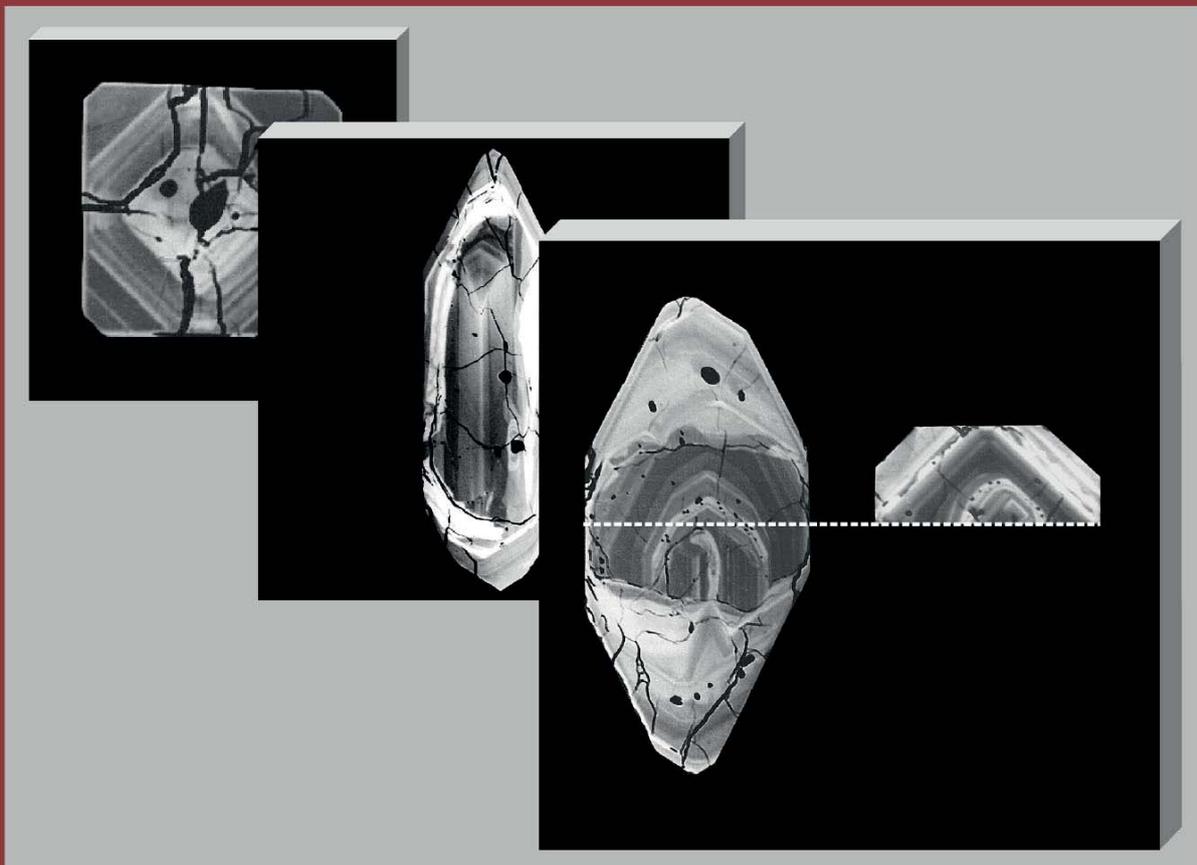


ZIRKON

Licht- und elektronenmikroskopische Studien zum akzessorischen Mineral



Robert Sturm



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Zirkon





ZIRKON

Licht- und elektronenmikroskopische Studien zum akzessorischen Mineral

Robert Sturm



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2017

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2017

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2017

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9590-1

eISBN 978-3-7369-8590-2



■ VORWORT

Die wissenschaftliche Erforschung des akzessorischen Minerals Zirkon blickt mittlerweile auf eine mehr als einhundert Jahre andauernde Tradition zurück. Widmete man sich zu Beginn des 20. Jahrhunderts noch insbesondere den Fragen nach der Zirkonmorphologie und Zwillingsbildung, so wandte sich das Hauptaugenmerk ab der Mitte des Säkulums vermehrt dem Zusammenhang zwischen Zirkonform auf der einen Seite und Art des Wirtsgesteins auf der anderen zu. Die Verwendung des Minerals für petrogenetische Untersuchungen hat bis zum heutigen Tag nichts von ihrem Reiz verloren, da zahlreiche in diesem Bereich bestehende Probleme nach wie vor einer Lösung bedürfen. Dies gilt auch für die lückenlose Dokumentation des Wachstums von Zirkonkristallen, welche gerade in den vergangenen Jahren aufgrund der vielfachen Anwendung moderner Visualisierungsverfahren (Backscattered Electron Imaging, Kathodolumineszenz) Fahrt aufgenommen hat und kurz vor einem möglichen Durchbruch steht. Zuletzt sei noch auf die Bedeutung von Zirkon in der geologischen Altersdatierung hingewiesen; hier gelingt es mithilfe von Punktmessungen in der Ionenmikrosonde bereits, verschiedene Kornbereiche einer getrennten Analyse zuzuführen und somit mehrere geologische Ereignisse auf Basis eines einzelnen Kristalls zeitlich zu differenzieren.

Obwohl das Mineral Zirkon in den Erdwissenschaften insgesamt über eine teils immense Bedeutung verfügt, gibt es im deutschsprachigen Raum nur vereinzelt aktuellere Abhandlungen, welche sich im Detail mit dem in zahlreichen Gesteinen beinhalteten Akzessorium auseinandersetzen. Die vorliegende Monografie versucht zur Überwindung dieses bestehenden Defizits beizutragen und liefert einen Überblick zu wichtigen, im Zusammenhang mit Zirkon stehenden Themen. Die dargestellten Ergebnisse sind dabei als Zusammenfassung der eigenen, mittlerweile mehr als 25 Jahre andauernden Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet zu betrachten. Neben der möglichst einfachen Darstellung einzelner Sachverhalte erfolgte die umfangreiche Verwendung von eigenem Bildmaterial zu deren geeigneter Veranschaulichung.

Robert Sturm, Sommer 2017



■ INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG	9
1.1 Das Mineral Zirkon und seine Bedeutung	10
1.2 Wichtige Forschungsfragen in Verbindung mit Zirkon	11
1.3 Zukünftige Problemfelder	14
1.4 Kristallstruktur von akzessorischem Zirkon	15
1.5 Gleichgewichtsformen von akzessorischem Zirkon	17
1.6 Klassifikation der Zirkonmorphologie	21
2 METHODEN ZUR UNTERSUCHUNG VON AKZESSORISCHEM ZIRKON	25
2.1 Lichtmikroskopische Untersuchungsmethoden	26
2.1.1 Einführende Bemerkungen	26
2.1.2 Herstellung mikroskopischer Präparate	27
2.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungsmethoden	29
2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie von akzessorischem Zirkon	29
2.2.2 Präparationsmethoden zur Dokumentation der internen Kristallstruktur	30
2.2.3 Elektronenmikroskopische Analyse der orientierten Kristallschnitte	33
3 VERSCHIEDENE ERGEBNISSE AUS DER ZIRKONFORSCHUNG	39
3.1 Zwillingsbildung und Parallelwachstum bei Zirkon	40
3.1.1 Allgemeine Bemerkungen	40
3.1.2 Bedeutende Zwillingsgesetze in den einzelnen Symmetrieklassen	40
3.1.3 Klassifikation von Kristallzwillingen	43
3.1.4 Bedeutung der Zwillingsbildung bei Zirkon	44
3.2 Untersuchung von Einschlussphasen in Zirkon	50
3.2.1 Allgemeine Grundlagen	50
3.2.2 Untersuchung von Einschlussphasen in akzessorischem Zirkon	53



3.2.3 Chemische Zusammensetzung von Fluideinschlüssen	60
3.3 Zersetzungserscheinungen von akzessorischem Zirkon bei Metamorphoseereignissen	61
3.3.1 Allgemeine Bemerkungen	61
3.3.2 Elektronenmikroskopie unbeschädigter Referenzkristalle	63
3.3.3 Mechanische Einwirkung auf Zirkonkristalle	65
3.3.4 Chemische Einwirkung auf Zirkonkristalle	66
3.3.5 Schlussfolgerungen aus den elektronen- mikroskopischen Untersuchungen	70
3.4 Zerstörung der internen Zirkonstruktur durch radioaktive Strahlung	71
3.4.1 Einige allgemeine Grundlagen	71
3.4.2 Verlauf der Metamiktisierung von Zirkon	74
3.4.3 Physikalische Eigenschaften metamikter Zirkonkristalle	75
3.4.4 Elektronenmikroskopie metamikter Zirkonkristalle	76
3.5 Neue Untersuchungen zum Habitus von akzessorischem Zirkon	80
3.5.1 Einführende Erläuterungen	80
3.5.2 Bisherige Forschungsergebnisse zur Habitusbildung von Zirkon	83
3.5.3 Licht- und Elektronenmikroskopie des Zirkonhabitus	85
3.5.4 Statistische Daten zur Einflussnahme äußerer Faktoren auf die Habitusentwicklung	89
3.5.5 Schlussfolgerungen aus den Habitusuntersuchungen	91
3.6 Kristallzonierung bei akzessorischem Zirkon	93
3.6.1 Einige einleitende Bemerkungen	93
3.6.2 Elektronenmikroskopische Dokumentation der Zirkonzonierung	97



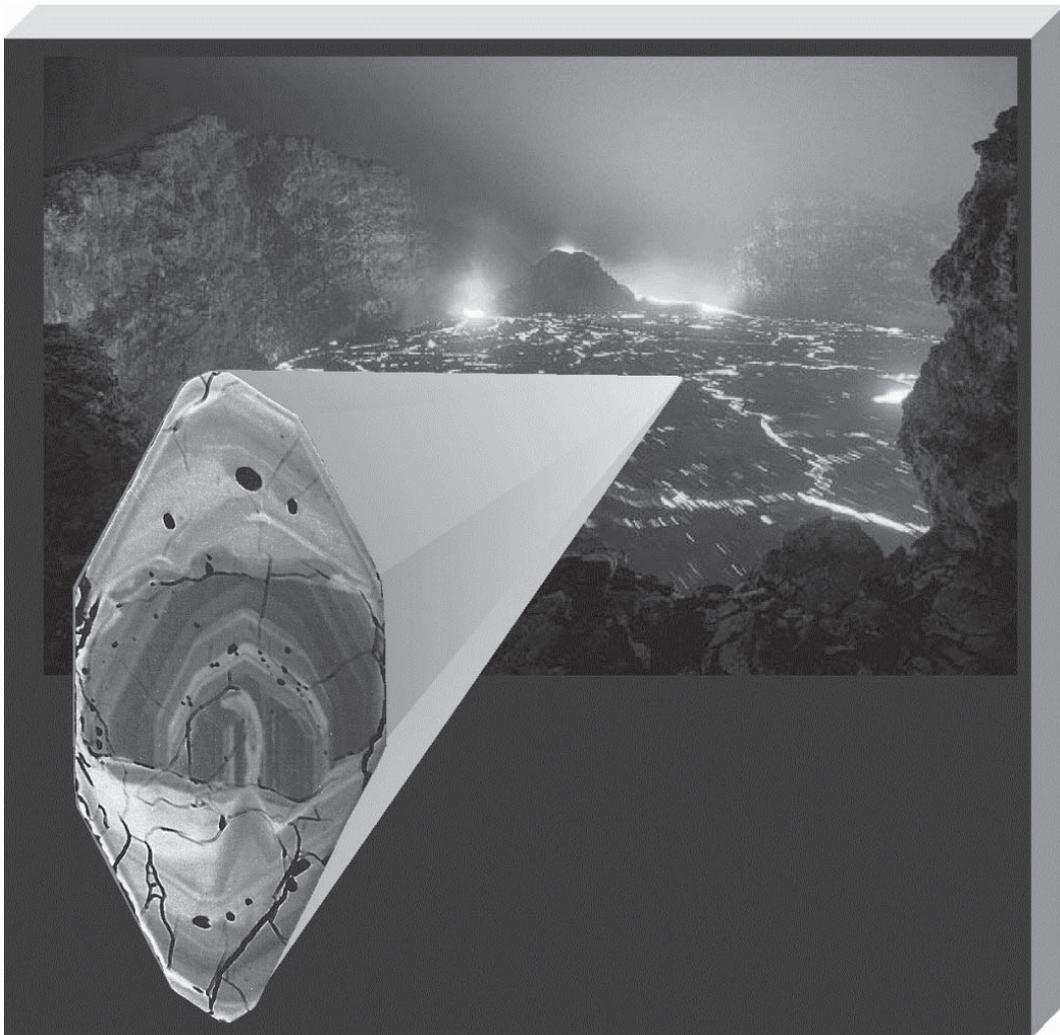
8

3.7 Studien des Prismen- und Pyramidenwachstums von akzessorischem Zirkon	104
3.7.1 Rückblick auf bisherige Untersuchungen des Zirkonwachstums	105
3.7.2 Detaillierter Einblick in die Wachstumsdynamik von Zirkon	106
3.7.3 Exomorphes Wachstum von Zirkonkristallen: Grundlagen	110
3.7.4 Detailbeschreibung des Prismenwachstums von Zirkon	112
3.7.5 Detailbeschreibung des Pyramidenwachstums von Zirkon	115
3.7.6 Einige zusammenfassende Aspekte	117
4 EINIGE SCHLUSSBETRACHTUNGEN	119
5 LITERATUR	122



1

EINLEITUNG





■ 1 EINLEITUNG

1.1 Das Mineral Zirkon und seine Bedeutung

Die hohe Bedeutung, welche das Mineral Zirkon bis zum heutigen Tag in der mineralogisch-petrografischen Forschung besitzt, ist auf mehrere Gründe zurückzuführen. Hier muss zunächst sicherlich dessen ubiquitäres Auftreten, das heißt sein Vorkommen in vielerlei Gesteinsarten, genannt werden. Zirkon konnte in magmatischen, metamorphen und sedimentären Gesteinen der Erdkruste, aber auch in Mantelxenolithen, Mondgestein, Meteoriten und Tektiten nachgewiesen werden (Speer, 1982; Sturm, 2014a). Hinsichtlich seiner Menge liegt Zirkon in all diesen Gesteinen lediglich als akzessorische Phase vor, deren Anteil an der Gesamtmineralogie sich auf Bruchteile eines Gewichtsprozents belaufen. Eine Anreicherung von Zirkonkristallen ist insbesondere für Schwerminerallagen in Sedimenten (Seifen; Pohl, 2005) und spezielle, durch magmatische Differentiation gebildete Gesteine (z. B. Zirkonsyenite; Speer, 1982; Deer et al., 1992) dokumentiert.

Neben seinem Vorkommen in zahlreichen Gesteinsarten zeichnet sich Zirkon noch zusätzlich durch seine erhöhte Resistenz gegenüber allen Arten mechanischer und chemischer Einwirkung aus. Dies liegt einerseits in der bemerkenswerten Härte (6,5-7,5 nach Mohs) des Minerals, andererseits aber auch in dessen geringfügiger Löslichkeit begründet (Deer et al., 1992). Diese Eigenschaft bringt es letztlich mit sich, dass Zirkon mehrere Zyklen der Erosion, des sedimentären Transportes, der Diagenese und der Metamorphose (oder Anatexis) zu überstehen vermag (Speer, 1982; Steyrer & Sturm, 1995, 2002; Corfu et al., 2003). Eine nennenswerte Bedeutung kommt Zirkon durch seinen Gehalt an diversen radioaktiven Elementen (z. B. U, Th) in der Geochronologie zu. Hier wird das Mineral unter anderem zur Ermittlung des Kristallisationsalters, der Abkühlungshistorie des Magmas und der Redistribution radioaktiver Isotope und ihrer Tochterprodukte herangezogen (Davis et al, 2003). Der Alpha-Zerfall radioaktiver Elemente geht vielfach mit einer sukzessiven Zerstörung des Zirkongitters (Metamiktisierung) und Amorphisierung der Mineralphase einher. Dieser intrakristalline Prozess resultiert in einer Veränderung (Verdunklung) der



Zirkonfarbe und Reduktion von Mineralhärte, Brechungsindex und Dichte (Chudoba & Stackelberg, 1936; Hanchar und Hoskin, 2003).

Die kommerzielle Bedeutung von akzessorischem Zirkon basiert hauptsächlich auf dessen thermischen Eigenschaften, welche eine Anwendung in der keramischen Industrie, in der Erzeugung von Gussformen und in der Herstellung feuerfester Materialien erlauben. Von geringfügigerer Bedeutung ist der Einsatz von Zirkon als Schleifmittel, dessen Vertreibung als Edelstein sowie dessen Verwendung als Quelle für die Elemente Zr und Hf (Deer et al., 1992).

1.2 Wichtige Forschungsfragen in Verbindung mit Zirkon

Der Beginn einer aus wissenschaftlicher Sicht relevanten Zirkonforschung kann in die 1950er Jahre gestellt werden, als man mit Hilfe des Lichtmikroskops morphologische Eigenarten von Zirkonkristallen aus magmatischen und sedimentären Gesteinen zu studieren begann (Poldervaart, 1950, 1955, 1956; Larsen et al., 1953; Larsen & Poldervaart, 1958). Das Wachstum des Zirkonkorns wurde aus Mangel an technischen Hilfsmitteln als formunveränderlicher Prozess mit gleichmäßiger Größenzunahme aller beteiligten Flächen interpretiert. Diese Sichtweise änderte sich in den 1960er Jahren zunehmend, als man heranging, den akzessorischen Zirkon aus verschiedenen Gesteinen anhand sogenannter Streupräparate systematisch zu untersuchen (Frasl, 1963; Hoppe, 1963; Marchenko, 1966). Die unter dem Lichtmikroskop erkennbare Zonierung zahlreicher Kristalle, welche deren Wachstumsverlauf nachzeichnet, ließ bereits oftmals eine Formveränderung während des Kristallisationsprozesses erkennen. Dies hatte zur Folge, dass man fortan das Wachstum magmatischer Kristalle als wesentlich dynamischeren und hinsichtlich seiner externen Steuerung auch komplexeren Vorgang zu verstehen begann. Frasl (1963) gelang es zudem, geometrische Spezifitäten der Zirkonkristalle herauszuarbeiten, indem er etwa systematische Messungen des pyramidalen Spitzenwinkels vornahm. Dabei konnte für die Zirkonform $\{100\} + \{101\}$ ein apikaler Winkel von 96° , für die Zirkonform $\{110\} + \{101\}$ hingegen ein apikaler Winkel von 120° festgestellt werden (Sturm, 1995, 1999a, 1999b, 1999c, 1999d, 2005, 2006, 2007a; Sturm & Finger, 1995).



In den 1970er Jahren widmete man sich vermehrt der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Wachstumverlauf von akzessorischem Zirkon und physikalisch-chemischen Eigenschaften der magmatischen Quelle. Köhler (1970) konnte beispielsweise zeigen, dass Zirkonkristalle je nach Differentiationsgrad des Magmas durch teils signifikante morphologische Unterschiede gekennzeichnet sind. Basierend auf dieser Erkenntnis führten Pupin & Turco (1972, 1975) eine statistische Evaluation der in unterschiedlichen granitischen Gesteinen anzutreffenden Zirkonmorphologien durch. Anhand dieser systematischen Studien konnte einerseits eine genauere Klassifikation der Zirkonformen magmatischer Gesteine (siehe Kapitel 1.6) erstellt, andererseits jedoch auch die seit längerer Zeit bestehende Hypothese eines differenzierten Wachstumsverlaufes der Kristalle bestätigt werden. Die Autoren definierten auf Basis ihrer Ergebnisse Wachstumstrends („Typological Evolutional Trend“) für Zirkonkristalle aus verschiedenen magmatischen Milieus. Demnach zeichnen sich initiale Wachstumsstadien des Zirkons durch ein Vorherrschen der Kristallformen $\{100\}$ und $\{211\}/\{101\}$ aus, tendieren aber mit fortschreitender Kristallisationsdauer immer stärker zu den Formen $\{110\}$ und $\{101\}$. Pupin (1980) vermutete einen Zusammenhang dieses Wachstumsverlaufes mit der sich fortwährend verändernden Temperatur und Chemie des Wirtsmagmas. Er ging zudem soweit, die für ein Granitgestein konstatierte Zirkonmorphologie heranzuziehen, um genauere Erkenntnisse zur Genese des Wirtsgesteins zu erlangen. Diese petrogenetische Indikation mit Hilfe von akzessorischem Zirkon findet bis zum heutigen Tage ihre Verwendung, läuft jedoch unter anderen Rahmenbedingungen und nach wesentlich moderneren Erkenntnissen ab (Sturm, 2010a, 2014b). Eine Quantifizierung des Zirkonwachstums anhand elektronenmikroskopischer Visualisierungstechniken ist im Wesentlichen in die 1980er und 1990er Jahre zu stellen, als es zur sukzessiven Etablierung geeigneter Präparationstechniken kam (Paterson et al., 1989, 1992; Vavra, 1990, 1994; Benisek & Finger, 1993; Sturm, 2008a). Vavra (1990, 1993, 1994) konnte anhand ausgedehnter Kathodolumineszenzstudien an Zirkonschnitten eine statistische Erhebung des Wachstums einzelner Zirkonflächen durchführen und zudem demonstrieren, dass



das Kristallwachstum von mehr physikalischen und chemischen Faktoren als bis dahin angenommen bestimmt wird. In der Studie von Benisek & Finger (1993) konnte gezeigt werden, dass Zirkon nicht zwingend den von Pupin (1980) eingeführten Wachstumstrends zu folgen hat, sondern von diesen in mehrerlei Hinsicht abzuweichen vermag. Eine Bestätigung dieser Erkenntnis wurde wenig später auch von Sturm (1999b, 2004a, 2004b, 2009a) erbracht. Der Autor konnte mit Hilfe kombinierter Längs- und Querschnitte einzelner Zirkonkristalle den Nachweis dafür erbringen, dass Zirkon in Granitoiden mit spezifischem Chemismus gänzlich von dem ihm angedachten Wachstumsverlauf *sensu* Pupin abzuweichen vermag. Seit dieser fundamentalen Studie ist man vermehrt danach bestrebt, neue Wachstumstrends für Zirkon zu definieren – ein Vorhaben freilich, welches sich aufgrund des präparatorischen Aufwandes recht schwierig gestaltet.

Eine andere wissenschaftliche Frage, die im Zusammenhang mit Zirkon zu sehen ist, betrifft die Datierung bestimmter, das akzessorische Mineral enthaltender Gesteinskörper. Dafür bedient man sich der in Zirkon vorhandenen Konzentration an radioaktiven Elementen (U, Th). Durch Kenntnis der ursprünglichen Uran- und Thoriumkonzentration, welche man aus dem Gehalt radioaktiver Zerfallsprodukte (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) deduktiv ermitteln kann, und der gegenwärtigen Uran- und Thoriumkonzentration lässt sich unter Zuhilfenahme des radioaktiven Zerfallsgesetzes ein Zirkonalter (= Kristallisationsalter) errechnen (Faure, 1977; Jäger & Hunziker, 1979; Gebauer & Grünenfelder, 1979; Speer, 1982). Aufgrund dreier Tochterisotope lassen sich für Zirkon insgesamt drei radioaktive Zerfallsreihen konstruieren, welche auch drei Alterswerte liefern. Bei übereinstimmenden Daten spricht man von einem konkordanten Zirkonalter, wohingegen unterschiedliche Daten, wie sie häufig bei geochronologischen Untersuchungen auftreten, eine Diskordanz indizieren. Diskordante Zirkonalter resultieren aus einer Ab- oder Zufuhr von Blei, Uran und Thorium. Die Gründe für eine derartige Konzentrationsänderung besagter Elemente sind sehr vielfältig und schließen thermische oder chemische Ereignisse (Metamorphose, Verwitterung), intrakristalline Diffusion, Metamiktisierung und Rekristallisationsprozesse mit ein (Speer, 1982).