

ABSCHÄTZUNG DER VISKOSITÄT SILIKATISCHER SCHMELZEN AUS EINSCHLUSSDATEN

von

Rainer Thomas⁺

(eingelangt am 28. 4. 1992, angenommen am 2. 6. 1992)

Einleitung

In der experimentellen Petrologie wird die Viskosität silikatischer Schmelzen bei hohen Temperaturen und Drucken im allgemeinen mit den folgenden drei klassischen Methoden ermittelt:

1. mit der Kugelfallmethode,
2. mit der Rotations-Zylindermethode und
3. mit der Kapillardurchflußmethode

Viskositätsmessungen an Fluid-reichen Schmelzen bei hohen Temperaturen und Drucken sind sehr aufwendig und werden daher nur in ganz wenigen Laboratorien durchgeführt. Vom Autor wurde deshalb versucht, den bereits von EINSTEIN (1905) theoretisch begründeten Zusammenhang zwischen der Diffusion und der Viskosität für die Bestimmung oder Abschätzung der Viskosität silikatischer Schmelzen zu nutzen.

Die Beziehung zwischen Diffusion und Viskosität

Der Zusammenhang zwischen Diffusion und Viskosität kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden (EINSTEIN, 1905):

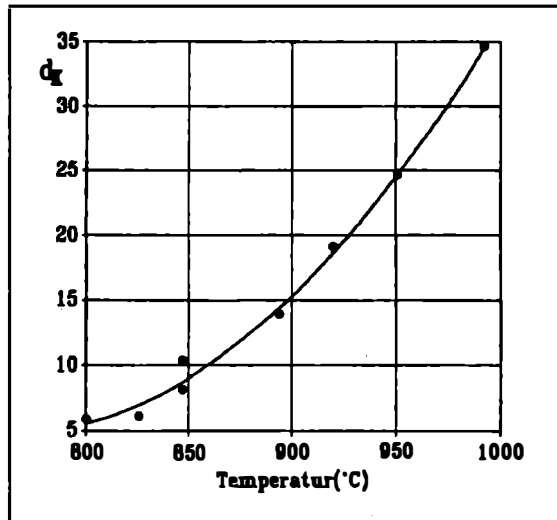
$$D = \frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{(6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r)} \quad (1)$$

D - Diffusionskoeffizient, T - Temperatur in Kelvin, R - Gaskonstante (83,12 cm³ . bar/Grad . Mol), N - Avogadro-Zahl, η - Viskosität, r - Radius des diffundierenden Ions oder Moleküls.

Dr. Rainer Thomas
Geoforschungszentrum Potsdam
Telegrafenberg A 50
D-O-1561 Potsdam

"Der Diffusionskoeffizient der suspendierten Substanz hängt also außer von universellen Konstanten und der absoluten Temperatur nur vom Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit und von der Größe der suspendierten Teilchen ab." (EINSTEIN, 1905, S. 555-556).

Abb. 1: Zusammenhang zwischen dem kritischen Einschlußdurchmesser d_k (in mm) und der Temperatur für eine Versuchszeit von 20 Stunden: Quarzporphyr von Brand-Erbisdorf/Erzgebirge.



Prinzipiell ist D aus der Viskosität des Lösungsmittel und aus den Moleküldaten des gelösten Stoffes berechenbar. Die Gleichung läßt sich, wenn D bekannt ist, für kugelförmig gelöste Moleküle zur Ermittlung der Viskosität heranziehen. Man sieht, daß D umgekehrt proportional der Viskosität

und dem Teilchenradius ist. Außerdem muß D nach der Gleichung (1) mit steigender Temperatur schnell größer werden, denn D ist T proportional, und η des Lösungsmittels wird außerdem mit wachsender Temperatur kleiner. Daraus folgt, daß bei Viskositätsbestimmungen die Temperatur sehr exakt gemessen und auch konstant gehalten werden muß.

Zusammenhang zwischen der Einschlußgröße und der Zeit für die Einstellung des Schmelzgleichgewichtes

Ausgehend von Untersuchungen zur Abschätzung des Interdiffusionskoeffizienten in silikatischen Schmelzen, wie sie von JOHANNES (1985) durchgeführt wurden, kann gezeigt werden, daß zwischen der Einschlußgröße und der Zeit der Gleichgewichtseinstellung in einem Einschlußsystem ein direkter Zusammenhang besteht, der durch das von JOHANNES verwendete Interdiffusionsmodell recht gut beschrieben werden kann. Für die Homogenisierung (bei konstanter Temperatur) in einem kugelförmigen Raum erhält man den Interdiffusionskoeffizienten D_I nach

$$D_I = \frac{r_E^2}{4 * t} \quad (2)$$

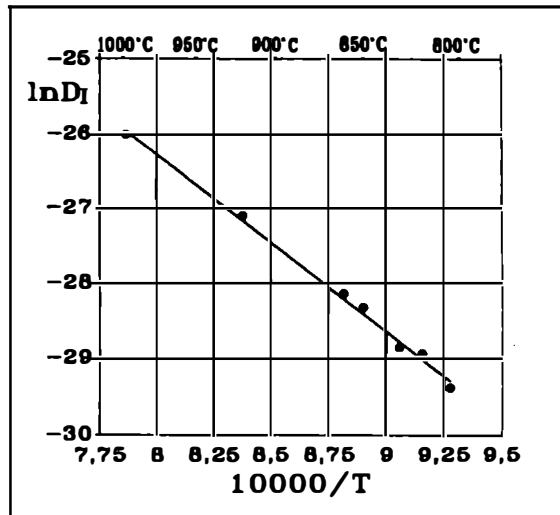
(r_E - Radius des kugelförmigen Einschusses in Zentimeter, t - Versuchszeit in Sekunden). Diese Beziehung stellt für unseren Fall jedoch nur eine erste Näherung dar. Wie

bereits erwähnt wurde, kann man aus der Gleichung (1) bei bekannten Viskositäts- und Moleküldaten den Interdiffusionskoeffizient D_I berechnen. Setzt man für η die nach SHAW (1972) bzw. nach McBIRNEY & MURASE (1984) aus den Gesteins-Hauptchemismus berechneten Viskositätsdaten ein, so erhält man für den erforderlichen Proportionalitätsfaktor k einen Wert von 0,318 (k wurde aus 13 unterschiedlichen Homogenisierungsexperimenten abgeleitet: $k = 0,318 \pm 0,034$). Einsetzen von k in die Beziehung (2) führt auf eine verbesserte Gleichung zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus den Homogenisierungsexperimenten (siehe hierzu auch HECKEL & BALASUBRAMANIAM (1971) sowie BRADY & YUND (1983):

$$D_I = \frac{r_E^2}{4 * 3,145 * t} \quad (3)$$

Leider läßt sich die Viskosität aus den Liquidusexperimenten mit dieser einfachen Beziehung nicht errechnen. Der Zusammenhang ist etwas komplizierter; die Untersuchungen hierzu sind jedoch noch nicht abgeschlossen.

Abb. 2: Änderung des Interdiffusionskoeffizienten D_I (cm^2/sec) mit der Temperatur - Arrhenius-Plot für Schmelzeinschlüsse im Quarz des OG3-Granits von Kirchberg/Westerzgebirge.



Einen großen Teil der Schmelzeinschlüsse kann in guter Näherung als kugelförmig betrachtet werden. Abweichungen zu mehr abgeplatteten Formen (Ellipsoide) lassen sich beispielsweise mittels der Beziehung

$$2r_E = \sqrt{D * d} \quad (4)$$

berücksichtigen (D - große Ellipsenachse, d - kleine Ellipsenachse).

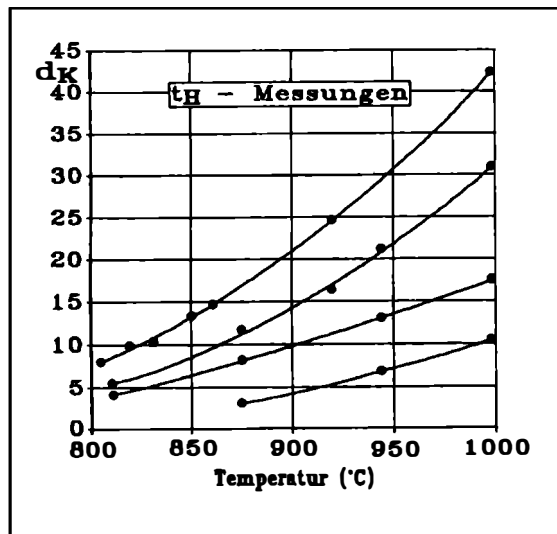
Als Kriterium für die Gleichgewichtseinstellung im Schmelzeinschlußsystem dienen Einschlüsse mit kritischen Durchmesser-Werten d_k . Bei den Homogenisierungsexperimenten wird der Durchmesser derjenigen Einschlüsse als kritisch bezeichnet, bei denen die Dampfblase bei mikroskopischer Betrachtung gerade noch zu erkennen ist.

Für homogenisierte Einschlüsse gilt dann: $d_k \geq d_H$ (d_H - Durchmesser des homogenisierten Einschlusses).

Methodik

Zur Bestimmung der kritischen Einschlußdurchmesser d_k wird die Abschreck- oder Quenchingtechnik verwendet. Bei dieser Technik werden die Proben in Form von kleinen (l) polierten Dickschliff-Chips in evakuierten Quarzampullen unter schwach reduzierenden Bedingungen bei Haltezeiten von 20 bis 100 Stunden aufgeheizt. Nach jedem Temperaturschritt wird die Probe innerhalb von wenigen Sekunden auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die so "eingefrorenen" Phasenverhältnisse werden anschließend unter Immersionsöl mikroskopisch beurteilt. Von Einschlüssen, die dem Kriterium $d_k \geq d_H$ genügen, wird mittels geeichtem Meßschraubenokular der Durchmesser d_k bestimmt.

Abb. 3: Abhängigkeit des kritischen Einschlußdurchmessers d_k (in mm) unterschiedlicher Einschlußgenerationen im Quarz von der Temperatur bei einer konstanten Versuchszeit von 20 Stunden: OG3-Granit von Kirchberg.

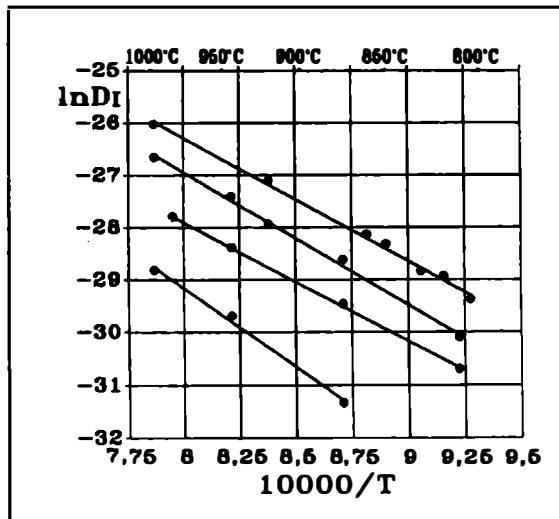


Die Methode ist sehr zeitaufwendig, liefert jedoch korrekte Temperaturwerte, da eine genaue Eichung der Meßanordnung unproblematisch ist. Zur Bestimmung der Viskositätsdaten sollten die Quenchingexperimente bei wenigstens drei unterschiedlichen Temperaturwerten (z.B. 700, 800 und 900 °C) durchgeführt werden.

Abb. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen dem kritischen Einschlußdurchmesser d_k und der Temperatur für eine Versuchszeit von 20 Stunden. Versuche mit längeren oder auch kürzeren Haltezeiten wurden über die Beziehungen (2) bzw. (3) "normiert". Der Zusammenhang zwischen dem kritischen Einschlußdurchmesser d_k und der Temperatur läßt sich durch ein Polynom 2. Grades hinreichend genau beschreiben. Berechnet man aus dem kritischen Einschlußdurchmesser-Werten d_k und der Versuchszeit den Interdiffusionskoeffizienten D_i für die jeweilige Temperatur, so erhält man für genetisch gleichwertige Einschlußgruppen im $\ln D_i - 1/T$ -Diagramm (Arrhenius-Plot) lineare Beziehungen (siehe Abb. 2). Dieser lineare Zusammenhang zwischen dem

Interdiffusionskoeffizienten D_i und der reziproken absoluten Temperatur ist ein Beweis dafür, daß die Gleichgewichtseinstellung im Schmelzeinschluß durch Diffusionsprozesse gesteuert wird.

Abb. 4: $\ln D_i$ - $1/T$ -Diagramm, erstellt aus den Daten für die vier unterschiedlichen Einschlußgenerationen im Quarz des OG3-Granits von Kirchberg (D in cm^2/sec).



Durch Extrapolation der Diffusionsdaten (Beziehung (3)) auf eine Versuchszeit von 1 Stunde und einen d_k -Wert von 0,623 mm (empirisch aus Quenching-Experimenten unter Normaldruck bzw. Heliumschutzdruck bis 7,5 kbar abgeleitet) erhält man die minimale Homogenisierungstemperatur t_H .

Zur Berechnung der Viskosität aus den Diffusionsdaten benötigt man den Radius der diffundierenden Moleküle. Für die Homogenisierungs-Experimente wurde das nach BERMAN (1988) berechnete Molvolumen des Wassers bei den entsprechenden Versuchstemperaturen für einen Druck von 1 Bar als Basis für die Radien der diffundierenden H_2O -Partikel verwendet.

Ergebnisse der Viskositätsabschätzung anhand von Schmelzeinschlüssen

In der Abb. 3 sind die Ergebnisse der d_k -Bestimmungen an einer Granitprobe aus dem Kirchberger Massiv (Probe 305/85(13)) graphisch dargestellt. Unter Zugrundelegung dieser Daten wurden die Gleichungen für die Diffusion und die Viskosität berechnet und die Ergebnisse in den Abb. 4 und 5 für genetisch unterschiedliche Einschlußgruppen veranschaulicht. In der Abb. 5 sind die Ergebnisse der Viskositätsbestimmungen aus den Homogenisierungs-Experimenten an der oben genannten Probe als $\ln \eta$ -Temperatur-Plot dargestellt. Zum Vergleich wurden nach dem Modell von SHAW (1972) bzw. dem Computer-Programm von McBIRNEY & MURASE (1984) die Viskositäten aus der chemischen Analyse des untersuchten Gesteins für unterschiedliche Wassergehalte in der Schmelze berechnet (punktierte Linien im Diagramm). Der Vergleich zeigt eine relativ gute Übereinstimmung der beiden Modellbetrachtungen.

No.	Gestein/Herkunft	A	B	t _H (Min.)
1	Quarzporphyr/Oberhof	2,358	-8,683	825 °C
2	Quarzporphyr/Brand- Erbisdorf (bei Freiberg)	2,57	-11,303	794 °C
3	Granitporphyr von Oelsen	1,742	-3,559	793 °C
4	OG3-Granit von Kirchberg	2,262	-9,237	756 °C
		2,466	-10,257	798 °C
		2,092	-6,203	829 °C
		2,915	-11,611	918 °C
5	JG1-Granit von Eibenstock	1,421	-1,936	697 °C
		1,561	-4,164	654 °C
		1,448	-1,792	724 °C
6	Falkenberger Granit	1,587	-2,96	738 °C
		2,037	-8,922	669 °C

Tabelle 1: Ergebnisse der Viskositätsbestimmungen an Schmelzeinschlüssen in granitoiden Gesteinen (eine Auswahl): die Koeffizienten der Arrheniusgleichung $\ln \eta = A \cdot (10000/T) + B$ und die minimale Homogenisierungstemperatur, berechnet aus den Diffusionsdaten.

Aus thermobarometrischen Untersuchungen ergaben sich für die untersuchte Probe ($6,7 \pm 1.1$) Ma.-% Wasser. Daneben treten auch Einschlüsse mit deutlich niedrigeren Gehalten von etwa 3,7 Ma.-% auf.

Durch Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Schmelze beim Aufstieg, insbesondere durch die Änderung der Wassergehalte, resultiert eine beachtliche Variation der Viskositätsdaten. Aus den Diagrammen ist ersichtlich, daß auch der Wassergehalt der Einschluß-Schmelzen recht gut abgeschätzt werden kann. Die Abb. 6a und 6b präsentieren die Ergebnisse der Viskositätsbestimmungen für zwei unterschiedliche Quarzporphyrproben im $\ln \eta$ -1/T-Plot. In der Tabelle 1 sind die Resultate

der Untersuchungen an einigen granitoiden Gesteinen exemplarisch zusammen-
gestellt.

Abb. 5: Viskositätsdaten für die
Einschlußschmelzen im
Quarz des Granits von
Kirchberg (η in Poise).

Die vorgestellten Ergebnisse re-
präsentieren Viskositätsdaten der
häufigsten Einschlußgenerationen.
Daneben treten auch sporadisch
Einschlüsse mit erheblich abwei-
chenden Daten auf (so z.B.
Schmelzeinschlüsse mit extrem
hohen oder auch sehr niedrigen
Wassergehalten), die demonstrieren,
daß bei den Kristallisations-
prozessen erhebliche Fluktuationen
in der Zusammensetzung der
Schmelzen (Wassergehalt!) auf-
treten können.

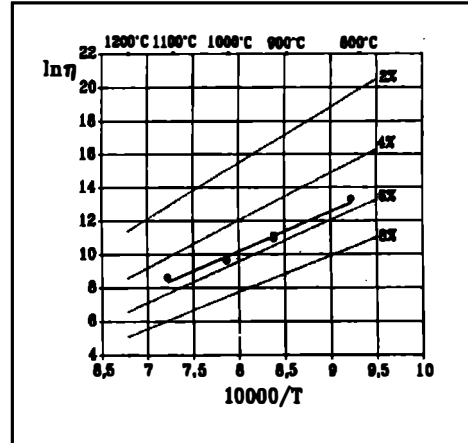
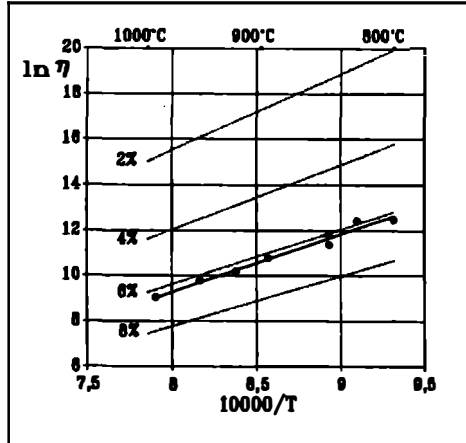
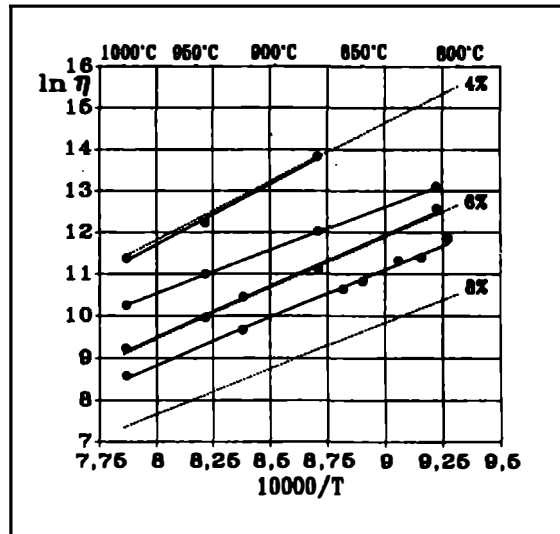


Abb. 6a und 6b: Viskositätsdaten (durchgezogene Linien) für den Quarzporphyr von
Brand-Erbisdorf/Erzgebirge (6a) und den Quarzporphyr von Oberhof/Thüringen (6b). Die
punktierten Linien wurden aus dem Gesteinschemismus der beiden Proben nach dem
Modell von SHAW (1972) für unterschiedliche H_2O -Gehalte (2 bis 8%) in der
Schmelze berechnet - sie dienen zum Vergleich und zur Abschätzung des
Wassergehaltes in der Schmelze.

Zusammenfassung

Mit der vorgestellten neuen Methodik kann die Viskosität silikatischer Schmelzen aus Homogenisierungsmessungen an Schmelzeinschlüssen in Mineralen magmatischer und metamorpher Gesteine abgeschätzt werden. Da häufig in den Gesteinsmineralen mehrere genetisch unterschiedliche Einschlüßgenerationen auftreten, die die verschiedenen Entwicklungsetappen der Schmelzen widerspiegeln, läßt sich auch die Änderung der Viskosität im Verlauf der Magmen-Evolution bestimmen. Mit keiner anderen einfachen Methode ist man in der Lage, relative Änderungen der Viskosität silikatischer Schmelzen im Mikrobereich zu ermitteln. Durch Kopplung mit der Mikrosonden-analytischen Bestimmung des Hauptelementchemismus der Schmelzeinschlüsse ist die vorgestellte Methode ausbaufähig.

Literatur

- BERMAN, R. G., (1988): Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. *Journal of Petrology*, **29**, 445-522.
- BRADY J. B., YUND, R. A., (1983): Interdiffusion of K and Na in alkali feldspars: homogenization experiments. *Am. Mineralogist*, **68**, 106-111.
- EINSTEIN, A., (1905): Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 4. Folge, **17**, 549-560.
- HECKEL, R.W., BALASUBRAMANIAM, M., (1971): The effects of heat treatment and deformation on the homogenization of compacts of blended powders. *Metallurgical Transactions*, **2**, 379-391.
- JOHANNES, W., (1985): The significance of experimental studies for the formation of migmatites. In: ASHWARD, J. R. (Ed.): *Migmatites*. S. 36-85.
- McBIRNEY, A. R., MURASE, T., (1984): Rheological properties of magma. *Ann. Rev. of Earth and Planet. Sci.*, Palo Alto **12**, 337-357.
- SCARFE, C.M., (1986): Viscosity and density of silicate melts. In: Scarfe, C. M. (Ed.): Chapter 2, 36-56, *Short course in silicate melts*. MAC, Ottawa.
- SHAW, H. R., (1972): Viscosities of magmatic silicate liquids: an empirical method of prediction. *American Journal of Sci.*, **272**, 870-893.
- THOMAS, R., (1992): Schmelzeinschlüsse in Mineralen granitoider Gesteine - Abschätzung der Solidus-, Liquidus- und Homogenisierungstemperaturen und -Drucke. - *Mitt.Österr.Miner.Ges.* **137** (1992), 11 - 24.
- THOMAS, R., MÜLLER, H.-J., RAAB, S., (1992): Quenching experiments on melt inclusions in minerals of granitic rocks - determination of the solidus, liquidus and viscosity of the melt. - *Chemie der Erde*, in Vorbereitung.
- YODER, H. S., (1982): Experimental methods for determination of transport properties of magma. - *Phys. Chem. Earth*, **13-14**, 375-408.