (u.a. Ebel, 2006; Grossman, 2010) und refraktären Metallen (Palme & Wlotzka, 1976; Lodders, 2009) angenommen, die jeweils von unterschiedlichen Modellen beschrieben werden. Diese kann auf unterschiedliche Art erfolgen.

- a) *Direkte Gleichgewichtskondensation von Metallen unabhängig von der Mineral-kondensation.* Dieser Fall wurde in 8.3 diskutiert.
- b) *Gleichgewichtskondensation der Metalle und Minerale.* Wenn beide Materialien gleichzeitig kondensieren (was in einem abkühlenden solaren Gas nicht verhindert werden kann), müssten Re-, Os- und W- reiche Partikel in Korund oder Hibonit eingeschlossen, so aus dem Gleichgewicht mit dem Gas entfernt und ihre Zusammensetzung „eingefroren“ werden. Allerdings lag zum Zeitpunkt dieser Arbeit

keine Studie vor, in der RMNs überhaupt innerhalb von Korund gefunden wurden. Abb. 29a zeigt anschaulich die Kondensationssequenz von Mineralen und Metallen, welche simultan, also in einem ähnlichen Temperaturintervall abläuft. Beide Sequenzen sind offenbar mehr oder weniger in drei Temperaturabschnitte unterteilt. Diese drei Abschnitte sind in Abb. 29b und c in einem pseudoternären Plot dargestellt, welcher dem Vergleich der erwarteten Zusammensetzung für Kondensate mit den tatsächlichen RMN-Zusammensetzungen in bestimmten Mineralen dient.

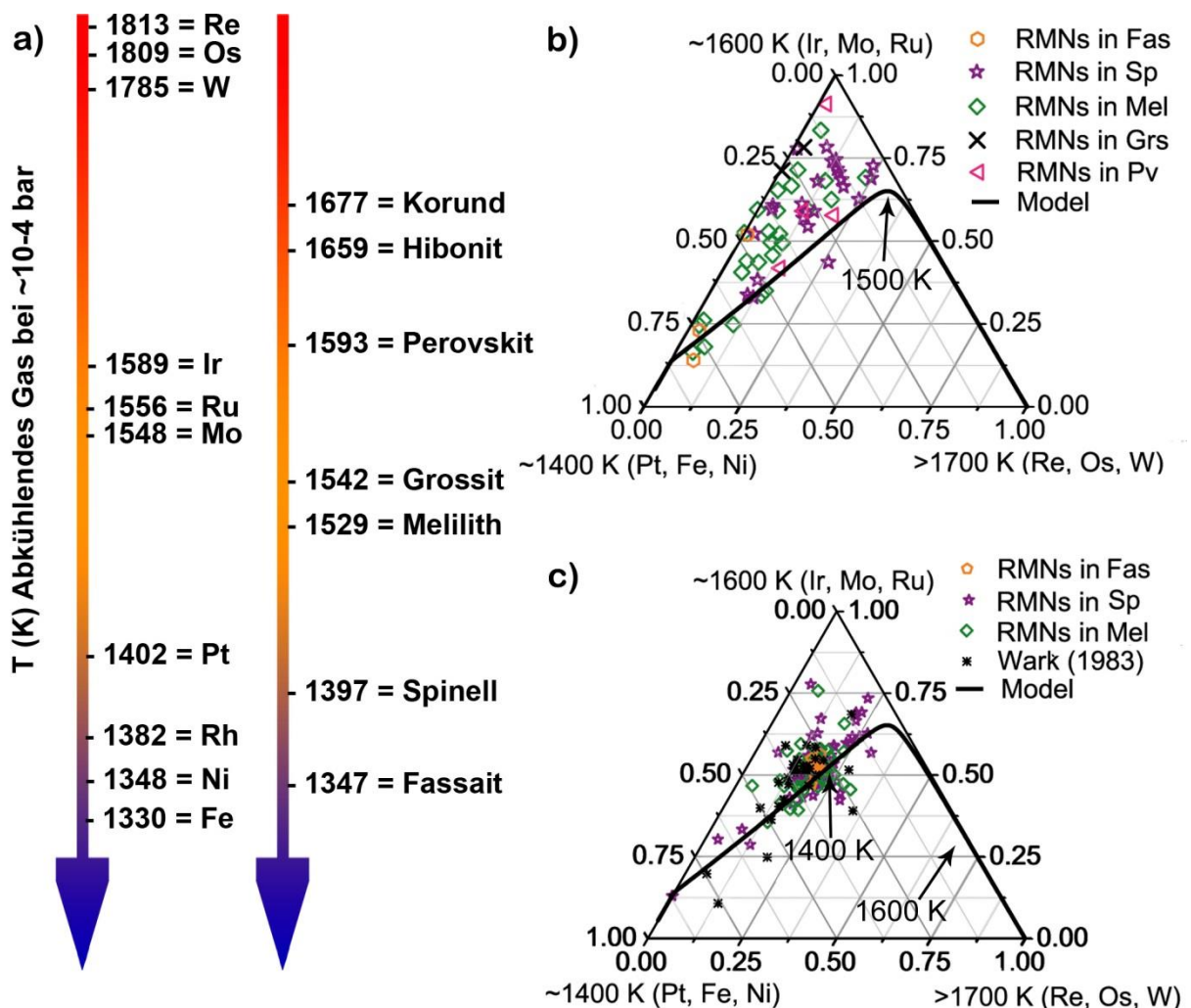


Abb. 29: a) Kondensationssequenz der refraktären Metalle im Vergleich mit simultan kondensierenden Mineralen bei 10^{-4} bar (nach Lodders, 2003). Bei der für die Metalle angegebenen Temperatur sind jeweils 50% kondensiert. b)-c) Pseudoternäre Diagramme der Elementgehalte der RMNs in verschiedenen Mineralen aus b) dem höchst primitiven Acfer 094 und c) Allende. Die drei Ecken entsprechen den drei Kondensationsphasen der Metalle und Minerale, die in a) erkennbar sind. Es ist offensichtlich, dass die RMN-Zusammensetzungen weder die Kondensationstemperatur ihrer Wirtsminerale widerspiegeln, noch eine klare Korrelation zwischen RMNs und Wirts-Mineralen vorherrscht. Grs=Grossit, Pv=Perowskit, Sp=Spinell, Mel=Melilith, Fas=Ti-Pyroxen (Fassait).

In dieser Studie konnten demnach keine Os-, W- und Re- reichen Partikel beobachtet werden, welche einen entsprechend geringen Gehalt an Ir und/oder Mo bzw. Ru haben (Abb. 29b und c), weder in Hibonit noch in anderen Mineralen.

RMNs, die in Hochtemperatur-Mineralen wie Perowskit eingeschlossen sind, korrelieren offenbar nicht mit den Kondensationstemperaturen ihrer Wirtsminerale. Eine weitere Komplikation ist, dass im Gleichgewicht kondensierende Minerale bei fortschreitender Kondensation mit dem Gas reagieren, um pseudomorph durch weniger refraktäre Minerale ersetzt zu werden (Grossman, 2010). Beispielsweise wird Korund durch Hibonit ersetzt, welcher seinerseits durch Grossit und/oder Spinell ersetzt wird. Folglich müssten RMNs, die in Spinell gefunden werden, ursprünglich in Korund eingeschlossen worden sein und demnach einen sehr hohen Gehalt an Os und W haben sowie signifikante Mengen an Re anstatt relativ zu diesen Metallen angereichert mit Ir, Mo oder sogar Pt zu sein.

c) *Fraktionierte Mineralkondensation simultan mit Gleichgewichtskondensation der Metalle.* RMN-Zusammensetzungen, die mit denen der Kondensationstemperatur der Wirts-Mineralen kompatibel sind, könnte man möglicherweise erhalten, wenn kondensierende Minerale, dem Modell von (Petaev & Wood, 1998) entsprechend aus dem Gleichgewicht entfernt wurden und nicht weiter mit dem Gas reagierten.

Bei dieser Kondensationsvariante müssten die RMNs dennoch und entgegen den Messergebnissen eine Systematik in ihren Zusammensetzungen zeigen. Die Elementverhältnisse von Os/Ir, Ir/Ru und Mo/Ru dürften, wie in 8.3 beschrieben nicht unter den solaren Wert bzw. im stellaren Fall nicht unter den in der präsolaren Quelle fallen. Es gibt keinen realistischen volatilitäts-kontrollierten Prozess, der solche Verhältnisse erklären kann. Eine weitere Komplikation ist, dass diese Variationen innerhalb ein und desselben CAIs (z.B. A39; Abb. 21) beobachtet werden. Zwar wäre es möglich $Os/Ir < 1$ bei höherer Sauerstoffugazität, beispielsweise $fO_2 = -3.36$ (Palme et al., 1998) zu erhalten, jedoch ist diese Fugazität deutlich höher als für den solaren Nebel (oder auch für die stellaren Bedingungen) angenommen. Vor allem würde dies auch gleichzeitig in der Abwesenheit von Mo und W oder zumindest einer deutlichen Verarmung dieser Elemente relativ zu Ru und/oder Ir resultieren (Palme et al., 1998). Beides wurde in den Zusammensetzungen der in-situ untersuchten RMNs nicht beobachtet. Außerdem ist eine Zunahme von fO_2 während der Kondensation höchst unwahrscheinlich, da die Kondensation von Mineralen/Oxiden

Sauerstoff aus dem Gas entfernt, was zu einer sinkenden, nicht zunehmenden, Fugazität führt. Aufgrund dieser Ergebnisse kann eine Alteration der RMNs unter höheren fO_2 ausgeschlossen werden, da diese nicht in den beobachteten Zusammensetzungen resultieren würde (vgl. 10.4).

- d) *Ungleichgewichtskondensation der Metalle simultan mit Gleichgewichtskondensation der Minerale.* Ein detailliertes Modell hierfür wurde bisher nicht beschrieben, daher kann in dieser Arbeit keine konkrete Aussage bezüglich der Zusammensetzung von im Ungleichgewicht kondensierten Legierungen gemacht werden. Relevant ist diesbezüglich lediglich die Schlussfolgerung von Tanaka et al. (2002), dass sich zwar die Kondensationstemperaturen unter Ungleichgewichtsbedingungen ändern im Vergleich zu Gleichgewichtsbedingungen, nicht jedoch die Kondensationsabfolge der Metalle. Folglich ist eine ähnliche Systematik in den Zusammensetzungen kondensierter Legierungen zu erwarten wie unter Gleichgewichtsbedingungen. Man müsste also auch in diesem Fall RMNs deutlich angereichert an Os, Re und W (relativ zu allen anderen Metallen) finden, die dann in den ersten Mineralen der Kondensationssequenz anzutreffen sein sollten.
- e) *Fraktionierte Kondensation der Minerale simultan mit Ungleichgewichtskondensation der Metalle.* Falls dieses Szenario verwirklicht werden kann, wären ebenfalls Partikel angereichert in Os, Re und W innerhalb von Korund oder Hibonit zu erwarten und demzufolge auch innerhalb der CAIs. Weiterhin würde man in diesem Fall, entgegen den Beobachtungen, vermuten, dass CAIs ähnlicher Größe eine ähnliche Anzahl von RMNs beinhalten.
- f) *Ungleichgewichts- oder Gleichgewichtskondensation der Metalle, gefolgt von Gleichgewichtskondensation der Minerale.* Dieses Szenario setzt voraus, dass RMNs höhere Kondensationstemperaturen relativ zu denen der Minerale besitzen, oder beide Materialien in unterschiedlichen Regionen gebildet wurden. Falls Ungleichgewichtskondensation der Metalle vor den Mineralen realisiert werden kann, sollten die RMN-Zusammensetzungen dennoch mit den für Kondensate erwarteten Zusammensetzungen übereinstimmen. Um jedoch die beobachteten Verhältnisse von Os/Ir unter sowie Ir/Ru über dem solaren Wert innerhalb des selben RMNs zu realisieren ist gleichermaßen ein Prozess notwendig, der die Kondensation von Os und Ru stoppt, während Ir weiterhin kondensiert. Bei Weiterführen dieses Gedankens würde man bei anderen Elementen, wie Pt oder Ni

vor dem gleichen Problem stehen. Hinsichtlich des Vorkommens von RMNs mit Os/Ir- und Mo/Ru- Verhältnissen, die in beide Richtungen stark vom solaren Wert abweichen und im selben CAI eingeschlossen sind (beispielsweise CAI A39 [Abb. 21] und CAIx [Tabelle 4; Abb. 17c]), ist eine Kondensation sehr schwer zu erklären, unabhängig, ob fraktioniert oder im Gleichgewicht. Sollten RMNs vor oder unabhängig von Mineralen kondensiert sein, wäre offenbar ein anderer Prozess als die Einbettung in Minerale nötig, der die Kondensation von RMNs stoppt und gleichzeitig ihre geringe Größe und die refraktäre Natur mit Abwesenheit von Pd und Au erhält. Bei solch einem unbekanntem Prozess müssten die RMNs dennoch, wie Gas-Fest-Kondensate, zoniert sein anstatt homogen. Diese Zonierung ist jedoch in TEM-Studien weder in dieser Arbeit, noch in Harries et al. (2012) oder Eisenhour & Buseck (1992) beobachtet worden. Falls es dennoch eine Zonierung gegeben hat, welche durch Homogenisierung bei hohen Temperaturen zerstört wurde, müssten die RMNs nach der Abkühlung entmischt sein (9.1).

g) *Generelle Anmerkungen zu einer Kondensation von Metallen simultan mit Mineralen.* In allen bisher diskutierten Fällen sollten RMNs innerhalb jedes CAIs vorkommen, da kein Mechanismus im solaren Nebel bekannt ist, der die simultan gebildeten RMNs aus einem flüssigen oder festen CAI entfernt. Es wurden jedoch zwar RMNs innerhalb von CAIs mit kompaktem Schmelzgefüge gefunden (Abb. 14, Abb. 16, Abb. 17 und Abb. 18), nicht jedoch in CAIs mit einem Gefüge, wie es für Kondensate erwartet wird (Abb. 16 links). Weiterhin sollten RMNs (falls kondensiert) auch innerhalb von geschmolzenen CAIs eine volatilitäts-kontrollierte Systematik zeigen, welche nicht beobachtet wird.

8.4.2. *Präsolarer Fall*

Da RMNs von Croat et al. (2013) assoziiert mit Graphit gefunden wurden, kann ein genetischer Zusammenhang angenommen werden. Dies gilt unter Umständen auch für einige RMNs aus Säurerückständen dieser Arbeit, da diese möglicherweise im aufgelösten Graphit eingebettet waren. Croat et al. (2013) schlugen eine Einbettung der RMNs in kondensierendem Graphit vor, wodurch die RMNs aus dem Gleichgewicht mit einem präsolaren Gas entfernt wurden. Wenn dem so ist, müssten die Zusammensetzungen der eingeschlossenen RMNs jene Temperatur widerspiegeln, bei

der auch Graphit kondensiert ist. Das größte Problem besteht in den hohen W- und Mo-Gehalten der RMNs dieser Arbeit und denen aus Croat et al. (2013) (Mo = 20 Gew% und 16 Gew% bei den Croat-Nuggets aus Orgueil). Unter den angenommenen Bedingungen kondensieren W- und Mo-Karbide schon bei deutlich höheren Temperaturen, als es 10% dieser Elemente in der Metallphase (in Abwesenheit von Karbidbildung) tun würden (Tabelle 7). Bei einem Druck von 10^{-5} bar und $C/O=1,05$ z.B. kondensiert WC bei ~ 1900 K und Mo_2C/MoC kondensieren bei ~ 1600 K (Bernatowicz et al., 1996; Lodders & Fegley, 1997). In metallischer Form (bei $C/O < 1$) sind dagegen 10% der Elemente erst bei 1788 K (W) und 1580 K (Mo) kondensiert (Tabelle 7).

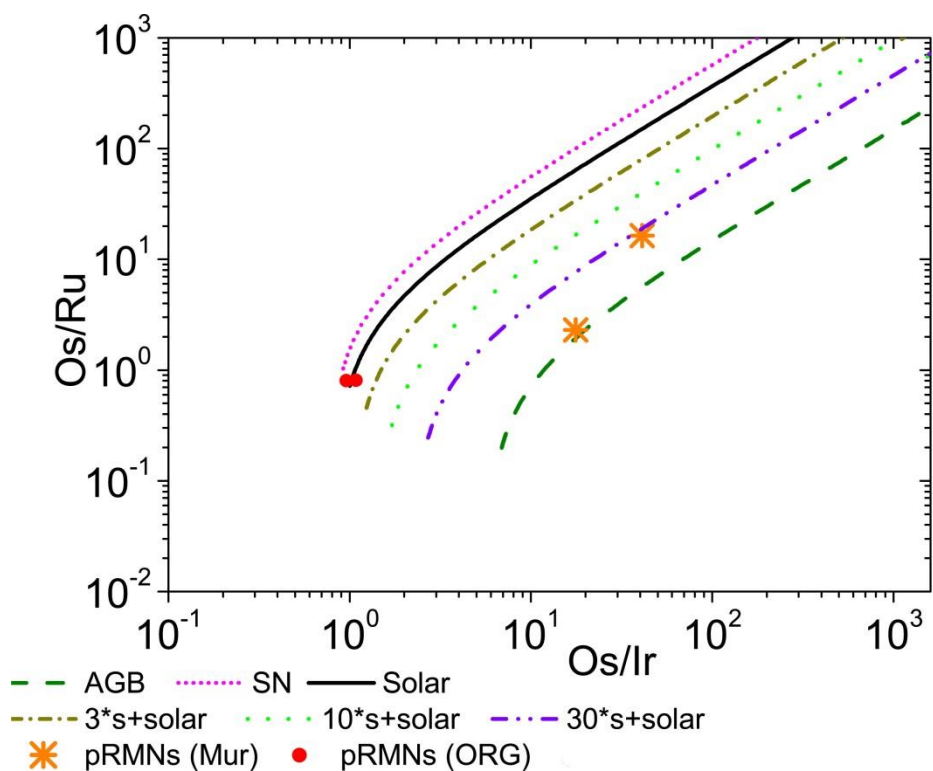


Abb. 30: Verschiedene Elementverhältnisse (in Gew%) für die von Croat et al. (2013) beobachteten pRMNs im Vergleich zu berechneten Kondensaten während der Kondensation in: einem solaren Gas (Solar), r-Prozess angereichertem Gas (SN), einem reinen s-Prozess Gas (AGB) und einem solaren Gas angereichert mit s-Prozess-Nukliden. Der graue Bereich spiegelt dabei jede Mischung zwischen einem reinen solaren und einem reinen Gas aus s-Prozess-Nukliden wider. Zum besseren Abschätzen der Mischungsverhältnisse sind drei dieser Mischungen, $3 \times s + solar$, $10 \times s + solar$ und $30 \times s + solar$ als einzelne Kurven separat dargestellt. Am Ende der jeweiligen Kurven ist die Kondensation abgeschlossen und es liegen die solaren bzw. „stellaren“ Elementverhältnisse vor.

Eine simultane Kondensation von Graphit und W-Mo-reichen RMNs ist daher äußerst unwahrscheinlich. Das gleiche gilt für Legierungen, die unter realistischeren Bedingungen in einer Gasmischung kondensiert sind (vgl. Kapitel 1.1 und Abb. 26c, d). Würde in AGB-Sternen ein höherer Druck herrschen, würde die Kondensation von Mo in der Metallphase, also auch der in der Karbidphase deutlich ansteigen (Lodders & Fegley 1995, 1997), die Karbidphase dieses Metalls würde aber dennoch deutlich früher kondensieren, als die Mo-Metallphase. Somit kondensiert Mo als Karbid, anstatt als Metall. Die Präsenz von Mo in präsolarem Zr-Ti-Karbid mit einer Häufigkeit, die relativ zu Ti sehr hoch ist (Bernatowicz et al., 1996), beweist dass Mo zum allergrößten Teil als Karbid, wenn nicht sogar komplett als Karbid kondensiert, so wie es den Vorhersagen von Lodders & Fegley (1995) entspricht.

Bei W ist die Sache komplizierter als bei Mo. Da generell für kohlenstoffreiche Sterne eine Mischung von reinen s-Prozess Nukliden und solarem Material angenommen wird (Bernatowicz et al., 2005), wurde diese von Lodders & Fegley (1995) erforscht mit dem Resultat, dass W ab einer 10 fachen s-prozess-Anreicherung relativ zur solaren Häufigkeit als Metall kondensiert, anstatt als Karbid. Wäre die Häufigkeit von W also hoch genug, wäre eine Kondensation von W-haltigen RMNs theoretisch möglich. Für Mo besteht dieser Ausweg dagegen nicht.

Falls Legierungen in AGB-Sternen kondensiert sind, bevor diese ein $C/O > 1$ erreicht haben, ist zu erwarten, dass diese später mit dem dann kohlenstoff-angereicherten Gas kurz vor der Graphitbildung reagieren und W und Mo durch Karbidbildung verlieren würden. Die Isolation vom Gas durch die Einbettung in den Graphit könnte zusätzlich zu Reaktion mit Graphit und folglich zur Karbidbildung geführt haben, so wie es beispielsweise während der Synthese von WC unter Wasserstoffatmosphäre oder im Vakuum geschieht (Chhina et al., 2007). Eine weitere Komplikation (im Standardfall) ergibt sich aus der Tatsache, dass wenn RMNs mit solch einem Gas bei höheren Temperaturen, als 1481 K (Kondensationstemperatur von SiC; Lodders & Fegley, 1997) im Gleichgewicht standen, müssen diese entweder ein Os/Ru-Verhältnis von < 1 haben in Kombination mit mindestens 1 bis 3 Gew% Ir, oder ein Os/Ru > 1 zusammen mit mindestens 6 Gew% Re (Abb. 26). Insbesondere die erwarteten hohen Mengen an Re wurden weder in dieser Arbeit, noch von Croat et al. (2013) in den vermeintlich präsolaren RMN beobachtet. Im Vergleich zu den RMNs dieser Arbeit besitzen die pRMNs aus Murchison jedoch einen deutlich höheren Os-Gehalt, welcher in Verbindung

mit einer unbestimmten möglichen s-Prozess-Nuklid-Anreicherung (relativ zu solar) dazu führt, dass zumindest zwei der Elementverhältnisse (von drei der sieben Bestandteile) der pRMNs durch Kondensation erklärbar sind (Abb. 30). Die Verhältnisse der Elemente, die keine Karbide bilden (wie Ir, Os, Ru, Pt), sind nicht durch Karbidbildung oder das C/O Verhältnis beeinflusst, sondern vielmehr allein durch ihren Dampfdruck, und geben daher einen glaubwürdigen Aufschluss über die Bildungsbedingungen der RMNs.

Pt-haltige RMNs (dieser Arbeit und aus Croat et al., 2013) können erst ab einer Temperatur um ~ 1450 K kondensieren, da erst dort Pt zu kondensieren beginnt (Abb. 25 und Tabelle 7). Diese Temperatur liegt deutlich unterhalb der Standard-Kondensationstemperatur von Graphit (zwischen 1555 K und 1600 K bei $C/O=1,05$; steigend mit steigendem C/O; Lodders & Fegley, 1995). Steigt der Druck jedoch an, so kann Pt für $C/O=1,05$ schon früher als Graphit kondensieren. Steigt jedoch auch das C/O-Verhältnis, so kondensiert Graphit wieder früher als Pt. Die genauen Bedingungen der Kondensation von Material aus AGB-Sternen sind allerdings relativ unsicher, sodass hier keine klare Aussage bezüglich der Pt und Graphit Kondensationssequenz getroffen werden kann. Bei zwei der pRMNs (Mur) ist zudem ein hoher Cr-Gehalt (bis zu 5 Gew%) zu erkennen, ein Element, welches zumindest in solarer Umgebung erst sehr spät - nachdem Fe nahezu komplett kondensiert ist - in eine bestehende Legierung kondensiert (Lodders et al., 2009), was vermutlich um mehrere hundert Kelvin unterhalb der Graphitkondensationstemperatur passieren würde. Beachtet man, dass sich die Kondensationssequenzen der Metalle in unterschiedlichen stellaren Umgebungen nicht von der im Sonnensystem unterscheiden, sollte Cr daher nicht in RMNs vorkommen. Allerdings könnte das Cr-Signal aber auch von benachbarten Chromiten kommen, womit die MUR-pRMNs auch frei von Cr sein könnten. Die anderen zwei pRMNs (ORG) plotten nahezu exakt auf den solaren Elementverhältnissen (Abb. 30) und können dementsprechend im Sonnensystem, also bei $C/O < 1$ unter Abwesenheit von Graphit gebildet worden sein.

Alles in allem ist eine gemeinsame Kondensation des Graphits und der RMNs in stellaren Umgebungen aufgrund der hohen W-, Mo- und Pt-Gehalte und des zu geringen Re-Anteils sehr schwer zu erklären.

Wie bereits in Kapitel 8.3 vorgestellt, bieten Elementverhältnisse die beste Methode Multielementlegierungen, wie beispielsweise RMNs, mit den vorhergesagten Zusammensetzungen kondensierter Legierungen zu vergleichen. Abb. 27c und f und Abb. 30 zeigen solche Verhältnisse der RMNs im Vergleich mit dem Kondensationstrend für kohlenstoffreiche rote Riesensterne-Sterne und Supernovae sowie einer Mischung der r- und s-Prozess Quellen. Wie schon für den solaren Fall gezeigt, können die meisten RMN-Zusammensetzungen nicht durch eine Kondensation in stellaren Umgebungen erklärt werden. Obwohl einige RMNs durchaus nahe des Kondensationstrends plotten, liegen die meisten Zusammensetzungen außerhalb des erlaubten Bereichs. Außerdem zeigen die Elementverhältnisse oftmals Werte weit unterhalb bzw. oberhalb der "stellaren" Verhältnisse und können nicht durch einfache Kondensation realisiert werden. Die zwei pRMNs aus Murchison (Croat et al., 2013) könnten theoretisch anhand von zwei Elementverhältnissen in stellaren Umgebungen bei $C/O > 1$ gebildet worden sein, jedoch sprechen die Mo-Gehalte sowie das fehlende Re dagegen und eventuell auch die Cr-Gehalte.

Ausschließlich die Betrachtung der chemischen Zusammensetzung im Vergleich mit dem vorgestellten Kondensationsmodell ist daher nicht in der Lage die Herkunft der pRMNs von Croat et al. (2013) und den RMNs dieser Arbeit zu verifizieren.

8.5. Zusammenfassung

Da es aufgrund fehlender Informationen über den Habitus kondensierter Legierungen nicht möglich ist, diese als Kriterium für eine Kondensationsherkunft der RMNs aus einem solaren Gas heranzuziehen, ist in erster Linie die chemische Zusammensetzung der RMNs für eine sinnvolle Aussage geeignet. Durch den detaillierten Vergleich eines einfachen Kondensationsmodells mit den Zusammensetzungen von RMNs aus Säurerückständen und solchen, die in-situ beobachtet wurden, konnte eine deutliche Aussage getroffen werden. Speziell für einen solchen Vergleich wurde eine Kondensation der refraktären Metalle innerhalb von AGB-Sternen und Supernovae berechnet, deren Kondensationsreihenfolge sich aber praktisch nicht von der Reihenfolge im Sonnensystem unterscheidet. Alles in allem gibt die chemische Zusammensetzung kaum Hinweise auf eine Bildung der hier untersuchten RMNs durch direkte Kondensation aus einem Gas solarer oder stellarer Zusammensetzung.

Im Gegensatz zu den für Kondensate berechneten Zusammensetzungen besitzen die Zusammensetzungen der RMNs keinerlei offensichtliche Systematik. Falls es Hinweise für eine Kondensationsherkunft gegeben hat, müssen diese im Zuge einer nachträglichen Veränderung der RMNs vernichtet worden sein. Betrachtet man allerdings den extrem refraktären Charakter sowie die Säure- und Oxidationsbeständigkeit der RMN-Bestandteile, ist eine solche Veränderung sehr unwahrscheinlich. Weiterhin wird im folgenden Kapitel (9.1) gezeigt, dass es Probleme im Hinblick auf die RMNs (falls kondensiert) im Zusammenhang mit der Entwicklung der Wirts-CAIs gibt. Unter der Annahme, dass alle hier untersuchten Partikel unter ähnlichen Umständen gebildet wurden, kann eine Herkunft durch Kondensation sowohl aus einem solaren Nebel, als auch in einem stellaren Umfeld ausgeschlossen werden.

Im Falle der von Croat et al. (2013) beobachteten Partikel kann anhand ihrer chemischen Zusammensetzung keine konkrete Aussage über deren Bildungsmechanismus getroffen werden. Um diese zu treffen ist die Kenntnis des meteoritischen Umfelds der pRMNs nötig. Die solaren Zusammensetzungen von zwei pRMNs deuten allerdings daraufhin, dass diese wahrscheinlich nicht innerhalb des Graphits eingebettet waren, sondern während der Extraktion (vgl. Kapitel 4, 5.1 und 6.3) der Graphite an diese angeheftet wurden. Demnach sollte auch eine Verunreinigung der Graphite mit RMNs durch die chemische Extraktion in Betracht gezogen werden, zumal Croat et al. (2013) selbst auf diese Möglichkeit hinweisen. Eine solche Verunreinigung wurde im Falle von Diamanten in Kapitel 5.1 und 6.3 nachgewiesen.

Unabhängig von einer Bildung der RMNs durch Kondensation, wäre es in zukünftigen Studien sinnvoll, das hier beschriebene Modell zu erweitern, beispielsweise durch die Einbindung weiterer thermodynamischer Parameter, wie Aktivitätskoeffizienten der Elemente in einer gemeinsamen Legierung oder weiterer Oxide (z.B. RuO_2) und Carbide (z.B. WC und Mo_2C).

9. Experimente zur Synthese von RMNs und zum thermischen Verhalten ihrer Zusammensetzungen

9.1. Herstellung und Tempern einer Legierung mit RMN-ähnlicher Zusammensetzung

Bisher ist nur wenig über metallurgische Eigenschaften komplexer Legierungen wie der RMNs bekannt. Um die Struktur der RMNs zu untersuchen, stellte Wark (1983) eine Legierung RMN-ähnlicher Zusammensetzung her und beobachtete zwar eine hexagonale Struktur für die gesamte Legierung, die aber dennoch aus zwei chemisch unterschiedlichen Bereichen bestand. TEM-Untersuchungen an RMNs (vgl. Kapitel 7) haben jedoch gezeigt, dass RMNs einphasig sind. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den Befunden von Wark (1983) und wurde im Folgenden durch experimentelle Untersuchungen an synthetisch hergestellten RMN-ähnlichen Legierungen studiert.

Tabelle 8: Zusammensetzung der synthetischen Legierung vor der Synthese und nach der Temperung (in Gew%)

Ausgangszusammensetzung									
	Mo	Ru	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
	18,87	23,78	8,11	2,00	11,56	4,26	15,09	12,61	3,72
Nach dem Tempern bei 1200 °C									
Hell	21,59	31,09	5,50	1,12	10,68	3,93	14,23	10,80	1,09
Dunkel	26,75	29,63	11,81	2,84	7,74	2,21	7,07	7,69	4,24

Um die Idee einer Entmischung oder Homogenisierung der RMNs verifizieren zu können, wurde eine synthetische RMN-ähnliche Legierung (Tabelle 8) angefertigt (a) und anschließend erneut erhitzt (b).

(a) Zur Synthese der Legierung - unter Aufsicht von Arnold Weible am Max-Planck-Institut für Metallforschung - diente ein Lichtbogenofen des Modells PINK LO 500 bei einer Betriebsstromstärke von 250 A zum Schmelzen der hochrefraktären Elemente W, Os, Ir, Mo, Ru, Re und Pt sowie der weniger refraktären Elemente Fe und Ni. Der Schmelzvorgang fand in einem Kupfertiegel unter Argonatmosphäre und einer fO_2 von $\sim 5,16 \cdot 10^{-26}$ bar statt, welcher an einer externen Pumpe gemessen wurde. Eine Durchmischung der einzelnen Elemente konnte durch mehrmaliges

Wenden der Legierung jeweils nach einzelnen Schmelzvorgängen gewährleistet werden. Fe und Ni wurden aufgrund ihrer hohen Dampfdrücke, der hohen Temperatur im Lichtbogen und der damit verbundenen Verdampfung erst nach vier Schmelzvorgängen der Legierung hinzugefügt, welche danach erneut drei Mal gewendet wurde. Auf diesem Weg wurde eine gut durchmischte Legierung mit wenig Evaporationsverlust von Fe und Ni realisiert. Die Abkühlung der Probe erfolgte durch das Ausschalten der Anlage sodass die Probe innerhalb weniger Sekunden auf Zimmertemperatur abkühlte. Das Ausgangsgewicht der einzelnen Metalle betrug zusammen 13,56 g. Die fertige Legierung nach den Schmelzvorgängen wog 13,04 g. Daraus resultiert ein Gewichtsverlust von 0,52 g, welcher vermutlich auf die Evaporation von Fe und Ni zurückzuführen ist.

Bei späterer Untersuchung im REM zeigte sich ein Abschreckgefüge mit zwei Bereichen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung (Abb. 31a, b), wie es ähnlich auch von Wark (1983) beobachtet wurde und deren Zusammensetzungen denen nach der Temperung (b) entsprechen. Beide Bereiche nehmen etwa 50% des Bildausschnitts in Abb. 31a ein.

- (b) Zum Tempern der Legierung diente ein senkrecht betriebener Ir-Rohrofen (bis max. 1700°C) des Modells HTRV 40-100/17 der Firma Gero. Das Ir-Rohr wurde oberhalb des Ofens auf etwa 16°C gekühlt. Die Legierung befand sich in einem Al₂O₃-Tiegel. Ein Vakuum von 10⁻⁷ mbar sollte eine Reaktion der Legierung mit umgebendem Gas verhindern bzw. vermindern. Die Temperatur wurde über ein Pt-Rh-Thermoelement Typ B gemessen. Da RMNs vermehrt in Typ B CAIs gefunden werden, wurde die Heiztemperatur für die synthetische Legierung auf 1200°C bzw. 1473 K festgesetzt.

Dies ist ähnlich der Temperatur, die von Stolper & Paque (1986) als die diejenige Temperatur ermittelt wurde, bei der Typ B CAIs aufgeschmolzen wurden. Die innerhalb dieser CAIs vorkommenden RMNs müssen demnach diese Temperaturen erfahren haben, sofern sie zum Zeitpunkt des Schmelzens bereits als RMNs vorlagen. Die Temperung der Legierung dauerte 18 Tage, anschließend wurde mit 4°C pro Stunde abgekühlt.

Nach dem Tempern zeigte die Legierung Entmischungerscheinungen, jedoch deutlich ausgeprägter, als vor der Temperung (Abb. 31c, d). Die unterschiedlichen Bereiche von denen der helle nun etwa 56% des Bildausschnitts einnimmt sind etwas klarer separiert. Tabelle 8 gibt einen Überblick über die chemische Zusammensetzung der getemperten Legierung. Os, Ir und W sind in den hellen Bereichen deutlich angereichert, wohingegen Fe und Mo in den dunklen Bereichen dominieren.

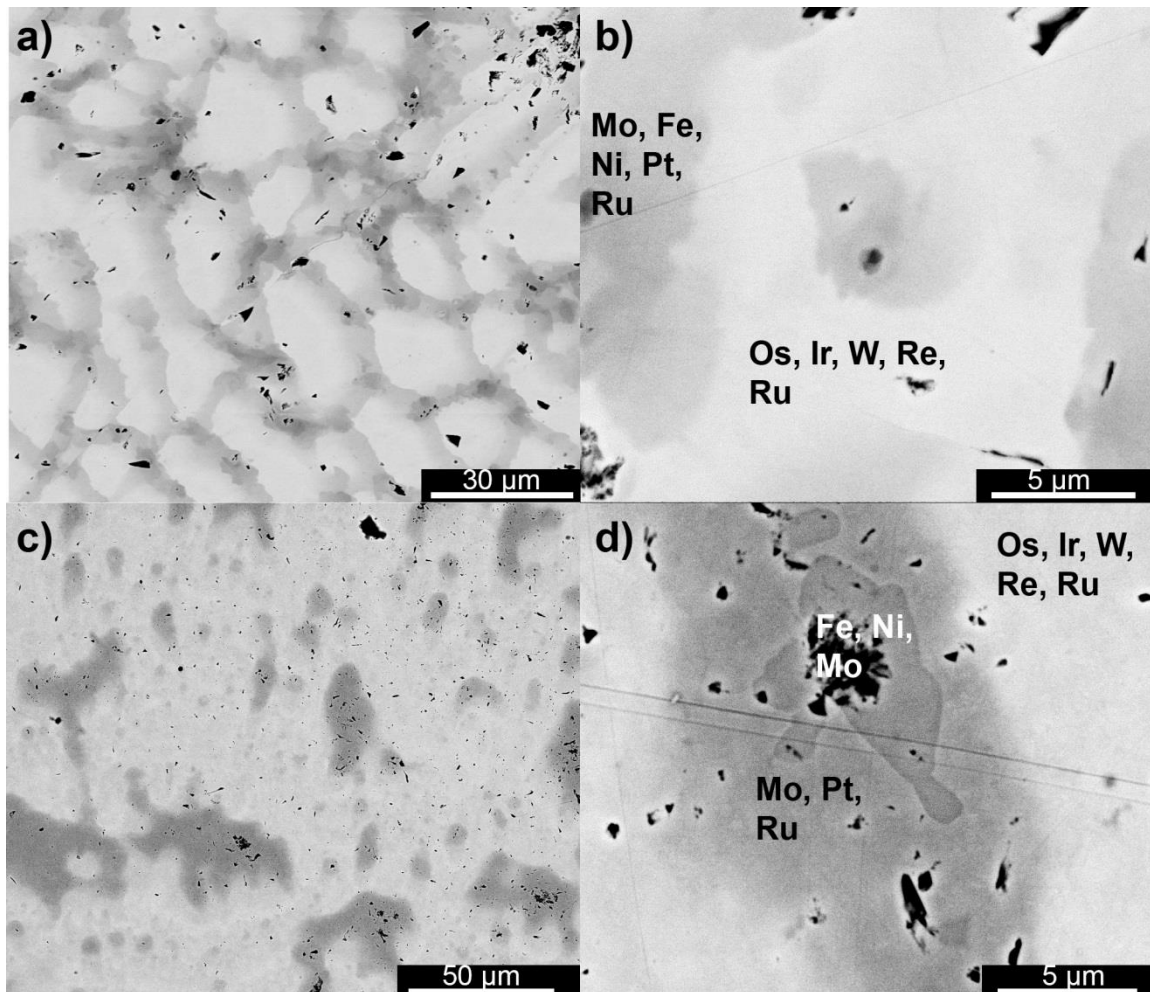


Abb. 31: Rückstreuelektronenbilder der abgeschreckten synthetischen Legierung [a-b)] und der getemperten Legierung [c-d)]. Beide Legierungen zeigen einen hellen Bereich in dem Os, Ir, W und Re angereichert sind, relativ zu den im dunklen Bereich angereicherten Elementen Fe, Mo, Ni und Pt.

Pt ist relativ zu dem hellen Bereich im dunklen Material ebenfalls deutlich angereichert. Die Häufigkeit von Ru ist etwa gleich in den beiden Bereichen. Während zwischen dem hellen und dunklen Bereich ein sanfter Übergang herrscht, hat sich nach dem Tempern innerhalb des dunklen Bereichs offenbar eine zweite Phase mit einer klaren Grenze zur

Umgebung gebildet (Abb. 31d). Eventuell kristallisierten die Elemente mit hohem Schmelzpunkt etwas früher, während die Elemente mit niedrigerem Schmelzpunkt in der Schmelze blieben, welche die schon bestehenden Kristalle umgab und sich erst später verfestigte. Dadurch könnten sich die beiden unterschiedlichen Bereiche gebildet haben. Im Zuge der Temperung wurden dann diese Bereiche noch etwas stärker von einander separiert.

Eine strukturelle Untersuchung beider Phasen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert werden, genauso wenig eine detaillierte chemische Analyse der Fe-reichen Phase. Dennoch zeigen die Ergebnisse dieses Experiments eine klare Tendenz zur Entmischung von RMN-ähnlichen Legierungen bei Temperaturen, die RMN-haltige CAIs erfahren haben.

9.2. Herstellung synthetischer CAIs mit Metallnuggets

Da eine Bildung der RMNs durch Kondensation nach den Befunden dieser Arbeit unrealistisch erscheint (vgl. 8), soll eine Ausfällung der RMNs aus einer CAI-Schmelze als alternativer Bildungsmechanismus untersucht werden. Hierzu wurde zusammen mit dem Institut für Geowissenschaften in Mainz und dem Institut für Physik in Frankfurt am Main eine synthetische CAI-Schmelze erzeugt, die mit den reinen Metallen bei hohen Temperaturen in ein Gleichgewicht gebracht wurde. Ein wesentlicher Unterschied des im Folgenden beschriebenen Experiments zu früheren Studien liegt darin, dass hier eine Vielzahl von Metallen gleichzeitig verwendet wurde, während die früheren Arbeiten sich lediglich mit dem Lösungsverhalten eines einzelnen Metalls oder höchstens zwei Metallen gleichzeitig im Gleichgewicht mit einer Silikatschmelze (u.a. Borisov & Palme, 1995; Holzheid et al., 2000) befassten. Unter diesen Bedingungen diffundieren die Metalle während der Heizphase als neutrale Spezies in die CAI- bzw. Silikatschmelze (Bennet et al., 2014; Cottrell & Walker, 2006), wobei die Menge an Metallatomen, die eine Schmelze aufnehmen kann, größtenteils vom Polymerisationsgrad dieser Schmelze abhängt. Dieser wiederum ist durch die Temperatur und die Zusammensetzung gegeben (Cottrell & Walker, 2006; Borisov & Danyushevsky, 2011). Der Kohlenstoffgehalt der Schmelze, sowie der Umgebungsdruck spielen dabei nur eine untergeordnete Rolle (Bennet et al., 2014). Um die Löslichkeit der hoch siderophilen Metalle exakt feststellen zu können, ist es notwendig die Schmelze nach dem Heizvorgang abzuschrecken und

damit eine Diffusion / Umverteilung der Metalle während der Abkühlphase zu verhindern. So bleiben sie in der nun eingefrorenen Schmelze gebunden. Im Zuge dieser Abschreckung entdeckten beispielsweise Cottrell & Walker (2006) und Capobianco & Drake (1990) nanometergroße Metallnuggets in ihren Proben, nachdem sie bei reduzierenden Bedingungen geheizt wurden.

Es ist gut möglich, dass dieser Mechanismus für den Bildungsprozess der RMNs verantwortlich ist. Bisher sind RMNs praktisch ausschließlich innerhalb von CAIs gefunden worden (Wark, 1983; Eisenhour & Buseck, 1992; Ma et al., 2009; diese Arbeit), was auf eine Bildung dieser Partikel im Zuge der CAI-Evolution hindeutet. Da viele der CAIs wiederum ein ausgeprägtes Schmelzgefüge besitzen (Wark, 1983; Simon & Grossman, 2011), könnte also die RMN-Bildung mit diesen Schmelzereignissen zusammenhängen. Besonders auffällig sind in dieser Hinsicht die Typ B CAIs des Allende-Meteoriten. Deren Zusammensetzung und Mineralogie wurden zwar in der Vergangenheit eingehend studiert (Stolper, 1982; Paque & Stolper, 1986; Mendybaev et al., 2006), jedoch wurden die refraktären Metalle dieser CAIs in diesen Untersuchungen weitgehend außer Acht gelassen. Experimente, welche einen Einblick in das Verhalten von refraktären Metallen innerhalb einer CAI Typ B-Schmelze geben, werden daher dringend benötigt.

Die RMNs stellen eine Multimetalllegierung dar, sodass zu deren Synthese mehrere Metalle mit einer CAI- bzw. Silikatschmelze ins Gleichgewicht gebracht werden müssen. In diesem Kapitel werden die ersten Experimente vorgestellt, bei denen neun Metalle zur gleichen Zeit mit einer CAI-Schmelze in ein Gleichgewicht gebracht wurden um bei unterschiedlichen Abkühlzeiten RMNs zu synthetisieren.

9.2.1. Aufbau der Schmelzexperimente und Probenvorbereitung

Um eine gute Vergleichbarkeit früherer Arbeiten mit den hier durchgeführten Experimenten zu erzielen, wurde für die CAI-Schmelze eine ähnliche Probenzusammensetzung gewählt, wie sie auch von Stolper (1982) verwendet wurde. Die Startzusammensetzung der Probe/Schmelze betrug in Gew%: 28% SiO₂, 30% Al₂O₃, 30% CaO, 10% MgO und 2% TiO₂, wobei das CaO als CaCO₃ eingewogen und später decarboxyliert wurde. Die Pulvermischung musste dazu erst bei 500 °C getrocknet und danach im Exsikkator gekühlt werden. Das getrocknete Pulver wurde zweimal 30 min. in

reinstem Aceton gemörsert, bevor es in einem Pt-Tiegel für zwei Stunden auf 800 °C und später für ebenfalls zwei Stunden auf 1200°C erhitzt werden konnte. Bevor Probenmaterial für die Schmelzexperimente in Graphittiegel überführt wurde, musste es erneut gemörsert werden. Bruchstücke der einzelnen Metalle dienten auf dem Boden der Tiegel als Metallquelle, welche mit dem darauf liegendem Probenpulver während der Heizphase in ein Gleichgewicht gebracht wurden. Die Mengen der jeweiligen Bestandteile der einzelnen Experimente sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Einwaage (in mg) der Mengen der jeweiligen Bestandteile der einzelnen Experimente (#). In #5 und #6 wurden die Metalle jeweils als Bruchstück der in Kapitel 9.1 vorgestellten Legierung hinzugegeben, anstatt als einzelne Metallbruchstücke.

#	Mo	Ru	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt	Silikat
1	1,35	1,58	1,42	1,22	1,81	1,50	8,42	3,30	1,75	364,9
2	2,21	3,48	1,17	0,78	4,68	1,13	28,0	9,25	6,47	376,7
3	2,41	2,76	1,29	1,28	7,74	0,82	9,79	14,1	5,17	379,2
4	0,74	3,82	0,91	0,40	4,40	0,59	1,48	3,85	4,85	375,4
5	6,39	9,08	1,57	0,33	3,58	1,20	4,80	3,80	0,54	369,5
6	8,24	11,7	2,02	0,43	4,61	1,55	6,19	4,91	0,69	421,3

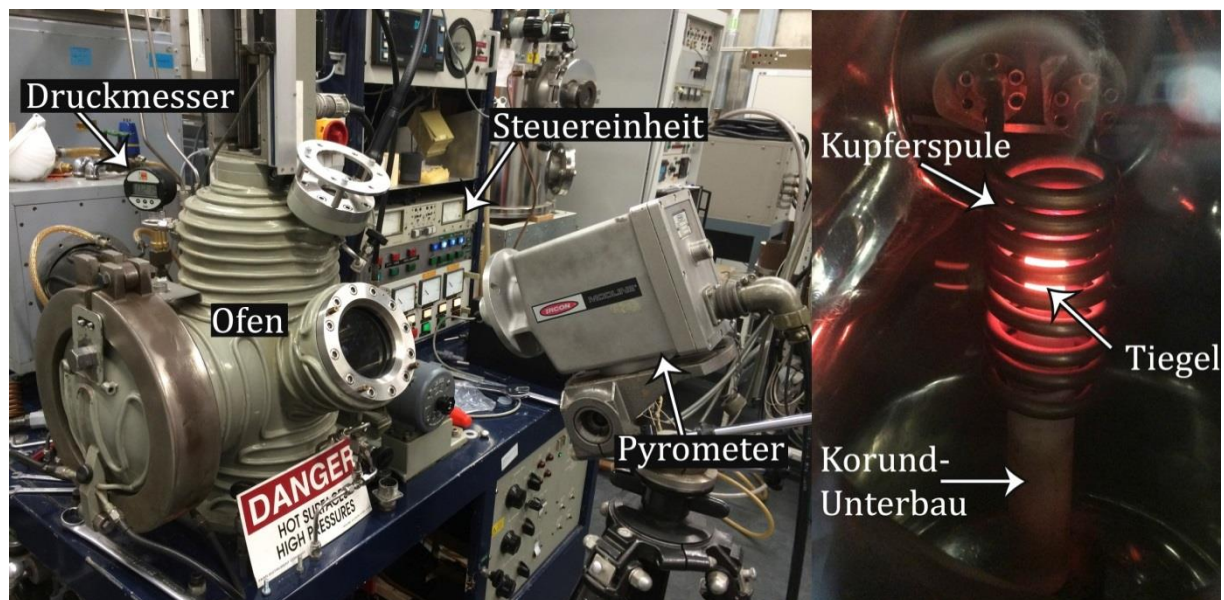


Abb. 32: Aufbau der Schmelzexperimente. Links: Darstellung des Ofens inklusive seiner Steuereinheit und der Anordnung des Pyrometers und des Druckmessers. Rechts: Darstellung der Probenkammer während der Heizphase.

Die Schmelzexperimente selbst, deren Aufbau in Abb. 32 dargestellt sind, fanden in einem Induktionsofen mit äußerer Wasserkühlung des Modells MP der Firma Arthur D. Little statt. Eine Kupferspule mit neun Windungen und einem Innendurchmesser von 2,8 cm heizte mittels eines induzierten Magnetfeldes die Graphittiegel. Die nötige Spannung, um den Graphittiegel auf etwa 1600°C zu bringen, lag bei 2,3 kV bei einem Gleichspannungsstrom von 0,6 A, der durch einen Wechselrichter in Wechselstrom gewandelt wird. Bevor die Proben geschmolzen wurden, wurde in der Probenkammer zunächst ein Vakuum von 10^{-3} mbar erzeugt, danach wurde drei mal mit Inertgas (Ar-H₂-Mischung [99% Ar und 1% H₂]) geflutet und später der Druck auf etwa 220 mbar Inertgas eingestellt. Der entsprechende Partialdruck von $2.2 \cdot 10^{-3}$ bar H₂ ist etwas höher als der für den solaren Nebel angenommene Druck von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ bar (Blander, 1979). Wesentlich ist aber vor allem, dass durch das Inertgas eine kontrollierte Sauerstoff fugazität (fO_2) ermöglicht wird. Dieses Gas wurde seitlich in den Ofen eingeführt. Zur Messung der Temperatur im Bereich zwischen 900 und 1900 °C diente ein Pyrometer von Ircon Mod Line des Typs R-99C05.

Die Abkühlzeit jedes Schmelzvorganges wurde manuell durch Reduktion der Spannung reguliert und durch Ablesen der Temperatur kontrolliert. Temperaturen unterhalb von 900 °C konnten mit dem verwendeten Pyrometer allerdings nicht gemessen werden.

Tabelle 10: Auflistung der Bedingungen, bei denen die einzelnen Experimente stattfanden sowie deren Ergebnisse. *Bei diesem Experiment löste die elektrische Sicherung aus, sodass das Abkühlen durch das Ausschalten des Ofens bedingt vermutlich innerhalb weniger Sekunden erfolgte. Pv=Perowskit, Sp=Spinel, Mel=Melilith, Ti-Px=Ti-Pyroxen.

Experiment	Dauer (min.)	Temp. (°C)	Abkühldauer bis 900 °C	Gebildete Phasen	
				Oxide	Metall
1*	15	1800	? (sek.)	Glas, Sp, Mel	Os-Fe-Nuggets
2	75	1600	30 min.	Glas, Sp, Mel	Ti-Objekte
3	75	1600	15 min.	Glas, Sp, Mel	Ti-Objekte
4	75	1600	20 sek.	Glas, Sp, Mel	Fe-Pt-Ni-Nuggets
5	75	1600	40 sek.	Glas, Sp, Mel, Ti-Px	Mo-Pt-Fe-W-Ni-Nuggets
6	15	1900	40 sek.	Glas, Pv, Sp, Mel, Ti-Px	Os-Ir-Fe-Pt-Ni-Ru-Re-Mo-Nuggets, Ru-Os-Nuggets, Ti-Mo-W-Legierungen, Komplexe Metallaggregate

Jedoch zeigte Stolper (1982), dass die Kristallisationssequenz dieser Zusammensetzungen mit der Bildung von Ti-Klinopyroxen bei ca. 1230 °C endet. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Proben nach Abkühlung auf 900 °C in ihrem Endzustand vorliegen.

Die unterschiedlichen Bedingungen sowie die gebildeten Phasen jedes Schmelzvorganges sind in Tabelle 10 aufgelistet. Im Anschluss an die Experimente wurden von den geschmolzenen Proben inklusive des Graphittiegels Anschliffe angefertigt. Dazu wurden die Proben mittels einer Diamantsäge geteilt und je Probe eine Hälfte in Epoxidharz eingebettet und anschließend mit Diamantpaste poliert. Die REM-Untersuchungen der synthetischen Proben erfolgte unter den in Kapitel 6.4 vorgestellten Bedingungen.

9.2.2. Ergebnisse der Schmelzexperimente

Einige der Proben zeigen einen signifikanten Gewichtsverlust nach dem Heizen, welcher auf Evaporation zurückzuführen ist. Der Gewichtsverlust ähnlicher CAI-Typ-B1-Zusammensetzungen unter reduzierenden Bedingungen (reinem H₂-Gas) wurde eingehend von Mendybaev et al. (2006) untersucht und ist auf Evaporation von Mg und Si zurückzuführen. Auf eine genaue Analyse des Gewichtsverlusts wurde in dieser Arbeit verzichtet. Es muss jedoch zusätzlich beachtet werden, dass die benutzten Graphittiegel ab einer Temperatur von etwa 1600°C mit Al₂O₃ reagieren, was zu einer Evaporation von Al unter der Bildung von CO₂ führt. Um den Verlust des Probenmaterials bei Temperaturen > 1600 °C möglichst gering zu halten, belief sich die Heizdauer nur auf wenige Minuten (Tabelle 10). Spinell bildet die Liquidusphase der untersuchten Zusammensetzungen (Stolper, 1982) und ist daher in fast allen Produkten die erste kristallisierende Oxid-Phase. Darauf folgen Melilith und Ti-Pyroxen, welcher aus der Ti-reichen Restschmelze hervorgeht und daher bevorzugt an Korngrenzen gebildet wird (Abb. 33b). Perowskit liegt in der Sequenz vor Spinell und bildet sich offenbar nur bei Temperaturen über 1600 °C (Tabelle 10; Abb. 33d und e). Für die Oxidphasen ergibt sich also die Kristallisationssequenz: Perowskit -> Spinell -> Melilith -> Ti-Pyroxen. Das Gefüge der synthetischen CAIs ist dem der natürlichen Typ-B1-CAIs sehr ähnlich.

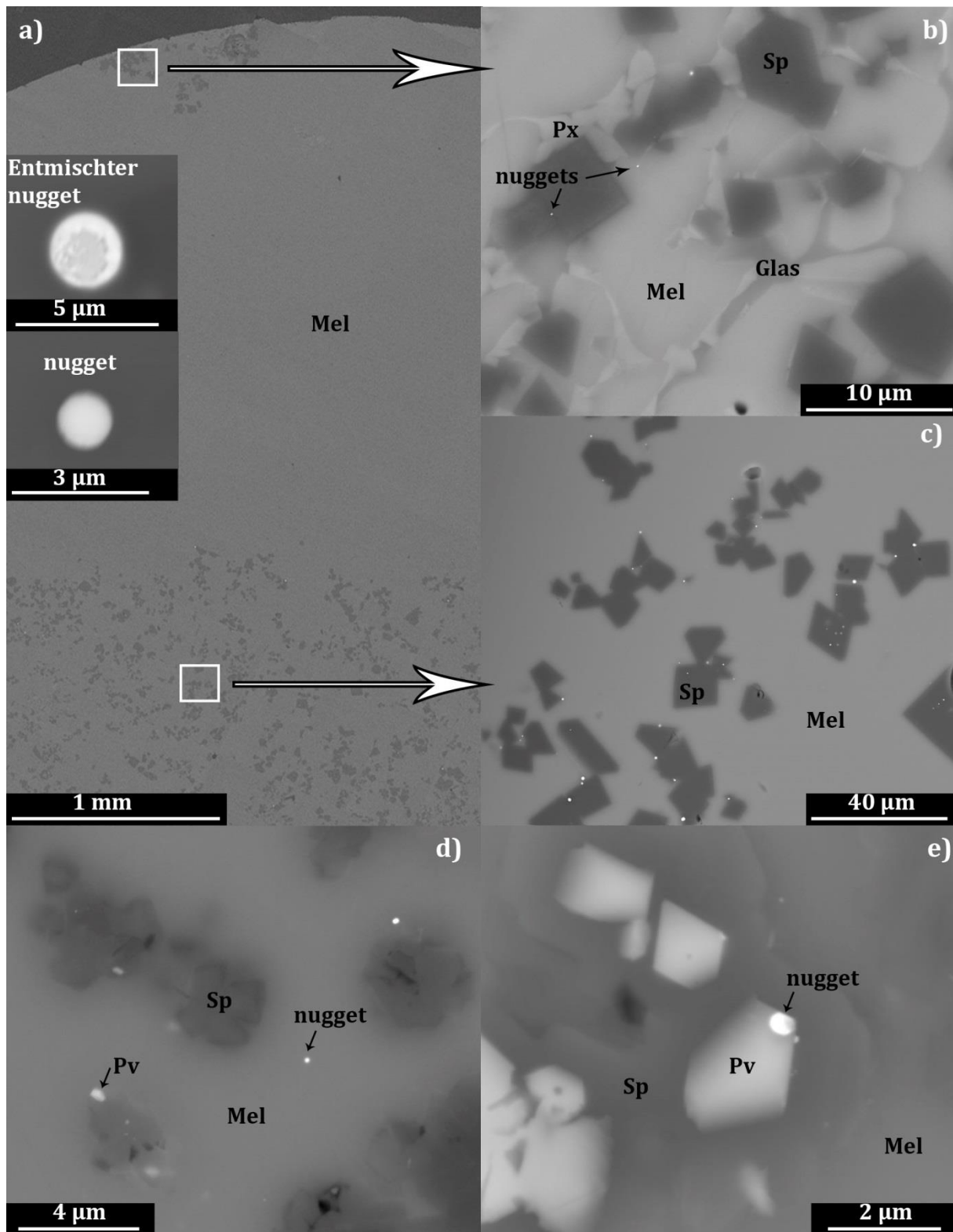


Abb. 33: Rückstreuelektronenbilder der synthetisierten Nugget-reichen CAIs. a-c) Bis 1600 °C geheizte Probe, die innerhalb von 40 sek. abgeschreckt wurde (#5). a) Übersicht der Probe mit Melilithmantel und Spinell-reichem Innenbereich. Die zwei kleinen Bilder zeigen Metallobjekte, wie sie in der Probe vorkommen; b) Äußerster Bereich; c) Innenbereich; d-e) Bis 1900 °C geheizte Probe, die innerhalb von 40 sek. abgeschreckt wurde (#6); Px=Ti-Pyroxen, Mel=Melilith, Sp=Spinell, Pv=Perowskit.

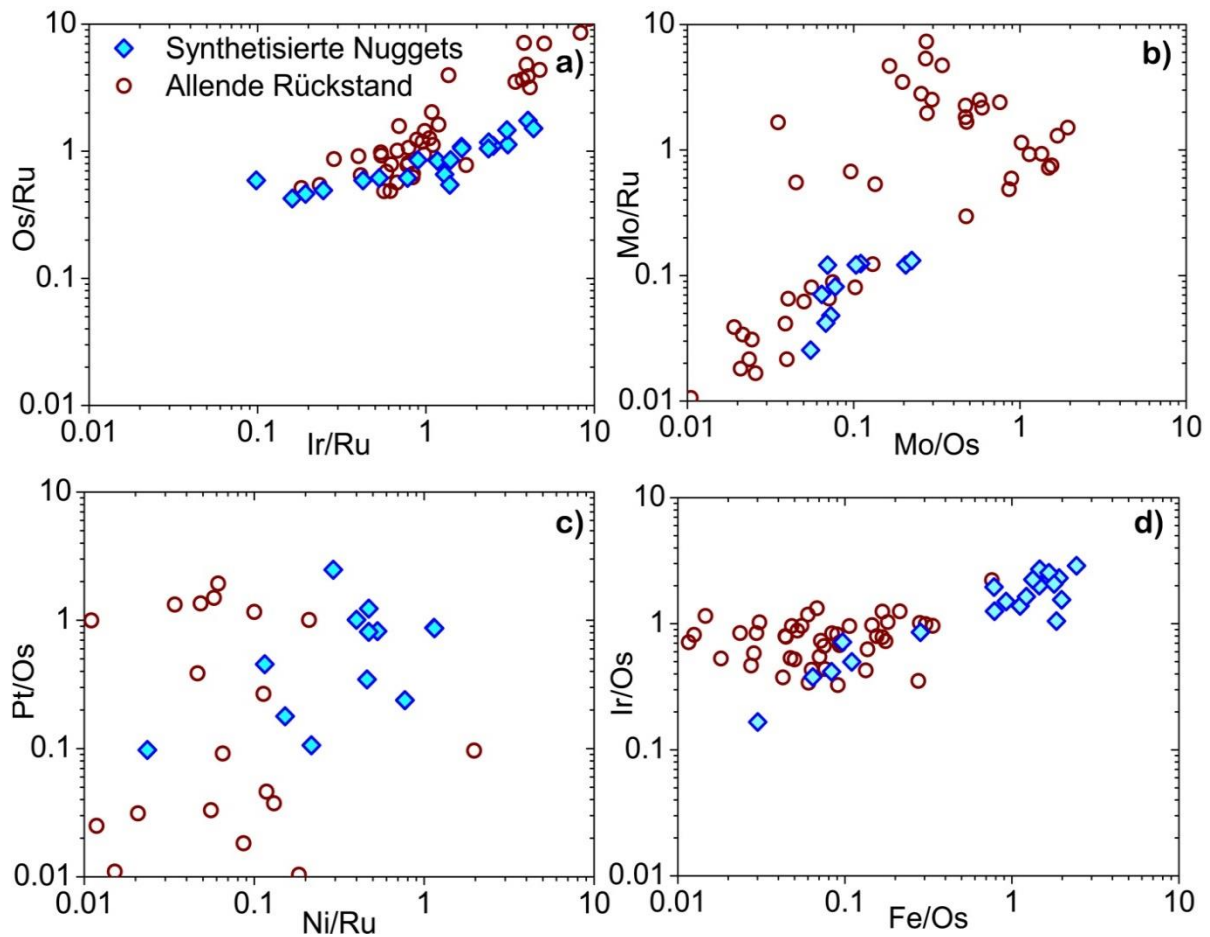


Abb. 34: Elementverhältnisse (in Gew%) für alle gemessenen synthetischen Nuggets im Vergleich zu einigen RMNs aus Säurerückständen (vgl. Kapitel 6.3; Abb. 27)

Ein Mantel aus Melilith, der bei reduzierenden Bedingungen gebildet wird (Mendybaev et al., 2006), umgibt den Innenbereich aus Melilith mit isolierten oder agglomerierten Spinellkristallen (Abb. 33a und c, synth. CAI; Abb. 14, natürlicher CAI A39).

In allen synthetischen CAIs, die in weniger als einer Minute um 700 bis 1000 °C abgekühlt wurden, sind metallische Objekte präsent. Diese liegen häufig in Form von Nanometer- bis wenige Mikrometer-großen Nuggets vor (Abb. 33b-e; Tabelle 10), die fein verteilt in allen Bereichen der Proben vorkommen und von Spinell ebenso wie von Melilith und Perowskit eingeschlossen werden. Im Melilithmantel sind sie jedoch deutlich seltener anzutreffen als im spinellreichen Innenbereich. Damit bilden sie die erste kristallisierende Phase dieser Proben.

Die Zusammensetzungen dieser Mikronuggets variieren dabei sehr stark innerhalb ein und derselben synthetischen CAI-Probe. In synthetischen CAIs, die auf bis zu 1600 °C geheizt wurden, bilden Fe, Pt, Mo und Ni die Hauptelemente der Nuggets. Hochrefraktäre Metall-nuggets, wie sie in natürlichen CAIs gefunden wurden und die

neben Fe, Pt, Mo, Ni auch Os, Ir und Ru enthalten, konnten nur in synthetischen CAIs beobachtet werden, die Temperaturen oberhalb von 1600 °C erfahren haben (Abb. 33d und e). Diese synthetischen Nuggets sind in Ihrem Auftreten, ihrer Erscheinung und den variablen Zusammensetzungen (Abb. 34; Abb. 13) den meteoritischen RMNs sehr ähnlich und können daher als synthetische RMNs bezeichnet werden. Sie enthalten jedoch nur selten W und Mo als Nebenelement.

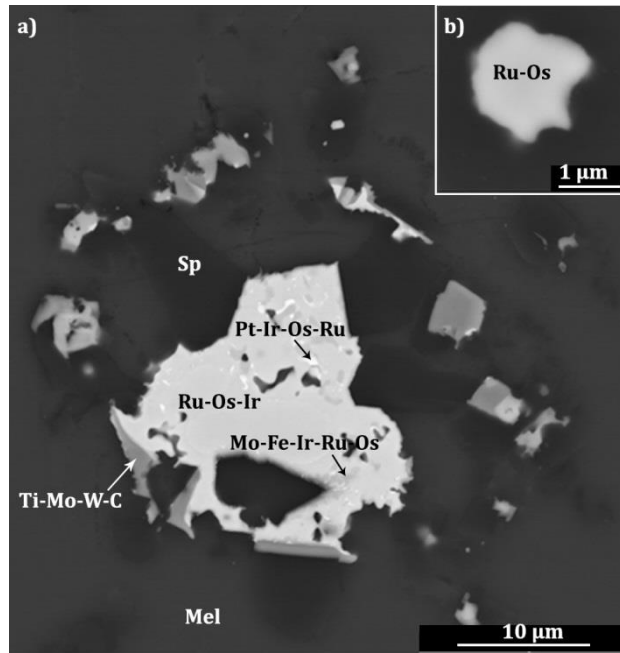


Abb. 35: Rückstreuelektronenbilder synthetisierter Metallaggregate (a) und einer Ru-Os-Legierung (b).

Diese Elemente reagieren mit dem in der Schmelze gelösten Kohlenstoff sowie mit dem Graphittiegel und bilden zusammen mit Ti komplexe Carbide.

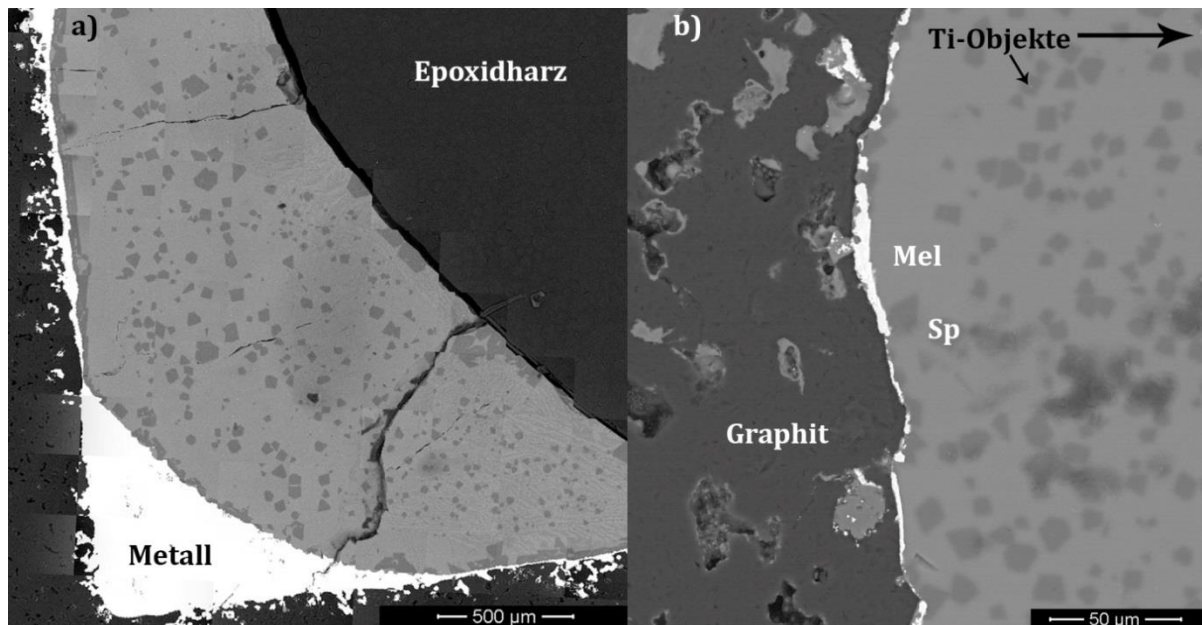


Abb. 36: Rückstreuelektronenbilder der synthetisierten, bis 1600 °C geheizten Proben ohne Nuggets. a) Innerhalb von 30 min. gekühlte Probe; b) Innerhalb von 15 min. gekühlte Probe; Mel=Melilith, Sp=Spinell.

Tabelle 11: Zusammensetzungen der synthetisierten „RMNs“ sowie die mittlere Zusammensetzung und die Standardabweichung aller 21 gemessenen Nuggets.

	Mo	Ru	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
sNugget 1	1,41	11,32	18,74	5,35	-	-	12,79	34,62	15,76
sNugget 2	6,29	51,85	0,92	-	-	4,76	30,63	5,09	-
sNugget 3	-	19,84	19,83	4,3	-	-	21,5	32,26	2,28
sNugget 4	0,63	15,88	33,25	7,6	-	-	16,73	25,9	-
sNugget 5	1,27	26,46	13,6	4,02	-	-	17,42	34,12	3,11
sNugget 6	-	30,48	14,75	3,51	-	-	18,78	23,66	8,55
sNugget 7	0,88	12,44	23,27	6,61	-	0,28	13,71	31,22	11,27
sNugget 8	1,56	12,83	21,98	6,06	-	-	15,08	30,24	12,25
sNugget 9	1,69	40,39	7,05	0,95	-	1,25	24,89	21,35	2,43
sNugget 10	5,69	43,2	2,47	-	-	4,9	25,49	18,25	-
sNugget 11	0,94	7,75	25,93	8,85	-	-	13,52	31,22	11,79
sNugget 12	0,51	18,17	16,47	5,31	-	-	9,89	25,15	24,5
sNugget 13	-	60,97	1,66	-	-	1,21	25,85	9,79	-
sNugget 14	1,1	13,54	18,91	5,42	-	0,64	14,2	31,83	14,35
sNugget 15	-	19,1	30,11	8,81	1,65	1,29	16,28	17,11	5,63
sNugget 16	-	23,6	22,26	6,26	-	-	19,89	27,59	-
sNugget 17	-	21,94	22,82	5,85	-	-	18,71	30,67	-
sNugget 18	0,5	7,65	28,16	8,79	-	-	11,56	33,34	10
sNugget 19	-	52,75	2,86	-	0,67	3,86	26	12,98	-
sNugget 20	1,47	57,81	2,22	-	-	0,66	26,71	11,13	-
sNugget 21	0,65	10,77	28,16	8,3	-	-	15,76	32,6	3,76
Mittelwert	1,21	26,61	16,92	4,59	0	0,90	18,83	24,77	6,00
Stabw	1,68	17,37	10,35	3,20	0	1,59	5,80	9,04	6,91

Daher stehen diese Elemente aufgrund des experimentellen Aufbaus nur ungenügend für die RMN-Bildung zur Verfügung. Die gemittelte Zusammensetzung dieser synthetischen RMNs sowie die Werte der 21 gemessenen synthetischen „RMNs“ sind in Tabelle 11 gelistet.

Komplexere Metallaggregate, Ru-Os-Legierungen und entmischte Nuggets (Abb. 33a und Abb. 35), wie sie auch in meteoritischem Material dieser Arbeit (Abb. 13) und früheren Studien (bsp. Palme et al., 1994) beobachtet wurden, konnten im Zuge der Experimente ebenfalls durch eine Abkühlung um 1000°C/40 sek erzeugt werden und sind neben den Nuggets auch Ausfällungsprodukte. Diese Aggregate werden demnach primär gebildet bzw. entmischen innerhalb von wenigen Sekunden. Dauert die Abkühlung Minuten oder länger, diffundieren die refraktären und hoch siderophilen Metalle aus der Silikatschmelze heraus und kristallisieren außerhalb zu komplexen mehrphasigen

Legierungen (Abb. 36), die von ihrer Zusammensetzung ähnlich der in Abb. 35 gezeigten Legierungen sind und nahezu alle am Experiment beteiligten Metalle enthalten. Aufgrund ihrer hohen Komplexität kann jedoch keine detaillierte Aussage zu ihren Zusammensetzungen getroffen werden, da dies den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde. In den abgekühlten Proben kommt es so zu einem metallischen Rand zwischen den silikatischen Proben und dem Graphittiegel. Innerhalb der synthetischen CAIs werden in diesen Fällen keine Nuggets oder Objekte refraktärer Metalle gefunden.

9.3. Zusammenfassung

Alles in allem ist es hier zum ersten Mal gelungen CAIs inklusive eines Melilithmantels und RMNs zu synthetisieren. Die Nuggets bilden sich im Zuge einer raschen Abkühlung der geschmolzenen Proben um bis zu 1000 °C in weniger als einer Minute. Weiterhin konnte auf diesem Wege auch eine Bildung von Metallkomplexen sowie eine Entmischung von RMNs festgestellt werden. Eine solche Entmischung wurde ebenfalls bei einer separaten getemperten RMN-ähnlichen Legierung nachgewiesen.

Bei längeren Abkühlzeiten von einigen Minuten diffundieren die hoch siderophilen Metalle dagegen aus der silikatischen Schmelze heraus und es bilden sich keine RMNs.

10. Physikochemische Prozesse im frühen Sonnensystem

10.1. Spekulationen zur Anreicherung der CAIs an refraktären Metallen

Wenn man CAIs und darin vorkommende RMNs verstehen möchte, ist es notwendig, einen Prozess zu kennen, der es erlaubt, die refraktären Metalle in die Minerale oder eine Schmelze der CAIs hinein zu bringen. In der Vergangenheit wurde eine Kondensation von RMNs angenommen, wobei später kondensierende Minerale die RMNs einschlossen und die resultierenden CAIs somit an refraktären Metallen angereichert sind (Berg et al., 2009). Kapitel 8 zeigt jedoch anschaulich, dass dieser Prozess nicht für die Metallanreicherung der CAIs verantwortlich sein kann, sodass über Alternativen nachgedacht werden muss. Zu diesem Zweck, werden im Folgenden spekulativ alternative Anreicherungsprozesse einer CAI-Schmelze vorgestellt, aus der

dann, wie durch die Ergebnisse in Kap. 9 nahegelegt, anschließend die RMNs im Verlauf eines schnellen Abkühlungsprozesses ausgefällt wurden.

Prinzipiell gibt es vier Möglichkeiten, einen CAI oder eine CAI-Schmelze an refraktären Metallen anzureichern, wobei die Löslichkeit der Metalle in einer CAI-Schmelze sehr hoch sein kann (vgl. Kapitel 9). Die erste Möglichkeit besteht in einer Aufschmelzung zuvor kondensierter Legierungen zusammen mit den restlichen CAI-Mineralen. Ni und Fe bestimmen mit 1726 und 1808 K hierbei den niedrigsten möglichen Schmelzpunkt der kondensierten Legierungen bzw. RMNs. Der Schmelzpunkt von RMNs angereichert an refraktärer Metalle wie W ist sicherlich deutlich höher. Da nach Stolper & Paque (1986) für Typ-B-CAIs die maximale Heiztemperatur 1673 K beträgt, ist ein solcher Aufschmelzprozess zuvor kondensierter Legierungen eher unwahrscheinlich. Ebenso erscheint unter Betrachtung partiell geschmolzener RMN-freier CAIs aus Acfer 094 (Simon & Grossman, 2011) mit reliktschen kondensierten Phasen ein geschmolzener RMN-Vorgänger zweifelhaft. Ein zweiter denkbarer Prozess beinhaltet ein Schmelzen von Mineralen, die refraktäre Metalle in Spuren enthalten und diese in die Schmelze abgeben. Metallatome könnten sich zuvor an Oberflächen kondensierender Oxide angeheftet haben, wo diese dann unter der nächsten kondensierenden Oxidschicht „begraben“ wurden. Berücksichtigt man dieses Verhalten, könnten sich so im Zuge eines partiellen Schmelz-Ausfällungsprozesses, wie beispielsweise pseudomorphes Ersetzen von Hibonit durch Spinell oder komplette CAI-Aufschmelzung, RMNs gebildet haben. Eine dritte Möglichkeit, welche durch die Ergebnisse in Kapitel 9 unterstützt wird, wäre die komplette Auflösung zuvor kondensierter Legierungen, wodurch die Metalle in die CAI-Schmelze abgegeben werden. Die vierte mögliche Erklärung wäre atomare Eigendiffusion im Gleichgewicht aus einem solaren, an refraktären Metallen angereicherten Nebel in einen metallfreien aufgeschmolzenen CAI. Hierbei wird der geschmolzene CAI durch Metaldiffusion mit dem Nebel und den refraktären Metallen ins Gleichgewicht gebracht und somit angereichert. In diesem Zusammenhang würden die Metalle von einer sinkenden Polymerisation der Schmelzen bei steigenden Temperaturen profitieren, wodurch ihre Löslichkeit steigt (Jana & Walker, 1997; Cottrell & Walker, 2006). Dieser Prozess der atomaren Eigendiffusion wird ebenfalls durch die Ergebnisse der in Kapitel 9 beschriebenen Experimente unterstützt und erscheint daher die beste Erklärung für den Anreicherungsprozess der CAIs an refraktären Metallen.

10.2. Bildung von RMNs während der Evolution früher Kondensate

In Kapitel 6 wurde gezeigt, dass RMNs der untersuchten Meteorite ausschließlich innerhalb von CAIs gefunden wurden, welche typische Schmelzmerkmale wie beispielsweise runde Kristallformen und Hohlräume ineinander verwachsener Kristalle, abgerundete spinellfreie Ränder und spinellreiche Innenbereiche (Simon et al., 1999, 2002) aufweisen. Weiterhin konnte kein RMN innerhalb von Korund beobachtet werden, einem Mineral, welches als reliktsch betrachtet wird, da es als erstes Mineral kondensiert und offensichtlich einer späteren Aufschmelzung entgangen ist (Grossman, 2010; Simon et al., 2002).

Demnach ist auch für RMNs in meteoritischen CAIs – wie für synthetische CAIs in Kapitel 9 demonstriert - eine Ausfällung aus einer CAI-Schmelze der plausibelste Entstehungsmechanismus, während eine Kondensation ausgeschlossen werden kann (vgl. Kapitel 8). Eine Bildung der Nuggets während der Aufschmelzung von CAIs, wie von Blum (1988) erwähnt, ist allerdings äußerst unwahrscheinlich, vielmehr wurden wie bei den Experimenten in Kapitel 9 die RMNs sicherlich erst nach der Aufschmelzung, und zwar während eines raschen Abkühlens der CAIs gebildet, wie es beispielsweise durch Schockwellen realisiert werden kann. Im Verlauf der Aufschmelzphase der zuvor kondensierten CAIs müssten die refraktären Metalle in die Schmelze hineindiffundiert sein, um anschließend durch eine Abkühlung innerhalb von wenigen Sekunden ausgefällt zu werden. Die fO_2 des solaren Nebels (Simon et al., 2002) war zum Zeitpunkt der CAI-Schmelzphase niedrig (Grossman et al., 2008) und auch reduzierend genug, sodass W und Mo in die Metallphase gingen anstatt Oxide zu bilden (Palme et al., 1998). Weitere Unterstützung für die Existenz dieses Mechanismus liefern die Ergebnisse von Rudraswami et al. (2011, 2014), die ähnliche RMNs innerhalb von kosmischen Kügelchen und Mikrometeoriten fanden, die während ihres Eintretens in die Erdatmosphäre innerhalb weniger Sekunden sehr hohen Temperaturen bei geringer fO_2 ausgesetzt waren.

Die RMNs haben sich somit höchstwahrscheinlich durch folgenden, durch die Experimente in Kapitel 9 bestätigten, Prozess gebildet: Im Verlauf der CAI-Schmelzphase war die Schmelze nur wenig polymerisiert und konnte refraktäre Metalle aufnehmen. Bei Abkühlung steigt diese Polymerisation jedoch stark an, wodurch die Löslichkeit der hoch siderophilen Metalle rapide sinkt (Jana & Walker, 1997; Cottrell & Walker, 2006),

was sie zu Ausfällung und Kristallisation zwingt. Dauert der Abkühlungsprozess länger, so haben die Metallatome Zeit, um die Schmelze durch Diffusion zu verlassen (wie in Abb. 36 für die Schmelzexperimente zu sehen), und ihre Oberflächenenergie dadurch zu minimieren. Alternativ könnten sie auch größere Metallkomplexe bilden (Palme & Rammensee, 1980). Bei sehr kurzen Abkühlzeiten von mehreren Sekunden oder maximal wenigen Minuten um bis zu 1000°C dagegen ist die Diffusion unbedeutend und es können nur sehr kleine Metallegierungen (Mikronuggets/RMNs) gebildet werden. Diese Nuggets haben folgende Eigenschaften, welche sowohl bei meteoritischen RMNs als auch in den synthetischen Nuggets (vgl. Kapitel 9.2.2) zu beobachten sind.

- (1) Eine kugelige Form der neugebildeten HSE-Nuggets durch die Tendenz, ihre Oberflächenenergie zu der Grenzfläche der CAI-Schmelze zu minimieren.
- (2) Die ausgefällten Mikronuggets/RMNs treten, wie in den Experimenten beobachtet (9.1), als isolierte Partikel in verschiedenen Mineralen auf. Das resultierende Gefüge zeigt sowohl Nuggets in früh kristallisierenden Spinellen als auch in der Matrix aus spät kristallisierenden Meliliten, die die isolierten Nuggets und Spinelle umgeben.
- (3) Nuggets/RMNs haben je nach Abkühlrate und Diffusionszeit unterschiedliche Größen. So besitzen RMNs in AcCAI15 Größen um 100 nm im Durchschnitt, während die Spinellkristalle desselben CAIs kaum größer als 3 µm sind. Eine etwas längere Abkühlrate ist im Gefüge von A39 sichtbar, mit Spinellen um die 50µm und durchschnittlich etwa 300 nm großen RMNs. Es kann also in gewissem Sinne eine Korrelation der Kristallgrößen und Nuggetgrößen beobachtet/angenommen werden. Ist die Abkühlzeit jedoch zu langsam, diffundieren entweder die Metalle aus dem CAI hinaus, oder es würden größere Metallobjekte gefunden.
- (4) Individuelle Nuggets sind strukturell und kompositionell homogen. Dies wird durch TEM-Analysen in Kapitel 7 und von Harries et al. (2012) bestätigt. Ist die Abschreckung einer metallischen Schmelze schnell genug, so liegen die Atome im abgeschreckten Produkt statistisch willkürlich (homogen) vor (Kleber et al., 1998). Je mehr Masse/Größe die kristallisierende Legierung hat, desto höher ist die Wärmespeicherung und desto langsamer kühlen die einzelnen Partikel ab. Bei längerer Abkühldauer haben die Atome mehr Zeit, um durch Diffusion zu entmischen, wie in Kapitel 9.1, in Wark (1983) und in Bischoff (1989) gezeigt. Auf diesem Wege, können sowohl entmischte Nuggets als auch homogene Metallpartikel innerhalb desselben CAIs (beispielsweise A39) erreicht werden.

- (5) Die Zusammensetzungen von ausgefällten Metallpartikeln variieren extrem stark, unabhängig von der Gleichgewichtszusammensetzung (vgl. 9.2.2.). Dies ist vermutlich auf unterschiedliche Diffusionsraten der Metalle während steigender Polymerisation der Schmelze (Cottrell & Walker, 2006) zurückzuführen.
- (6) Schnelles Abkühlen führt möglicherweise zu der beobachteten hcp-Kristallstruktur der Nuggets. Ru hat gegenüber den anderen Metallen der RMNs den kleinsten Atomradius und diffundiert als neutrale Spezies daher möglicherweise am schnellsten. Somit könnte Ru den hexagonalen Kristallkeim bilden, in dessen Struktur die anderen Elemente „hineinlegieren“. Alternativ könnte, wie von Harries et al. (2012) vorgeschlagen, hcp die stabile Form solcher Legierungen unter den betrachteten Bedingungen sein.
- (7) Nachdem die RMNs aus der CAI-Schmelze ausgefällt wurden, sind ihre Zusammensetzungen nicht von denen der Wirtsminerale, beispielsweise Spinell oder Melilith, abhängig und zeigen demnach, wie in Kapitel 8.4.1 festgestellt, keine Korrelation.

Etwas schwieriger zu erklären sind hingegen die in vielen Fällen beobachteten Os/Ir Verhältnisse im Bereich von Eins (Abb. 21c und Abb. 27b). Bemerkenswert ist allerdings, dass auch bei den synthetischen RMNs dieses Verhältnis um Eins streut (Abb. 34). Eine Möglichkeit wäre, dass Os und Ir aufgrund ihres ähnlichen Atomradius ein ähnliches Diffusionsverhalten haben. In diesem Fall müsste allerdings für Mo und W das gleiche gelten, was durch die Beobachtungen nicht bestätigt wird. Andererseits sind diese zwei Elemente jedoch deutlich anfälliger gegen Oxidation und ihr Verhalten ist demnach stark abhängig von der fO_2 (Bischoff & Palme, 1987). Tatsächlich sind die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften der refraktären Metalle in CAI-Schmelzen und bei geringer fO_2 bisher nur sehr wenig untersucht, sodass hier bezüglich Diffusionsverhalten und Elementverhältnissen keine konkrete Aussage getroffen werden kann. Die einzigen relevanten Hinweise, die gefunden werden konnten, stammen von Cabri et al. (1996), die eine große Menge an terrestrischen entmischten Schwefel-, W- und Mo-freien Legierungen untersuchten und bei vielen in der Tat ein Os/Ir-Verhältnis nahe Eins feststellten.

10.3. Mögliche Evolution RMN haltiger CAIs

In diesem Abschnitt wird anhand von Beobachtungen und der Ergebnisse früherer Studien eine mögliche Evolutionsgeschichte RMN-haltiger CAIs vorgestellt. Naturgemäß ist einiges davon spekulativ und sollte in späteren Arbeiten genauer untersucht werden. Die Basis der folgenden Diskussion bilden die zuvor vorgestellten Ergebnisse dieser Arbeit. Wie in den Abschnitten 8.4 und 10.1 diskutiert, kann die Kondensation die generelle Anreicherung der CAIs an refraktären Metallen bei hohen Temperaturen beschreiben. Die RMNs, so wie man sie findet, hingegen wurden aus einer CAI-Schmelze ausgefällt (vgl. 9.1 und 10.1). Demnach müssen entweder a) die refraktären Metalle in aufgeschmolzene CAIs hineindiffundiert sein, oder b) zuvor kondensierte Legierungen wurden während des CAI-Schmelzvorgangs komplett aufgelöst, oder c) die CAIs und Metalle kondensierten direkt in eine Schmelze (Yoneda & Grossman, 1995; Ebel, 2006). Da alle in dieser Arbeit untersuchten RMN-haltigen CAIs Spinell enthalten (vgl. Tabelle 1), müssen die CAIs in beiden Fällen mindestens bis zum Erreichen der Gleichgewichtskondensationstemperatur von Spinell (1397 K; Lodders, 2003) mit dem solaren Nebel in Kontakt gewesen sein.

Demnach müssen diese CAIs (aus Murchison, Allende und Acfer 094) komplett kondensiert sein und im Falle von Kondensation alle Elemente enthalten, deren Dampfdrücke eine Kondensation oberhalb 1397 K erlauben, also dementsprechend an refraktären Metallen angereichert sein. Unterstützt wird dies durch die Durchschnittszusammensetzungen der RMNs innerhalb einzelner CAIs, die nahe an der vorhergesagten Zusammensetzung einer Legierung liegt, die bei 1397 K (Spinellkondensationstemperatur) kondensiert (Abb. 37). Der Schmelzvorgang fand vermutlich bei Temperaturen im Bereich zwischen 1900 und 1450 K statt, was dem Temperaturbereich entspricht, in dem CAI-Schmelzen bei einem Druck von 10^{-3} bar stabil sind (Yoneda & Grossman, 1995; Ebel, 2006). Infolgedessen müssen auch die RMNs nach einer schnellen Abkühlung der CAIs aus diesem Temperaturbereich entstanden sein. Speziell für Typ-B1-CAIs, wie beispielsweise A39 und A44, wurde die Abkühlzeit anhand von Melilith- und Spinellkristallen bisher auf etwa einige Zehn Grad bis zu maximal 1000°C pro Stunde geschätzt (Stolper & Paque, 1986).

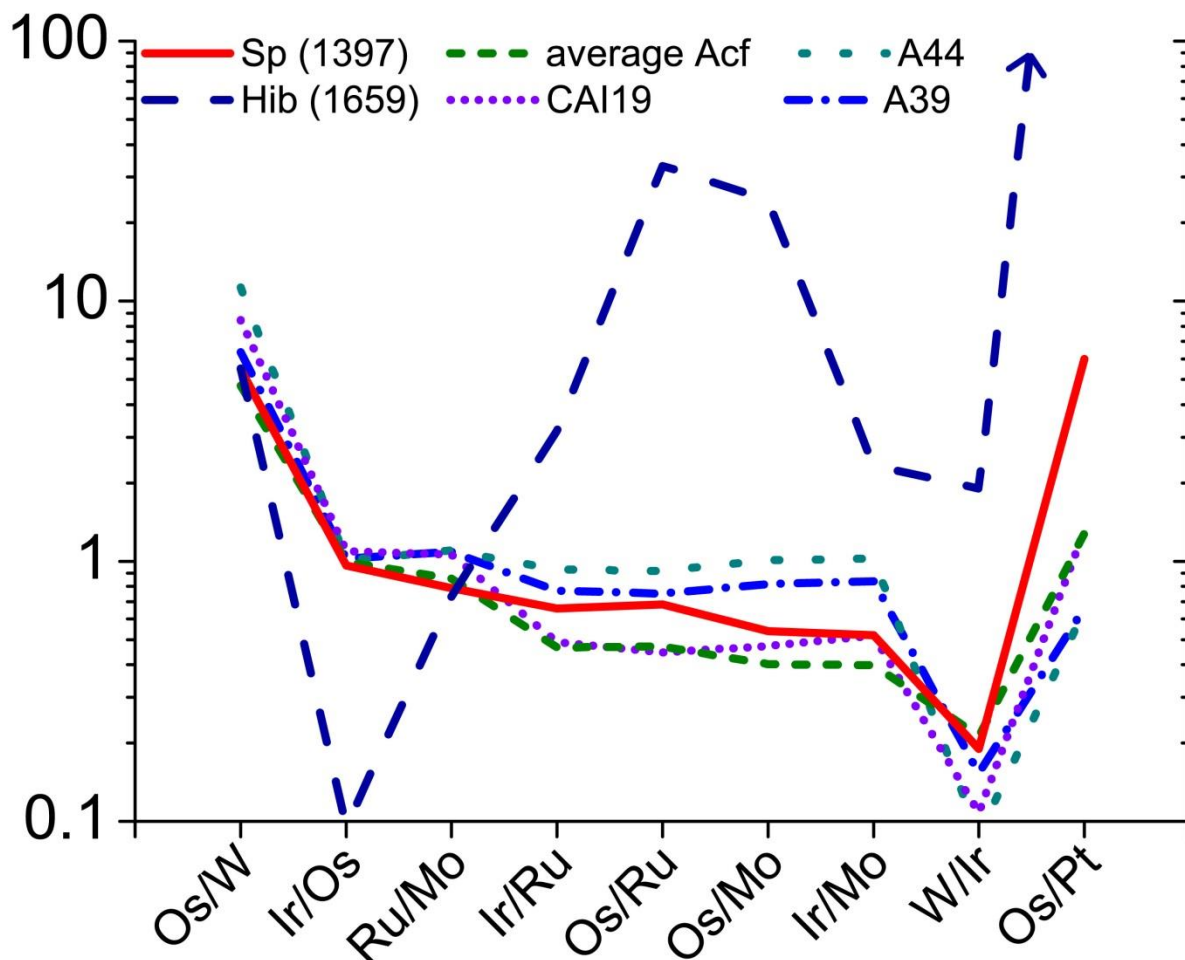


Abb. 37: Verhältnisse der durchschnittlichen RMN-Elementgehalte einzelner CAIs im Vergleich zu denen, die für kondensierte Legierungen bei 1659 und 1397 K vorhergesagt werden. Die beiden Temperaturen spiegeln dabei die Kondensationstemperaturen von Hibonit (Hib) und Spinell (Sp) wider (nach Lodders, 2003). average Acf = Durchschnittszusammensetzung aller RMNs aus Acfer 094; CAI19 ist aus Acfer 094 und beinhaltet die größte Anzahl an gemessenen RMNs, gegenüber anderen Acfer 094-CAIs (Tabelle 1); A39 ist ein CAI aus Allende mit sehr vielen RMNs; A44 ist ebenfalls aus Allende und enthält sehr viel entmischte RMNs (OAs).

In Abschnitt 9.1 wurde jedoch gezeigt, dass die RMN-haltigen CAIs weitaus schneller, nämlich um etwa 700°C in weniger als einer Minute, abgekühlt worden sein müssen. Innerhalb dieser kurzen Zeit müssen sich die Gefüge gebildet haben, wie man sie heute vorfindet (vgl. Kapitel 9.1), mit Melilithmantel im Außenbereich und isolierten RMNs und Spinellkristallen innerhalb von größeren Melilithkristallen. Die Rolle der Pyroxene konnte nicht ausreichend geklärt werden.

Im Zuge der in Kapitel 9.1 vorgestellten Experimente haben sich aus der Restschmelze kleinere Pyroxenkristalle an den Rändern von Spinellen und Melilithen gebildet (Abb. 33b). Solche sogenannten "boundary clinopyroxenes" wurden bereits von Paque et al.

(2009) beschrieben und wurden einer Reaktion von Spinell mit Melilith zugeschrieben. Wahrscheinlicher erscheint nun eine Pyroxenbildung durch eine Restschmelze, die möglicherweise mit anderen Mineralen, wie Spinell, Melilith oder Perowskit, reagiert. In Abb. 38 sind zwei Metallobjekte der CAIs A39 und A44 dargestellt. Beide verhindern anscheinend eine Reaktion des Pyroxens mit Spinell, Melilith oder Perowskit.

Der RMN aus A39 scheint die Fortbildung des Pyroxenrandes um den Spinellkristall verhindert zu haben, während der Spinell teilweise durch die Pyroxenbildung aufgelöst wurde. An der Stelle des RMNs konnte aufgrund des Fehlens einer Restschmelze kein Pyroxen kristallisieren bzw. keine Restschmelze mit Spinell reagieren, um Pyroxen zu bilden. Die Temperatur war jedoch zu diesem Zeitpunkt hoch genug, sodass die Metallatome des RMNs mobil genug waren, um rekristallisieren zu können und so ihre Oberflächenenergie an der Grenze zur Restschmelze zu minimieren. An den Grenzen zu Spinell und Melilith blieben die ursprünglichen Kristallflächen des RMN erhalten. Diese Tatsache weist auf eine nahezu gleichzeitige Bildung von RMN, Spinell und Melilith hin (Stolper, 1982), wie sie im Zuge einer sehr schnellen Abkühlung (bspw. 1000 °C/40 sek.) realisiert werden kann.

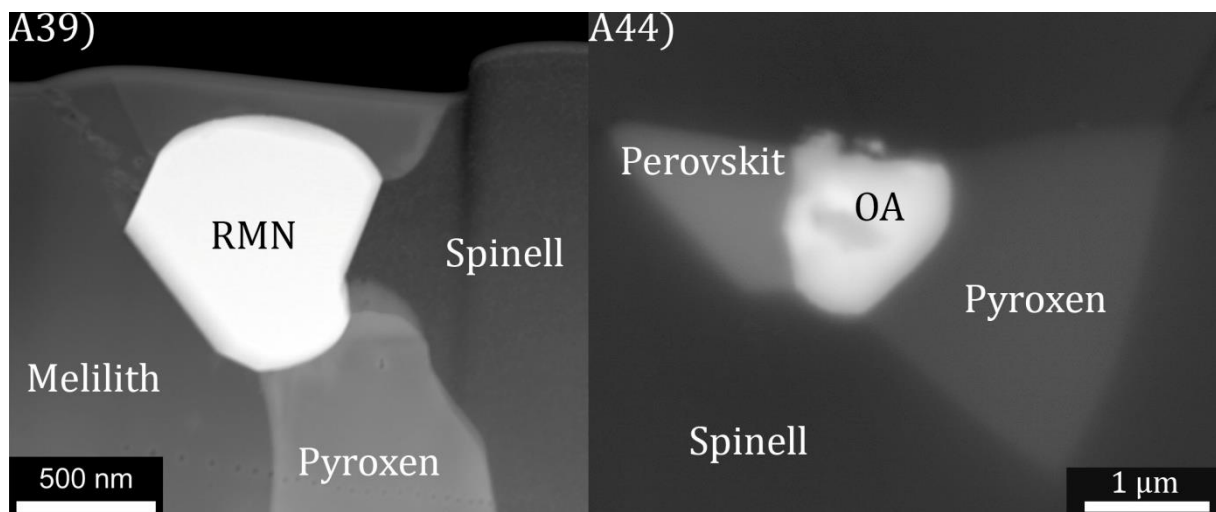


Abb. 38: Dunkelfeld TEM-Aufnahme eines veränderten RMNs in A39 und Rückstreuungsbild einer OA aus A44. Beide Metallobjekte scheinen eine Reaktion des Pyroxens mit Spinell oder Perowskit zu verhindern.

10.4. Veränderung der frühen Kondensate und Metallverbindungen

Prinzipiell können RMNs auf verschiedenste Weise alteriert werden. Beispielsweise können sie durch thermischen Einfluss entmischen (vgl. 9.1), es können Elemente durch Diffusion "hineinlegiert" werden, oder einzelne Bestandteile bei erhöhter fO_2/fS und Temperatur neue Phasen (Oxide oder Sulfide) bilden (u.a. Armstrong et al., 1985; Blum et al., 1988). Letztere Variante wurde beispielsweise von Eisenhour & Buseck (1992) für viele RMNs in Allende vorgeschlagen. Alterationsprozesse, durch die RMNs verändert wurden, können: a) innerhalb des CAIs vor der Inkorporation in den Mutterkörper stattgefunden haben, z.B. durch Aufschmelzen des CAIs, durch Reaktion mit dem solaren Gas oder als Elementverlust durch Evaporation (u.a. Simon & Grossman, 2011) oder b) durch „late-stage-“ Alterationsprozesse im Mutterkörper selbst stattgefunden haben (u.a. Brearley & Krot, 2012; Krot et al. 1995). Diese würde dann alle Bestandteile der CV-Chondrite betreffen. Im Folgenden werden beide Varianten diskutiert.

10.4.1 Veränderung der RMNs innerhalb von CAIs vor deren Einbettung in den Mutterkörper

Eine Modifikation der RMNs durch Evaporation kann weitgehend ausgeschlossen werden. In dem Fall müssten einerseits die Temperaturen hoch genug gewesen sein, um die refraktären Metalle zu oxidieren oder in den Gaszustand zu bringen, und andererseits würde der Host-CAI erneut komplett aufgeschmolzen, was zu einer Freisetzung von Sauerstoff führt, sodass es zu einer Reaktion mit den RMNs unter erhöhter fO_2 kommen würde. Unter diesen Umständen würden sowohl die leicht flüchtigen Elemente Fe und Ni entweichen als auch die refraktären Metalle nach steigendem Verlust in folgender Reihenfolge $W > Mo > Re > Os > Ru > Ir > Pt$ (Palme et al., 1998) durch die Reaktion mit Sauerstoff. Sowohl W- und Fe-haltige RMNs sollten demnach nicht beobachtet werden und ebenso wenig solche mit einem Os/Ir Verhältnis < 1 und gleichzeitig hohem Gehalt an Mo und W.

Nimmt man eine erneute Aufschmelzung des Host-CAIs an, so könnte der CAI nach erneuter Abschreckung das gleiche Gefüge aufweisen wie vor dem Aufschmelzen. Eine Änderung bzw. erneute Aufschmelzung wäre dann kaum zu ermitteln. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente (vgl. 9.1) haben zudem gezeigt, dass bereits, wenn

die Abkühlung um 700°C einige Minuten benötigt, die in der CAI-Schmelze gelösten Metalle an den Rand des CAIs diffundieren. In diesem Fall bilden sich keine RMNs, sodass eine Aufschmelzung der CAIs mit anschließender langsamer Abkühlung bzw. Alteration der RMNs durch diese Aufschmelzung ausgeschlossen werden kann. Zudem könnten RMNs auch zu größeren Metallobjekten koagulieren (Palme & Rammensee, 1980).

Angesichts einer Entmischung von RMNs, welche teilweise schon während einer Abkühlungsrate um 1000 °C/wenige Sekunden geschieht (vgl. 9.1) und auch bei A44 (Abb. 13) beobachtet wurde, lässt sich eine partielle Aufschmelzung der RMN-haltigen CAIs jedoch nicht ausschließen. Die RMNs würden aufgrund ihrer Tendenz, die Oberfläche zu minimieren, rekristallisieren und an den Oberflächen der Spinelle haften bleiben. Die dafür notwendigen Temperaturen sind deutlich geringer und führen möglicherweise nicht zu einer Entmischung der hoch refraktären Metalle. Ein anschauliches Beispiel eines rekristallisierten einphasigen RMNs ist in Abb. 38 gezeigt. Insbesondere konnte besonders in A44 eine hohe Dichte an entmischten RMNs bzw. OAs festgestellt werden, sodass eine langsamere Abkühlzeit bzw. eventuell eine partielle Aufschmelzung von A44 vermutet werden kann. Ebenfalls möglich wäre eine ungleichmäßige Abkühlung (Mendybaev et al., 2006). Im Zuge von zum Beispiel einer schnellen Abkühlung mit einer Rate von 1000°C/40 sek. (vgl. Kapitel 9.2) bis auf beispielsweise 1200 °C könnten zunächst die RMNs und Spinelle gebildet worden sein. Während einer darauf folgenden langsameren Abkühlrate könnten dann die Melilithkristalle bis zu der in den natürlichen CAIs beobachteten Größe wachsen (Mendybaev et al., 2006). Auf diese Weise ließen sich sowohl die RMNs erhalten, als auch das Gefüge der natürlichen CAIs realisieren.

Für die anscheinend einphasigen RMNs aus Acfer 094 und Murchison (vgl. auch Harries et al. 2012) trifft dies allerdings nicht zu.

10.4.2 Veränderung der RMNs und CAIs durch "late-stage-alteration"

Während die Aufschmelzung von CAIs vor der Einbettung in ihren Mutterkörper stattfand, ist der Ort der "late-stage-alteration", ob innerhalb des solaren Nebels oder in asteroidaler Umgebung, ein Thema lebhafter Diskussion. Im Falle der CV Chondrite wird

asteroidale Umgebung, also innerhalb des Mutterkörpers, favorisiert (Brearley & Krot, 2012).

Leider war es in dieser Arbeit nicht möglich, die Bulk-Zusammensetzungen (i.e., die der Gesamtheit der RMNs) im Fall der sehr kleinen und RMN-armen CAIs aus dem ungruppierten Acfer094 und aus CM Murchison zuverlässig zu quantifizieren. Auch für einige CAIs aus Acfer 094 mit sehr vielen RMNs war dies nicht möglich, da die RMNs zu klein waren für eine Analyse. Aus diesen Gründen werden zum Thema „late stage alteration“ im Folgenden nur die CAIs A39 und A44 aus Allende diskutiert.

Obwohl sowohl CAIs A39 und A44 aufgrund des geringen Na_2O -Gehalts in Melilith relativ unberührt von "late-stage-alteration" (Jacobsen et al., 2008) oder "early-alkali-alteration" (MacPherson & Davis, 1993) erscheinen, zeigen die RMNs und OAs dennoch deutliche Alterationserscheinungen. Nichtsdestotrotz sind nur wenige RMNs aus A39 mit Mineralen assoziiert, die durch Oxidation und Sulfurisation während der "late-stage-alteration" gebildet wurden (beispielsweise die Ca-Nb-Oxide in Abb. 39). Die OAs aus A44 scheinen hingegen komplett alteriert oder entmischt zu sein (Abb. 13). In Abb. 21 wird deutlich, dass besonders der Ni-Gehalt und in einigen Fällen der Fe-Gehalt der RMNs von A44 relativ zu A39 erhöht ist, während die Verhältnisse der anderen refraktären Metalle beider CAIs nahe beieinander liegen.

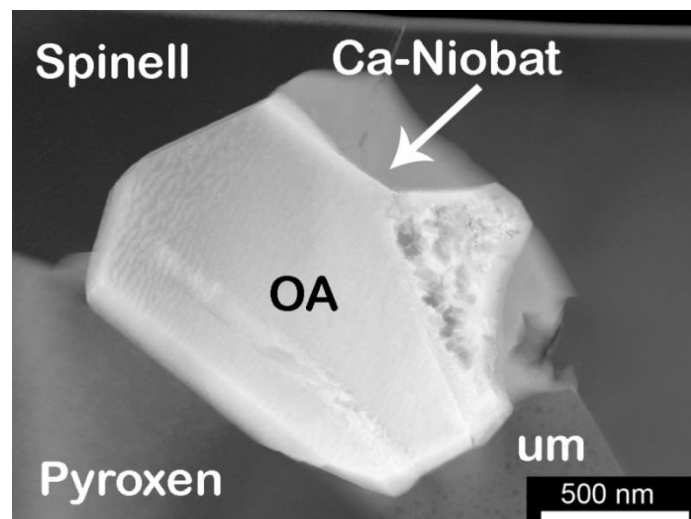


Abb. 39: Dunkelfeld-TEM-Aufnahme eines entmischten RMN/OA, welches vermutlich durch eine nicht gemessene unbestimmte Phase (μm) alteriert wurde.

Da für die "late-stage-alteration" eine Zufuhr von Ni und Fe angenommen wird (Krot et al., 1995), liegt der höhere Ni- und Fe-Gehalt von A44 OAs relativ zu A39 RMNs/OAs wahrscheinlich in einem höheren Grad von Alteration von A44 relativ zu A39 begründet. Zusätzlich zeigen Bulk-Analysen von A39 und A44 (von H. Palme und B. Spettel zur Verfügung gestellt), dass diese CAIs relativ zu den mittleren RMN/OA-Zusammensetzungen an Ni und Fe angereichert sind (Abb. 40), und dass dieses Ni und Fe daher auch in anderen Phasen präsent sein muss. Bemerkenswert ist, dass A44 einen deutlich höheren Fe-Gehalt relativ zu den A44-RMN und zu A39 besitzt, während in beiden CAIs der Ni-Gehalt relativ zu ihren RMNs ähnlich erhöht ist.

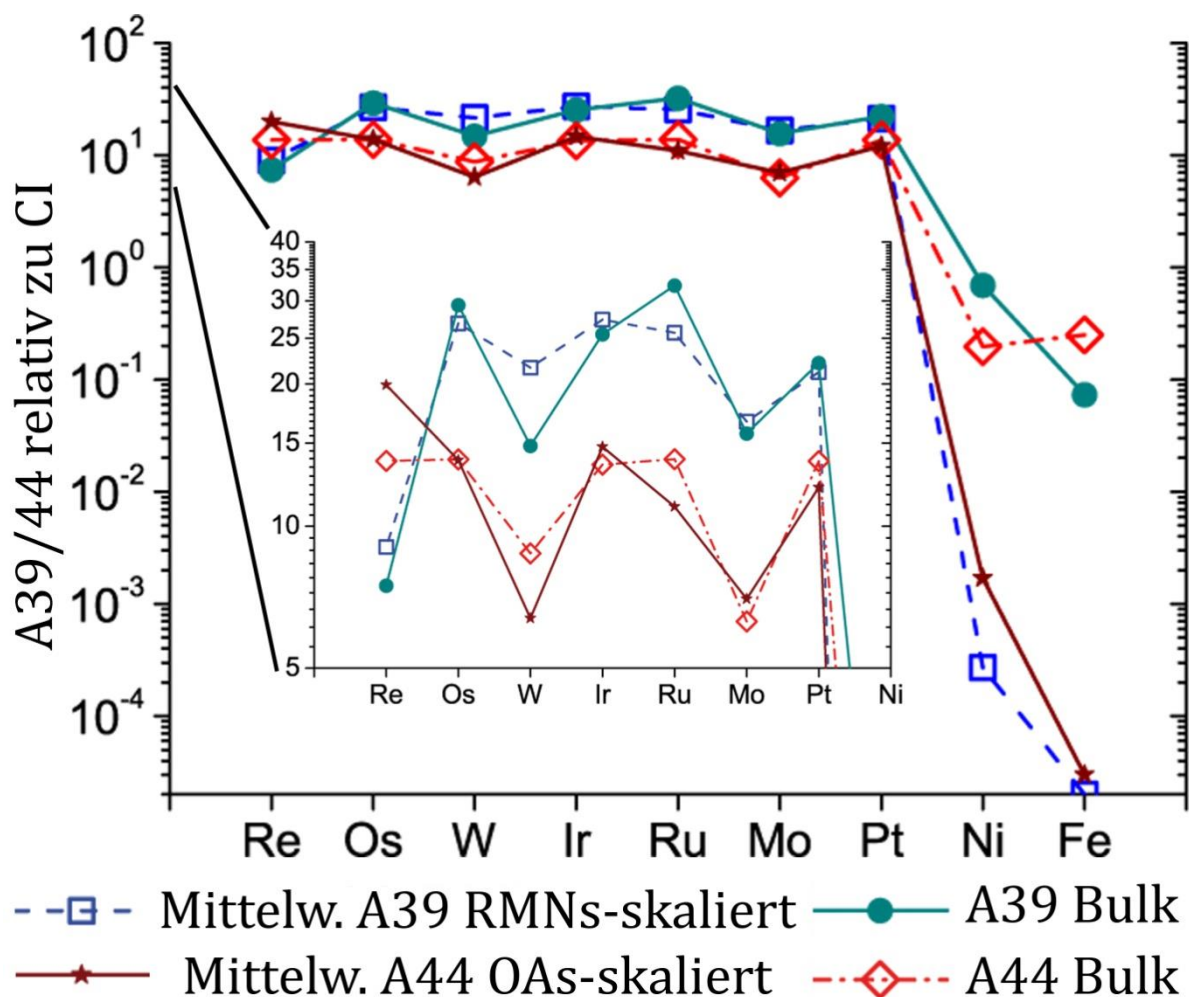


Abb. 40: Mittelwerte der Elementhäufigkeiten der RMNs und OAs aus A39 und A44 im Vergleich zu deren CAI-Bulk-Häufigkeiten (von H. Palme und B. Spettel zur Verfügung gestellt). Die Bulk-Konzentrationen sind auf den CI-Wert normiert und die RMN/OA-Werte wurden zum besseren Vergleich mit Faktoren 0.94×10^{-4} (A39 RMNs) bzw. 0.66×10^{-4} (A44 OAs) skaliert.

Unterstützend dazu konnte für Spinelle in A44 im Mittel ein deutlich höherer Fe-Gehalt festgestellt werden als für Spinelle aus A39 (Tabelle 2). Zusätzlich wird die Theorie der Fe- und Ni-Zufuhr auch durch Beobachtungen von Paque et al. (2007) unterstützt, die ein Fe-Zonierungsmuster in Spinellen aus ähnlichen Typ-B1-CAIs entdeckten, und dies auf eine externe Fe-Zufuhr im Temperaturbereich zwischen 873 K und 973 K zurückführen. Dies ist bemerkenswerterweise auch der Temperaturbereich, in dem sich Blum et al. (1988) zufolge die OAs in ihrem heutigen Zustand gebildet haben. Bewiesen werden kann die Fe-Zufuhr anhand von Fe-Anreicherungen entlang der Risse in A44, was in Abb. 41 veranschaulicht wird. Offensichtlich ist Fe nachträglich in die rissnahen Spinelle eingebaut worden, während die Spinellinnenbereiche teilweise, und die rissfernen Spinelle an Fe komplett verarmt sind. Für A39 konnte zudem eine Ni-Zufuhr ebenfalls entlang der Risse festgestellt werden (Abb. 41). Demnach diffundierten Fe und Ni über Risse in die CAIs hinein, sodass vorwiegend dort Fe- und Ni-haltige Minerale anzutreffen sind. Diese Elemente werden jedoch nicht, oder im Falle der A44-Spinelle nur zu einem geringen Anteil, in die Hauptminerale der CAIs eingebaut, was auch an den Mineralzusammensetzungen in Tabelle 2 ersichtlich ist.

Eine Fe- und Ni-Zufuhr während der "late-stage-alteration" fand daher höchst wahrscheinlich zur selben Zeit statt, wobei beide Elemente nur zu einem minimalen Teil in die RMNs inkorporiert wurden, während der größere Teil mit anderen Phasen in den Rissbereichen reagierte.

Die OAs haben sich demnach sowohl infolge der Entmischung von RMNs (vgl. Kapitel 9) während der Abkühlung des Host-CAIs gebildet als auch durch nachträgliche Alteration (z.B. Zufuhr von Fe und Ni) verändert. Teilweise sind OAs auch mit Oxiden assoziiert, die anscheinend durch Reaktion der Minerale oder eines Fluids mit den RMNs/OAs entstanden sind. Die in A39 beobachteten Ca-Niobate (Abb. 39) sind beispielsweise mit entmischten RMNs assoziiert und bildeten sich vermutlich durch eine erhöhte fO_2 während des Sauerstoffaustauschs innerhalb der oxidierten Untergruppe der CV Chondrite (Brearley & Krot, 2012). Im Zuge des Aufschmelzens des CAIs wurden die Nb-Atome wahrscheinlich durch Auflösung ihrer ursprünglichen Host-Phase Perowskit (Ireland et al., 1988) in die Schmelze freigegeben. In der darauf folgenden Abkühlung bildeten sich dann Nb-haltige RMNs, die ihrerseits mit anderen Mineralen (beispielsweise Melilith oder Pyroxen) reagierten, um das leicht oxidierbare Nb in Oxiden zu binden.

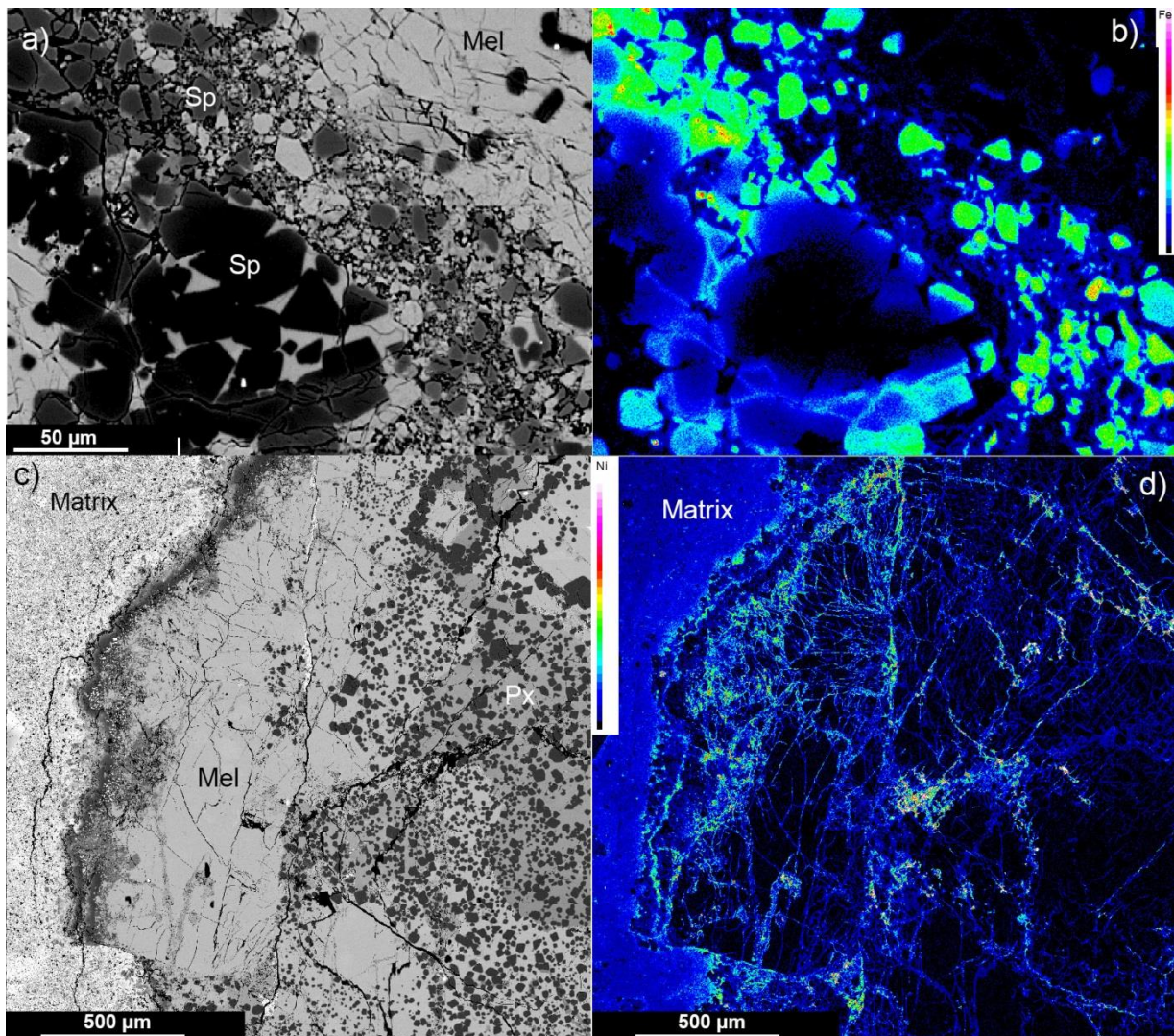


Abb. 41: a) Rückstreulektronenbild von A44. Deutlich zu erkennen ist die Fe-Anreicherung der Spinelle in den Rissbereichen und den Spinellrändern. b) EPMA-Elementmap des Fe-Gehalts in selbigem Ausschnitt. Die Leiste rechts zeigt den Fe-Gehalt von hoch (hellrot) bis niedrig (schwarz) an. c) Rückstreulektronenbild von A39. d) EPMA-Elementmap des Ni-Gehalts in selbigem Ausschnitt. Die Leiste links zeigt den Ni-Gehalt von hoch (hellrot) bis niedrig (schwarz) an. Mel=Melilith, Sp=Spinell, Px=Ti-Pyroxen.

10.5. Zusammenfassung

Die Eigenschaften der meteoritischen RMNs sowie deren Umfeld suggerieren – wie in Kapitel 9.2 experimentell dargelegt wurde – eine Bildung der RMNs im Zuge einer Abschreckung geschmolzener CAIs. Dies bestätigen auch neuere RMN-Funde in Mikrometeoriten (Rudraswami et al., 2011, 2014).

Die RMN-haltigen CAIs standen vor der Bildung der RMNs im Gleichgewicht mit dem solaren Nebel, wobei sie eine Temperatur von mindestens 1100 °C (~1373 K) erfuhren,

die Temperatur, bei der Spinell kondensiert. Welche Prozesse im Einzelnen allerdings zur Anreicherung der CAIs mit refraktären Metallen sowie zu den unterschiedlichen RMN-Zusammensetzungen geführt haben, muss noch detailliert studiert werden.

Alterationsprozesse während der Evolution der RMN- und OA-haltigen CAIs, wie beispielsweise Elementzufuhr, Entmischung und Oxidation, scheinen unabhängig voneinander stattgefunden zu haben. Während die RMNs schon innerhalb des kurzen Abkühlvorganges entmischen können, wurden Elemente wie Fe und Ni erst nach der Abkühlung dem festen CAI hinzugefügt. Zu welchem Zeitpunkt die Oxidation stattfand, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht detailliert untersucht werden.

11. Zusammenfassung und Ausblick

Das Studium von RMNs aus drei verschiedenen Säurerückständen zeigt, dass die Extraktionsmethode zum einen gut geeignet ist, um RMNs zu separieren, und zum anderen diese Methode reproduzierbar ist. Durch eine zusätzliche Dichtentrennung mittels Dijodmethan wurde zudem die Extraktion der RMNs aus Meteoriten erfolgreich verbessert, sodass der Anteil an SiC drastisch reduziert wurde, und es nun möglich ist, eine große Menge an aus einer Suspension deponierten RMNs auf kleiner Fläche schnell zu finden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die RMNs sowohl in der Diamant- als auch in der SiC-Fraktion der Säurerückstände vorkommen, und die Metalle später mittels weiterer Säurebehandlung gelöst und somit von Diamanten und SiC getrennt werden können. Zukünftig ist es nun möglich, sowohl Diamanten als auch SiC und RMNs getrennt voneinander auf ihre Isotopie zu untersuchen. Die auf diese Weise gemessenen Bulk-Ru-Isotopensignaturen weisen eindeutig auf einen solaren Ursprungsort der meisten, wenn nicht aller, RMNs aus den Säurerückständen hin. Ein Entstehungsmechanismus der RMNs aus Säurerückständen kann jedoch alleine anhand ihrer chemischen Zusammensetzungen und deren Vergleich mit für Kondensate aus dem solaren Nebel vorhergesagten Zusammensetzungen nicht verifiziert werden. Das gleiche gilt auch für Kondensation in anderen stellaren Umgebungen, wie Supernovae und Roten Riesensternen, wobei hier speziell zu diesem Zweck die Zusammensetzungen der erwarteten refraktären Metall-Kondensate berechnet wurden. Dabei stellte sich zudem heraus, dass sich die Kondensationsreihenfolge der refraktären Metalle in anderen stellaren Umgebungen nicht von der Kondensationsreihenfolge dieser

Elemente im Sonnensystem unterscheidet. Die Zusammensetzungen der größten Anzahl der Rückstandsnuggets kann daher nicht durch Kondensation, erklärt werden. Die überwiegende Mehrheit der RMNs der Säurerückstände stammt wahrscheinlich aus CAIs der ebenfalls untersuchten Meteorite und ist damit durch einen anderen Mechanismus im Sonnensystem entstanden.

Im Gegensatz zu den Rückstandsnuggets konnte für alle in-situ in CAIs gefundenen RMNs eindeutig sowohl deren solarer Herkunftsort, nachgewiesen als auch ihr Entstehungsmechanismus identifiziert werden. In dieser Arbeit konnten auch hier keine konkreten Hinweise auf eine Kondensation der RMNs gefunden werden. Vielmehr wurden die RMNs während rascher Abkühlung ihrer Wirts-CAIs um bis zu 1000 °C/40 sek. gebildet. Das Potential dieses Mechanismus konnte durch chemische und petrologische Analysen an meteoritischem sowie synthetisch hergestelltem Material zweifelsfrei bewiesen werden. Innerhalb dieser Arbeit konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass RMNs bzw. HSE-Mikronuggets (Highly Siderophile Elements) mit variabler Zusammensetzung beim Abkühlen aus einer CAI-Schmelze ausgefällt werden. Studien an Proben mit Erdmantelzusammensetzungen (Cottrell & Walker, 2006) sowie Studien an Mikrometeoriten (Rudraswami et al., 2011, 2014) und der Fund von RMNs innerhalb von Chondren (Daly et al., 2014) deuten ebenfalls in Richtung der Bildung von metallischen Nanopartikeln aus CMAS-Schmelzen (Ca-Mg-Al-Si) oder ähnlichem geschmolzenen Material. Diesen Studien (die hier vorliegende Arbeit; Cottrell & Walker, 2006; Rudraswami et al., 2011, 2014) zufolge haben sich diese Partikel durch extrem schnelle Abkühlung innerhalb weniger Sekunden gebildet und waren somit vor dem Abkühlen zunächst in der Schmelze gelöst. Durch die Ausfällung können zudem ähnliche, jedoch im Detail individuell auch weitaus stärker variable Zusammensetzungen realisiert werden (wie sie generell bei RMNs beobachtet werden), als bei einer Bildung durch Kondensation.

Die Tatsache, dass hoch siderophile refraktäre Metalle als nanometergroße Partikel innerhalb von CAIs auftreten ist für geochemische, kosmochemische und astrophysikalische Fragestellungen von enorm hoher Bedeutung. Mit dem Wissen, dass CAIs die ersten Festkörper unseres Sonnensystems (Amelin et al., 2002) und damit die primitivste Materie darstellen, ist es möglich, direkt die Löslichkeit refraktärer und

siderophiler Metalle in einer natürlichen CMAS-Schmelze zu untersuchen. Zudem bedeutet die Präsenz in RMNs von Mo und W, beide leicht oxidierbar (Palme et al., 1998), dass RMN-haltige CAIs nur sehr gering verändert wurden und womöglich zum Zeitpunkt der Abkühlung noch im Gleichgewicht mit dem solaren Nebel waren.

RMNs mit extrem variabler Zusammensetzung innerhalb einer Schmelze bzw. eines CAIs auf einem Raum von wenigen mm bis cm, wie hier beobachtet, bieten zudem die erste Möglichkeit, das Fraktionierungsverhalten solcher Metalle direkt in natürlichen CMAS-Schmelzen eingehend zu studieren. Mit diesen Informationen ist es potentiell möglich, die Segregation von Metallen und Silikaten, die auch während der Planetenentstehung eine Rolle spielt, genauer zu rekonstruieren.

Zusammenhängend mit der Erkenntnis, dass sich RMNs durch Ausfällung aus einer CAI-Schmelze bilden, ist es nun ebenfalls möglich, durch die bloße Präsenz von RMNs eine Aufschmelzgeschichte von CAIs zu erkennen, auch in Fällen, wo ihre Mineralogie diese Aussage nicht eindeutig nahe legt. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass RMN-haltige CAIs nicht nur aufgeschmolzen, sondern auch innerhalb von wenigen Sekunden abgekühlt wurden, und damit weitaus schneller, als bisher vermutet (Stolper & Paque, 1986).

Durch Experimente und Beobachtungen an meteoritischem Material konnte zudem gezeigt werden, dass – entgegen älterer Annahmen – RMNs schon während der Abkühlung der CAIs entmischen können und sich dabei komplexe Metallaggregate, primär in CAIs, bilden. Die Entmischung meteoritischen Metalls in CAIs fand demnach unabhängig von anderen Alterationsprozessen statt. Folglich reagierten Metallobjekte erst später mit Fe, Schwefel oder Sauerstoff, um die sogenannten OAs zu bilden. Mit diesem Wissen können nun durch darauf aufbauenden Folgeexperimenten in Kombination mit Analysen an meteoritischer Materie einzelne Alterationsphasen nachvollzogen werden.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Verlauf des s-Prozesspfades im Bereich der Ru-Isotope.	2
Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines RMNs.....	8
Abb. 3: Klassifikation der Chondrite	10
Abb. 4: Anordnung der einzelnen Komponenten des REM.....	13
Abb. 5: Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe.	15
Abb. 6: : Beispiel eines EDX-Spektrums eines RMNs.....	17
Abb. 7: Darstellung der FIB-Präparation der TEM-Lamellen.....	20
Abb. 8: Strahlengang im TEM bei unterschiedlichen Einstellungen der Blenden.....	21
Abb. 9: Darstellung der Funktionsweise einer WDX-Messung.....	23
Abb. 10: Anordnung und Funktion der einzelnen Bestandteile eines MCICPMS	25
Abb. 11: REM-Bild von Nanodiamantaggregaten der Säurerückstände.....	30
Abb. 12: Ru-Isotopen-Zusammensetzung der RMNs.....	32
Abb. 13: REM-Bilder; Vergleich der Metallobjekte der CAIs A44 und A39.....	37
Abb. 14: REM-Aufnahmen des CAI A39.	38
Abb. 15: Gesamtübersicht von A44	39

Abb. 16: REM-Anahme von Acfer 094 CAIs.....	40
Abb. 17: REM-Aufnahme RMN haltiger Einschlüsse aus Acfer 094.....	41
Abb. 18: REM-Bilder einiger CAIs aus Murchison.....	43
Abb. 19: REM-Aufnahme eines RMN und Spinell-reichen Rückstandes.....	45
Abb. 20: Hochaufgelöste REM-Bilder von RMNs aus Säurerückständen.....	47
Abb. 21: Elementverhältnisse für alle gemessenen, <i>in-situ</i> beobachteten RMNs.....	49
Abb. 22: TEM Hellfeld- und Dunkelfeldaufnahmen von drei RMNs mit entsprechenden Beugungsbildern.....	55
Abb. 23: Gitterparameter der studierten RMNs.....	56
Abb. 24: Ergebnisse der solaren Einphasenkondensationsrechnungen.....	64
Abb. 25: Ergebnisse der r- und s- Prozess-Einphasenkondensationsrechnungen.....	67
Abb. 26: Temperaturabhängig kondensierte Massenanteile jedes Elements in einer gemeinsamen Legierung	69
Abb. 27: Verschiedene Elementverhältnisse für alle gemessenen RMNs aus den Säurerückständen	70
Abb. 28: Abweichungen der Gehalte von sechs Elementen, die in Murchison-RMNs gemessen wurden zu den erwarteten Gehalten von solaren Metallkondensaten	71
Abb. 29: a) Kondensationssequenz der refraktären Metalle im Vergleich mit simultan kondensierenden Mineralen und Pseudoternäre Diagramme der Elementgehalte der RMNs in verschiedenen Mineralen.....	74
Abb. 30: Verschiedene Elementverhältnisse der von Croat et al. (2013) beobachteten pRMNs im Vergleich zu berechneten Kondensaten.....	78
Abb. 31: REM-Bilder der abgeschreckten synthetischen Legierung und der getemperten Legierung.....	85
Abb. 32: Aufbau der Schmelzexperimente.....	88
Abb. 33: REM-Bilder der synthetisierten Nugget-reichen CAIs.....	91
Abb. 34: Elementverhältnisse für alle gemessenen synthetischen Nuggets im Vergleich zu einigen RMNs aus Säurerückständen	92
Abb. 35: REM-Bilder synthetisierter Metallaggregate (a) und einer Ru-Os-Legierung...	93
Abb. 36: REM-Bilder der synthetisierten Proben ohne Nuggets.....	93
Abb. 37: Verhältnisse der durchschnittlichen RMN-Elementgehalte einzelner CAIs im Vergleich zu denen, die für kondensierte Legierungen vorhergesagt werden.	101

Abb. 38: Dunkelfeld TEM-Aufnahme eines veränderten RMNs in A39 und REM-Bild einer OA aus A44.....	102
Abb. 39: Dunkelfeld-TEM-Aufnahme eines entmischten RMN/OA	105
Abb. 40: Mittelwerte der Elementhäufigkeiten der RMNs und OAs aus A39 und A44 im Vergleich zu deren CAI-Bulk-Häufigkeiten.....	106
Abb. 41: REM-Bild von A44 und EPMA-Elementmap des Fe-Gehalts in selbigem Ausschnitt.....	108

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der beobachteten RMN-haltigen CAIs.....	35
Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Hauptminerale	38
Tabelle 3: Zusammensetzung der Standards.....	50
Tabelle 4: Auflistung der Durchschnittszusammensetzungen der RMNs.....	51
Tabelle 5: Gitterparameter der untersuchten RMNs.....	54
Tabelle 6: Häufigkeiten und thermodynamische Parameter.	63
Tabelle 7: Kondensationstemperaturen für die betrachteten Szenarien	66
Tabelle 8: Zusammensetzung der synthetischen Legierung	83
Tabelle 9: Einwaage der Mengen der jeweiligen Bestandteile der einzelnen Experimente.	88
Tabelle 10: Bedingungen und Ergebnisse der einzelnen Experimente.....	89
Tabelle 11: Zusammensetzungen der synthetisierten „RMNs“	94

Literaturverzeichnis

- Alpher, R.A., Bethe, H., Gamow, G. (1948) The origin of chemical elements. *Phys. Rev.* 73, 803-804.
- Amari, S., Lewis, R.S., Anders, E. (1994) Interstellar grains in meteorites: I. Isolation of SiC, graphite and diamond; size distributions of SiC and graphite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 459–470.
- Amari, S., Zinner, E., Gallino, R. (2014) Presolar graphite from the Murchison meteorite: An isotopic study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 133, 479-522.

- Amelin, Y., Krot, A.N., Hutcheon, I.D., Ulyanov, A.A. (2002). Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminium-rich inclusions. *Science* 297, 1678-1683.
- Anderson, E., Hume-Rothery, W. (1960) The equilibrium diagram of the system molybdenum-ruthenium. *J. Less Common Met.* 2, 443–450.
- Arlandini, C., Käppeler, F., Wisshak, K., Gallino, R., Lugaro, M., Busso, M., Straniero, O. (1999) Neutron capture in low-mass asymptotic giant branch stars: cross sections and abundance signatures. *Astrophys. J.* 525, 886-900.
- Arnould, M., Goriely, S. (2003) The p-process of stellar nucleosynthesis: Astrophysics and nuclear physics status. *Physics Reports* 384, 1-84.
- Armstrong, J.T., El Goresy, A., Wasserburg, G.J. (1985) Willy: A prize noble Ur-Fremdling-Its history and implications for the formation of Fremdlinge and CAI. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1001–1022.
- Barzyk, J.G., Savina, M.R., Davis, A.M., Gallino, R., Gyngard, F., Amari, S., Zinner, E., Pellin, M.J., Lewis, R.S., Clayton R.N. (2007) Constraining the ^{13}C neutron source in AGB stars through isotopic analysis of trace elements in presolar SiC. *Meteorit. Planet. Sci.* 42, 1103-1119.
- Bennet, N.R., Brenan, J.M., Koga, K.T. (2014) The solubility of platinum in silicate melt under reducing conditions: Results from experiments without metal inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 133, 422-442.
- Berg, T. (2009) Strukturelle, chemische und isotopische Analysen nanoskaliger präsolarer und früher solarer Kondensate. Dissertationsschrift. Johannes Gutenberg Universität Mainz.
- Berg, T., Maul, J., Schönhense, G., Marosits, E., Hoppe, P., Ott, U., Palme, H. (2009) Direct evidence for condensation in the early solar system and implications for nebular cooling rates. *Astrophys. J. Lett.* 702, L172–L176.
- Bernatowicz, T.J., Akande, O. W., Croat, T.K., & Cowsik, R. (2005) Constraints on grain formation around carbon stars from laboratory studies of presolar graphite. *Astrophys. J.* 631, 988-1000.
- Bernatowicz, T.J., Cowsik, R., Gibbons, P.C., Lodders, K., Fegley, B., Amari, S., Lewis, R.S. (1996) Constraints on stellar grain formation from presolar graphite in the Murchison meteorite. *Astrophys. J.* 472, 760-782.
- Bethe, H.A. (1990) Supernova mechanisms. *Rev. Mod. Phys.* 62, 801-866.

- Bischoff, A., Palme, H. (1987) Composition and mineralogy of refractory-metal-rich assemblages from a Ca,Al-rich inclusion in the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 2733-2748.
- Bischoff, A. (1989) Mineralogische und chemische Untersuchungen an chondritischen Meteoriten: Folgerungen für die Entstehung fester Materie im Solarnebel und die Entwicklung der Meteoritenmutterkörper. Habilitationsschrift, Westf. Wilhelms-Universität, Münster.
- Blander, M. (1979) Non-equilibrium effects on the chemistry of nebular condensates: Implications for the planets and asteroids. In: *Asteroids*, ed. T. Gehrels, The University of Arizona Press, Tucson, 809-821.
- Blum J.D., Wasserburg G.J., Hutcheon, I.D., Beckett J.R., Stolper E.M. (1988) 'Domestic' origin of opaque assemblages in refractory inclusions in meteorites. *Nature* 331, 405-409.
- Borisov, A., Danyushevsky, L. (2011) The effects of silica contents on Pd, Pt and Rh solubilities in silicate melts: an experimental study. *Eur. J. Mineral.* 23, 355-367.
- Borisov, A., Palme, H. (1995) The solubility of iridium in silicate melts: New data from experiments with Ir₁₀Pt₉₀ alloys. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 481–485.
- Braatz, A., Ott, U., Henning T., Jäger, C., Jeschke, G. (2000) Infrared, ultraviolet, and electron paramagnetic resonance measurements on presolar diamonds: Implications for optical features and origin. *Meteorit. Planet. Sci.* 35, 75–84.
- Brearley, A.J., Krot, A.N. (2012) Metasomatism in the early solar system: the record from chondritic meteorites. In: *Metasomatism and the chemical transformation of rock.* (Hg., D.E. Harlov, , H. Austrheim) *Lecture Notes in Earth System Sciences*, 659-789.
- Brownlee, D. E., Joswiak, D., Matrajt, Bradley, J.P., Ebel, D.S. (2008) Ultra-refractory attogram inclusions in comet dust - First condensates? 39th Lunar Planet. Sci. Conf., #1978.
- Cabri, L.J., Harris, D.C., Weiser, T.W. (1996) Mineralogy and distribution of platinum-group mineral (PGM) placer deposits of the world. *Explor. Min. Geol.* 5, 73-167.
- Campbell, A.J., Humayun, M., Meibom, A., Krot, A.N., Keil, K. (2001) Origin of zoned metal grains in the QUE94411 chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 163-180.

- Capobianco, C.J., Drake, M.J. (1990) Partitioning of ruthenium, rhodium, and palladium between spinel and silicate melt and implications for platinum group element fractionation trends. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 869–874.
- Chhina, H., Campbell, S., Kesler, O. (2007) Thermal and electrochemical stability of tungsten carbide catalyst supports. *Journal of Power Sources* 164, 431-440.
- Cooperstein, J., Baron, E. A. (1990) Supernovae: The direct mechanism and the equation of state. In: *Supernovae*, Hrg. A. Petschek, Springer-Verlag, New York, 213-266.
- Cottrell, E.A., Walker, D. (2006) Constraints on core formation from Pt partitioning in mafic silicate liquids at high temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 70, 1565-1580.
- Cristallo, S., Straniero, O., Lederer, M.T., Aringer, B. (2007) Molecular opacities for low-mass metal-poor AGB stars undergoing the Third Dredge Up. *Astrophys. J.* 667, 489-496.
- Croat, T.K., Berg, T., Bernatowicz, T., Gropman, E., Jadhav, M. (2013) Refractory metal nuggets within presolar graphite: First condensates from a circumstellar environment. *Meteorit. Planet. Sci.* 48, 686-699.
- Daly, L., Bland, P.A., Dyl, K.A., Forman, L.V., Ryan, C.G. (2014) In situ analysis of refractory metal alloys in carbonaceous chondrites: Implications for early solar system processes. 45th Lunar Planet. Sci. Conf., #2071.
- Dauphas, N., Davis, A. M., Marty, B., Reisberg, L. (2004) The cosmic molybdenum-ruthenium isotope correlation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 236, 465-475.
- Ebel, D.S. (2006). Condensation of rocky material in astrophysical environments. In: *Meteorites and the Early Solar System II*. Hg., D. S. Lauretta und H. Y. McSween Jr., University of Arizona Press, Tucson, 253-277.
- Eisenhour, D.D., Buseck, P.R. (1992) Transmission electron microscopy of RMNs: Implications for single-phase condensation of the refractory siderophile elements. *Meteoritics* 27, 217–218.
- Farouqi, K., Kratz, K.-L., Pfeiffer, B., Rauscher, T., Thielemann, F.-K., Truran, J.W. (2010) Charged-particle and neutron-capture processes in the high-entropy wind of core-collapse supernovae. *Astrophys. J.* 712, 1359-1377.

- Fegley, B., Jr., Kornacki, A.S. (1984) The geochemical behavior of refractory noble metals and lithophile trace elements in refractory inclusions in carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 68, 181–197.
- Fegley, B., Jr., Palme, H. (1985) Evidence for oxidizing conditions in the solar nebula from Mo and W depletions in refractory inclusions in carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 72, 311–326.
- Fuchs, L.H., Olsen, E., Jensen, K.J. (1973) Mineralogy, mineral-chemistry, and composition of the Murchison (C2) meteorite. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences* 10, 1-39.
- Goodhew, P.J., Beanland, R., Humphreys, J. (2000) *Electron microscopy and analysis*. Taylor & Francis Verlag, New York. 3. Auflage, 254 Seiten.
- Grossman, L. (1972) Condensation in the primitive solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 597-619.
- Grossman, L. (1975) Petrography and mineral chemistry of Ca-rich inclusions in the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 433-454.
- Grossman, L. (2010) Vapor-condensed phase processes in the early solar system. *Meteorit. Planet. Sci.* 45, 7-20.
- Grossman, L., Beckett, J.R., Fedkin, A.V., Simon, S.B., Ciesla, F.J. (2008) Redox conditions in the solar nebula: Observational, experimental, and theoretical constraints. *Rev. Min. Geochem.* 68, 93–140.
- Harries, D., Berg, T., Langenhorst, F., Palme, H. (2012) Structural clues to the origin of refractory metal alloys as condensates of the solar nebula. *Meteorit. Planet. Sci.* 47, 2148-2159.
- Holleman, A.F., Wiberg, E. and Wiberg, N. (2001) *Inorganic chemistry*. De Gruyter Verlag, Academic Press, Berlin, 1924 Seiten.
- Holzheid, A., Sylvester, P., O'Neill, H.St.C., Rubie, D.C., Palme, H. (2000) Evidence for a late chondritic veneer in the Earth's mantle from high-pressure partitioning of palladium and platinum. *Nature* 406, 396–399.
- Huss, G.R., Rubin, A.E., Grossman, J.N. (2006) Thermal metamorphism in chondrites. In: *Meteorites and the Early Solar System II*. (Hg., D.S. Lauretta, H.Y Jr. McSween) University of Arizona Press, Tucson, 567-586.

- Ireland, T.R., Fahey, A.J., Zinner, E.K. (1988) Trace-element abundances in hibonites from the Murchison carbonaceous chondrite: Constraints on high-temperature processes in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2841-2854.
- Ito, M., Nagasawa, H., Yurimoto, H., (2004) Oxygen isotopic SIMS analysis in Allende CAI: details of the very early thermal history of the solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2905-2923.
- Jacobsen, B., Yin, Q., Moynier, F., Amelin, Y., Krot, A.N., Nagashima, K., Hutcheon, I.D., Palme, H. (2008) ^{26}Al - ^{26}Mg and ^{207}Pb - ^{206}Pb systematics of Allende CAIs: Canonical solar initial $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ratio reinstated. *Earth Planet. Sci. Lett.* 272, 353-364.
- Jana, D., Walker, D. (1997) The influence of silicate melt composition on distribution of siderophile elements among metal and silicate liquids. *Earth Planet. Sci. Lett.* 150, 463-472.
- Jarosewich, E., Nelen, J.A., Norberg, J.A. (1980) Reference samples for electron microprobe analysis. *Geostand. Newslett.* 4, 43-47.
- Kleber, W., Bautsch, H.J., Bohm, J., Kimm, D. (1998) Einführung in die Kristallographie. Verlag Technik GmbH, Berlin. 18. Auflage, 416 Seiten.
- Krot, A.N., Scott, E.R.D., Zolensky, M.E. (1995) Mineralogical and chemical modification of components in CV3 chondrites: Nebular or asteroidal processing? *Meteoritics* 30, 748-775.
- Lodders, K., and Fegley, B., Jr. (1995) The origin of circumstellar silicon carbide grains found in meteorites. *Meteoritics* 30, 661-678.
- Lodders, K. (2003) Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *Astrophys. J.* 591, 1220-1247.
- Lodders, K., Fegley, B., Jr. (1997) Condensation chemistry of carbon stars. *AIP Conf. Proc.* 402, 391-423.
- Lodders, K., Palme, H., Gail, H.-P. (2009) Abundances of the elements in the solar system. In: Landolt-Börnstein - Group VI Astronomy and Astrophysics Volume 4B, Hg. J.E. Trümper, Springer Verlag, Berlin, 712-770.
- Ma, C., Beckett, J.R., Rossman, G.R., (2009) Allendeite and Hexamolybdenum: Two new ultra-refractory minerals in Allende and two missing links. 40th Lunar Planet. Sci. Conf., #1402.

- MacPherson G. J. (2003). Calcium-aluminium-rich inclusions in chondritic meteorites. In: *Treatise on Geochemistry* (Chfred. H. D. Holland und K. K. Turekian), Vol. 1: *Meteorites, Comets, and Planets* (Hg. A.M. Davis), Vol. 1, Elsevier-Pergamon, Oxford, ff 201–246.
- MacPherson G. J., Davis, A.M. (1993) A petrologic and ion microprobe study of a Vigarano Type B refractory inclusion - Evolution by multiple stages of alteration and melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 231-243.
- Massalski, T. B., Murray, J. L., Bennett, L. H., Baker, H. (1986) Binary alloy phase diagrams. Metals Park, Ohio, American Society for Metals. 2224 Seiten.
- Mendybaev, R.A., Richter, F.M., Davis, A.M. (2006) Crystallization of melilite from CMAS-liquids and the formation of the melilite mantle of Type B1 CAIs: Experimental simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2622-2642.
- Mostefaoui, S., Hoppe. P. (2004) Discovery of abundant in situ silicate and spinel grains from Red Giant stars in a primitive meteorite. *Astrophys. J. Lett.* 613, L149-L152.
- Okamoto, H. (1992) The Ir-Ru (iridium-ruthenium) system. *J. Phase Equilib.* 13, 565–567.
- Okamoto, H. (1994) The Ir-Os (iridium-osmium) system. *Phase Equilib.* 15, 55–57.
- Okamoto, H. (2000) Mo-Ru (molybdenum-ruthenium). *J. Phase Equilib.* 21, 572.
- Ott, U., Merchel, S., Melber, K., Wallner, A. (2010) Platinum-H in presolar nanodiamond. 73rd Annu. Met. Soc. Meeting, abstract #5095.
- Palme, H., Borisov, A., Wulf, A.V. (1998) Experimental determination of the oxidation sequence of refractory metals. 29th Lunar Planet. Science Conf., #1611.
- Palme, H., Hutcheon, I.D., Spettel, B. (1994) Composition and origin of refractory-metal-rich assemblages in a Ca, Al-rich Allende inclusion. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 495–513.
- Palme, H., Rammensee, W. (1980) Non-volatile siderophile elements in carbonaceous chondrites. *Meteoritics* 15, 347-348.
- Palme, H., Wlotzka, F. (1976) A metal particle from a Ca, Al-rich inclusion from the meteorite Allende, and the condensation of refractory siderophile elements. *Earth Planet. Sci. Lett.* 33, 45-60.

- Paque, J.M., Beckett, J.R., Ishii, H.A., Aléon-Toppani, A., Burnett, D.S., Teslich, N., Dai, Z.R., Bradley, J.P. (2009) The formation of boundary clinopyroxenes and associated glass veins in type B1 CAIs. *Meteorit. Planet. Sci.* 44, 665-687.
- Paque, J.M., Burnett, D.S., Beckett, J.R. (2007) Zoning patterns of Fe and V in spinel from a type B Ca-Al-rich inclusion: Constraints on subsolidus thermal history. *Meteorit. Planet. Sci.* 42, 899-912.
- Petaev, M.I., Wood, J.A. (1998) The condensation with partial isolation (CWPI) model of condensation in the solar nebula. *Meteorit. Planet. Sci.* 33, 1123-1137.
- Prutton, M., Barkshire, I.R., Crone, M. (1995) Quantitative surface chemical mapping with Auger and backscattered electron signals. *Ultramicroscopy* 59, 47-62.
- Puretz J., Swanson L.W. (1992) Focused ion beam deposition of Pt containing films. *Journ. Vac. Sci. Techn. B* 10, 2695–2698.
- Reimer, L. (1998) *Scanning Electron Microscopy: Physics of image formation and microanalysis*. Springer-Verlag. 2. Auflage. New York, 529 Seiten.
- Rolfs, C.E., Rodney, W.S. (1988) *Cauldrons in the cosmos: Nuclear astrophysics*. The University of Chicago Press, Chicago. 580 Seiten.
- Rubin, A.E., Fegley, B., Brett, R. (1988) Oxidation State in Chondrites. In: *Meteorites and the early solar system*, eds. J.F. Kerridge und M.S. Matthews, University of Arizona Press, Tucson, 488-511.
- Rudraswami, N.G., Parashar, K., Shyam Prasad, M. (2011) Micrometer- and nanometer-sized platinum group nuggets in micrometeorites from deep-sea sediments of the Indian Ocean. *Meteorit. Planet. Sci.* 46, 470-491.
- Rudraswami, N.G., Shyam Prasad, M., Plane, J.M.C., Berg, T., Feng, W., Balgar. S. (2014) Refractory metal nuggets in different types of cosmic spherules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 131, 247-266.
- Santos, N.C., Yun, J.L., Santos, C.A., Marreiros, R.G. (1998) Star formation in BOK Globules: Near-Infrared Survey of a southern sky sample. *Astrophys. J.* 116, 1376-1387.
- Savina, M.R., Davis, A.M., Tripa, C.E., Pellin, M.J., Gallino, R., Lewis, R.S., Amari S. (2004) Extinct technetium in silicon carbide stardust grains: Implications for stellar nucleosynthesis. *Science* 303, 649-652.

- Schramm, D.N. (2002) Big Bang nucleosynthesis. In: Cosmic Chemical Evolution, Proc. 187th IAU Symp. (Hg. K. Nomoto, J.W. Truran), 1-15.
- Schulz, N.S. (2005) From dust to stars: Studies of the formation and early evolution of stars. Springer-Verlag, New York, 406 Seiten.
- Sephton, M.A. (2002). Organic compounds in carbonaceous meteorites Nat. Prod. Rep. 19, 292-311.
- Simon, S.B., Grossman, L. (2011) Refractory inclusions in the unique carbonaceous chondrite Acfer 094. Meteorit. Planet. Sci. 46, 1197-1216.
- Simon, S.B., Davis, A.M., Grossman, L. (1999) Origin of compact type A refractory inclusions from CV3 carbonaceous chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta. 63, 1233-1248.
- Simon, S.B., Davis, A.M., Grossman, L., McKeegan, K.D. (2002) A hibonite-corundum inclusion from Murchison: A first-generation condensate from the solar nebula. Meteorit. Planet. Sci. 37, 533-548.
- Simon, S.B., Grossman, L., Davis, A.M. (1997) Multiple generations of hibonite in spinel-hibonite inclusions from Murchison. Meteorit. Planet. Sci. 32, 259-269.
- Stolper, E. (1982) Crystallization sequences of Ca-Al-rich inclusions from Allende: An experimental study. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 2159-2180.
- Stolper, E., Paque, J.M. (1986) Crystallization sequences of Ca-Al-rich inclusions from Allende: The effects of cooling rate and maximum temperature. Geochim. Cosmochim. Acta 50, 1785-1806.
- Straniero, O., Chieffi, A., Limongi, M., Busso, M., Gallino, R. & Arlandini, C. (1997) Evolution and nucleosynthesis in low-mass asymptotic giant branch stars. I. Formation of population I carbon stars. Astrophys. J. 478, 332-339.
- Sylvester, P.J., Ward, B.J., Grossman, L., Hutcheon, I.D. (1990) Chemical compositions of siderophile element-rich opaque assemblages in an Allende inclusion. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 3491-3508.
- Tanaka, K.K., Tanaka, H., Nakazawa, K. (2002) Non-equilibrium condensation in a primordial solar nebula: Formation of refractory metal nuggets. Icarus 160, 197-207.
- Truran, J.W., Jr., Heger, A. (2003) Origin of the elements. In Treatise on Geochemistry (Chefred., K.K. Turekian, H.D. Holland), Vol. 1: Meteorites, Comets, and Planets (Hg., A.M. Davis), Elsevier, Amsterdam, 1-15.

- Van Zeggeren, F., Storey S.H. (1970) The computation of chemical equilibria. Cambridge University Press, New York, 188 Seiten.
- Volkert, C.A., Minor, A.M. (2007) Focused ion beam microscopy and micromachining. MRS Bulletin 32, 389–399.
- Wark, D.A. (1983) The Allende meteorite: Information from Ca-Al-rich inclusions on the formation and early evolution of the solar system. Ph.D. Thesis. University of Melbourne.
- Wark, D.A., Lovering, J.F. (1977) Marker events in the early evolution of the solar system: Evidence from rims on Ca-Al-rich inclusions in carbonaceous chondrites. Proc. Lunar Sci. Conf. 8th, 95-112.
- Wark, D.A., Lovering, J.F. (1978) Refractory/platinum metals and other opaque phases in Allende Ca-Al-rich inclusions (CAI's). 9th Lunar Planet. Sci. Conf., 1214-1216.
- Weisberg, M.K., McCoy, T.J., Krot, A.N. (2006) Systematics and evaluation of meteorite classification. In: Meteorites and the early solar system (Hg., D.S. Lauretta, H.Y. Jr McSween), 19-52.
- Wieser, M.E., Schwieters, J.B. (2005) The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements. Int. J. Mass Spectrom. 242, 97-115.
- Williams D.B., Carter C.B. (2009) Transmission Electron Microscopy. Springer-Verlag, 2. Auflage, New York, 760 Seiten.
- Yoneda, S., Grossman, L. (1995) Condensation of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquids from cosmic gases. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 3413-3444.

Anhang

A) Veröffentlichungen

Veröffentlichungen, die im rahmen dieser Dissertation entstanden sind:

Erstautor (Begutachtet)

- **Composition and clues to the origin of Refractory Metal Nuggets extracted from chondritic meteorites.**

Schwander, D., Berg, T., Harries, D., Schönhense, G., Ott U. (2014)

Meteorit. Planet. Sci., unter Begutachtung.

- **Condensation of refractory metals in AGB and other stellar environments.**
Schwander, D., Berg, T., Schönhense, G., Ott U. (2014)
Astrophys. J., Akzeptiert.
- **Formation of refractory metal nuggets and their link to the history of CAIs.**
Schwander, D., Kööp, L., Berg, T., Schönhense, G., Heck, P.R., Davis, A.M., Ott U.
(2014)
Geochim. Cosmochim. Acta, unter Begutachtung.

Erstautor (in Arbeit)

- **Synthesis of refractory metal nuggets (RMNs) and clues to the cooling rate of RMN bearing CAIs.**
Schwander, D., Buhre, S., Schönhense, G., Ott U. (2014)

B) Konferenzbeiträge

Konferenzbeiträge, die im Rahmen dieser Dissertation entstanden sind:

Vorträge

- **Refractory Metal Nuggets in carbonaceous chondrites are early solar nebula condensates.**
Schwander, D., Berg, T., Schönhense, G., Ott, U., Palme H. (2011)
Workshop on the first solids of the solar system, Hawaii, USA, abstract # 9070.
- **Formation of refractory metal alloys and their occurrence in CAIs.**
Schwander, D., Berg, T., Ott, U., Schönhense, G., Palme H. (2012)
75th Annu. Met. Soc. Meeting, abstract #5203.
- **Occurrence of refractory metal alloys in CAIs.**
Schwander, D., Berg, T., Ott, U., Schönhense, G., Harries, D., Palme H., (2012)
Paneth Kolloquium, Nördlingen, Deutschland, abstract # 0145.
- **Clues to the formation history of Refractory Metal Nuggets.**
Schwander, D., Berg, T., Schönhense, G., Palme H., Ott, U. (2013)
44th Lunar Planet. Sci. Conf., abstract # 1959.

- **Refractory Metal Nuggets (RMNs) and their evolution prior to or in relation to host CAI minerals.**

Schwander, D., Ott, U., Berg, T., Schönhense, G. (2013)

76th Annu. Met. Soc. Meeting, abstract # 5015.

Poster

- **Formation of Refractory Metal alloys: The First Condensates of the solar system?**

Schwander, D., Berg, T., Palme H., Ott, U., Schönhense, G. (2011)

74th Annu. Met. Soc. Meeting, abstract # 5013.

- **Niobium- and Platinum-rich metal alloys from a type B CAI.**

Harries, D., Schwander, D., Palme H. (2013)

44th Lunar Planet. Sci. Conf., abstract # 1927

- **Origin of Refractory Metal Nuggets (RMNs): Did they precipitate from a CAI-liquid?**

Schwander, D., Berg, T., Ott, U., Schönhense, G. (2013) Paneth Kolloquium,

Nördlingen, Deutschland, abstract # 0003

- **Ruthenium isotope composition of Allende refractory metal nuggets.**

Fischer-Gödde, M., Schwander, D., Ott, U., Kleine, T. (2014)

45th Lunar Planet. Sci. Conf., abstract #2062

- **Ruthenium isotope composition of Allende refractory metal nuggets.**

Fischer-Gödde, M., Schwander, D., Ott, U., Kleine, T. (2014)

13th Nuclei in the cosmos. Debrecen, Hungary.

- **Synthesis of refractory metal nuggets (RMNs) and clues to the cooling rate of RMN bearing CAIs.**

Schwander, D., Buhre, S., Ott, U., Schönhense, G. (2014)

92nd Annu. Meeting Deut. Min. Gesellschaft.

Chemische Zusammensetzungen der RMNs

Murchison (Säurerückstände)		Gew%										
RMN	Größe (nm)	Mo	Ru	Rh	V	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
1	886	9,30	21,77	-	0,13	6,34	0,64	4,90	2,43	27,01	26,48	0,65
2	214	14,97	17,42	-	-	1,17	-	6,89	2,96	24,92	29,57	2,11
3	766	1,84	5,00	-	-	6,40	1,66	-	1,14	40,22	37,43	5,26
4	395	14,42	6,89	-	0,73	0,85	-	6,26	2,90	34,74	32,55	0,58
6	863	14,65	31,09	-	-	9,73	0,91	3,55	1,58	16,93	20,25	0,95
7	191	11,36	12,70	-	0,72	4,27	0,38	6,22	2,76	31,29	29,52	0,77
8	551	14,26	17,13	-	-	7,56	0,65	4,36	2,01	26,88	26,69	0,11
9a	602	12,81	8,45	-	0,71	8,32	1,03	4,42	2,20	27,74	33,83	0,49
9b	697	18,09	30,54	-	-	8,21	0,91	3,14	1,32	11,74	21,79	3,85
10	503	13,23	37,69	-	-	23,75	2,19	2,43	0,89	4,58	10,98	3,88
11	548	18,82	34,36	-	-	9,52	1,26	3,92	1,14	10,13	19,32	1,17
12	460	8,68	2,98	0,94	0,93	1,03	-	9,36	2,50	33,78	39,80	-
13	322	19,60	26,01	-	-	5,31	1,04	3,36	1,83	20,65	20,95	0,81
14	116	-	37,16	3,34	1,60	0,63	0,33	2,21	1,75	21,72	27,12	4,13
15	337	6,28	30,04	1,93	0,99	15,52	1,18	0,76	1,41	18,07	17,53	6,28
16	274	-	14,31	7,19	1,60	0,88	0,73	2,97	2,07	9,78	23,77	36,70
17	158	8,97	30,75	9,09	1,12	2,44	1,13	3,33	4,16	17,03	18,06	3,92
18	409	4,38	3,06	2,01	0,90	0,56	-	9,40	4,21	48,05	27,44	-
19	207	18,22	21,99	0,79	2,20	2,00	0,44	3,94	2,33	26,96	18,71	2,41
20	458	15,26	11,29	0,12	2,16	2,96	-	4,71	1,81	32,38	28,36	0,93
21	603	14,31	22,50	-	0,52	3,27	0,48	5,06	1,80	19,64	31,27	1,15
22	214	21,87	22,50	-	0,75	3,01	0,78	2,44	2,18	23,66	19,59	3,22

23	418	17,86	36,78	-	0,40	5,57	0,93	3,16	1,39	12,56	20,08	1,26
24	59	14,39	38,65	3,46	2,27	4,40	1,26	6,52	3,71	6,81	10,13	8,40
25	842	16,77	30,52	-	-	5,63	1,23	2,82	1,62	18,66	20,46	1,82
26	961	13,88	17,82	-	-	3,72	0,80	3,62	2,52	29,20	26,61	1,40
27	449	20,74	39,57	-	-	6,14	0,74	2,20	0,99	7,35	15,73	6,22
28	275	17,20	23,46	-	1,01	7,79	0,49	4,02	2,12	19,63	23,91	0,35
29	207	19,98	31,95	-	0,51	5,63	1,61	3,06	1,57	12,02	19,82	3,85
31	293	9,83	28,61	-	0,92	0,54	0,15	3,12	3,08	27,17	25,50	1,08
32	224	1,40	31,06	4,99	0,51	0,64	6,67	1,37	0,65	1,56	13,88	37,27
33	432	13,41	14,00	1,44	0,52	5,77	0,75	3,59	2,77	26,87	30,20	0,67
34	140	6,14	32,52	3,43	-	8,00	0,60	2,24	2,03	18,65	18,58	7,35
35	59	5,81	4,77	1,67	-	4,44	-	8,05	3,58	36,72	33,54	1,03
36	60	-	14,78	8,35	1,26	0,76	-	7,26	3,49	39,23	23,79	1,07
37	109	19,96	23,08	0,83	-	0,76	-	3,24	2,19	27,16	22,33	-
38	81	6,40	17,02	5,66	-	0,19	0,21	1,48	0,97	13,44	21,41	32,91
39	232	12,41	30,82	1,43	1,46	0,88	4,72	4,67	1,76	14,67	17,35	9,83
41	460	13,10	11,12	-	-	7,22	1,61	5,18	3,00	28,90	28,07	1,17
42	150	16,62	10,65	1,36	-	10,76	1,20	5,00	2,30	20,78	29,32	1,65
43	133	20,72	44,26	-	0,75	11,29	1,01	1,69	-	2,25	11,29	6,24
44	270	15,64	12,83	0,74	-	3,15	0,32	5,30	2,42	28,79	29,91	0,53
45	237	15,16	9,77	0,63	-	2,10	-	5,67	1,86	30,97	33,43	-
46	85	12,22	17,63	1,84	0,73	0,32	-	5,69	3,03	29,20	29,00	0,34
47	114	17,37	31,89	-	0,73	4,60	0,82	3,35	2,05	18,40	19,30	1,50
48	117	1,70	27,27	5,09	0,74	0,44	0,82	2,45	1,26	8,69	19,44	32,09
49	421	20,34	27,98	-	-	3,64	0,60	3,35	1,45	12,99	26,02	3,24
50	685	7,69	3,08	0,58	-	4,20	0,06	7,26	3,48	46,48	26,77	-
52	238	21,10	31,79	-	-	3,51	0,61	2,48	1,96	17,28	17,21	3,84
53	112	11,76	29,10	6,69	0,82	12,93	0,61	4,20	1,95	11,60	16,96	3,38
54	201	13,07	12,65	4,86	1,79	0,96	0,18	6,10	4,43	36,52	18,22	1,22

55	267	18,78	30,47	1,00	0,48	7,51	0,79	3,99	1,38	14,30	18,33	2,96
56	688	15,12	25,69	-	-	3,80	0,50	4,24	1,97	24,12	23,00	1,14
57	388	25,06	39,25	-	-	0,99	0,62	2,26	1,67	5,34	6,54	17,81
58	228	-	31,78	2,53	1,27	1,01	0,68	2,30	3,67	18,40	19,97	18,40
59	186	13,44	11,35	2,81	1,00	2,14	0,18	4,89	4,02	34,37	25,24	0,55
60	138	-	20,85	4,85	0,64	0,84	0,43	2,07	1,45	9,19	19,04	40,64
61	554	18,17	23,35	-	-	3,60	0,57	4,53	1,98	22,09	23,71	1,54
62	405	18,84	13,17	0,09	-	1,69	0,17	4,63	2,40	29,48	29,14	0,17
63	228	15,28	13,60	1,37	0,67	1,32	0,15	4,81	2,21	16,43	42,62	1,55
64a	254	14,37	12,91	0,46	0,52	2,47	0,16	5,69	2,69	29,13	30,33	1,26
64b	348	16,45	12,91	-	-	3,65	0,30	5,91	2,13	26,66	30,92	0,82
65	180	13,35	28,81	-	0,50	0,43	-	3,84	1,95	26,39	24,74	-
66	317	18,44	28,31	-	1,89	0,21	0,17	1,41	2,00	18,69	24,66	4,23
67	202	21,88	31,81	0,55	0,53	1,48	2,01	3,25	1,21	16,51	18,39	2,39
68	166	19,75	28,74	0,93	0,63	1,02	0,21	4,68	1,37	12,44	13,33	16,90
69	103	12,44	6,21	1,03	-	-	-	8,94	2,41	40,22	28,27	-
70	326	14,89	15,54	-	-	3,81	0,95	5,40	3,63	25,12	29,42	0,97
71	67	10,50	29,07	0,95	3,60	2,67	1,33	6,43	4,73	13,81	13,38	13,53
72	361	11,89	9,58	0,46	-	3,30	0,43	6,79	3,40	32,04	31,14	0,50
73	277	12,30	8,96	2,60	0,83	0,88	0,82	7,30	4,00	31,51	28,99	1,80
74	351	19,85	21,73	-	0,70	1,79	0,80	4,60	2,60	15,88	31,21	0,84
75	303	20,66	34,54	-	0,50	3,78	1,31	3,34	2,17	15,43	17,12	1,15
76	288	18,40	33,45	-	-	8,54	1,60	3,29	1,56	10,95	18,09	3,72
77	272	18,81	30,13	0,62	-	4,30	1,11	2,54	2,67	17,36	18,29	3,77
78	412	1,69	11,90	-	1,68	10,94	0,38	1,57	1,99	37,42	31,86	0,13
79	104	15,29	24,04	-	-	4,44	0,61	3,56	1,41	19,04	21,90	9,06
80	60	6,98	13,36	3,52	0,57	2,03	0,57	7,55	3,41	15,98	17,89	28,15
81	145	13,67	11,74	0,45	0,76	0,66	0,20	7,83	3,81	29,58	29,93	1,38
82	61	3,91	27,87	2,40	1,21	1,47	0,58	4,42	5,37	23,82	23,30	5,66

83	365	19,05	31,92	-	-	8,90	1,11	5,01	1,84	12,33	17,69	1,90
84	213	18,01	22,24	-	-	1,35	0,35	6,20	3,41	23,50	23,14	1,11
85	353	18,49	30,19	-	-	7,00	2,38	2,89	1,80	15,55	17,90	3,64
86	530	14,20	26,63	-	-	5,03	1,71	3,42	3,73	19,84	20,97	4,03
87	195	17,86	19,85	-	-	2,48	0,68	4,03	2,90	21,58	28,59	1,59
88	95	19,86	38,78	-	-	3,45	1,61	3,73	1,85	10,90	15,98	3,42
89	94	6,21	22,70	5,80	3,07	1,37	0,92	6,64	3,68	8,99	14,46	26,15
90	92	4,77	26,17	9,47	4,76	2,97	1,68	19,52	5,40	11,84	8,02	5,39
91	122	2,17	25,81	8,73	3,90	2,56	1,48	39,49	4,02	6,12	3,56	2,16
92	253	7,19	19,36	5,10	1,28	2,02	0,79	25,43	3,76	15,92	17,80	1,36
93	365	17,65	20,22	-	0,49	3,07	0,26	5,55	1,75	19,93	29,14	1,95
94	276	17,26	19,48	1,02	-	4,46	0,50	4,76	2,64	22,04	26,11	1,41
95	66	-	28,49	9,16	1,24	4,40	-	8,97	7,07	10,63	19,52	10,51
96	41	-	28,49	9,16	1,24	4,40	-	8,97	7,07	10,63	19,52	10,51
97	173	19,80	28,53	3,07	0,66	3,49	0,77	6,96	2,77	15,57	15,60	2,77
98	294	9,04	10,45	2,19	0,69	4,82	-	8,27	3,52	36,26	24,77	-
99	150	11,14	46,58	1,57	0,51	5,85	0,60	-	-	5,67	12,85	15,24
100	94	-	4,48	-	-	0,74	0,30	9,39	6,05	47,00	30,60	1,11
101	80	22,93	35,83	-	5,00	4,89	-	1,18	-	9,22	14,31	6,64
104	330	16,19	35,83	-	-	8,29	1,99	1,29	-	15,67	18,72	1,74
106	144	24,91	47,83	-	-	4,56	1,09	2,80	0,86	2,09	6,05	9,74
107	522	14,17	18,33	-	-	4,86	0,42	4,68	2,27	27,32	27,32	0,55
108	110	0,81	23,69	-	-	7,22	1,84	-	1,75	38,18	24,73	1,36
109	380	22,25	30,28	-	-	4,50	0,42	2,96	0,76	17,57	19,49	1,76
110	368	9,87	3,03	-	-	0,63	-	9,05	2,37	38,32	36,31	-
111	288	19,09	27,67	-	0,85	2,46	0,40	3,88	1,84	21,52	21,81	0,48
112	383	20,59	36,40	-	-	2,19	0,24	8,32	1,02	11,85	17,49	1,86
113	392	11,67	20,64	2,98	-	4,37	1,37	3,49	1,16	13,08	13,80	27,34
114	62	-	25,52	5,85	-	2,45	-	6,54	-	31,67	27,98	-

115	399	17,10	4,89	-	-	1,01	-	5,76	2,45	34,49	34,00	-
116	291	21,18	20,77	-	-	4,93	0,65	3,64	1,04	8,39	36,00	3,30
117	137	-	24,93	4,50	7,03	0,69	-	2,52	1,11	6,95	16,42	35,86
118	93	3,02	40,68	-	2,52	2,77	-	-	-	24,28	22,92	3,80
119	485	-	19,28	5,22	-	0,39	-	1,76	-	5,38	22,65	44,94
120	88	20,93	22,73	-	-	1,38	6,69	0,89	0,57	15,89	15,59	15,33
121	212	6,47	1,58	1,09	-	9,06	2,37	-	2,98	43,15	28,89	4,39
122	337	13,73	8,24	-	-	3,12	0,31	6,10	2,82	32,46	32,91	0,31
123	168	27,54	25,93	-	-	5,77	1,09	3,27	-	7,50	25,99	2,91
124	271	25,99	34,14	-	-	1,92	1,18	2,86	0,69	10,61	19,94	2,62
125	346	10,64	5,16	-	-	8,83	0,51	6,87	3,35	33,32	31,02	0,29
130	1300	12,10	18,90	-	-	1,57	0,31	5,03	2,52	29,73	28,55	1,13
131	1210	12,84	20,25	-	-	4,65	0,23	4,31	1,87	28,40	26,77	0,64
146	1130	15,70	28,62	-	-	5,77	0,14	3,96	1,49	21,35	21,81	1,16

Murchison (in-situ)		Gew%									
RMN	Größe (nm)	Mo	Ru	Rh	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
1	872	8,50	9,86	-	41,62	7,57	1,89	0,97	7,61	7,52	14,19
2	408	6,34	8,53	1,08	41,67	7,18	1,34	0,85	6,79	7,59	18,63
3	351	24,54	9,82	1,54	33,02	3,81	2,60	1,53	7,46	6,16	9,51
4	698	11,35	8,83	-	38,42	4,79	1,91	1,16	8,24	8,65	16,25
5	279	12,69	5,56	1,69	50,12	4,35	1,65	1,18	5,45	5,64	11,67
6	425	20,55	6,18	0,25	43,49	5,15	1,01	0,80	5,19	6,28	11,10
7	871	6,24	8,53	0,48	42,58	7,84	1,07	0,96	7,46	8,29	16,56
8	173	5,04	8,62	-	40,58	6,96	2,41	2,24	9,78	8,70	15,41
9	151	14,18	7,57	3,13	45,23	9,59	1,60	2,13	3,65	3,44	9,49
10	192	23,36	16,95	-	11,57	3,42	1,99	1,43	14,44	14,40	12,43
11	132	14,74	10,21	-	49,07	1,88	1,42	0,52	10,22	8,98	2,98

12	1170	42,50	15,14	-	17,46	1,45	3,29	0,50	7,05	12,47	-
13	322	20,96	24,47	-	33,84	1,36	1,78	0,31	1,15	5,69	10,44
14	173	20,33	15,65	-	49,28	2,52	0,89	-	0,44	3,85	7,06
15	105	11,70	10,51	-	65,80	0,87	0,39	-	0,51	2,73	7,39
16	122	10,47	11,75	-	71,59	0,82	0,68	-	0,47	2,35	1,61
17	386	20,89	13,91	-	45,55	1,20	1,26	-	5,25	6,63	5,32
18	140	12,90	12,57	-	66,38	2,89	-	-	2,14	3,12	-
19	458	5,68	10,23	-	57,60	2,85	-	-	0,90	2,47	20,28
20	467	29,27	18,17	-	29,16	0,87	1,34	-	9,22	10,36	1,45
21	128	21,44	22,49	-	19,26	1,79	1,91	0,77	16,37	15,96	-
22	155	25,68	6,63	-	44,76	1,60	1,01	0,59	5,23	5,41	8,95
23	295	23,51	22,01	0,98	25,10	1,08	1,39	0,20	3,36	5,66	16,72

Allende (in-situ; CAI A39)		Gew%										
RMN	Größe (nm)	Mo	Ru	Rh	V	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
1	187	10,42	18,17	-	-	8,14	2,58	3,46	3,78	20,81	18,62	13,65
2	576	14,53	21,10	0,97	-	8,16	2,20	3,08	1,08	17,13	16,20	15,27
3	480	13,75	23,21	1,39	-	1,90	5,54	0,54	-	3,34	9,02	40,60
4	480	10,54	17,61	1,67	1,91	5,46	1,87	1,36	-	12,22	12,11	34,79
5	190	11,73	17,72	0,71	5,40	3,35	2,55	1,60	1,46	14,65	15,91	24,93
6a	111	14,30	15,53	0,89	4,53	3,43	6,82	-	-	15,70	14,34	24,47
6b	76	31,18	7,67	8,25	5,58	2,47	19,56	5,03	-	8,40	7,61	4,25
7	303	13,95	26,85	-	-	3,46	0,61	0,83	1,95	17,74	27,48	6,77
8	704	11,74	21,83	0,40	0,63	4,39	0,76	1,49	2,19	19,48	27,54	9,56
9	708	19,53	23,52	3,11	0,50	4,80	0,78	1,13	1,57	12,99	12,78	19,29
10	298	13,92	18,30	0,20	0,61	2,62	0,65	0,79	1,79	17,91	36,34	6,86
11	230	14,27	16,16	1,41	0,41	2,90	8,55	1,75	0,97	14,69	15,15	23,74

12	12	11,45	13,72	1,11	-	11,01	4,49	2,64	1,22	13,89	13,84	26,32
13	57	15,43	31,01	3,06	2,24	1,41	0,53	1,74	-	4,13	7,49	32,96
14	677	17,95	19,63	2,32	0,41	3,17	1,66	2,22	1,39	12,68	12,49	26,08
15	82	10,13	14,90	2,85	4,99	9,23	6,81	-	-	14,79	14,74	21,56
16	493	16,51	21,46	1,64	-	4,51	4,29	1,48	0,96	14,96	14,18	19,82
17	524	14,98	20,42	2,42	-	3,29	1,61	2,57	2,04	14,18	13,90	23,45
18	51	10,38	25,06	5,52	10,51	3,35	0,92	1,17	-	19,99	16,49	6,61
19	935	15,5	21,81	2,43	-	3,28	1,55	1,94	1,02	14,68	14,6	23,05
20	147	16,6	7,86	1,87	5,69	5,89	28,34	1,9	1,97	9,03	8,48	12,37
21	685	13,33	16,2	1,16	1,98	4,61	4,12	1,36	1,1	21,27	19	15,87
22	149	23,21	23,99	2,64	0,95	2,52	1,43	-	-	7,98	8,19	29,1
23	164	36,51	30,16	1,1	1,11	1,99	1,18	1,44	-	5,7	7,42	13,38
24	473	14,55	22,9	2,79	2,42	3,68	0,9	1,22	-	14,31	14,04	23,17
25	662	16,83	20,75	1,88	0,35	3,03	2,63	2,38	1,28	14,28	13,8	22,78
26	321	15,84	23,1	0,9	-	2,4	1,34	1,7	1,14	15,89	17,94	19,57
27	262	8,25	26,12	-	-	7,2	3,74	-	-	12,94	12,2	29,55
28	1100	15,2	24,52	1,42	1,07	4	1,37	3,63	1,85	14,46	14,49	18
29	776	15,92	23,53	2,01	2,4	4,11	0,71	2,61	0,75	12,4	16,07	19,49
30	496	14,92	24,95	0,90	1,44	3,47	2,11	2,62	0,54	13,74	14,25	21,07
31	116	14,89	29,76	-	0,95	4,39	1,83	-	-	23,14	12,04	13,00
32	500	14,09	20,46	0,80	0,71	3,10	5,08	3,70	1,86	13,79	14,46	21,95
33	293	20,87	23,94	-	0,70	3,55	0,90	3,01	0,77	11,33	12,59	21,93
34	1040	13,28	18,22	2,64	2,68	5,12	2,13	2,86	1,49	11,74	11,82	28,02
35	1160	20,09	18,44	5,94	0,54	7,26	1,30	3,00	1,02	8,33	10,10	24,00
36	546	13,66	22,69	0,46	0,79	5,70	4,86	4,10	0,60	14,31	14,37	18,45
37	119	11,26	15,86	2,35	7,09	21,46	2,22	2,36	4,38	11,62	8,51	12,90
38	232	14,32	14,39	1,34	4,61	6,40	4,76	4,43	1,60	14,51	15,04	18,61
39	146	18,91	15,93	6,36	1,35	3,40	2,44	-	1,65	11,42	13,63	24,92
40	95	29,57	18,57	-	1,97	2,12	0,80	1,91	-	8,70	10,28	26,08

41	38	20,66	8,12	-	7,64	-	3,16	7,40	9,92	11,30	13,31	18,50
42	266	22,22	26,49	-	1,81	2,72	0,77	0,40	1,51	19,83	19,27	4,97
43	141	25,73	20,60	-	4,27	2,21	1,15	1,38	-	17,07	16,60	11,00
44	511	27,68	26,09	-	1,82	4,00	2,38	1,44	2,05	8,66	12,21	13,68
45	115	24,04	8,11	0,57	-	4,77	16,55	2,21	1,16	14,95	12,51	14,71
46	96	18,76	21,93	3,07	0,91	4,17	12,53	1,90	2,99	5,50	5,87	22,36
47	134	14,86	29,66	5,69	9,34	11,54	2,24	3,45	2,43	4,71	8,15	7,92
48	713	13,29	19,24	1,79	1,57	2,96	1,25	3,53	2,28	15,47	15,01	23,60
50	272	13,67	13,93	0,75	1,39	5,06	1,57	3,13	2,86	15,57	15,22	26,85
51	242	21,51	18,91	-	0,50	3,95	1,23	-	0,81	21,80	19,17	12,12
52	619	20,09	20,59	2,15	0,96	3,12	0,91	2,29	-	13,10	12,62	24,16
53	171	17,59	18,71	0,72	0,85	4,00	1,22	3,87	2,48	14,96	14,31	21,29
54	123	18,17	19,60	1,73	1,67	3,80	-	-	-	14,15	16,28	24,60
55	51	16,15	23,95	-	2,66	2,07	0,67	1,78	4,57	19,87	20,98	7,29
56	55	14,14	21,65	1,28	2,58	2,31	1,28	-	1,87	15,50	17,98	21,41
59	145	17,83	20,07	0,90	4,27	2,68	-	-	-	15,62	15,70	22,93
60	45	15,69	20,34	-	4,11	2,45	0,52	-	-	19,00	20,61	17,28
61	61	18,58	24,91	1,36	3,83	4,28	0,80	1,67	-	10,71	7,76	26,09
62	50	20,86	3,11	9,51	2,54	-	1,32	1,67	-	1,43	2,76	56,81
63	276	18,65	17,79	1,01	1,45	3,35	1,91	2,47	-	16,08	14,61	22,68
64	525	17,51	15,34	0,72	-	3,32	2,15	2,69	0,86	16,18	18,46	22,40
65	563	2,47	28,03	-	-	10,22	4,11	0,28	1,76	17,80	16,45	18,45
66	111	13,82	19,18	2,13	3,47	2,94	3,24	4,55	3,84	11,68	12,04	23,11
67	472	17,68	16,24	0,60	-	4,03	1,12	3,23	1,63	16,50	15,32	23,38
68	1240	20,69	16,22	0,85	-	3,28	1,00	3,08	1,55	13,43	13,69	25,91
70	423	19,10	16,20	1,10	-	4,90	2,16	3,19	1,60	12,59	12,90	25,91
72	354	18,72	18,62	0,67	-	3,98	1,10	4,62	1,30	13,83	13,74	23,10
73	198	15,82	15,62	1,04	0,68	3,07	2,49	3,80	2,52	16,39	16,10	22,46
74	433	17,39	16,12	1,47	0,57	4,92	1,37	2,25	1,92	13,51	13,53	26,94

78	222	17,47	20,15	0,69	0,69	4,06	1,34	2,98	2,15	15,55	15,40	19,52
79	197	16,18	19,09	1,37	1,08	4,13	1,66	3,44	1,54	15,96	14,65	20,90
80	341	19,34	17,11	0,57	-	4,73	1,06	3,66	0,44	10,80	11,87	30,16
81	95	18,44	19,45	1,47	0,96	3,37	1,58	3,12	1,20	15,78	16,83	17,80
83	195	9,06	1,87	15,86	0,65	3,76	3,36	-	-	-	-	65,44
84	204	21,22	19,50	1,53	-	3,95	1,26	2,47	-	16,29	13,87	19,69
85	448	21,78	19,71	1,79	-	3,52	1,56	2,09	-	12,93	13,22	22,85
86	400	15,18	13,83	-	-	3,28	13,96	2,41	1,71	15,29	14,02	20,06
87		15,18	13,83	-	-	3,28	13,96	2,41	1,71	15,29	14,02	20,06
89	448	18,32	20,27	0,82	-	4,31	1,10	2,08	2,02	16,38	14,72	19,76
90	909	21,32	19,60	1,45	-	6,59	0,91	2,21	-	11,82	11,58	23,90
91	103	17,39	14,02	0,68	0,96	2,60	8,73	3,49	1,40	16,83	14,81	19,10
92	621	21,74	22,63	2,24	0,57	1,92	1,98	2,51	0,86	13,09	12,02	20,45
94	524	20,87	21,54	1,20	-	2,45	1,03	2,61	1,09	13,78	13,22	22,13
96	129	19,29	19,05	1,59	0,47	3,25	0,99	2,33	1,11	15,00	15,47	21,45
98	100	15,64	16,08	2,86	1,97	2,02	1,06	1,46	5,33	14,73	19,21	19,64
99	91	15,77	16,93	1,73	1,94	2,32	1,42	3,70	2,71	15,71	16,29	21,47
101	566	20,05	19,88	4,32	3,36	4,15	-	-	-	11,82	7,78	28,65
102	65	21,52	9,45	2,14	3,47	1,19	1,95	2,80	3,44	10,68	7,90	35,46
104	258	15,47	16,84	1,49	1,54	4,85	1,85	2,32	1,75	11,21	14,37	28,31
106	165	17,21	16,80	0,82	2,53	2,69	1,36	1,86	0,59	16,02	14,52	25,59
107	206	19,30	17,01	2,11	0,55	4,34	0,90	2,70	0,62	15,35	14,31	22,81
108	86	18,76	18,68	-	4,79	3,80	0,99	3,08	-	14,01	15,26	20,63
111	136	18,99	20,35	0,69	2,46	4,71	1,42	3,37	-	14,58	13,89	19,53
112	211	17,72	16,81	1,01	0,50	3,74	1,43	4,04	2,08	15,09	14,55	23,01
115		14,98	23,81	5,34	4,17	3,59	1,79	-	-	16,30	14,96	15,06
116	61	13,76	16,08	2,84	4,70	1,88	-	3,33	-	20,82	14,60	21,97
118	633	20,00	18,18	1,55	-	3,44	0,99	2,99	1,60	13,67	13,50	23,82
119	223	12,36	13,81	1,04	1,08	3,83	2,07	6,95	4,15	18,04	15,30	21,35

120	877	18,91	17,95	1,23	-	6,76	0,92	2,82	1,15	13,48	12,89	23,83
121	774	20,96	16,71	1,57	-	3,41	1,50	2,58	1,07	14,38	14,62	23,03
124	468	20,58	19,13	1,13	-	3,53	1,22	2,47	1,12	13,93	13,38	23,45
125	668	21,66	17,35	1,77	-	3,26	1,76	2,36	0,57	13,73	13,43	24,07
128	417	19,12	16,69	0,80	0,90	3,10	1,92	2,64	0,78	15,60	14,59	23,87
129	227	18,17	19,18	1,41	0,48	3,97	1,72	3,98	1,75	13,94	13,07	22,33
131	137	17,44	21,84	-	-	3,26	2,13	0,91	1,20	21,58	20,13	11,13
132	121	15,48	16,09	0,76	1,09	3,21	1,56	3,65	2,32	16,69	16,91	22,24
133	144	18,14	20,02	1,21	0,45	3,12	1,50	1,13	3,52	19,50	21,41	9,99
134	173	19,68	18,52	2,57	0,79	3,04	2,02	-	-	19,42	18,57	15,38
135	110	19,52	23,47	1,63	1,56	4,89	3,34	-	-	15,04	13,27	17,28
136	311	15,37	17,30	1,82	-	4,50	11,70	2,10	0,86	8,22	9,66	28,42
137	265	13,51	13,01	1,98	-	2,35	2,36	5,84	4,67	17,60	16,94	21,26
138	84	13,51	13,01	1,98	-	2,35	2,36	5,84	4,67	17,60	16,94	21,26
140	602	17,72	11,26	4,14	-	0,80	2,99	1,75	1,07	5,16	2,97	51,80
141	43	5,12	13,00	2,64	-	2,12	16,79	-	0,54	11,97	9,90	37,92
145	449	18,52	17,25	1,91	-	4,06	0,91	2,09	1,37	18,22	14,66	20,63
146	41	14,11	16,09	0,74	1,08	3,43	13,31	-	1,51	17,01	16,34	16,40
149	171	19,51	19,47	0,92	-	4,06	3,71	1,17	-	14,08	14,44	22,18
156	447	28,77	26,27	-	-	1,94	1,84	3,67	-	17,75	17,79	1,09
157	435	2,12	27,03	2,02	-	2,88	2,88	-	1,64	18,91	18,05	24,35
158	216	7,08	20,44	2,74	-	2,61	3,26	-	0,97	3,28	47,77	11,42
160	157	10,87	20,68	-	2,55	2,27	5,56	-	1,90	28,12	23,82	4,23
161	327	7,64	17,30	1,01	-	8,23	9,91	0,71	1,21	16,45	16,86	20,38
162	457	17,75	16,29	-	-	3,50	2,54	3,06	1,84	18,04	16,63	20,12
163	686	21,64	18,35	1,49	-	3,73	1,19	3,18	1,69	12,69	12,81	22,90
172	249	25,64	22,62	-	-	3,80	1,36	2,27	1,08	10,26	14,41	18,29
173	291	19,98	17,80	1,25	-	2,99	1,22	2,20	0,81	15,52	14,07	24,17
174	110	31,62	5,27	-	2,49	3,10	13,75	3,17	3,19	13,85	9,87	13,70

175	145	16,92	17,22	0,98	-	2,47	9,15	2,18	-	17,00	15,32	18,32
176	126	21,56	21,55	1,55	0,86	4,57	2,11	2,58	-	12,29	10,56	22,38
177	222	21,99	23,28	0,36	-	3,49	1,02	1,63	1,55	18,57	20,88	6,86
180	378	20,06	16,50	0,97	-	3,18	1,34	2,69	0,74	11,48	13,30	29,37
183	392	23,54	15,98	0,95	-	2,27	1,23	3,79	1,04	13,04	13,51	24,43
184	739	18,80	22,61	1,23	-	2,95	1,94	3,91	1,41	7,24	12,81	26,87
185	171	19,50	19,06	2,40	1,90	3,80	0,42	-	-	16,80	13,38	22,74
187	460	19,65	17,88	1,85	-	4,24	1,04	3,86	0,69	12,01	12,18	26,45

Allende (Säurerückstände)		Gew%									
RMN	Größe (nm)	Mo	Ru	Rh	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
1	5540	24,1	20,96	-	3,43	0,31	3,27	1,31	23,57	23,04	-
2	4340	10,79	4,26	-	3,89	0,22	6,34	2,74	36,55	35,22	-
3	1740	0,13	12,25	39,25	0,93	24,07	-	1,5	12,4	8,27	1,2
4		10,87	1,48	-	6,16	0,2	6,95	2,85	39,72	31,77	-
5	1420	12,28	6,23	-	2,1	0,12	7,38	3,61	44,49	23,8	-
6	3760	23,33	30,79	-	3,2	3,49	0,25	0,96	15,03	18,94	4,02
7	2560	-	35,46	2	2,45	0,41	0,84	4,96	34,78	19,11	-
8	832	4,64	6,86	-	0,56	0,14	1,38	3,57	48,33	34,52	-
9	428	0,14	52,32	-	7,42	0,82	-	2,82	26,95	9,52	-
10	4280	8,84	2,53	-	1,06	1,16	0,31	3,14	44,96	37,98	-
11	507	0,72	43,24	-	3,83	0,22	1,25	3,76	28,07	17,68	1,23
12	868	13,31	27,29	1,17	0,93	0,93	0,81	1,07	15,5	18,35	20,64
13	335	1,5	22,89	0,3	6,53	0,36	1,56	2,45	37,23	27,17	-
14	235	16,96	18,27	2,61	4,99	1,06	3,06	1,48	14,87	14,35	22,34
15	727	12,39	2,61	-	2	0,43	8,05	3,12	36,33	35,06	-
16	251	-	0,48	-	2,67	-	3,25	6,45	62,69	23,6	0,87
17	87	2,04	31,02	-	0,82	-	10,64	5,16	28,75	16,83	4,73

18	85	0,78	20,06	1,04	0,74	1,31	3,57	6,15	40,88	21,72	3,75
19	1540	10,67	1,99	-	6,6	0,37	7,08	3,01	39,37	30,91	-
20	1660	1,81	29,03	1,36	3,34	0,04	-	2,82	35,97	25,63	-
21	2640	2,1	26,06	0,72	3,5	0,35	0,48	3,5	37,73	25,57	-
22	392	7,02	13,09	-	3,15	0,3	2,22	4,31	52,1	17,8	-
23	487	0,77	42,36	0,11	3,34	0,07	0,57	3,86	36,86	12,04	-
24	598	13,75	23,14	-	2,59	1,12	1,99	1,56	15,46	19,41	20,97
26	660	0,86	39,84	-	2,31	0,07	0,71	3,79	36,58	15,84	-
27		10,35	3,68	-	1,20	-	7,21	2,54	40,66	34,36	-
28	372	3,00	37,18	1,07	1,30	0,77	0,82	2,42	29,35	23,16	0,92
30	1870	6,65	1,42	-	2,10	0,26	8,70	4,15	40,50	35,79	0,42
32	866	1,09	50,49	2,02	3,67	0,26	0,23	2,78	27,53	11,80	0,15
33	1250	22,18	23,74	-	1,38	0,26	4,00	1,68	16,46	13,85	16,45
34	688	2,50	4,51	-	1,52	0,59	1,15	6,16	55,54	25,94	2,08
35	312	0,93	27,37	-	3,29	0,10	0,71	4,50	43,30	18,96	0,84
36	188	1,83	1,10	-	2,60	0,13	1,29	11,30	52,08	27,27	2,41
37	3760	2,56	28,83	0,69	1,51	0,19	0,63	3,29	34,29	27,47	0,55
38	2280	15,58	9,26	-	1,57	0,14	5,80	3,19	32,64	31,46	0,36
39	1370	17,78	7,10	-	0,23	-	6,60	2,98	31,06	33,65	0,60
40	1120	22,05	14,58	0,08	8,62	1,46	2,48	0,83	11,37	25,28	13,24
41	547	14,17	7,73	-	5,44	0,43	6,85	3,07	30,15	31,16	1,00
42	2240	0,84	27,09	0,69	3,08	0,32	0,78	3,51	34,40	28,42	0,86
43	745	17,15	7,87	-	8,15	0,68	4,63	2,47	29,02	29,50	0,53
44	1500	1,13	77,19	0,98	12,52	1,03	-	-	5,57	1,58	-
45	897	16,89	7,44	-	0,45	-	5,79	3,28	35,90	29,43	0,83
46	886	9,42	31,66	0,19	1,35	1,47	0,70	1,25	19,84	26,43	7,69
47	544	1,32	31,80	0,13	2,44	0,16	1,08	3,57	34,01	25,05	0,43
48	418	19,70	8,18	-	0,10	-	8,99	2,10	26,06	33,85	1,01
49	1120	19,41	26,81	5,29	0,19	5,63	0,39	0,96	13,05	15,12	13,15

50	1080	3,67	29,77	1,10	0,87	0,20	0,81	3,17	28,21	29,09	3.11
51	683	21,50	16,48	2,45	3,89	1,01	3,17	1,13	12,80	12,77	24.81

Acfer 094 (in-situ)		Gew%									
RMN	Größe (nm)	Mo	Ru	Rh	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
1	1880	11,21	12,21	-	45,23	11,98	-	-	2,61	2,62	14.14
2	273	25,15	27,82	-	29,99	7,71	-	-	-	6,45	2.88
3	295	27,32	14,81	-	24,91	5,99	3,03	-	8,47	7,21	8.26
4	748	38,77	13,17	-	27,47	9,99	1,13	-	-	-	9.47
5	237	26,54	16,17	-	30,69	7,42	-	-	8,39	6,87	3.93
6	123	36,44	16,01	-	21,51	11,45	-	-	-	-	14.59
7	185	30,52	15,17	-	10,00	2,55	2,67	-	8,65	12,21	3.25
8	224	47,53	13,21	-	14,12	4,67	0,00	-	4,52	10,61	5.33
9	507	25,65	20,59	-	18,59	3,82	1,24	-	4,96	6,54	18.61
10	195	28,30	12,61	-	30,00	7,32	-	-	4,91	2,99	13.87
11	401	18,47	3,89	-	32,29	34,89	-	-	2,20	2,16	6.11
12	194	27,78	35,69	-	-	5,90	1,70	-	8,39	14,97	5.57
13	420	7,95	7,89	0,67	45,32	3,04	1,20	0,73	8,96	8,77	15.46
14	493	6,43	5,13	-	71,85	5,36	0,28	-	4,29	4,83	1.83
15	77	9,44	15,75	-	25,24	1,16	3,33	1,73	21,37	18,34	3.64
16	88	4,61	8,10	-	64,73	8,58	-	-	6,79	5,37	1.82
17	221	24,19	17,91	-	1,82	3,57	3,97	0,94	15,78	15,57	16.24
18	182	17,98	11,61	1,08	28,88	6,68	1,89	1,34	11,41	11,69	7.44
19	212	23,19	26,42	-	1,41	0,93	3,24	1,74	18,60	22,99	1.49
20	97	25,50	23,65	-	5,89	0,29	2,16	2,59	20,15	19,43	-
21	249	54,41	30,55	-	2,15	3,29	2,13	-	-	6,22	1.25
22	194	47,66	34,10	-	4,10	2,02	4,53	-	-	1,56	6.03
23	141	20,65	42,94	-	11,49	2,94	3,88	-	1,40	2,98	13.72
24	89	22,22	21,50	-	18,18	1,64	-	-	17,75	18,71	-

25	140	8,60	11,53	-	41,96	9,25	1,13	1,19	9,78	12,79	3.76
26	40	15,37	11,17	1,54	39,52	8,21	2,72	-	7,32	6,66	7.50
27	66	35,29	6,13	1,28	27,26	10,24	5,03	2,28	3,34	3,68	5.47
28	400	8,08	3,54	-	64,95	13,30	0,96	0,55	4,48	2,36	1.78
29	209	26,40	18,72	-	31,28	1,98	1,74	1,27	6,40	6,92	5.28
30	78	27,20	41,80	-	11,81	1,84	-	-	1,23	8,77	7.36
31	158	13,28	6,59	-	60,81	4,11	1,13	0,77	1,22	2,96	8.90
32	79	49,14	6,83	-	36,14	0,65	3,67	-	-	3,57	-
33	60	17,87	33,54	1,20	35,41	5,39	2,87	-	-	-	3.73
34	151	16,02	8,76	1,95	44,71	5,51	2,59	-	7,77	12,67	-
35	145	24,64	18,20	-	9,89	0,98	1,97	1,99	20,94	19,64	1.75
36	81	22,53	20,21	2,58	25,56	3,57	-	-	12,89	12,67	-
37	302	5,74	-	-	36,11	58,15	-	-	-	-	-
38	38	24,06	23,14	0,78	24,63	3,76	-	-	12,51	11,12	-
39	79	21,85	19,94	1,49	23,15	3,71	2,21	-	13,27	11,69	2.70
40	78	21,85	26,12	5,81	23,31	3,20	2,11	-	8,02	9,58	-
41	135	31,48	31,22	-	19,25	2,15	-	-	2,34	2,57	11.00
42	86	18,92	23,25	3,52	33,75	0,58	-	-	5,15	14,82	-
43	140	8,76	13,11	0,77	44,32	5,13	0,95	1,35	11,87	12,82	0.90
44	128	27,18	20,62	-	21,02	6,49	0,57	-	12,39	11,72	-
45	513	19,88	15,15	-	27,95	7,03	1,11	0,47	6,62	8,51	13.29
46	151	18,68	41,74	-	8,62	4,00	2,06	-	10,90	14,01	-
47	74	24,89	27,39	-	8,73	2,28	-	-	14,67	19,30	2.74
48	128	24,02	31,35	0,48	10,19	3,49	-	-	15,66	14,82	-
49	400	5,11	16,80	-	41,59	10,87	1,02	0,77	12,12	11,73	-
50	132	20,56	23,42	-	23,08	3,03	0,62	-	14,40	14,88	-
51	88	26,45	28,12	5,15	17,22	2,43	-	-	10,79	9,83	-
52	78	20,65	25,15	2,39	12,62	1,70	-	-	18,55	18,93	-
53	148	18,79	41,92	-	9,94	3,90	2,85	-	9,33	13,27	-

54	166	23,67	28,11	-	9,00	4,51	1,28	-	16,20	16,59	0.64
55	109	28,59	38,48	-	9,68	3,47	-	-	8,63	11,16	-
56	161	30,12	20,75	-	5,86	4,21	0,58	-	2,79	9,78	25.91
57	444	18,79	12,91	-	35,06	6,57	-	-	5,32	8,79	12.56
58	186	46,19	3,45	-	40,63	6,11	1,26	-	-	1,90	0.45
59	504	21,46	19,30	-	28,36	4,67	1,21	0,46	9,07	9,43	6.04
60	135	21,86	26,24	-	19,62	3,89	1,81	1,24	9,07	10,91	5.38

Leoville (Säurerückstand)		Gew%									
RMN	Größe (nm)	Mo	Ru	Rh	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
1	360	21,79	23,6	-	3,82	1,05	4,93	2,28	15,18	25,48	1.86
2	635	14,09	4,64	-	4,31	-	8,36	2,42	37,22	28,46	-
3	469	21,06	13,57	-	8,90	1,08	3,61	1,46	21,44	27,64	1.24
4	222	19,50	19,60	-	12,75	1,92	1,88	-	12,07	13,38	18.89
5	454	21,34	24,20	-	13,03	1,62	2,22	1,70	14,54	15,28	6.07
6	146	20,31	32,74	-	8,17	5,60	-	-	10,52	18,69	3.98
7	120	21,63	20,60	-	13,62	2,85	0,85	-	14,61	16,01	9.83
8	2160	19,96	21,71	-	7,32	-	8,18	1,30	17,66	23,88	-
9	418	15,33	4,83	-	3,82	-	4,69	3,04	33,02	34,10	0.96
10	291	17,67	9,66	-	2,77	-	3,58	2,29	26,27	36,04	1.51
11	398	25,39	25,55	-	3,17	0,91	1,79	1,06	15,87	15,78	10.47
12	909	21,05	14,78	1,27	13,61	2,09	2,41	1,18	11,39	10,54	21.68
13	299	15,19	18,00	-	19,12	1,06	2,47	2,05	20,31	20,90	0.90
14	365	18,82	26,94	-	3,45	-	3,62	1,70	17,27	26,24	1.49
15	635	21,32	17,78	-	12,50	2,05	2,48	1,58	11,73	12,81	17.74
16	959	19,64	19,78	0,98	11,80	1,59	1,83	0,92	12,96	12,72	17.78
17	384	15,65	29,72	4,58	2,71	0,78	0,19	1,61	17,80	21,01	5.95
18	299	17,27	27,76	1,98	7,88	0,99	0,36	2,56	24,12	13,04	4.04

19	435	18,03	24,86	3,44	6,80	-	4,36	1,13	19,76	12,42	8.88
20	366	22,40	26,10	-	7,84	2,27	0,72	0,80	7,73	15,95	15.97
21	174	20,51	26,97	-	12,58	2,51	0,59	1,12	10,62	22,71	2.39
22	304	23,17	28,09	-	4,78	7,07	2,24	-	2,43	4,89	27.32
23	395	18,77	21,57	-	9,03	1,71	0,86	1,73	16,85	16,83	12.64
24	214	22,77	30,11	-	6,52	1,23	1,63	1,14	16,58	16,94	3.09
25	596	18,22	26,80	-	4,56	0,94	10,95	4,37	16,55	14,20	3.40
26	176	19,22	21,16	-	3,45	-	8,21	1,52	17,18	26,87	2.27
27	219	15,68	30,31	-	2,30	2,70	-	1,53	22,62	22,46	2.41
28	355	2,51	32,60	0,89	8,62	-	0,36	2,11	29,01	19,13	4.78
29	142	16,26	27,94	-	14,82	2,16	1,53	0,85	19,31	14,14	2.98
30	293	8,92	33,99	-	12,99	0,69	-	4,31	29,74	8,65	0.71
31	595	20,29	25,49	3,32	9,68	1,59	0,85	0,39	14,07	9,75	14.57
32	191	23,71	16,82	2,29	7,00	1,90	2,74	1,10	10,42	11,80	22.21
33	119	5,36	18,69	-	42,86	0,40	-	3,25	18,52	8,59	2.33
34	319	21,03	19,05	-	8,95	1,50	4,67	2,26	21,02	20,61	0.92
35	929	21,93	22,59	-	13,99	1,46	2,23	1,05	11,52	14,00	11.23
36	230	20,11	25,37	-	18,36	1,53	0,79	-	13,34	13,85	6.66
37	548	12,37	41,00	3,32	4,88	0,43	-	1,04	12,94	21,02	3.00
38	837	15,27	16,62	-	2,40	-	10,23	3,58	21,74	26,97	2.92

Allende (CAI A44)		Gew %									
OA	size (nm)	Mo	Ru	Rh	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
1	187	18,06	18,84	0	5,49	13,43	2,13	0,77	20,18	21,12	-
2	211	17,33	17,68	1,12	6,08	14,36	0,93	-	22,13	20,37	-
3	163	20,45	17,43	-	1,89	20,27	2,42	-	19,67	17,86	-
4	158	18,62	20,90	-	7,47	13,80	1,98	-	19,25	17,97	-
5	213	10,98	12,20	-	1,01	20,79	2,03	2,12	19,14	18,68	13.05
6	948	14,66	18,74	3,89	-	21,53	-	-	10,20	18,27	11.92

7	197	2,60	5,93	1,75	6,63	27,38	1,69	1,80	2,95	2,32	46,95
8	516	11,81	12,69	1,08	1,65	35,66	0,37	0,56	6,66	8,95	20,56
9	533	17,64	21,35	1,08	0,87	26,02	-	-	7,01	9,16	16,88
10	209	21,58	32,52	4,78	-	10,45	-	-	14,51	16,17	-
11	411	8,99	15,48	2,17	0,50	23,98	-	-	14,72	20,12	14,05
12	1000	5,80	12,52	0,84	1,57	46,12	-	-	6,84	5,69	20,14
13	1350	7,04	12,44	1,09	4,01	45,60	-	-	8,05	3,90	17,85
14	487	16,00	17,60	1,53	0,84	28,71	-	-	12,39	14,43	8,50
15	1160	0,59	0,72	3,07	22,17	37,53	-	-	1,93	8,70	24,54
16	1630	5,63	1,47	-	20,67	36,82	0,78	-	13,40	19,05	2,20
17	2060	3,91	2,58	-	11,78	9,15	3,46	4,64	54,30	10,17	0,00
18	919	6,94	2,97	2,81	24,21	32,97	-	-	1,26	4,18	24,66
19	152	4,14	18,21	3,02	7,03	10,12	-	1,22	16,02	15,86	24,38
20	714	7,79	28,35	2,01	9,43	16,04	-	1,11	14,89	12,62	7,78
21	117	15,14	7,30	3,77	12,52	31,25	-	-	4,60	-	25,42
22	1070	19,87	5,32	2,57	17,31	29,38	0,87	-	2,67	4,26	17,75
23	1680	0,91	2,19	3,21	28,31	39,77	-	-	0,76	4,82	19,80
24	87	13,25	7,17	1,22	9,42	14,45	5,97	2,42	16,81	11,95	17,35
25	246	4,28	0,85	1,83	18,38	42,90	-	1,15	2,84	5,75	22,00
26	117	9,59	14,30	-	4,70	17,45	2,67	5,19	13,78	13,32	19,00
27	86	3,80	16,07	1,81	5,05	25,94	1,05	2,34	12,98	8,66	22,31
28	627	4,58	1,73	1,22	25,01	34,08	0,46	1,00	2,50	8,24	21,17
29	294	7,30	5,84	2,09	13,99	40,99	-	-	5,84	5,92	18,03
30	137	8,53	9,66	1,55	4,48	12,90	0,86	6,44	22,09	20,71	12,81
31	201	19,26	6,69	-	9,46	26,46	2,24	1,78	8,72	8,87	16,04
32	182	8,42	3,79	1,50	6,30	37,37	1,58	1,95	6,18	9,30	23,60
33	571	3,23	10,80	2,04	18,21	34,93	-	-	2,69	2,82	24,93
34	258	14,87	8,27	1,39	7,09	33,09	1,08	-	7,52	11,68	15,00
35	242	3,73	6,50	0,27	14,75	36,79	-	0,97	8,65	9,51	18,84

36	191	12,71	7,05	1,79	3,38	43,53	-	-	4,40	4,65	22,48
37	1310	9,38	13,37	2,88	15,46	30,60	-	-	4,90	8,70	14,72
38	269	12,07	7,23	1,27	14,19	33,24	1,11	1,02	4,57	6,63	18,67
39	362	17,63	29,02	3,51	0,26	6,71	0,81	-	11,91	15,71	13,94
40	109	13,43	13,13	-	3,17	24,84	1,84	1,53	11,31	11,46	19,30
42	287	11,32	16,60	-	1,99	28,22	2,31	2,61	6,87	9,99	20,09
44	110	11,01	12,27	2,60	13,31	16,44	2,05	3,62	7,94	11,00	19,75
45	441	12,02	7,79	-	10,86	25,51	0,86	0,83	11,24	11,23	19,48
46	101	6,44	8,59	0,89	3,00	31,15	-	3,01	10,60	10,97	25,35
47	671	13,58	12,61	2,62	9,19	30,47	0,86	0,92	4,38	6,40	18,96

Synthetische RMNs	Gew %									
	RMN	Mo	Ru	Fe	Ni	W	Re	Os	Ir	Pt
1	1.41	11,32	18,74	5,35	-	-	12,79	34,62	15,76	
2	0.51	18,17	16,47	5,31	-	-	9,89	25,15	24,50	
3	-	19,10	30,11	8,81	1,65	1,29	16,28	17,11	5,63	
4	0.40	23,60	22,26	6,26	-	-	19,89	27,59	-	
5	-	21,94	22,82	5,85	-	-	18,71	30,67	-	
6	0.50	7,65	28,16	8,79	-	-	11,56	33,34	10,00	
7	0.22	52,75	2,86	-	0,67	3,86	26,00	12,98	-	
8	1.47	57,81	2,22	-	-	0,66	26,71	11,13	-	
9	0.65	10,77	28,16	8,30	-	-	15,76	32,60	3,76	
10	6.29	51,85	0,92	-	0,46	4,76	30,63	5,09	-	
11	-	19,84	19,83	4,30	-	-	21,50	32,26	2,28	
12	0.63	15,88	33,25	7,60	-	-	16,73	25,90	-	
13	1.27	26,46	13,60	4,02	-	-	17,42	34,12	3,11	
14	0.26	30,48	14,75	3,51	-	-	18,78	23,66	8,55	
15	0.88	12,44	23,27	6,61	-	-	13,71	31,22	11,27	

16	1.56	12,83	21,98	6,06	-	-	15,08	30,24	12,25
17	1.69	40,39	7,05	0,95	-	1,25	24,89	21,35	2,43
18	5.69	43,20	2,47	-	-	4,90	25,49	18,25	-
19	0.94	7,75	25,93	8,85	-	-	13,52	31,22	11,79
20	-	60,97	1,66	-	-	1,21	25,85	9,79	-
21	1.10	13,54	18,91	5,42	-	0,64	14,20	31,83	14,35