

**ERGEBNISSE DER THERMOBAROMETRISCHEN UND MIKRO-RAMAN-SPEKTROMETRISCHEN UNTERSUCHUNGEN AN SCHMELZ- UND GASEINSCHLÜSSEN IM SILLIMANIT (REINBOLT HILLS/OST-ANTARKTIKA)**

von

**Rainer Thomas<sup>+</sup>, Martin Ziemann<sup>++</sup> und Jochen Hofmann<sup>+++</sup>**

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

**Zusammenfassung**

Anhand thermobarometrischer, kryometrischer und Mikro-Laser-Raman-spektrometrischer Untersuchungen an silikatischen Schmelzeinschlüssen und syngenetischen CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-reichen Gaseinschlüssen mit variabler Dichte werden die Bildungsbedingungen für die Sillimanitkristallisation aus der Schmelze abgeschätzt (Solidus: 719 °C, 6,1 kbar; Liquidus: 747 °C, 6,3 kbar). Die Ursachen für die Bildung von Gaseinschlüssen mit unterschiedlichen Dichtewerten (<0,98 bis 1,06 g/cm<sup>3</sup>) werden diskutiert. Durch das Fehlen sekundärer Einschlußgenerationen sind die Untersuchungsergebnisse relativ eindeutig. Gleichzeitig demonstrieren diese Untersuchungen jedoch, daß durch "Differentiationsprozesse" bei der und nach der Einschlußbildung erheblichen Stoffverschiebungen in den Einschlußsystemen auftreten können. In Mineralen mit mehreren unterschiedlichen Einschlußgenerationen (Regelfall) können solche Stoffverschiebungen leicht zu Fehlinterpretationen der mikrothermometrischen Untersuchungsergebnisse führen.

---

<sup>+</sup> Dr. Rainer Thomas  
Geoforschungszentrum Potsdam  
Telegrafenberg A 50  
D-O-1561 Potsdam

<sup>++</sup> Dipl. Phys. Martin Ziemann  
Universität Potsdam  
Telegrafenberg A 43  
D-O-1561 Potsdam

<sup>+++</sup> Prof. Dr. Jochen Hofmann  
Bergakademie Freiberg  
Institut für Geologie  
Bernhard-von-Cotta-Straße 2  
D-O-9200 Freiberg

## Probenherkunft und Beschreibung

Der untersuchte Sillimanit stammt aus einem Pegmatit aus den zur (?jung- bis mittel-proterzoischen) ostantarktischen Granulitprovinz gestellten "Pryds Bay Metamorphics", für die eine komplizierte radiogeochronologische Geschichte nachgewiesen wurde (SHERATON et al., 1984) und die am Ostrand des Amery-Eisschelfes in der Insel Reinbolt-Hill (70°30' E, 72°30' S) aufgeschlossen sind. Die Insel besteht aus einer Sequenz von felsischen und mafischen granulitfaziellen Gneisen und Charnockiten. Beschreibungen der Geologie von Reinbolt Hill wurden u.a. von RAVICH & KAMENEV (1972), HOFMAN (1978), GREW & MANTON (1977) sowie von NICHOLS & BERRY (1991) gegeben. In den im Südteil der Insel vorkommenden porphyroblastischen Charnockiten (Opx + Plag + Qz + porphyrobl.Akf) und damit verbundenen, z.T. migmatischen Biotit-Gneis-Einschaltungen (Si + Gr + Bi + Plag + Akf + Qz) treten foliationskonform mehrere, bis 1m mächtige Pegmatitgänge (Qz + Plag + perth. Akf + (Gr, Si, Zr)) auf. Auffallend sind prismatische, z.T. verzwilligte, hellgelbe bis lichtgelbgrüne durchsichtige Sillimanitkristalle bis zu 5 cm Länge. Eine geologische und mineralogisch-geochemische Beschreibung der Pegmatite gaben FEDOROV & GRIKUROVA (1980). Mineralogische und mineralchemische Untersuchungen wurden von GREW (1980) durchgeführt (Tab. 1). Proben, die für diese Untersuchungen verwendeten Sillimanites wurden im australen Sommer 1973/74 während Feldarbeiten gemeinsam von E. Grew und von J. Hofmann genommen.

Chemische Zusammensetzung:	SiO <sub>2</sub>	37,20 ± 1,33%
	TiO <sub>2</sub>	≤ 0,026%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,99 ± 0,46%
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81 ± 0,47%
Gitterparameter:	a <sub>0</sub>	= 7,4885 Å
	b <sub>0</sub>	= 7,6756 Å
	c <sub>0</sub>	= 5,7734 Å
	V <sub>0</sub>	= 331,85 Å <sup>3</sup>

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung und Gitterkonstanten des Sillimanits (nach GREW, 1980).

Die optisch klaren Kristalle eignen sich sehr gut für kristalloptische Studien, für Absorptions-Untersuchungen und für die Bestimmung der elastischen Konstanten. Bei mikroskopischen Untersuchungen der Kristalle wurden zahlreiche, nahezu isometrische Gaseinschlüsse mit Durchmesserwerten von 5 bis 100 µm gefunden. Daneben treten parallel zur c-Achse langgestreckte Schmelzeinschlüsse auf, die im Extremfall mehrere Millimeter lang sein können. Jedoch wurden für den größten Teil der Einschlüsse Werte zwischen 10 und 100 µm beobachtet. Bei Raumtemperatur bestehen

die Schmelzeinschlüsse aus festen Silikaten, kleinen opaken Phasen, Spinell, Magnetit und Graphit sowie oft mehreren Gasblasen. Wasser-reiche Sekundäreinschlüsse, wie sie zum Beispiel im Quarz der Paragenese auftreten, konnten nicht gefunden werden.

---

### **Gas-Einschlüsse:**

Sublimationspunkt:  $-(60,1 \pm 0,4) \text{ }^\circ\text{C}$ , n = 17 (je 5 x)

Homogenisierungstemperatur:

$-(10,4 \pm 0,4) \text{ }^\circ\text{C}$ , n = 8

$-(16,2 \pm 1,5) \text{ }^\circ\text{C}$ , n = 41

$-(23,1 \pm 1,7) \text{ }^\circ\text{C}$ , n = 97

### **Schmelzeinschlüsse<sup>1</sup>:**

$t_s = 719 \text{ }^\circ\text{C}$  P = 6,09 kbar

$t_M = 747 \text{ }^\circ\text{C}$  P = 6,30 kbar

( $t_s$  - Solidus,  $t_M$  - Liquidus)

---

Tabelle 2: Ergebnisse der thermobarometrischen Untersuchungen an Gas- und Schmelzeinschlüssen im Sillimanit. Bei einer Meßgenauigkeit der Temperatur von  $\pm 6 \text{ }^\circ\text{C}$  ergibt sich für die Druckangabe eine Streuung von  $\pm 0,05$  kbar. Die im Text angegebene Streuung von  $\pm 0,5$  kbar schließt die durch Diffusionsprozesse hervorgerufenen Änderungen der Einschlüßdichte mit ein.

### **Thermobarometrische Untersuchungen und Ergebnisse**

Zur Rekonstruktion der Bedingungen der Sillimanitkristallisation eignen sich thermobarometrische Untersuchungen.

Die Tieftemperaturmessungen wurden mit dem Heiz- und Kühltisch der Firma J. Reynolds Fluid Inc., Denver/USA durchgeführt. Die Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Sublimationspunktes und der Homogenisierungstemperatur der Gaseinschlüsse erfolgte mit

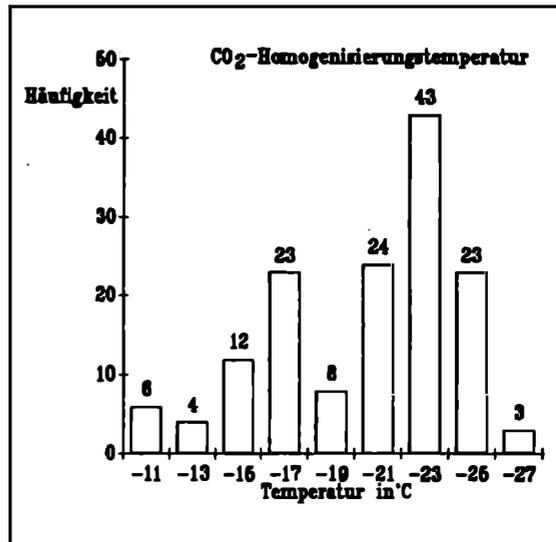
---

<sup>1</sup> sekundär veränderte Einschlüsse wurden für die Bestimmung der minimalen Solidus- und Liquidus-Temperatur nicht berücksichtigt

einer Genauigkeit von besser  $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$  wobei sich jeder Meßwert aus 5 Wiederholungsmessungen ergab.

Die Solidus-, Liquidus- und die Homogenisierungstemperatur der Schmelzeinschlüsse wurde mit der Quenching-Technik mit einer Genauigkeit von  $\pm 6^{\circ}\text{C}$  mittels der  $\text{InD}_1$ -Extrapolations-Methode (THOMAS, 1992) ermittelt ( $D_1$  - Interdiffusionskoeffizient). Die Ergebnisse der thermobarometrischen Untersuchungen sind in der Tabelle 2 und in den Abbildungen 1 und 2 zusammengestellt.

Abb. 1: Ergebnisse der thermometrischen Untersuchungen an Gas-Einschlüssen im Sillimanit: Häufigkeitsverteilung der Homogenisierungstemperaturen (die Homogenisierung erfolgt stets in der flüssigen Phase).



Aus den Quenching-Experimenten wurde die Viskosität der silikatischen Schmelze abgeschätzt (Abb. 3). Diese Untersuchungen zeigen, daß in der Schmelze etwa 6-7%  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst sind. In einer Haplo-granitischen Schmelze lösen sich bei einem Druck von 6,1 kbar etwa 10 bis 11 % Wasser, d.h. die silikatischen Schmelzen der Einschlüsse sind Wasser-untersättigte Schmelzen.

Für die totale Homogenisierung großer Schmelzeinschlüsse ergab sich ein Wert von  $1086^{\circ}\text{C}$ . Durch Autooxidation im Einschluß, die verstärkt bei  $820^{\circ}\text{C}$  einsetzt, ist dieser Wert stark verfälscht. Bei den Quenching-Experimenten konnte beobachtet werden, daß (im Gegensatz zu Untersuchungen an Schmelzeinschlüssen in Mineralen granitoider Gesteine) zwischen der Liquidus- und der Homogenisierungstemperatur  $t_m$  und  $t_H$  praktisch keine Temperaturdifferenz feststellbar ist ( $t_m \sim t_H$ ). Differenzen treten nur bei Einschlüssen auf, die durch "Abschnürvorgänge" bei der Einschlußbildung zu stofflich heterogenen Teilsystemen mit unterschiedlichen Phasenbeständen (Mineralphasen, fluide Komponenten) differenzierten.

Zur Bestimmung des Drucks am Solidus kann man davon ausgehen, daß die erste sich bildende Schmelze Haplo-granitische Zusammensetzung besitzt (Albit-Kalifeldspat-Quarz-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>). Da kein sichtbares Wasser in den Einschlüssen nachgewiesen werden konnte, handelt es sich um Wasser-untersättigte Schmelzen. Unter Verwendung der von KEPLER (1988) erhaltenen experimentellen Ergebnisse am Haplogranit-System Albit-Kalifeldspat-Quarz-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> muß der Druck am Solidus größer 5 kbar sein.

Abb. 2: Abhängigkeit des N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>-Molverhältnisses von der Sublimationstemperatur des CO<sub>2</sub> in den Gas-Einschlüssen im Sillimanit (schwarze Punkte - Ergebnisse der kryometrischen Messungen (berechnet aus den Daten von GUILHAUMOU et al., 1981), schwarze Dreiecke - Raman-spektrometrische Daten).

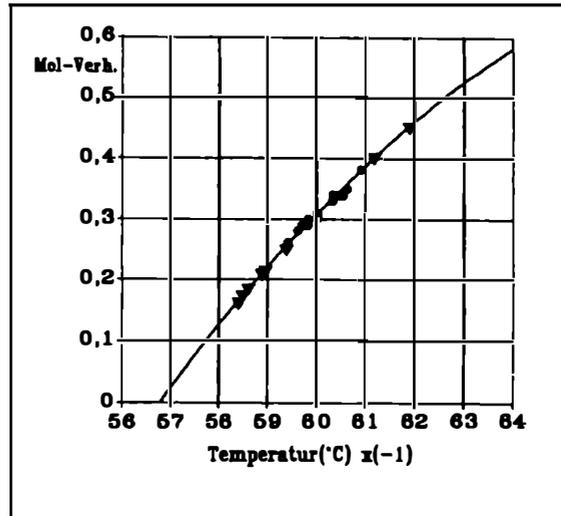
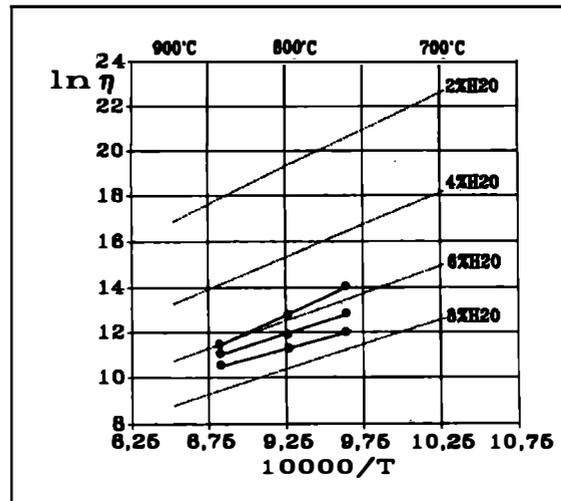


Abb. 3: Ergebnisse der Viskositätsbestimmungen an Schmelzeinschlüssen im Sillimanit (durchgezogene Linien). Die punktierten Linien entsprechen den nach SHAW (1972) berechneten Viskositätsdaten (in Poise) granitischer Schmelzen mit unterschiedlichen Wassergehalten (2-8%); diese Daten dienen zum Vergleich.



Unter der Voraussetzung, daß die Gas- und Schmelzeinschlüsse kogenetisch sind, erhält man über die Isochorengleichungen für die Gaseinschlüsse und den jeweiligen charakteristischen Temperaturen (Solidus, Liquidus) in einer ersten Näherung den Bildungsdruck. Für die Berechnung der Isochorengleichungen muß die Zusammensetzung der Gasphase bekannt sein. Aus den kryometrischen Untersuchungen folgt, daß  $\text{CO}_2$  die Hauptkomponente der Gasphase ist. Aus der Abweichung der gemessenen Sublimationstemperatur ( $-60,1\text{ }^\circ\text{C}$ ) von der des reinen  $\text{CO}_2$  ( $-56,6\text{ }^\circ\text{C}$ ) sind weitere Gaskomponenten zu erwarten, für deren qualitativen Nachweis und der quantitativen Abschätzung die Mikro-RAMAN-Spektrometrie eingesetzt wurde.

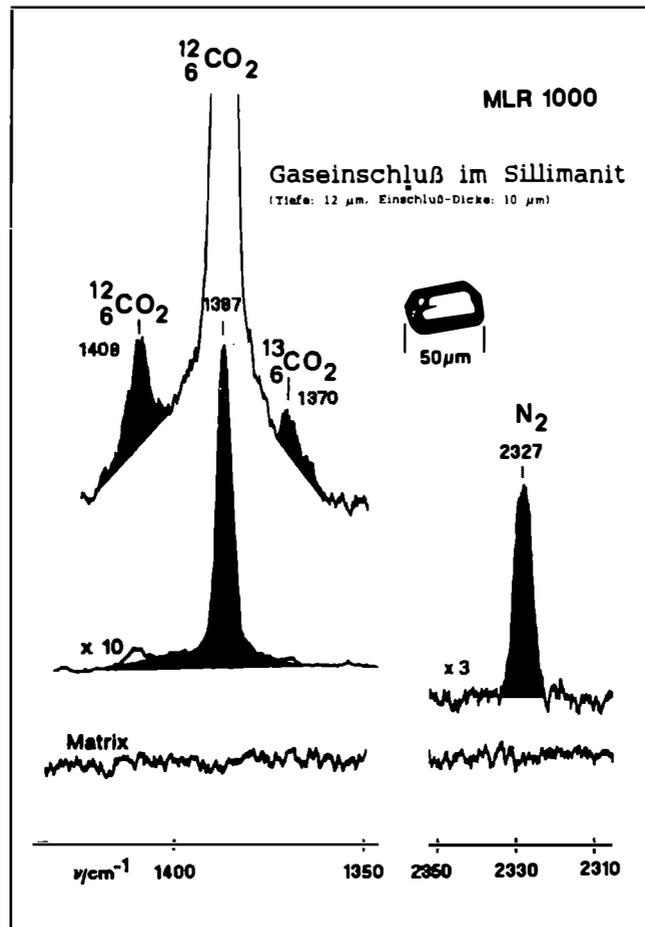


Abb. 4: Raman-Spektren von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  in einem Gaseinschluß im Sillimanit.

## RAMAN-Messungen

Die Untersuchungen erfolgten mit der RAMAN-Sonde MRL 1000 der ehemaligen Hochdruck-Forschungsstelle in Potsdam. Das Gerät wurde von R. Ziemann konzipiert, aufgebaut und betrieben. Die Überprüfung der Untersuchungsergebnisse erfolgte am gleichen Probenmaterial in Lille/Frankreich mit der RAMAN-Sonde XY (Dilor), an der Universität Göttingen mit der RAMAN-Sonde Ramanor U-1000 (Jobin Yvon) und an der Universität Potsdam mit dem Gerät OMARS 89 (Dilor). Als Laseranregung wurden an allen genannten Ramanspektrometern Argon-Laser mit 514.5 nm Wellenlänge eingesetzt. Die Laserleistung betrug maximal 50 mW auf der Probe.

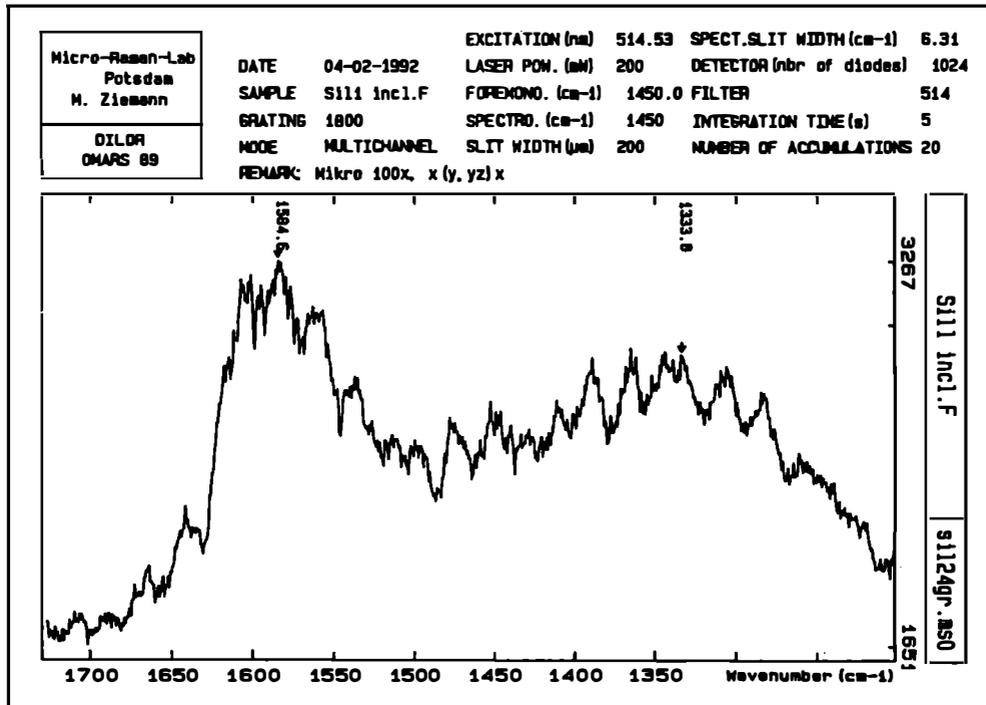


Abb. 5: Raman-Spektrum von Graphit in einem Gas-Einschluß im Sillimanit.

Aus den RAMAN-spektrometrischen Untersuchungen resultiert, daß die Gasphase im wesentlichen nur aus CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> besteht; andere Komponenten konnten, selbst in sehr großen Einschlüssen nicht eindeutig nachgewiesen werden (siehe Abb. 4).

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich ein N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>-Molverhältnis von: (0,203 ± 0,03, n = 13). Dieser Wert unterscheidet sich signifikant von den kryometrisch ermittelten Wert für das N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>-Molverhältnis = (0,295 ± 0,02, n = 17). Als Ursachen für diese Abweichung können sowohl physikalische Gründe (Wahl der relativen Streuquerschnitte für N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>) als auch statistische Probleme (die Raman-

messungen erfolgten meist an sehr großen Einschlüssen) genannt werden. Weiterhin steht z.Z. eine genaue Eichung mittels geeigneter Proben mit unterschiedlichen  $N_2/N_2+CO_2$ -Molverhältnissen noch aus.

Maximalwerte von 0,45 wurden in kleinen Einschlüssen im Hof "dekrepitierter Einschlüsse" bestimmt.

Vernachlässigt man die Stickstoffkomponente, so erhält man aus der Homogenisierungstemperatur der Gaseinschlüsse (die Homogenisierung erfolgt in der flüssigen Phase) folgende Isochorengleichungen:

- 1) ( $t_H = -10,4 \text{ °C}$ ):  $P = 337,2 + 7,894 * t - 0,000645 * t^2$
- 2) ( $t_H = -16,2 \text{ °C}$ ):  $P = 395,4 + 8,406 * t - 0,000676 * t^2$
- 3) ( $t_H = -23,1 \text{ °C}$ ):  $P = 479,2 + 8,992 * t - 0,000703 * t^2$

Für die primären Gaseinschlüsse im Quarz der gleichen Paragenese wurde eine Homogenisierungstemperatur von  $(-15,1 \pm 0,5) \text{ °C}$  und eine Sublimationstemperatur von  $-60,3 \text{ °C}$  (10 Messungen) bestimmt. Dieser Befund deutet darauf hin, daß die Einschlüsse, die durch die Homogenisierungstemperaturen der 1. und 3. Gruppe repräsentiert werden, durch sekundäre Prozesse (z.B. Diffusion) aus den Einschlüssen der mittleren Gruppe 2 hervorgegangen sind.

Mit diesen Gleichungen (1 bis 3) und  $t_s$  (Solidus) und  $t_m$  (Liquidus) resultieren die beiden Datenpunkte

$$t_s = 719 \text{ °C} \quad P = (6,1 \pm 0,5) \text{ kbar}$$

$$t_m = 747 \text{ °C} \quad P = (6,3 \pm 0,5) \text{ kbar}$$

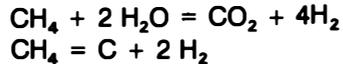
für die Einschlußbildung (~ Sillimanitkristallisation).

NICHOLS & BERRY (1991) bestimmten aus Mineralgleichgewichts-Reaktionen für das Dekompressionsstadium einen P-T-Pfad, der durch die Punkte  $800 \text{ °C}$ ,  $7 \text{ kbar}$  und  $690 \text{ °C}$ ,  $5 \text{ kbar}$  charakterisiert ist. Damit fällt das Ende des Pegmatitstadiums (Solidus) etwa mit dem Post-D3-Stadium von NICHOLS & BERRY (1991) zusammen.

## **Diskussion**

Anhand der thermometrischen und den Mikro-RAMAN-spektrometrischen Untersuchungen kann gezeigt werden, daß die Zusammensetzung und die Dichte der primären Gaseinschlüsse nicht konstant ist. Selbst innerhalb eines Schmelzeinschlusses konnten Unterschiede in der Gaszusammensetzung nachgewiesen werden. Die stärksten Abweichungen wurden an großen "partiell dekrepitierten" Gaseinschlüssen mit einem Hof kleiner, sekundärer Einschlüsse beobachtet und nachgewiesen (partielle Dekrepitation darf hier nicht als ein rasch abgelaufener Prozeß verstanden werden!). Die Unterschiede können auf Diffusionsprozesse im "halboffenen" System, eventuell entlang von Versetzungen und Mikrorissen zurückgeführt werden (siehe hierzu auch BAKKER und JANSEN (1990), wobei durch die Molekülradien-Unterschiede zwischen

N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> eine Stofftrennung im Druckgradienten zwischen dem großen Zentraleinschluß und den peripheren Mikroeinschlüssen, die z.Z. ihrer Entstehung miteinander kommunizierten, resultierte. In großen Gaseinschlüssen konnte mit der RAMAN-Technik Graphit nachgewiesen werden (Abb. 5). Dieser Befund deutet darauf hin, daß das "fehlende" Wasser in den Gas-Einschlüssen nach den folgenden Reaktionen



aus der Gasphase der Einschlüsse durch Wasserstoffdiffusion entfernt wurde. Möglicherweise wird ein Teil des Wasserstoffs in Form von OH-Gruppen ins Sillimanitgitter eingebaut (vgl. hierzu: BERAN et al., 1983). In den Schmelzeinschlüssen ist das Wasser wahrscheinlich in Form OH-haltiger Minerale konserviert. Untersucht man die Proben unmittelbar nach den Quenching-Experimenten mikroskopisch, so kann man auf Spaltflächen um Schmelzeinschlüsse frei bewegliches Wasser beobachten.

Diese Befunde demonstrieren, daß Einschlüsse bei hohen Temperaturen und Drücken nicht als geschlossene Systeme betrachtet werden können. Druckabschätzungen müssen diesen Umstand berücksichtigen, da beispielsweise bei der Entfernung des Wassers aus den Einschlüssen durch H<sub>2</sub>-Diffusion erhebliche Dichteänderungen möglich sind.

Thermobarometrische Untersuchungen an Proben mit oft vielen, genetisch unterschiedlichen Einschlußgenerationen zwingen zu größter Vorsicht.

## Literatur

- BAKKER, R.J., JANSEN, J.B.H. (1990): Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations. - *Letter to Nature*, **345**, 58-60.
- BERAN, A., HAFNER, S., ZEMANN, J. (1983): Untersuchungen über den Einbau von Hydroxylgruppen im Edelstein-Sillimanit. - *N. Jb. Miner. Mh.*, Jg. 1983, H. 5, 219-226.
- FEDOROV, L. F., GRIKUROVA, D. V., (1980): Sillimanitführende RE-Pegmatite von Reinbolt Hill (Ostantarktika). - *Trudy Sov. Antarkt. Eksped.*, Leningrad **70**, 107-111 (russ.).
- GREW, E. S., (1980): Sillimanite and ilmenite from high-grade metamorphic rocks of Antarctica and other Areas. - *Journal of Petrology*, **21**, 39-68.
- GREW, E. S., MANTON, W. I., (1977): Age of Zircons from pegmatite at Reinbolt Hills, Ingrid Christensen Coast, Antarctica. - *Transact. Am. Geophys. Union*, **58**, 1250.
- GUILHAUMOU, N., DHAMELINCOURT, P., TOURAY, J.-C., TOURET, J., (1981): Etude des inclusions fluides du système N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> de dolomites et de quartz de Tunisie septentrionale. Données de la microcryoscopie et de l'analyse à la microsonde à effet Raman. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 657-673.
- HOFMANN, J., (1978): Tektonische Beobachtungen im hoch- und schwachmetamorphen Fundament der Gebirgsumrandung des Lambertgletschers (Ostantarktika). - *Freiberger Forschungshefte*, C335, 7-110.

- JOHANNES, W., HOLTZ, F., (1990): Formation and composition of H<sub>2</sub>O-undersaturated granitic melts. - In: ASHWORTH, J. R., BROWN, M. (Eds.): High temperature metamorphism and crustal anatexis. - Unwin Hyman: London, 87-104.
- KEPPLER, H., (1988): Experimentelle Untersuchung von Modellsystemen für die Schmelzbildung in Krustengesteinen bei Gegenwart von H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Fluidphasen. - Dissertation, Universität Karlsruhe, 121 S.
- KEPPLER, H., (1989): The influence of the fluid phase composition on the solidus temperatures in the haplogranite system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. - Contrib. Mineral. Petrol., 102, 321-327.
- NICHOLS, G. T., BERRY, R. F., (1991): A decompressional P-T path, Reibolt Hills, East Antarctica. - J. metamorphic Geol., 9, 257-266.
- RAVICH, M. G., KAMENEV, E. N., (1972): Das kristalline Fundament der Ostantarktischen Plattform. - Leningrad: Gidrometeoizdat (1972), 685 S. (russ.).
- SHERATON, J. W., BLACK, L. P., McCULLOCH, M. T., (1984): Regional geochemical and isotopic characteristics of high-grade metamorphics of the Prydz Bay area. - J. Prec. Res., 26, 169-198.
- THOMAS, R., (1992): Schmelzeinschlüsse in Mineralen granitoider Gesteine - Abschätzung der Solidus-, Liquidus- und Homogenisierungstemperaturen und -Drucke. - Mitt. Öster. Mineral. Ges., 137, 11-24.