

NEUE EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN AN SYNTHETISCHEN
NATRIUM-AMPHIBOLEN BEI HOHEN DRUCKEN (20 - 30 KBAR)
UND TEMPERATUREN (700 - 800°C)

von

Peter Tropper ^{1,2}

¹ Institut für Mineralogie und Petrographie
Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck

² Department of Geological Sciences
University of Michigan, 2534 C.C. Little Building, Ann Arbor, MI 48109-1063, USA

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft
gehalten am 25. März 1999 in Innsbruck und am 19. April 1999 in Wien

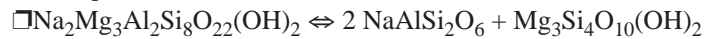
Einleitung

Hochdruckgesteine spielen eine wichtige Rolle in der Untersuchung von Orogenen, da sie Informationen über den Beginn des Orogens (Subduktion) und/oder die eigentliche Kollision enthalten (CARSWELL, 1990; MARUYAMA et al., 1996). Diese Hochdruckgesteine liegen heute als Eklogite und Blauschiefer vor. Obwohl Eklogite generell als "trockene" Gesteine mit der Paragenese Granat - Omphazit - Quarz - Rutil ± Kyanit bezeichnet werden, finden sich OH-hältige Minerale (Amphibol, Muskovit, Paragonit, Zoisit, Lawsonit), welche anzeigen, daß eine Wechselwirkung mit einem Fluid stattgefunden hat (CARSWELL, 1990).

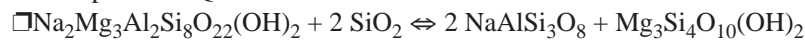
Experimentelle Untersuchungen im System Basalt - H₂O haben gezeigt, daß Ca-Amphibole bei 600–800°C bis zu 25 kbar stabil sind (ESSENE et al., 1970; PAWLEY & HOLLOWAY, 1993; LIU et al., 1996). Untersuchungen an Ultra-Hochdruckgesteinen in den Westalpen, China und Norwegen haben gezeigt, daß auch Na-Amphibole wie Glaukophan [$\square\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$] und Nyböit [$\text{NaNa}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2$] bei sehr hohen Drücken (> 25–30 kbar) und Temperaturen (600–800°C) stabil sind, obwohl die Zusammensetzung dieser Amphibole deutlich von der des stöchiometrischen Glaukophans abweicht (CHOPIN, 1986; SCHERTL et al., 1991; ZHANG & LIOU, 1994). Diese Beobachtungen stimmen mit früheren experimentellen Untersuchungen an Glaukophan überein, die zeigen, daß dieser bei Drücken über 30 kbar noch stabil ist und seine chemische Zusammensetzung im wesentlichen einer Mischungsreihe zwischen Glaukophan - Nyböit ± Cummingtonit entspricht (ERNST, 1961; MARESCHE, 1973, 1977; KOONS, 1982; CARMAN & GILBERT, 1983; PAWLEY, 1992; WELCH & GRAHAM, 1992).

Es gibt im wesentlichen drei wichtige Glaukophan-out Reaktionen im Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-System (NMASH), welche das Stabilitätsfeld von Glaukophan begrenzen:

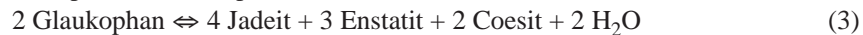
I. Hochdruck-Glaukophan-out-Reaktion



II. Niederdruck-Glaukophan-out-Reaktion



III. Hochtemperatur-Glaukophan-out-Reaktion



Reaktion (1) wurde von CARMAN & GILBERT (1983) untersucht und ein experimentelles Bracket zwischen 35 und 37 kbar bei 800°C ermittelt. Reaktion (2) wurde von PAWLEY (1992) bearbeitet, wobei sie experimentelle Brackets bei 700°C und 14.8–18.5 kbar und 800°C und 18.2–19.5 kbar fand. Reaktion (3) wurde noch nicht bearbeitet.

Obwohl Glaukophan ein wichtiges Indexmineral in den Hochdruckgesteinen ist, und auch für Berechnungen mit thermodynamischen Datenbasen (BERMAN, 1988; HOLLAND & POWELL, 1998) herangezogen wird, sind wichtige thermodynamischen Daten wie ΔG_f, die freie Gibbs'sche Energie von Glaukophan bei Standardbedingungen (1 bar, 25°C), nur ungenügend bekannt. Dies ist zum Teil auf widersprüchliche Ergebnisse in früheren Experimenten, als auch auf Probleme experimenteller und analytischer Natur (langsame Reaktionsraten, kleine Korngrößen der synthetischen Amphibole und daher wenige Mikrosondenanalysen) zurückzuführen.

Die in diesem Vortrag präsentierten Untersuchungen hatten das Ziel, anhand von Piston-Zylinder-Experimenten die chemische Zusammensetzung von Glaukophan bei hohen Drücken und Temperaturen zu untersuchen und mit den natürlichen Na-Amphibolen aus den Ultra-Hochdruckgesteinen zu vergleichen. Im Gegensatz zu fast alle früheren Untersuchungen, bei denen die Experimente mit Gelen oder Oxidmischungen durchgeführt wurden, wurden natürliche und synthetische Startmaterialien, nämlich natürlicher Glaukophan aus der Sesia-Lanzo-Zone, natürlicher Talk aus Tumbay Bay, South Carolina, USA, und synthetischer Jadeit, synthetisiert von S. R. Bohlen, verwendet.

Ergebnisse

Der Vortrag beschäftigt sich mit der Untersuchung der chemischen Variation der Amphibolchemismen bei hohen Drücken und Temperaturen. Diese wurde im Druck- und Temperaturbereich von 20 bis 30 kbar und 700–800°C durchgeführt. Dies führte zu acht Experimenten in Druck- und Temperaturintervallen von 0.5 kbar und 50°C. Im Gegensatz zu früheren Studien wurden die Experimente fast nur ohne Zusatz von H₂O durchgeführt, da dies (1) zur Bildung von metastabilen Na-Schichtsilikaten und (2) zur Bildung von Schmelzen führen kann. Insgesamt wurden zwei Sets von stöchiometrischen Mineralmischungen, basierend auf Reaktion (1), Quarzfreie (GJT) und Quarzhältige (GJTQ) Experimente, vorbereitet. Die Dauer der Experimente variierte von 3 bis 17 Tagen.

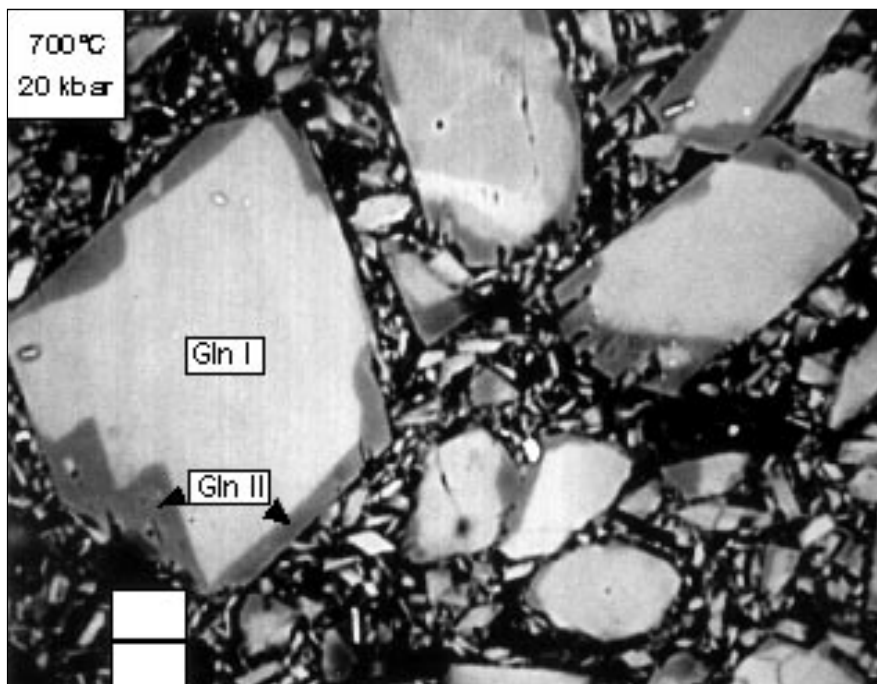


Abb. 1

BSE (Backscattered Electron)-Bild von synthetischen Na-Amphibolen aus einem Experiment bei 20 kbar und 700°C. Der neugewachsene Amphibol (Gln II) ist aufgrund des geringeren Fe-Gehalts dunkler und bildet schmale Ränder um den Glaukophan aus der Startmischung (Gln I). Der synthetische Amphibol bildet auch die monokline Symmetrie des Glaukophans aus der Startmischung ab. Die Länge des Maßstabs beträgt 10 µm.

Die neu gewachsenen Amphibole bilden 3-10 mm breite Ränder um die Amphibole der Startmischung (Abb. 1). In Abbildung 1 ist ersichtlich, daß die Korngrenzen zwischen dem alten Glaukophan und dem neugewachsenen Amphibol möglicherweise neben einer Neubildung von Rändern entlang den Korngrenzen auch auf eine diffusive Bildung des neuen Amphibols schließen lassen. In allen Experimenten sinkt der Modalgehalt von Jadeit und Talk aufgrund der Amphibolbildung, in den Experimenten bei 750°C und 800°C bilden sich auch Enstatit und Quarz/Coesit aus dem Talk. Einige Experimente zeigten relativ wenig Amphibolwachstum, vor allem die Experimente bei 700°C und 25 und 30 kbar. Es wurden auch zwei Experimente mit H₂O als Katalysator durchgeführt, wobei die gleichen Texturen wie in den H₂O-freien Experimenten zu beobachten sind, aber vermehrt ein Na-hältiges Schichtsilikat auftritt. Die Formeln der Amphibole wurden auf der Basis 24 (O + OH) berechnet und zeigen, daß die Zusammensetzung der neugebildeten Amphibole deutlich von stöchiometrischem Glaukophan abweicht. Dies ist auch aus den energiedispersiven Spektren (EDS) ersichtlich (Abb. 2). Die Zusammensetzung der Amphibole kann im wesentlichen mit den Amphibolspezies Glaukophan - Cummingtonit - "Na-Anthophyllit" - Al-Na Cummingtonit - Nyböit beschrieben werden, welche durch die zwei Substitutionen, $[\text{Na}^{\text{A}} \text{Al}^{\text{IV}}] \Leftrightarrow [\square^{\text{A}} \text{Si}]^{-1}$ und $[\text{Mg}^{\text{M(4)}} \text{Mg}^{\text{VI}}] \Leftrightarrow [\text{Na}^{\text{M(4)}} \text{Al}^{\text{IV}}]^{-1}$, miteinander in Beziehung stehen (Abb. 3).

"Na-Anthophyllit" ist ein hypothetisches monoklines Endglied der Fe-Mg-Amphibolgruppe. Verglichen mit der idealen Formel von Glaukophan, $\square\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, zeigen die synthetischen Amphibole beträchtliche Al^{IV} -Gehalte, ebenso ist die Gesamtsumme von Al, ($\Sigma\text{Al}^{\text{IV}} + \text{Al}^{\text{VI}}$), in den meisten Fällen größer als 2 Al apfu. Der Mg-Gehalt ist auch beträchtlich höher als 3 Mg apfu. Der Na-Gehalt ist in den meisten Fällen geringer als 2 Na apfu und die Leerstelle an der A-Position ist teilweise mit Na gefüllt.

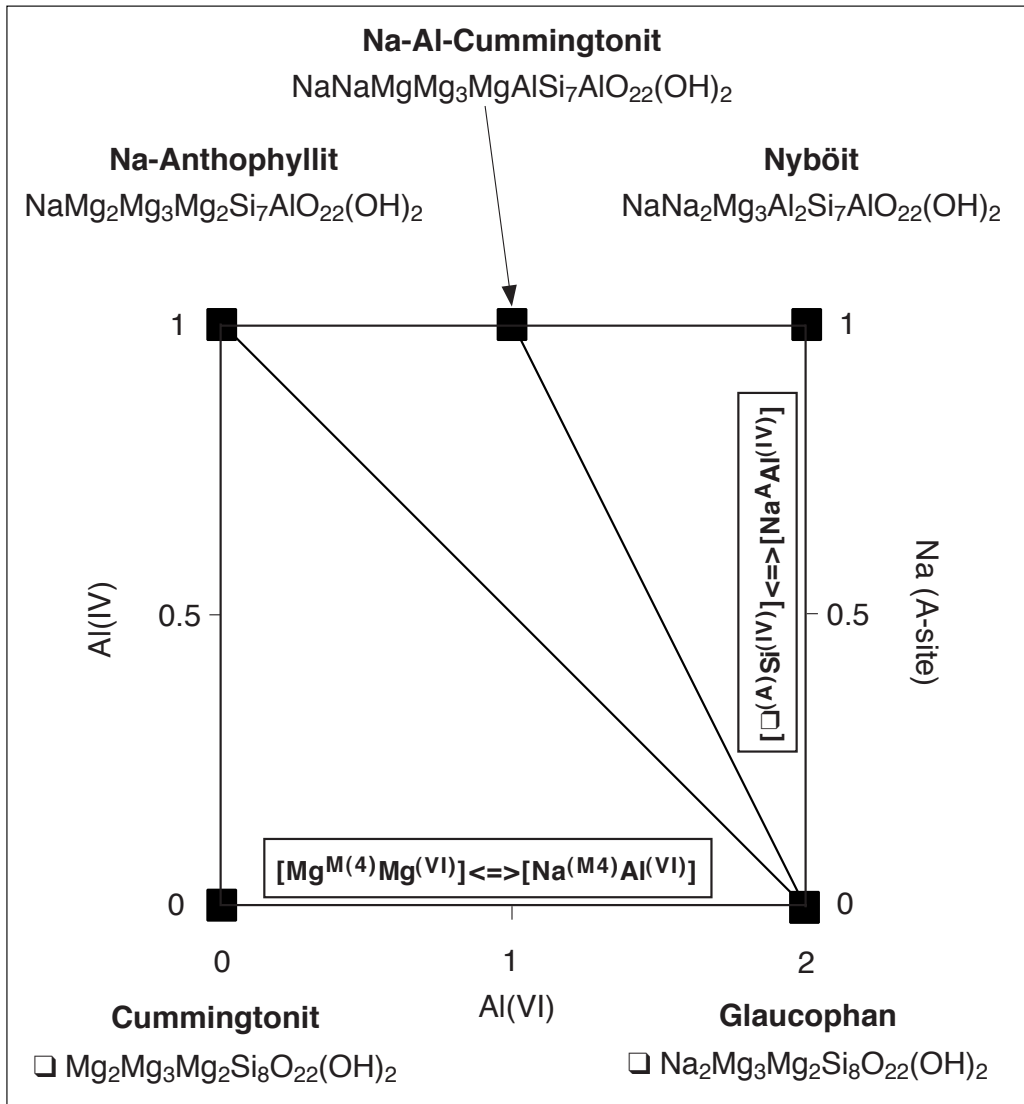


Abb. 2

Namen und Formeln der Amphibol-Endglieder im System $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (NMASH). In der unteren Abbildung sind ihre Beziehungen entlang den zwei Hauptsstitutionen dargestellt.

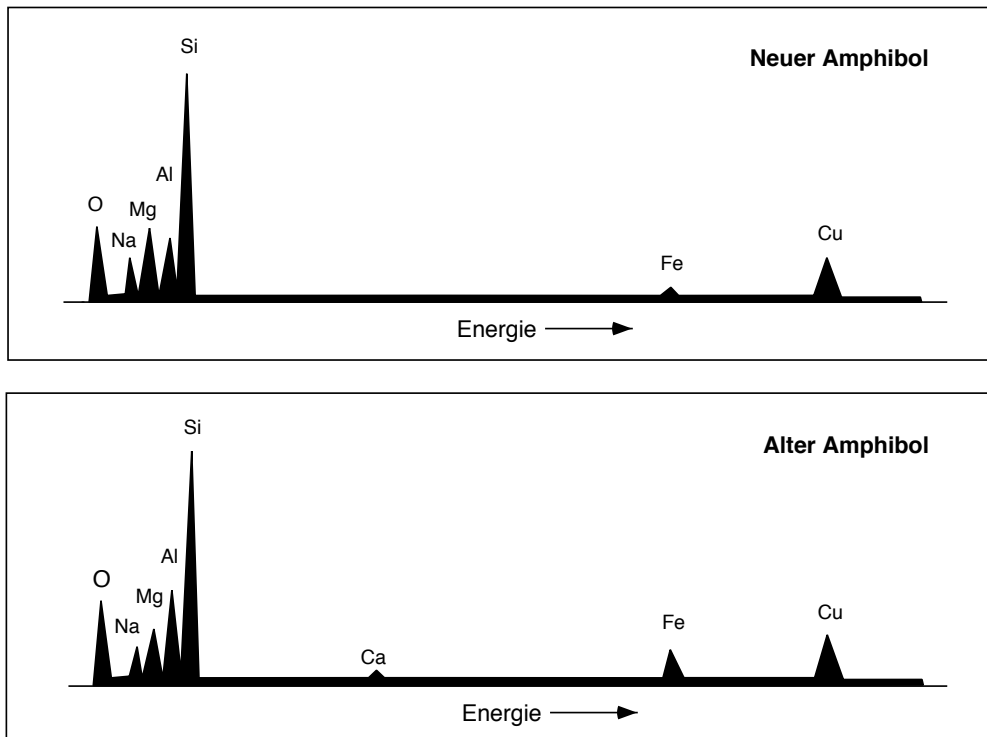


Abb. 3

Energiedisperse Spektren (EDS) von Glaukophan aus der Startmischung und neu gebildetem, synthetischem Amphibol.

Variationen in der chemischen Zusammensetzung der Amphibole mit Druck und Temperatur

Die Experimente zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Zusammensetzung der Amphibole wurden in drei Serien bei konstanten Temperaturen von 700°, 750° und 800°C zwischen 20 und 30 kbar durchgeführt. Die Experimente zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der Amphibole wurden ebenfalls in drei Serien bei konstanten Drücken von 20, 25 und 30 kbar zwischen 700°C und 800°C durchgeführt.

Si: Der Si-Gehalt der Amphibole steigt mit steigendem Druck in den Experimenten von 20 kbar bis 30 kbar an. In den Experimenten bei 700°C bleibt er mit steigendem Druck konstant. Ein Temperaturanstieg von 700°C nach 800°C hat ein Abfallen des Si-Gehaltes zur Folge.

Al: Der Al-Gehalt sinkt mit steigendem Druck von 20 bis 30 kbar. Ein Temperaturanstieg von 700°C nach 800°C hat einen leichten Anstieg des Al-Gehaltes zur Folge. Al^{IV} ist invers mit Si korreliert, während Al^{VI} keine Korrelation mit dem Druck zeigt und mit steigender Temperatur sinkt.

Mg: Der Mg-Gehalt zeigt keine Korrelation mit steigendem Druck, steigt aber mit steigender Temperatur von 700°C nach 800°C an. Da Al^{VI} mit steigender Temperatur abnimmt, nimmt Mg auf M(123) zu. Der Mg-Gehalt auf M(4) nimmt auch mit steigender Temperatur zu.

Na: Der Na-Gehalt auf der A-Position fällt mit steigendem Druck in den Experimenten von 20 kbar bis 30 kbar. Mit steigender Temperatur von 700°C nach 800°C steigt er an. Der Na-Gehalt auf M(4) zeigt keine Korrelation mit steigendem Druck, sinkt aber mit steigender Temperatur.

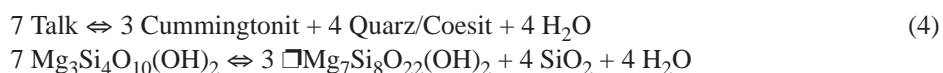
Gekoppelte Substitutionen: Die Edenit-Substitution $[\text{Na}^{\text{A}} \text{Al}^{\text{IV}}] \Leftrightarrow [\square^{\text{A}} \text{Si}]^{-1}$ nimmt mit steigendem Druck ab und nimmt mit steigender Temperatur zu, was auf einen Abfall der Nyböit- und Al-Na-Cummingtonit Komponente mit steigendem Druck und fallender Temperatur hinweist. Mit steigendem Druck kommt es zu einem Anstieg der Glaukophan Komponente, die aber leicht nach Cummingtonit hin verschoben ist. Die Ergebnisse zeigen, daß die Nyböit-Substitution dominant ist, übereinstimmend mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen von PAWLEY (1992) und WELCH & GRAHAM (1992). Die Zusammensetzung der synthetischen Amphibole ist auch ähnlich der Zusammensetzung der natürlichen Glaukophane aus den Ultra-Hochdruckgesteinen der Westalpen (Dora Maira) in Italien und den Dabie Shan- und Su-Lu-Komplexen aus China.

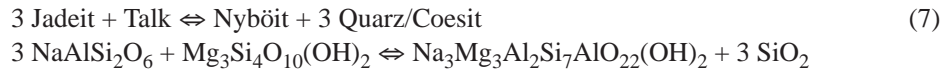
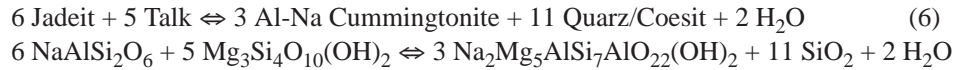
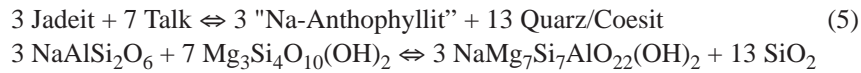
Hinweise auf Gleichgewicht in den Experimenten

Da sich der Gleichgewichtszustand in den Experimenten nicht direkt nachweisen läßt, wurden chemische und mikrostrukturelle Kriterien angewendet, um eine mögliche Annäherung an die Gleichgewichtszusammensetzung der Amphibole in den Experimenten nachzuweisen. Hierfür wurden (1) Experimente mit verschiedener Dauer, von 50 bis 240 Stunden, durchgeführt; (2) Re-Equilibrierungsexperimente, wobei eine Kapsel verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen ausgesetzt wurde um die Re-Equilibrierung der chemischen Zusammensetzung der Amphibole zu untersuchen und (3) die Mikrostruktur der synthetischen Amphibole mittels des Transmissionselektronenmikroskopes an einer Probe aus einem Experiment bei den niedrigsten Drücken und Temperaturen (20 kbar, 700°C) auf "wide chain pyriboles" hin untersucht. Alle diese Untersuchungen weisen auf eine Annäherung an die Gleichgewichtszusammensetzung in den Experimenten hin.

Diskussion

Die synthetischen Amphibole in beiden experimentellen Untersuchungen weichen von stöchiometrischem Glaukophan unterschiedlich stark ab. Eine der Ursachen könnte sein, daß die Minerale Jadeit + Talk in der Startmischung mehrere Amphibol-Spezies puffern und die synthetischen Na-Amphibole daher vom idealen Glaukophan vorwiegend durch die zwei Hauptsubstitutionen, $[\text{Na}^{\text{A}} \text{Al}^{\text{IV}}] \Leftrightarrow [\square^{\text{A}} \text{Si}]^{-1}$ nach Nyböit und $[\text{Mg}^{\text{M}(4)} \text{Mg}^{\text{VI}}] \Leftrightarrow [\text{Na}^{\text{M}(4)} \text{Al}^{\text{IV}}]^{-1}$ nach Cummingtonit, abweichen. Die Amphibol-Spezies werden durch die Reaktion (1) und die folgenden Reaktionen gepuffert:





Der Chemismus der synthetischen Amphibole, vor allem der Si-Gehalt und der Na-Gehalt auf der A-Position, variieren sehr stark mit Druck und Temperatur. Diese Veränderungen in der Zusammensetzung der Amphibole wiederum führt zu einem Ansteigen der Aktivität der Glaukophankomponente bei steigendem Druck und sinkender Temperatur. Die Re-Equilibrierungsexperimente und TEM Untersuchungen weisen auf eine mögliche Einstellung von Gleichgewicht in den Experimenten hin. Eine Anwendung dieser Daten findet sich in der Thermobarometrie, wobei die AlIV-Isoplethen im untersuchten P-T- Raum die Grundlage bilden.

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft für die Einladung zu diesen Vorträgen und für die Möglichkeit der Publikation des Vortragsmanuskripts bedanken. Diese Arbeit wurde von den NSF Projekten EAR 95-26596 und EAR 92-05649 an Eric J. Essene und EAR 94-05999 an Craig E. Manning, einem Stipendium des Österreichischen Bundesministeriums für Wissenschaft und Forschung, und Stipendien des Internationalen Institutes der Universität Michigan, dem Turner Fund des Institutes für Geologie an der Universität von Michigan, und der Geological Society of America an den Erstautor unterstützt. In diesem Zuge möchte ich mich auch bei Heather Lin, Tom LaTourette und Kurt Knesel für ihre Hilfe im Piston-Zylinder Labor der UCLA, Professor Wayne Dollase für die Hilfestellung am Röntgendiffraktometer, und Frank Kyte und Patricia Weston für ihre Hilfe an der Mikrosonde bedanken.

Literatur

- BERMAN, R. G. (1988): Internally consistent thermodynamic data in the system $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. - J. Petrol. 29, 445-522.
- CARMAN, J.H. & GILBERT, M.C. (1983): Experimental studies on glaucophane stability. - Am. J. Sci., 283A, 414 - 437.
- CARSWELL, D.A. (1990): Eclogites and the eclogite facies: definitions and classifications. In: CARSWELL, D.A. (ed.) Eclogite Facies Rocks, Blackie NY, pp 1-13.
- CHOPIN, C. (1986): Phase relationships of ellenbergerite, a new high pressure Mg-Al-Ti silicate in pyrope-coesite quartzite from the Western Alps. - Geol. Soc. Am. Mem., 164, 31-42.
- ERNST, W.G. (1961): Stability relations of glaucophane. - Am. J. Sci., 259, 735-765.

- ESSENE, E.J., HENSEN, B.J. & GREEN, D.H. (1970): Experimental study of amphibolite and eclogite stability. - *Phys. Earth. Planet. Int.*, 3, 378-384.
- HOLLAND, T. J. B. & POWELL, R. (1998): An internally-consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. - *J. Metam. Geol.*, 8, 89-124.
- KOONS, P.O. (1982): An experimental investigation of the behavior of amphibole in the system $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at high pressures. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 79, 258-267.
- LIU, J., BOHLEN, S.R. & ERNST, W.G. (1996): Stability of hydrous phases in subducting oceanic crust. - *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 143, 161-171.
- MARESCH, W.M. (1973): New data on the synthesis and stability relations of glaucophane. - *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 20, 385-390.
- MARESCH, W.M. (1977): Experimental studies on glaucophane: an analysis of present knowledge. - *Tectonophysics*, 43, 109-125.
- MARUYAMA, S., LIOU, J.G. & TERABAYASHI, M. (1996): Blueschists and eclogites of the world and their exhumation. - *Int. Geol. Rev.*, 38, 485-563.
- PAWLEY, A.R. (1992): Experimental study of the compositions and stability of synthetic nyböite and nyböite-glaucophane amphiboles. - *Eur. J. Min.*, 4, 171-192.
- PAWLEY, A.R. & HOLLOWAY, J.R. (1993): Water sources for subduction zone volcanism: new experimental constraints. - *Science*, 260, 664-667.
- SCHERTL, H.P., SCHREYER, W. & CHOPIN, C. (1991): The pyrope-coesite rocks and their country rocks at Parigi, Dora Maira Massif, Western Alps: detailed petrography, mineral chemistry and PT-path. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 108, 1-21.
- WELCH, M.D. & GRAHAM, C.M. (1992): An experimental study of glaucophanic amphiboles in the system $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiF}_4$ (NMAF): some implications for glaucophane stability in natural and synthetic systems at high temperatures and pressures. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 111, 248-259.
- ZHANG, R.Y. & LIOU, J.G. (1994): Coesite-bearing eclogite in Henan Province, central China: detailed petrography, glaucophane stability and P-T path. - *Eur. J. Min.*, 6, 217-233.

bei der Redaktion eingegangen: März 2000

Manuskript angenommen: 4. April 2000