

E - Druck-Temperatur-Abschätzung: Methodik

In diesem Anhang wird auf die Methoden eingegangen, die in der vorliegenden Arbeit für die Rekonstruktion der Druck-Temperatur-Entwicklung der panafrikanischen Metapelite des Kaokogürtels benutzt wurden. Das umfaßt prinzipiell Methoden der konventionellen Geothermobarometrie und verschiedene moderne phasenpetrologische Methoden, die kurz vorgestellt werden. Aus der vielfältigen Literatur zu den thermodynamischen Grundlagen von Metamorphoseprozessen wird hier auf die Arbeiten von Saxena (1973, 1983), Spear (1993) und Will (1998 a,b) verwiesen, da sich diese Arbeiten auch speziell mit metapelitischen Gesteinen befassen und sowohl verständlich geschrieben als auch gut strukturiert sind (Will, 1998b mit vielen Anwendungsbeispielen und Übungsaufgaben!).

E.1 Prinzipien der Geothermometrie und Geobarometrie

Alle geothermobarometrischen Berechnungen basieren auf der Anwendung von Gleichgewichtsthermodynamik, die auf folgender Gleichung basiert

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K.$$

In dieser Gleichung ist ΔG^0 die molare Gibbs'sche Reaktionsenergie, die nur von Druck und Temperatur abhängig ist; die Gleichgewichtskonstante K dagegen ist eine Funktion der Mineralzusammensetzung und der Aktivität der Phasenkomponenten in den Mineralen. Gleichgewichtsbedingungen für Reaktionen zwischen verschiedenen Mineralphasen lassen sich wie folgt beschreiben

$$0 = \Delta(\Delta_f H_{1,298}) - \Delta S_{1,298} T + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_1^P \Delta V dP + RT \ln K.$$

Dabei sind:

G	molare Gibbs'sche Energie [kJ],
ΔG	molare Gibbs'sche Reaktionsenergie [kJ],
H	molare Enthalpie [kJ · mol ⁻¹],
$\Delta(\Delta_f H_{1,298})$	Differenz der Bildungsenthalpien von Produkten und Reaktanten bei Standardbedingungen von $P = 1$ bar und $T = 298$ K (Reaktionsenthalpie) [kJ · mol ⁻¹],
K	Gleichgewichtskonstante, dimensionslos,
S	molare Entropie [kJ · K ⁻¹ · mol ⁻¹],
$\Delta S_{1,298}$	Differenz der Entropien von Produkten und Reaktanten bei Standardbedingungen von $P = 1$ bar und $T = 298$ K (Reaktionsentropie) [kJ · K ⁻¹ · mol ⁻¹],
C_p	Wärmekapazität [kJ · K ⁻¹ · mol ⁻¹],
ΔC_p	Differenz der Wärmekapazität zwischen Produkten und Reaktanten [kJ · K ⁻¹ · mol ⁻¹],
P	Druck [kbar],
R	universelle Gaskonstante [0.0083143 kJ · K ⁻¹ · mol ⁻¹],
T	Temperatur [in K],
V	molares Volumen [kJ · kbar ⁻¹ · mol ⁻¹].

Geothermometer und Geobarometer sind Mineralgleichgewichte, die genutzt werden können um den Druck und die Temperatur zu bestimmen, bei denen ein bestimmtes Mineral oder eine Mineralparagenese gebildet wurden. Mineralgleichgewichtsreaktionen, die sich durch die oben genannte Gleichung beschreiben lassen, bilden eine univariante Kurve im P-T-Raum. Geeignete Geothermometer sind fast druckunabhängig und ihre Reaktionskurve weist einen steilen Anstieg im P-T-Diagramm auf. Erfolgversprechende Geobarometer sind weitgehend temperaturunabhängige Mineralgleichgewichte, deren Reaktionskurve eine flachen Steigung im P-T-Raum hat.

In der Geothermobarometrie werden Mineralgleichgewichtsreaktionen für die P-T-Abschätzung genutzt, die auf verschiedenen Prinzipien basieren. **Massentransferreaktionen** bei denen die Kationen der Reaktanten und Produkte unterschiedliche Koordinationszahlen bei deutlicher Volumenänderung aufweisen, werden häufig als Geobarometer genutzt. Bei solchen Reaktionen kommt es zur Bildung neuer Mineralphasen. **Kationenaustauschreaktionen** finden demgegenüber meist als Geothermometer Anwendung. Diese Reaktionen weisen geringe Volumenänderungen bei großen Reaktionsenthalpien und/oder Reaktionsentropien auf. Bei metapelitischen Gesteinen können vor allem Eisen-Magnesium-Austauschreaktionen zwischen koexistierenden Mineralphasen genutzt werden. Gelegentlich findet auch die **Solvusthermometrie** Anwendung. Dabei werden temperaturabhängige Mischungslücken und Solvi zwischen koexistierenden Mineralen genutzt.

Was bei der Anwendung von Geothermobarometern zu beachten ist und welche Probleme und Fehlerquellen auftreten können, wird u.a. in Will (1998b) und Spear (1993) aufgezeigt und wird an dieser Stelle nicht weiter betrachtet. Es soll jedoch kurz ein Vor- und ein Nachteil dieser Methode aufgeführt werden, da diese für die vorliegende Arbeit von Interesse sind.

Ein Nachteil von Geothermobarometern ist, daß diese Methode nur auf Gleichgewichtsbedingungen angewendet werden kann. Solche Bedingungen liegen häufig nicht mehr vor oder werden falsch interpretiert. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist, daß man in der Regel nur einen P-T-„Punkt“ auf dem vom Gestein durchlaufenen P-T-Pfad bestimmen kann. Die Rekonstruktion des prograden Metamorphoseastes ist extrem schwierig, da peakmetamorphe Bedingungen die prograden Signaturen meist bereits ausgelöscht haben. So sind z.B. prograde Biotiteinschlüsse in Granat in der Regel peakmetamorph reequilibriert (siehe Kapitel 4). Bei gepanzerten Einschlüssen ist es oft schwierig herauszufinden, mit welchen Mineralen diese früher im Gleichgewicht standen. Zusätzlich können retrograde Kationenaustauschprozesse oder Mineralreaktionen die peakmetamorphen Signaturen verändern. So lassen sich mit geothermobarometrischen Methoden meist „nur“ peakmetamorphe oder retrograde Metamorphosebedingungen rekonstruieren.

Prograde Metamorphoseprozesse sind durch Entwässerungsreaktionen und Dekarbonatisierungsreaktionen gekennzeichnet, bei der Metamorphose von pelitischen Gesteinen sind es meistens Entwässerungsreaktionen. Bei der Betrachtung von Metamorphoseprozessen wird in der Regel von einem Wasserüberschuß und einer Wasseraktivität von $a_{H_2O} = 1$ ausgegangen (Ausnahmen sind z.B. die Arbeiten von Le Breton & Thompson, 1988; Vielzeuf & Holloway, 1988; Symmes & Ferry, 1991). Eine verringerte Wasseraktivität verschiebt Entwässerungsreaktionen hin zu niedrigeren und Schmelzreaktionen hin zu höheren Temperaturen, das betrifft damit auch die Bildungsbedingungen fazieskritischer Mineralparagenesen (siehe dazu auch Kapitel 5.). Daher

ist es von Vorteil, fluidunabhängige Geothermobarometer zur Verfügung zu haben. Es gibt verschiedene fluidunabhängige Gleichgewichtsreaktionen, die eine P-T-Abschätzung ermöglichen, wenn die Wasseraktivität zum Zeitpunkt der Reaktion oder des Metamorphosepeaks nicht bekannt ist.

E.2 Verwendete Geothermobarometer

Thermometer

Granat-Biotit-Geothermometer

Dieses fluidunabhängige Thermometer basiert auf dem temperaturabhängigen Fe^{2+} -Mg-Austausch zwischen Granat und Biotit nach der Reaktion

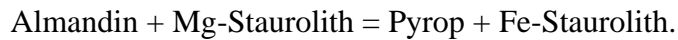


Für dieses Geothermometer gibt es Kalibrationen von verschiedenen Autoren. So wurde die P-T-Abhängigkeit von Ferry & Spear (1978) für das System KFMASH experimentell kalibriert. Dabei werden die zusätzlichen Systemkomponenten Mn und Ca im Granat sowie Ti und Al^{VI} in Biotit nicht berücksichtigt. Diese sind in natürlichen Systemen jedoch meist vorhanden. Das Thermometer von Ferry & Spear (1978) ist also nur beschränkt anwendbar, das gilt besonders für die Metapelite des Kaokogürtels mit Mn-reichen Granaten und für Bedingungen der oberen Amphibolitfazies und Granulitfazies, bei denen verstärkt Ti und Al^{VI} in Biotit eingebaut werden. Ausgehend von der Kalibration nach Ferry & Spear (1978) versuchten andere Autoren zusätzliche Systemkomponenten zu berücksichtigen um der Modellierung von natürlichen Systemen näherzukommen. Von Perchuk & Lavrent'eva (1983) wurde eine experimentelle Kalibration an natürlichen Granaten und Biotiten vorgenommen, um die Abweichungen zwischen dem idealen KFMASH- und dem realen Gesteinssystem auszugleichen. Hodges & Spear (1982) modifizieren die Kalibration von Ferry & Spear (1978) durch Anwendung eines Granat-Aktivitätsmodells bei dem Spessartin und Grossular berücksichtigt werden. Hoinkes (1986) nimmt eine Korrektur für die Grossularkomponente im Granat vor. Ausgehend von den experimentellen Daten von Ferry & Spear (1978) sowie Perchuk & Lavrent'eva (1983) kalibrieren Bhattacharya et al. (1992) ebenfalls ein Granat-Biotit-Thermometer unter Berücksichtigung der Grossularkomponente in Granat und wenden zusätzlich noch nichtideale Mischungsmodelle für Granat und Biotit an.

Indares & Martignole (1985a,b) beziehen neben einem quarternären Granat auch das Al^{VI} und das Ti im Biotit in ihre Kalkulationen mit ein, was bei amphibolitfaziellen und granulitfaziellen Biotiten besonders wichtig ist. Eine der neueren Kalibrationen stammt von Kleemann & Reinhard (1994), diese berücksichtigt ebenfalls den Effekt von Al^{VI} und Ti in Biotit und, bei Anwendung des Granat-Aktivitätsmodells von Berman (1990), auch den Mn- und Ca-Gehalt im Granat. Die Anwendung der Kalibration von Kleemann und Reinhard (1994) auf Granat-Biotit-Paare in Metapeliten des Kaokogürtels erbrachte, neben denen von Perchuk & Lavrent'eva (1983) und Bhattacharya et al. (1992), meist die beste Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Geothermobarometer und denen, die auf anderen methodischen Ansätzen beruhen (siehe E.3 - E.5).

Granat-Staurolith-Geothermometer

Das fluidunabhängige Granat-Staurolith-Thermometer beruht auf dem temperaturabhängigen Fe^{2+} -Mg-Austausch zwischen Granat und Staurolith entsprechend der Gleichgewichtsreaktion



und ist fast völlig druckunabhängig. Für dieses Thermometer gibt es Kalibrationen von Perchuk (1969), Perchuk & Fedkin (1974) und Koch-Müller (1996, 1997). Das Granat-Staurolith-Thermometer läßt sich im Kaokogürtel auf Metapelite der Staurolith-Zone und Disthen-Zone anwenden. Die Kalibration nach Koch-Müller (1997) ergibt geologisch unsinnige Temperaturen von $> 700^\circ\text{C}$ und muß verworfen werden. Die Kalibrationen von Perchuk (1969) und Perchuk & Fedkin (1974) erbringen mineralogisch/ geologisch sinnvolle Metamorphosetemperaturen und stimmen recht gut mit den Ergebnissen der Granat-Biotit-Thermometrie überein.

Granat-Cordierit-Geothermometer

Das Granat-Cordierit-Geothermometer von Bhattacharya et al. (1988) basiert auf dem temperaturabhängigen Fe^{2+} -Mg-Austausch zwischen koexistierendem Granat und Cordierit entsprechend der Gleichgewichtsreaktion



Diese Kalibration ist auf Gesteine der oberen Amphibolitfazies und der Granulitfazies anwendbar und kann so auch für die migmatitischen Cordierit-Gneise der g-cd-sill-ksp-Zone im westlichen Kaokogürtel genutzt werden.

Na-in-Cordierit-Geothermometer

Dieses druckunabhängige Geothermometer von Mirwald (1986) nutzt den temperaturabhängigen Na-Einbau in die Kanalstruktur von Mg-Cordierit, der bei Temperaturzunahme abnimmt. Daß dieses Geothermometer trotz eines Fehlers von $\pm 30^\circ\text{C}$ durchaus sinnvoll anwendbar ist, zeigt die Arbeit von Kalt et al. (1998). Dieses Thermometer läßt sich auch auf Cordierite aus migmatitischen Gneisen der g-cd-sill-ksp-Zone im Kaokogürtels anwenden und ergibt vernünftige Ergebnisse.

Granat-Chlorit-Geothermometer

Das Granat-Chlorit-Geothermometer nach Ghent et al. (1987) nutzt die Fe^{2+} -Mg-Verteilung zwischen koexistierendem Granat und Chlorit entsprechend der Gleichgewichtsreaktion

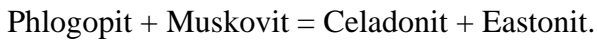


und ist für Gesteine der Grünschieferfazies und unteren Amphibolithfazies geeignet.

Die Anwendung dieses Thermometers auf Granat-Glimmerschiefer der Granat-Zone im Kaokogürtel ergibt geologisch unrealistische Ergebnisse. Offensichtlich liegt in den untersuchten Proben keine Gleichgewichtssituation vor.

Muskovit-Biotit-Geothermometer

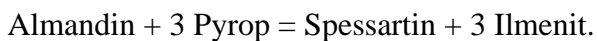
Das von Hoisch (1989) kalibrierte Muskovit-Biotit-Geothermometer beruht auf dem Mg-Al-Austauschgleichgewicht zwischen Hellglimmer und Biotit nach der Reaktion



Dieses Geothermometer ist auf grünschieferfazielle und amphibolitfazielle Gesteine anwendbar. Dabei sollten die von Hoisch (1989; Tabelle 4, S. 571) vorgegebenen Toleranzen für die Mineralzusammensetzung von Muskovit und Biotit nicht überschritten werden.

Granat-Ilmenit-Geothermometer

Das Granat-Ilmenit-Geothermometer beruht auf der Fe^{2+} -Mn-Verteilung zwischen Granat und Ilmenit und wurde von Pownceby et al. (1987a,b) kalibriert. Es basiert auf der Kationenaustauschreaktion:



Die Genauigkeit dieses Thermometers wird von Pownceby et al. (1987a,b) mit $\pm 30^\circ\text{C}$ angegeben.

Zwei-Feldspat-Solvusthermometer

Bei diesem Geothermometer wird die Mischungslücke zwischen koexistierenden Alkalifeldspäten und Plagioklasen genutzt. Es ist bei amphibolitfaziellen und granulitfaziellen Gesteinen anwendbar. Zwei-Feldspat-Thermometer gibt es u.a. von Fuhrman & Lindsley (1988) sowie Kroll et al. (1993). In der vorliegenden Arbeit wurde das Solvusthermometer nach Fuhrman & Lindsley (1988) angewendet.

Bei Solvusthermometern werden T-X-Diagramme genutzt, bei denen die Temperaturposition auf dem Solvus abgelesen wird, die der gemessenen Mineralzusammensetzung entspricht. Besonders an steilen Abschnitten der Solvuskurve ist diese Methode sehr ungenau und führt zu großen Fehlern bei der Temperaturabschätzung

Hämatit-Ilmenit-Solvusthermometer

Das Hämatit-Ilmenit-Solvusthermometer von Lindsley (1973) ist zwischen 1 und 10 kbar druckunabhängig und beruht auf der temperaturabhängigen Mischungslücke zwischen koexistierendem Hämatit und Ilmenit. Es wird ein T-X(FeTiO_3 - Fe_2O_3)-Diagramm genutzt, das jedoch an steilen Abschnitten der Solvuskurve zu sehr ungenauen Ergebnissen bei der Temperaturabschätzung führt.

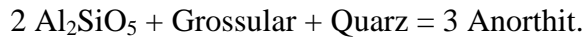
Muskovit-Paragonit-Solvusthermometer

Dieses Solvusthermometer nach Chatterjee & Flux (1986) beruht auf der Mischungslücke zwischen koexistierendem Muskovit und Paragonit und zeigt eine leichte Druckabhängigkeit. Der Solvus wird in einem T-X_(K-Na)-Diagramm dargestellt. Das Verfahren der Temperaturabschätzung und dessen Fehler sind analog zu den vorherigen Solvusthermometern.

Barometer

Granat-Alumosilikat-Plagioklas-Quarz-Geobarometer (GASP)

Dieses fluidunabhängige Geobarometer beruht auf der Massentransferreaktion



Dafür liegen u.a. Kalibrationen von Newton & Haselton (1981), Koziol & Newton (1988) und Powell & Holland (1988, mit dem „intern-konsistenten“ Datensatz von 1995 und dem Plagioklas-Aktivitätsmodell von Holland & Powell, 1992) vor. Das dieses Barometer das Vorhandensein einer Alumosilikatüberschußphase und von Granat erfordert, kann es im Kaokogürtel auf Gesteine der Disthen-, ky-sill-mu-, sill-ksp- und g-cd-sill-ksp-Zone angewendet werden.

Granat-Rutil-Al₂SiO₅-Ilmenit-Quarz-Geobarometer (GRAIL)

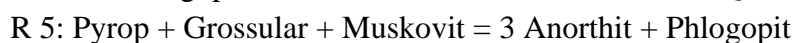
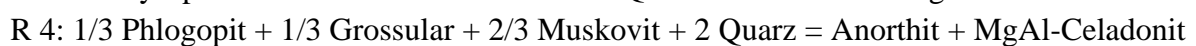
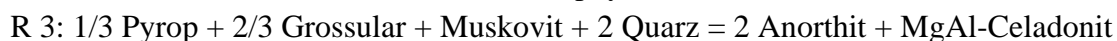
Dieses Geobarometer beruht auf der Massentransferreaktion



und es existieren dafür Kalibrationen u.a. nach Ghent & Stout (1984) sowie Koziol & Bohlen (1992). Dieses Barometer kann im Kaokogürtel auf die amphibolitfaziellen und granulitfaziellen Gesteine der Disthen-, ky-sill-mu-, sill-ksp- und g-cd-sill-ksp-Zone angewendet werden. Es ist jedoch außerordentlich schwierig, zu rekonstruieren, ob zwischen den Mineralphasen überhaupt ein Gleichgewicht vorlag.

Geobarometer nach Hoisch (1990) und Ghent & Stout (1981)

Von Hoisch (1990) werden fluidunabhängige Mineralgleichgewichte als Geobarometer genutzt. Dabei handelt es sich um sechs unabhängige Gleichgewichtsreaktionen zwischen Mineralendgliedern der Minerale Granat, Muskovit, Biotit, Plagioklas und Quarz.



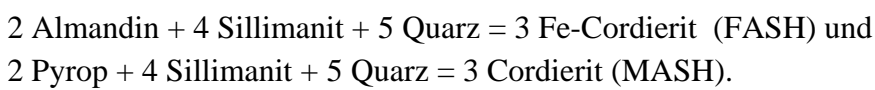
Dieses Geobarometer ergibt nach Hoisch (1990) vergleichbare Ergebnisse wie das experimentell kalibrierte GASP-Barometer und ist auch auf alumosilikatfreie Gesteine anwendbar. Die empirische Kalibration der thermodynamischen Parameter der sechs aufgeführten Gleichungen erfolgte auf der Basis des Granat-Biotit-Geothermometers von Hodges & Spear (1982) und des GASP-Barometers von Koziol & Newton (1988). Bei Vorliegen eines Gleichgewichtszustandes der Paragenese Granat + Muskovit + Biotit + Plagioklas + Quarz sollten sich die Reaktionen R1 bis R6 in einem Punkt schneiden und der Schnittpunkt sollte mit der ermittelten Temperatur nach Hodges & Spear (1982) und dem Druck nach Koziol & Newton (1988) - wenn Alumosilikate

anwesend sind - übereinstimmen. Die verwendeten Aktivitäten der Mineralendglieder und weitere Angaben zur Methodik sind in Hoisch (1990) näher erläutert.

Ghent & Stout (1981a) verwenden für ihr Geobarometer nur die Reaktionen R5 und R6. Die Kalibration der thermodynamischen Parameter für diese Reaktionen erfolgte auf der Grundlage des Granat-Biotit-Thermometers von Ferry & Spear (1978) und des GASP-Barometers von Ghent (1976).

Granat-Cordierit-Geobarometer

Die zwei Granat-Cordierit-Geobarometer nach Nichols et al. (1992) sind auf sillimanitführende Cordierit-Gneise anwendbar und basieren auf den Reaktionen



Es sind Berechnungen für fluidfreie und fluidführende Systeme möglich. Die Genauigkeit des Barometers liegt bei ± 1.5 kbar.

E.3 Anwendung „intern-konsistenter“ thermodynamischer Datensätze

Eine weitere Möglichkeit, die Bildungsbedingungen von Mineralparagenesen zu bestimmen, ist die Nutzung von „intern-konsistenten“ thermodynamischen Datensätzen. Bei diesen werden verlässliche kalorimetrische Daten mit experimentell bestimmten Phasengleichgewichten kombiniert, um thermodynamische Datensätze zu erarbeiten. Solche Datensätze für verschiedene gesteinsbildende Minerale gibt es z.B. von Holland & Powell (1985, 1990, Aktualisierung 1992), Berman (1988, 1991) und Gottschalk (1997). Die Datensätze werden als „intern-konsistent“ bezeichnet, weil die thermodynamischen Daten mit den gemessenen thermodynamischen Eigenschaften der Minerale und den damit im Zusammenhang stehenden Energiedifferenzen von Mineralreaktionen übereinstimmen. Diese Art Datensätze kann man nutzen, um jede mögliche Reaktion zwischen Mineralendgliedern, soweit sie in den Datensätzen enthalten sind, zu formulieren.

Für eine festgestellte Mineralparagenese in einem Gestein wird unter Verwendung der „intern-konsistenten“ Datensätze eine Reihe von Mineralendgliederreaktionen formuliert und der Verlauf der sich ergebenden univarianten Reaktionskurven berechnet. Der Schnittpunkt dieser Reaktionskurven mit unterschiedlichem Anstieg im P-T-Raum ergibt, zusammen mit einer Fehlerabschätzung, die möglichen Druck-Temperatur-Bildungsbedingungen der Mineralparagenese. Durch die Fehlerabschätzung ergibt sich für die Bildungsbedingungen kein P-T-Punkt sondern ein P-T-Raum. Bei dieser Methode ist es möglich auch gemischte Fluide und verschiedene Wasseraktivitäten zu berücksichtigen, da bei den Mineralendgliederreaktionen fluidfreie und fluidabhängige Reaktionen berechnet werden. Solche Mineralendgliederreaktionen werden u.a. auch zur Rekonstruktion des prograden Metamorphoseastes mit Hilfe der Gibbs-Methode nach Spear & Selverstone (1983) (Punkt E.4) genutzt

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Datensatz von Holland & Powell (1990, Aktualisierung 1992) und das Computerprogramm Thermocalc v2.5 für Macintosh von Powell & Holland (1988) für die Rekonstruktion der Bildungsbedingungen von Mineralparagenesen genutzt. Das Prinzip der Methode soll anhand eines Beispiels, der Probe GK 96-110 aus der sill-ksp-Zone, gezeigt werden. Die \pm peakmetamorphe Mineralparagenese in dieser Probe ist

- Granat + Sillimanit 2 + Biotit 2 + Plagioklas + Kalifeldspat + Ilmenit + Rutil + Quarz.

Für diese Paragenese gibt es sechs linear unabhängige Mineralendgliederreaktionen:

- 1) 2 Grossular + Pyrop + 3 Eastonit + 6 Quarz = 3 Phlogopit + 6 Anorthit,
- 2) 4 Grossular + 3 Phlogopit + 12 Sillimanit = Pyrop + 3 Eastonit + 12 Anorthit,
- 3) 7 Phlogopit + 12 Anorthit = 4 Grossular + 5 Pyrop + 3 Eastonit + 4 Sanidin + 4 H₂O,
- 4) Na-Phlogopit + 6 Anorthit = 2 Grossular + Pyrop + Albit + 3 Sillimanit + H₂O,
- 5) Anit + 6 Anorthit = 2 Grossular + Almandin + Sanidin + 3 Sillimanit + H₂O,
- 6) 4 Grossular + Pyrop + 4 Almandin + 3 Eastonit + 12 Rutil = 3 Phlogopit + 12 Anit + 12 Ilmenit.

Drei dieser Reaktionen sind fluidabhängige Reaktionen. Folgende Mineralformelberechnungen und Aktivitätsmodelle wurden verwendet (Will, pers. Mitt.):

- Granat: Fe³⁺-Abschätzung durch Normierung auf 8 Kationen bei 12 Sauerstoffen, ideale Mischungsaktivitäten nach „2-site-mixing“-Modell, Aktivitätskoeffizient nach Newton & Haselton (1981),
- Biotit: Fe³⁺-Abschätzung durch Normierung der Oktaeder- + Tetraederposition auf 6.9 bei 11 Sauerstoffen, Aktivitäten nach „ideal-mixing-on-sites“ (Holland & Powell, 1990), Aktivitätskoeffizient nach Eugster et al. (1972),
- Kalifeldspat: ideale Mischungsaktivität nach Waldbaum & Thompson (1969),
- Plagioklas: ideale Mischungsaktivität Modell 1 von Holland & Powell (1992a),
- Ilmenit: „2-site-ideal-mixing“-Aktivitätsmodell,
- für Quarz, Sillimanit und Rutil $a_i = 1$.

Da drei der aufgeführten Mineralendgliederreaktionen fluidabhängig sind, wurden verschiedene Fluidzusammensetzungen vorgegeben. Die für die oben genannte Mineralparagenese ermittelten Bildungsbedingungen sind in Tabelle E.1 aufgeführt. Eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5.6.

Tabelle E.1: Durch unabhängige Mineralendgliederreaktionen ermittelte Bildungsbedingungen der Mineralparagenese $g + sill_2 + bi_2 + pl + ksp + ilm + rt + q$ in Probe GK 96-110 aus der sill-ksp-Zone. Es wurde der „intern-konsistente“ Datensatz von Holland & Powell (1992) genutzt.

Fluidzusammensetzung (CO ₂ - H ₂ O)	X _{H2O} = 1.0 X _{CO2} = 0	X _{H2O} = 0.6 X _{CO2} = 0	X _{H2O} = 0.4 X _{CO2} = 0	X _{H2O} = 0.2 X _{CO2} = 0
Ermittelte Temperatur [°C]	926 ± 71	852 ± 63	801 ± 59	723 ± 55
Ermittelter Druck [kbar]	8.1 ± 1.7	7.5 ± 1.6	7.1 ± 1.5	6.5 ± 1.6
Signifikanzzahl (χ^2 - Test) (Bei einer statistischen Sicherheit von 95% muß die Signifikanzzahl < 1.54 sein. Siehe Holland & Powell, 1988.)	1.40	1.38	1.43	1.57

E.4 Gibbs-Methode

Eine weiteres Verfahren, die Bildungsbedingungen eines Gesteins anhand von thermodynamischen Berechnungen zu ermitteln, ist die Gibbs-Methode. Ausführliche Beschreibungen dieser Methode, mit Anwendungsbeispielen, geben z.B. Spear & Selverstone (1983), Spear (1988), Spear & Peacock (1989) und Spear (1993). In folgenden soll das Prinzip der Gibbs-Methode erst kurz dargestellt und dann anhand von zwei Beispielen verdeutlicht werden.

Die Gibbs-Methode erlaubt, unter Nutzung einer prograden Wachstumszonierung von Granat und/oder Plagioklas, ein P-T-Pfadsegment für die prograde Metamorphoseentwicklung zu rekonstruieren. Dabei wird davon ausgegangen, daß das chemische Zonierungsmuster in Granat ein Ergebnis des Mineralwachstums bei einer kontinuierlichen Reaktion ist und nicht durch Diffusionsprozesse während des Kristallwachstums modifiziert wurde. Die Methode geht also davon aus, daß die im Granat zu beobachtende Wachstumszonierung die jeweils geherrschten Gleichgewichtszusammensetzungen/-bedingungen des Kristalls während seines Wachstums reflektiert. Druck und Temperatur stehen somit in einem direkten Zusammenhang mit der beobachteten Zonierung in Granat und Plagioklas und können als abhängige Variablen aus den vorgegebenen Parametern X_{Alm} , X_{SpS} , X_{Grs} und X_{An} berechnet werden.

Ausgangspunkt bei der Rekonstruktion des prograden Metamorphosepfades ist der P-T-“Punkt“ für die Peakmetamorphose, der vorher durch Geothermobarometrie für eine Granatrand-Gleichgewichtssituation ermittelt wurde. Für diesen Ausgangspunkt sind der Druck, die Temperatur, die Zusammensetzung der peakmetamorphen Mineralphasen aus Mikrosondenanalysen und der Modalbestand der Minerale aus dem Dünnschliff bekannt. Dieser Ausgangspunkt läßt sich durch ein Gleichungssystem mit X Variablen ausdrücken. Unter Beachtung der Gibbs'schen Phasenregel wird dann die Anzahl sinnvoller unabhängiger Variablen vorgegeben, die erlaubt, das Gleichungssystem zu lösen. Als unabhängige Variablen werden solche vorgegeben, die beim prograden Mineralwachstum die deutlichsten Zonierungen zeigen, z.B. der Spessartin- und Almandingehalt im Granat und/oder der Anorthitgehalt in Plagioklas. Abhängige Variablen sind Druck, Temperatur, Zusammensetzung der beteiligten Mineralphasen und der Modalbestand. Eine Änderung in der Vorgabe der unabhängigen Variablen aus der Mineralzonierung (z.B. X_{SpS} und X_{Alm} für mehrere Punkte aus der Granatzonierung vom Rand zum Kern) bewirkt dann jeweils eine Änderung der genannten abhängigen Variablen. Bei Nutzung der Wachstumszonierung von Granat erhält man damit für jede vorgegebene Zonierungssignatur vom Granatrand zum Granatkern eine prograde P-T-Information und kann so das prograde Segment eines P-T-Metamorphosepfades rekonstruieren. Durch Einbeziehung des Modalbestandes zu Beginn der Berechnung lassen sich auch Massenbilanzen rekonstruieren (siehe Beispiel GK 96-67).

Dieses Verfahren läßt sich nur anwenden, wenn sicher ist, daß es sich beim Elementzonierungsmuster im Granat und im Plagioklas um eine prograde Wachstumszonierung handelt. Es ist daher nur für grünschieferfazielle und ggf. für amphibolitfazielle Mineralparagenesen geeignet, da bei Bedingungen der oberen Amphibolitfazies und der Granulitfazies die prograde Wachstumszonierung durch Diffusionsprozesse modifiziert oder ganz ausgelöscht ist.

Beispiel 1: Probe GK 96-67 aus der Staurolith-Zone

In der vorliegenden Arbeit wurde die Gibbs-Methode für einen Granat-Staurolith-Glimmerschiefer (Probe GK 96-67) aus der Staurolith-Zone angewendet. Für die Berechnungen wurde das Computerprogramm „Gibbs“ für Macintosh von Spear & Menart (1989) und Spear et al. (1991a) genutzt; das Programm ist aus dem Internet zu erhalten. Zielstellung war es, mit Hilfe der prograden Wachstumszonierung im Granat dieser Probe den prograden Metamorphoseast der P-T-Entwicklung zu rekonstruieren. Um die Berechnungen durchführen zu können wurden zu Beginn bestimmte Voraussetzungen und Startbedingungen vorgegeben.

Vorgaben und Startbedingungen:

- Modellsystem: $K_2O-Na_2O-CaO-MnO-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$,
- Mineralparagenese: Granat + Staurolith + Biotit + Muskovit + Chloritreste + Plagioklas + Quarz + H_2O , aus Dünnschliffbeobachtungen,
- peakmetamorphe Bedingungen: $P = 8 \text{ kbar}$, $T = 585^\circ\text{C}$, ermittelt durch Geothermobarometrie,
- Modalbestand: 10 Vol-% Granat, 8 Vol-% Staurolith, 34 Vol-% Biotit, 22 Vol-% Muskovit, < 1 Vol-% Chlorit, 8 Vol-% Plagioklas, 16 Vol-% Quarz, 2 % H_2O , aus Dünnschliffuntersuchungen,
- Mineralzusammensetzung der peakmetamorphen Mineralphasen aus der Mikrosondenanalytik (siehe Tabelle E.2),
- Das Computerprogramm bietet verschiedene Aktivitätsmodelle zur Auswahl an, es wurden verwendet: Granat: Berman (1990) - Modell, Staurolith: ideales Mischen, Plagioklas: ideales Mischen, Biotit: Fe-Mg-Mn- ideales Mischen auf einem Platz, Hellglimmer: K-Na-Ca-ideales Mischen, Chlorite: 4.5-3-2.5-ideales Mischen auf einem Platz, $a_{H_2O} = 1$. Für nähere Informationen siehe Erläuterungen zum Computerprogramm von Spear & Menart (1989) und Spear et al. (1991a).

Bei der Rekonstruktion des prograden Metamorphoseastes wird ausgehend von peakmetamorphen Bedingungen unter Verwendung der Wachstumszonierung im Granat rückwärts gerechnet: also vom Granatrand zum Granatkern und von peakmetamorphen zu prograden Metamorphosebedingungen. In der peakmetamorphen Mineralparagenese Granat - Staurolith - Biotit - Muskovit - Chlorit - Plagioklas - Quarz hat sich der Staurolith wahrscheinlich zuletzt gebildet. Daher wird ausgehend von den o.g. genannten Startbedingungen und der Mineralzusammensetzung am Granatrand zuerst berechnet, wann der Staurolithgehalt von 8 Vol-% auf 0 Vol-% zurückgeht und wie sich dabei der Modalbestand, die Zusammensetzung der anderen Mineralphasen sowie Druck und Temperatur ändern. Das heißt, es wird ermittelt, bei welchen Druck -Temperatur - Bedingungen sich der Staurolith gebildet hat und welche Reaktion dabei abgelaufen ist.

Ausgangspunkt sind 585°C und 8 kbar sowie die in Tabelle E.2 (Punkt A) aufgezeigten Mineralzusammensetzungen und Modalgehalte.

Es wurde ermittelt, daß der Modalbestand von 8 Vol-% Staurolith bereits bei 584.8°C Null wird. Der Druck ändert sich auch kaum. Der Modalbestand der anderen beteiligten Mineralphasen ändert sich wie folgt:

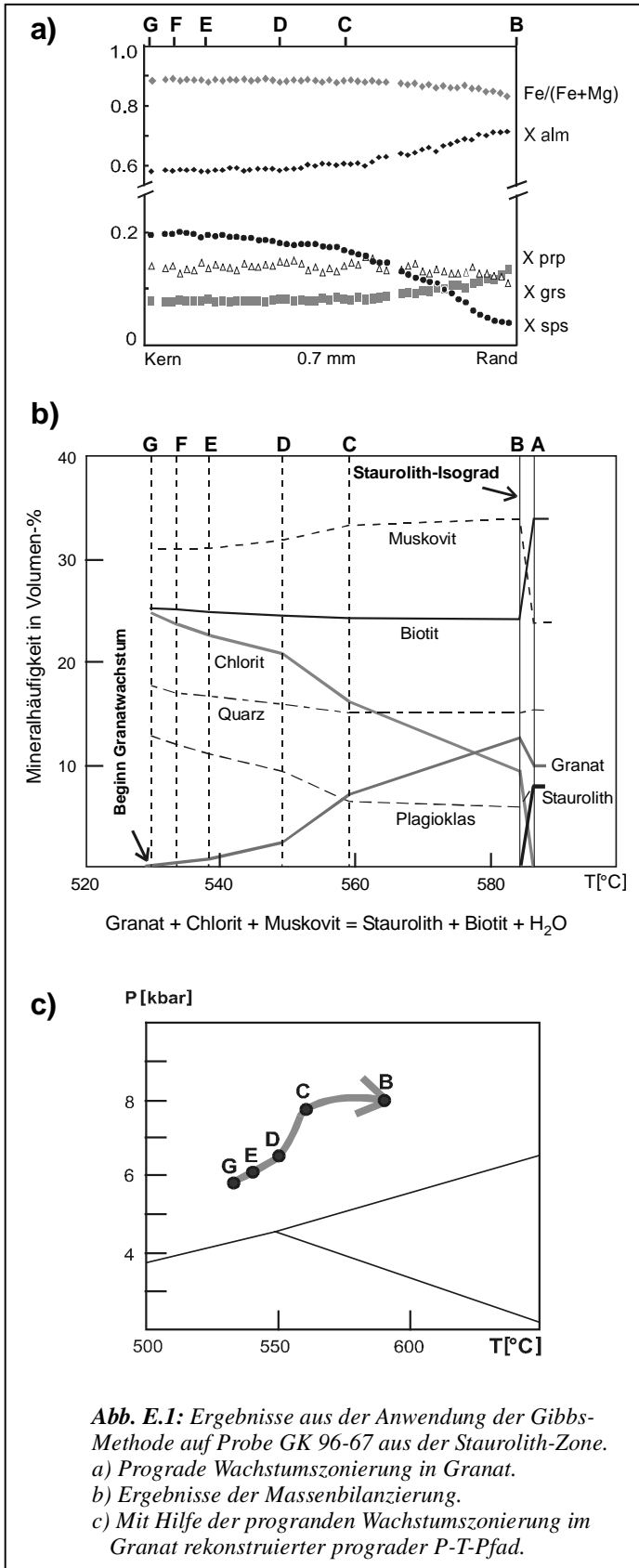


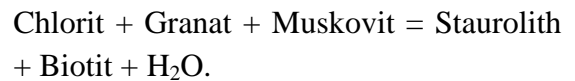
Abb. E.1: Ergebnisse aus der Anwendung der Gibbs-Methode auf Probe GK 96-67 aus der Staurolith-Zone. a) Prograde Wachstumszonierung in Granat. b) Ergebnisse der Massenbilanzierung. c) Mit Hilfe der prograden Wachstumszonierung im Granat rekonstruierter prograder P-T-Pfad.

Startbedingungen: → Bedingungen bei Beginn des

585°C,	→	584.8°C,
8 kbar		± 8 kbar
Staurolith 8 Vol-%	→	0 Vol-%
Chlorit <1 Vol-%	→	10 Vol-%
Granat 10 Vol-%	→	13 Vol-%
Muskovit 22 Vol-%	→	35 Vol-%
Biotit 34 Vol-%	→	24 Vol-%
Plagioklas 8 Vol-%	→	6 Vol-%
Quarz 16 Vol-%	→	15 Vol-%
H ₂ O 2 Vol-%	→	1.6 Vol-%.

Die Zusammensetzung der beteiligten Mineralphasen ändert sich dabei nur unbedeutend. (Tabelle E.2, von Punkt A zu Punkt B).

Das bedeutet, daß sich der Staurolith wahrscheinlich sehr schnell, isobar und isothermal bei spontanem Chloritzerfall auf Kosten von Chlorit, Granat und Muskovit gebildet hat. Das läßt sich in Form folgender Reaktion ausdrücken



Die ermittelten Modalbestände, Mineralzusammensetzungen, Druck- und Temperaturbedingungen zu Beginn des Staurolithwachstums (Tabelle E.2, Punkt B) bilden die neuen Ausgangsbedingungen für die Rekonstruktion des prograden Metamorphosepfades auf der Grundlage der Wachstumszonierung in Granat. Da der Almandin- und Spessartingehalt im Granat die deutlichsten Zonierungen zeigen, werden diese als unabhängige Variablen vorgegeben und Punkt für Punkt die sich ändernden dazugehörigen Druck-Temperatur-Bedingungen, Mineralzusammensetzungen der anderen beteiligten Mineralphasen und Modalbestände errechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle E.2 aufgeführt und in Abb. E.1 a) - c) veranschaulicht.

Zusammenfassend läßt sich folgendes über den prograden Pfad der Metamorphoseentwicklung aussagen:

- der Granat in dieser Probe begann bei etwa 530°C und 6 kbar zu wachsen,
- das Granatwachstum erfolgte unter Druck- und Temperaturzunahme von ca. 6 kbar / 530°C auf ca. 8 kbar/ 585°C,
- der Wassergehalt nimmt dabei zu,
- Staurolith wurde bei extrem geringen Temperaturänderungen durch Granatabbau, Chloritzerfall und auf Kosten von Muskovit gebildet.

Weitere Ausführungen zu dieser Probe enthält Kapitel 5.2.

Tabelle E.2: Zusammenfassung der durch die Gibbs-Methode ermittelten Ergebnisse zur prograden Metamorphoseentwicklung in Probe GK 96-67 aus der Staurolith-Zone.

Punkt	A	B	C	D	E	F	G
Vorgegebene unabhängige Variablen		Rand					Kern
Xalm		0.712	0.687	0.660	0.609	0.594	0.585
Xsps		0.040	0.061	0.113	0.169	0.186	0.196
aus dem Granatprofil							
Granat	10 Vol-%	13 Vol-%	7 Vol-%	3 Vol-%	1 Vol-%	0.5 Vol-%	0.3 Vol-%
prp	0.137	0.137	0.092	0.076	0.065	0.062	0.061
alm	0.707	0.712	0.687	0.660	0.609	0.594	0.585
sps	0.045	0.041	0.061	0.113	0.169	0.186	0.196
grs	0.111	0.110	0.160	0.150	0.157	0.157	0.158
							g-“in“
Staurolith	8 Vol-%	st-“in“	0	0	0	0	0
Mg-st	0.201						
Fe-st	0.785						
Mn-st	0.014						
Plagioklas	8 Vol-%	6 Vol-%	7 Vol-%	10 Vol-%	11 Vol-%	11 Vol-%	11 Vol-%
ab	0.679	0.688	0.652	0.563	0.541	0.537	0.535
an	0.321	0.312	0.348	0.437	0.459	0.643	0.465
Quarz a=1	16 Vol-%	15 Vol-%	15 Vol-%	16 Vol-%	16 Vol-%	17 Vol-%	18 Vol-%
Biotit	34 Vol-%	24 Vol-%	24 Vol-%	24 Vol-%	24 Vol-%	25 Vol-%	25 Vol-%
phl	0.527	0.522	0.467	0.427	0.413	0.410	0.409
ann	0.471	0.476	0.530	0.566	0.577	0.578	0.579
Mn-bi	0.002	0.002	0.003	0.065	0.010	0.011	0.012
Hellglimmer	22 Vol-%	35 Vol-%	34 Vol-%	32 Vol-%	32 Vol-%	31 Vol-%	31 Vol-%
mu	0.807	0.805	0.818	0.861	0.874	0.877	0.879
pa	0.192	0.194	0.181	0.138	0.125	0.122	0.121
mrg	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.008	0.001
Chlorit	0-1 Vol-%	10 Vol-%	16 Vol-%	21 Vol-%	22 Vol-%	23 Vol-%	23 Vol-%
clin		0.544	0.488	0.447	0.432	0.430	0.428
daph		0.454	0.509	0.545	0.556	0.558	0.559
Mn-chl		0.002	0.037	0.073	0.012	0.012	0.013
Druck	8.0 kbar	8.0 kbar	7.8 kbar	6.6 kbar	6.1 kbar	6.0 kbar	5.9 kbar
Temperatur	585 °C	585°C	559 °C	550 °C	537 °C	534 °C	532°C

Beispiel 2: Probe GK 97-124 aus der Granat-Zone

Auch bei Probe GK 97-124 aus der Granat-Zone wurde die Gibbs-Methode angewendet, um mit Hilfe der prograden Wachstumszonierung im Granat den prograden Metamorphoseast der P-T-Entwicklung zu rekonstruieren. Zu Beginn wurden folgende Voraussetzungen und Startbedingungen vorgegeben.

Vorgaben und Startbedingungen:

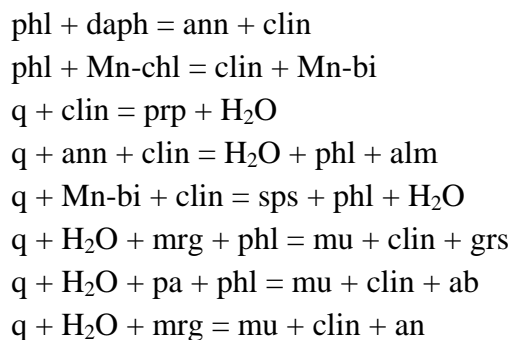
- Modellsystem: $K_2O-Na_2O-CaO-MnO-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$,
- Mineralparagenese: Granat + Chlorit + Biotit + Muskovit + Paragonit + Plagioklas + Quarz + H_2O aus Dünnschliffbeobachtungen,
- $P = 9.5$ kbar, $T = 500^\circ C$, ermittelt durch Geothermobarometrie,
- Modalbestand: 15 Vol-% Granat, 7 Vol-% Chlorit, 26 Vol-% Biotit, 21 Vol-% Muskovit, 4 Vol-% Paragonit, 12 Vol-% Plagioklas, 12 Vol-% Quarz, aus Dünnschliffuntersuchungen,
- Das Computerprogramm bietet wieder verschiedene Aktivitätsmodelle zur Auswahl an, es wurden verwendet: Granat: Berman (1990)-Modell, Chlorite: 4.5-3-2.5-ideales Mischen auf einem Platz, Plagioklas: ideales Mischen, Biotit: Fe-Mg-Mn-ideales Mischen auf einem Platz, Hellglimmer: K-Na-Ca-ideales Mischen, Paragonit: reiner Paragonit. Für nähere Informationen siehe Erläuterungen zum Computerprogramm von Spear & Menart (1989) und Spear et al. (1991a).
- Da der Granat im Kern Karbonateinschlüsse enthält, kann davon ausgegangen werden, daß CO_2 während der prograden Entwicklung präsent war. Es wurde daher mit einem gemischten H_2O-CO_2 -Fluid gerechnet: $a_{H_2O} = 0.5$, $a_{CO_2} = 0.5$.

Das Elementverteilungsmuster im Granat zeigt zwischen Kern und Rand eine Stufe im X_{Fe} und X_{prp} (Abb. E.2), was z.B. auf eine Änderung der Mineralparagenese während des Granatwachstums zurückgeführt werden kann. Der P-T-Pseudoschnitt für diese Probe (siehe Kapitel 5.1.) deutet auf eine prograde Entwicklung von einer Mineralparagenese $g + chl + hgl + pl + q + Fluid$ zu $g + chl + bi + hgl + pl + q + Fluid$ hin, Biotit kommt also hinzu. Wieder wird ausgehend von peakmetamorphen Bedingungen unter Verwendung der prograden Wachstumszonierung in Granat rückwärts gerechnet (siehe vorheriger Abschnitt). Unter Vorgabe der genannten Startbedingungen und der Mineralzusammensetzung am Granatrand wird zuerst berechnet, wann der Biotitgehalt von 26 Vol-% auf 0 Vol-% zurückgeht und wie sich dabei der Modalbestand, die Zusammensetzung der anderen Mineralphasen sowie Druck und Temperatur ändern. Das heißt, es wird ermittelt, bei welchen Druck-Temperatur-Bedingungen sich der Biotit gebildet hat. Eine quantitative Aussage, unter welchen Bedingungen (P, T, Modalbestand und Mineralzusammensetzung der anderen Mineralphasen) Biotit gebildet wurde, war nicht möglich. Es ließ sich nur ermitteln, daß er kurz vor Erreichen der vorgegebenen Startbedingungen, d.h. kurz vor Erreichen der Peakmetamorphose, gebildet wurde. Auch bei den weiteren Berechnungen zur Rekonstruktion des prograden Metamorphosepfades unter Verwendung der Wachstumszonierung erbrachte die Einbeziehung des Modalbestandes bzw. der Massenbilanz keine sinnvollen Ergebnisse. Es wurde daher ein Verfahren von Spear & Selverstone (1983) angewendet, das, basierend auf der Gibbs-Methode, ohne Einbeziehung der Massenbilanz arbeitet.

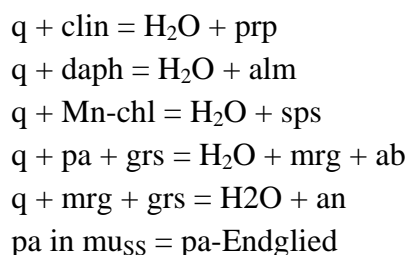
Ausgangspunkt für die Berechnungen sind $500^\circ C$, 9.5 kbar, die Mineralzusammensetzung der beteiligten Mineralphasen Granat - Chlorit - Biotit - Muskovit - Paragonit - Plagioklas - Quarz (bei Granat und Plagioklas die Randzusammensetzungen) und ein gemischtes H_2O-CO_2 -Fluid.

Für die Rekonstruktion des prograden Metamorphosepfadsegmentes wurden dann der Spessartin-, Almandin- und Grossulargehalt im Granat sowie der Anorthitgehalt im Plagioklas für zwei Punkte als unabhängige Variablen vorgegeben. Druck, Temperatur und die Mineralzusammensetzung der beteiligten Mineralphasen sind abhängige Variablen, die für jeden der zwei Punkte berechnet werden können. Für den ersten Punkt (Punkt B) wurde von der Mineralparagenese 1: $g + chl + bi + mu + pa + pl + q + \text{Fluid}$ und für den zweiten Punkt (Punkt C) von der Mineralparagenese 2: $g + chl + mu + pa + pl + q + \text{Fluid}$ ausgegangen. Für die Paragenesen bei Punkt B bzw. C können folgende Reaktionen für die Mineralendglieder geschrieben werden.

Paragenese 1 (Punkt B):



Paragenese 2 (Punkt C):



Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle E.3 sowie Abb. E.2 aufgeführt und werden in Kapitel 5.1 diskutiert.

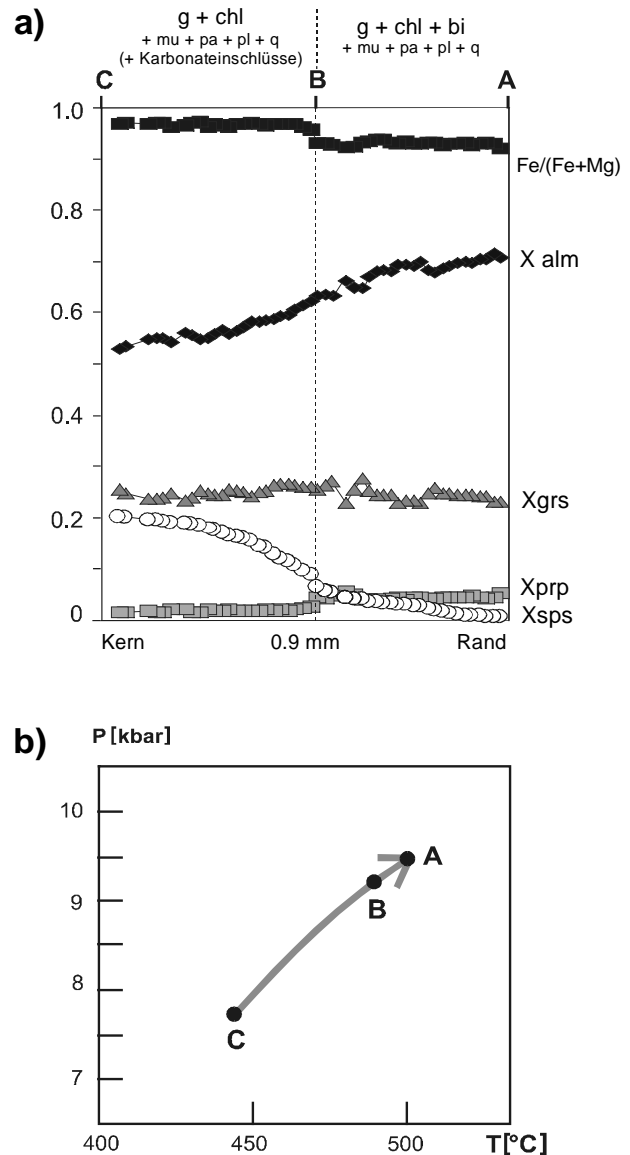


Abb E.2: Ergebnisse aus der Anwendung der Methode von Spear & Selverstone (1983) zur Rekonstruktion des prograden Metamorphosepfades. a) Prograde Wachstumszonierung in Granat und Änderung der Mineralparagenese zwischen Kern u. Rand. b) Mit Hilfe der Granatzonierung rekonstruierter prograden P-T-Pfad.

Tabelle E.3: Zusammenfassung der nach dem Verfahren von Spear & Selverstone (1983) ermittelten Ergebnisse zur prograden Metamorphoseentwicklung in Probe GK 97-124 aus der Granat-Zone.

Punkt	A	B	C
Vorgegebene Variablen aus dem Granatprofil	Rand		Kern
Xalm	0.054	0.632	0.535
Xsps	0.009	0.067	0.202
Xgrs	0.023	0.255	0.246
Xan aus Plagioklas	0.163	0.163	0.163 + 0.05 CO ₂ *
Granat	26 Vol-%		
prp	0.054	0.046	0.017
alm	0.707	0.632	0.535
sps	0.009	0.067	0.202
grs	0.23	0.255	0.246
Plagioklas	12 Vol-%		
ab	0.837	0.837	0.837
an	0.163	0.163	0.163
Quarz a=1	12 Vol-%		
Biotit	26 Vol-%	bi-“in“	
phl	0.472	0.471	
ann	0.527	0.521	
Mn-bi	0.001	0.008	
Hellglimmer	21 Vol-%		
mu	0.718	0.725	0.744
pa	0.281	0.274	0.256
mrg	0.001	0.001	0.001
Paragonit-rein	4 Vol-%		
Chlorit	7 Vol-%		
clin	0.389	0.386	0.228
daph	0.610	0.606	0.743
Mn-chl	0.001	0.008	0.029
Fluid	3 Vol-%		
CO ₂	0.5	0.54	0.59
H ₂ O	0.5	0.45	0.41
Druck	9.5 kbar	9.2 kbar	7.7 kbar
Temperatur	500 °C	484 °C	447 °C

* Zunahme von CO₂, da im Granatkern Karbonateinschlüsse auftreten

E.5 Petrogenetische Netze und P-T-Pseudoschnitte

Die chemische Zusammensetzung eines Gesteines und die in ihm enthaltenen Mineralphasen lassen sich durch ein chemisches Realsystem beschreiben. Realsysteme sind jedoch viel zu komplex, um mit ihnen arbeiten oder sie darstellen zu können. Daher werden vereinfachte Modellsysteme genutzt. Für ein bestimmtes Gestein wird das Modellsystem gewählt, bei dem die enthaltenen Systemkomponenten den charakteristischen Chemismus eines Gesteinstyps und dessen Mineralphasen am besten erfassen. Zur Verdeutlichung seien genannt (siehe auch Will, 1998b):

- System CFMASH (Systemkomponenten CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂-H₂O) für Kalksilikate,
 - System CMASH (Systemkomponenten CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂-H₂O) für Metabasite,
 - System NCMASH (Systemkomponenten Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O) für Peridotite.
- Metapelite, die in der vorliegenden Arbeit Untersuchungsobjekt sind, lassen sich am besten durch folgende Modellsysteme charakterisieren:
- KFMASH (Systemkomponenten K₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O),
 - KNFMASH (Systemkomponenten K₂O-Na₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O),
 - NCFMASH (Systemkomponenten Na₂O-CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O)
 - KMnFMASH (Systemkomponenten K₂O-MnO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O) oder
 - KNMnFMASH. (Systemkomponenten K₂O-Na₂O-CaO-MnO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O).
- Welches Modellsystem man für Untersuchungen wählt, hängt u.a. vom Gestein, der Aufgabenstellung sowie den verfügbaren thermodynamischen Daten ab.

Die Phasenbeziehungen in einem Gestein lassen sich in Abhängigkeit von Druck und Temperatur in einer P-T-Projektion für ausgewählte Modellsysteme darstellen. Wie und auf welcher Basis solche petrogenetischen Netze erstellt werden ist in Will (1998a,b) beschrieben. P-T-Projektionen für Metapelite gibt es z.B. für die Modellsysteme:

- KFMASH von Spear & Cheney (1989),
- KFMASH von Xu et al. (1994),
- KFMASH (fluidfrei) von Vielzeuf & Holloway (1988),
- KCMASH (fluidfrei) von Vielzeuf & Montel (1994),
- KMnFMASH von Mahar et al. (1997),
- NCFMASH von Will et al. (1998) und
- KFMASH und KMnFMASH von Will (1998a).

Diese petrogenetischen Netze enthalten alle P-T- bzw. P-T-X-Informationen innerhalb der jeweiligen Modellsysteme und zwar sowohl die des Vollsystems (z.B. KFMASH) als auch der Subsysteme (z.B. KFASH + KMASH). Das heißt, alle in diesem Stoffsystem möglichen Mineralreaktionen sowie z.T. auch die Änderung der Mineralzusammensetzungen sind in diesen komplexen P-T-Projektionen enthalten und die Stabilität von Mineralphasen und Mineralparagenesen ist ersichtlich.

Es gibt jedoch noch weitere Phasendiagramme, die Phasenbeziehungen verdeutlichen. Von diesen sollen hier die T-X-Diagramme genannt werden, da sie für die vorliegende Arbeit relevant sind (z.B. T-X_{(Fe/(Fe+Mg))}- und T-X_{(K/(K+Na))}-Schnitte).

In einem der vorherigen Abschnitte wurde bereits erwähnt, daß der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Stabilität von Mineralen und Mineralparagenesen direkt aus der P-T-Projektion abgelesen werden kann, da eine Projektion alle theoretisch möglichen stabilen Phasenbeziehungen eines Modellsystems enthält. Das erste Auftreten und der Stabilitätsbereich von Mineralen im Gestein sind jedoch nicht nur von Druck und Temperatur sondern auch von der chemischen Zusammensetzung des Gesteins abhängig (siehe Abb. 3.5 und Abb. 5.1); und nicht alle in einem Modellsystem möglichen Reaktionen und Stabilitätsfelder von Mineralparagenesen können von einem konkreten Gestein „gesehen“ werden. Diese gegenseitigen Abhängigkeiten sind nicht ohne weiteres aus der P-T-Projektion ersichtlich.

Der beste Weg um die Abhängigkeit der Stabilitätsbereiche von Mineralparagenesen vom Gesteinschemismus zu verdeutlichen und P-T-Projektionen zu lesen, ist die Anwendung von Pseudoschnitten. Diese Art von Phasendiagramm wird für *eine* ganz konkrete Gesteinszusammensetzung, d.h. für ein spezifisches Gestein erstellt. Es ist möglich zu berechnen, welche Reaktionen ein spezifisches Gestein während der Metamorphose erfahren hat und welche Mineralstabilitätsfelder es theoretisch durchlaufen kann. Die P-T-Pseudoschnitte ermöglichen es, die in der Probe beobachteten Mineralvergesellschaftungen und/oder Reaktionsgefüge in einen bestimmten Druck-Temperatur-Kontext zu setzen. Die Anwendung von P-T-Pseudoschnitten ermöglicht es daher, den P-T-Pfad (oder zumindest ein P-T-Pfadsegment) zu rekonstruieren, den ein Gestein während seiner tektonometamorphen Entwicklung durchlaufen hat.

Grundlage für die Berechnung von Pseudoschnitten sind P-T-Projektionen in einem bestimmten Modellsystem. In der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene P-T-Projektionen für die Erstellung der P-T-Pseudoschnitte genutzt:

- P-T-Projektion für das metapelitische Modellsystem KFMASH (+q + H₂O) von Will (pers. Mitt.), siehe Abb. E.3;
- P-T-Projektion für das erweiterte metapelitische Modellsystem KMnFMASH (+q + mu + H₂O) von Will (1998a), siehe Abb. E.4;
- P-T-Projektion für das erweiterte Modellsystem metapelitische KMnFMASH (+q + H₂O) von Will (pers. Mitt.), siehe Abb. E.5.

Die Gesteinschemie einer konkreten Probe, für die die P-T-Pseudoschnitte berechnet werden, kann auf verschiedene Weise ermittelt werden: aus der Gesamtgesteinsanalytik (RFA und Photometrie für Fe²⁺) oder aus dem Modalbestand der Probe mit den dazugehörigen Mineralzusammensetzungen aus der Mikrosondenanalytik. In der vorliegenden Arbeit wurden beide Methoden angewendet. Zur Berechnung der Pseudoschnitte werden die auf 100 % normierten Molprozentage der relevanten Systemkomponenten im Gestein verwendet. Die P-T-Pseudoschnitte wurden mit dem Computerprogramm „Thermocalc v2.3, v2.5 und v2.8“ für Macintosh (Powell & Holland, 1988 und Programme aus der Homepage von Powell & Holland im Internet) und dem „intern-konsistenten“ thermodynamischen Datensatz von Holland & Powell (1990) berechnet. Nach welchen Prinzipien solche Pseudoschnitte erstellt werden ist in Will (1998a) aufgezeigt.

Das Ergebnis so einer Berechnung ist ein P-T-Pseudoschnitt für eine konkrete Probe in einem gewählten Modellsystem. Der Pseudoschnitt enthält univariante Kurven, divariante, trivariante und ggf. quadrivariate Felder. Die univarianten Kurven repräsentieren diskontinuierliche Mineralreaktionen, die verschiedenen Felder sind Stabilitätsfelder von Mineralparagenesen. Entlang der univarianten Kurven und in den Feldern ändert sich die Mineralchemie der beteiligten Phasen, was durch Isoplethen ausgedrückt werden kann. Diese P-T-Pseudoschnitte, in Verbindung mit den im Dünnschliff zu beobachtenden Einschlußparagenesen, peakmetamorphen Mineralparagenesen und retrograden Mineralneubildungen sowie ggf. der prograden Elementzonierung in Granat, erlauben die Rekonstruktion der Druck-Temperatur-Geschichte, die das Gestein durchlaufen hat.

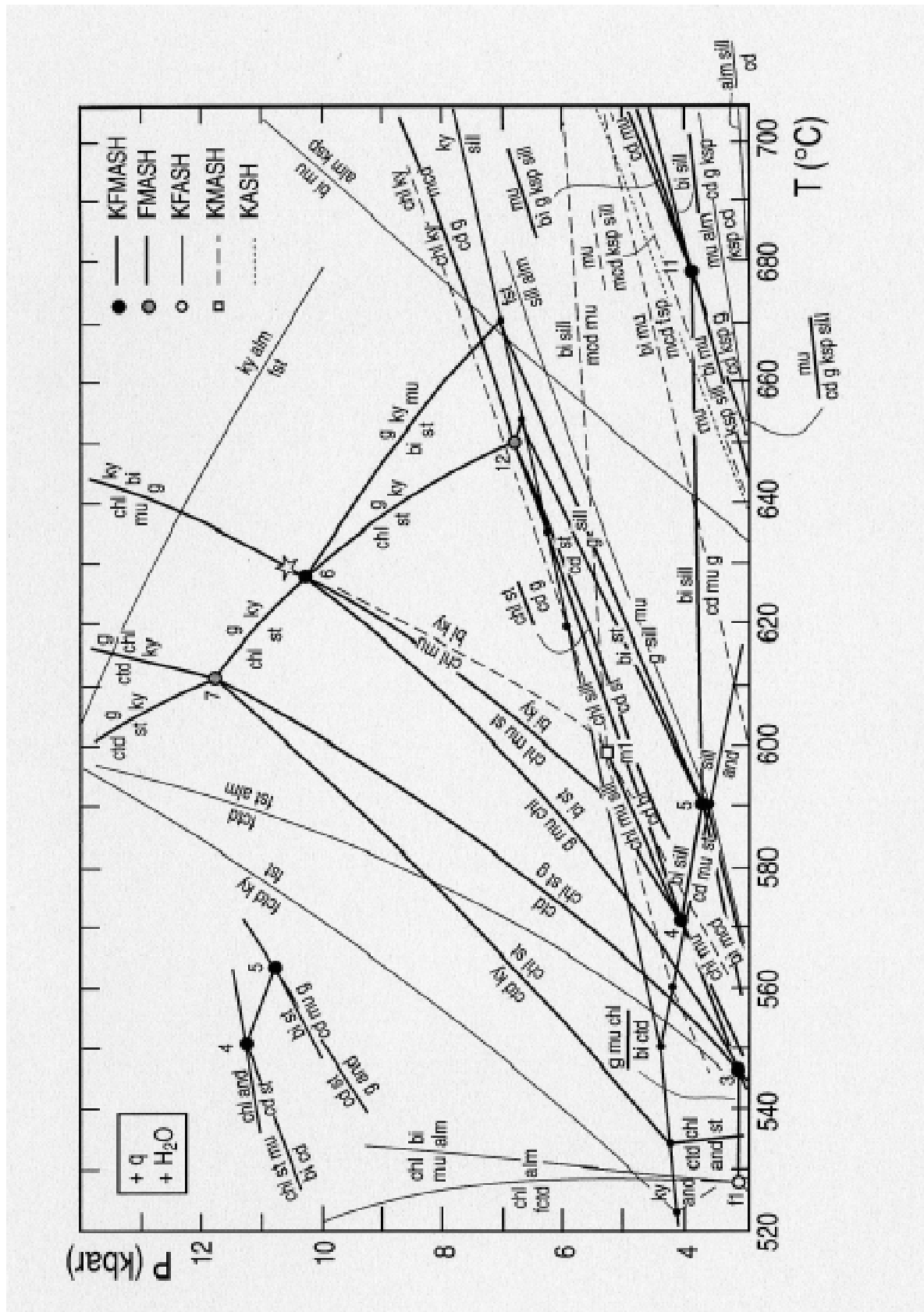


Abb. E.3: Petrogenetisches Netz (P-T-Projektion) im metapelitischen Modellsystem KFMASH (+ q + H₂O) von Will (pers. Mitt.)

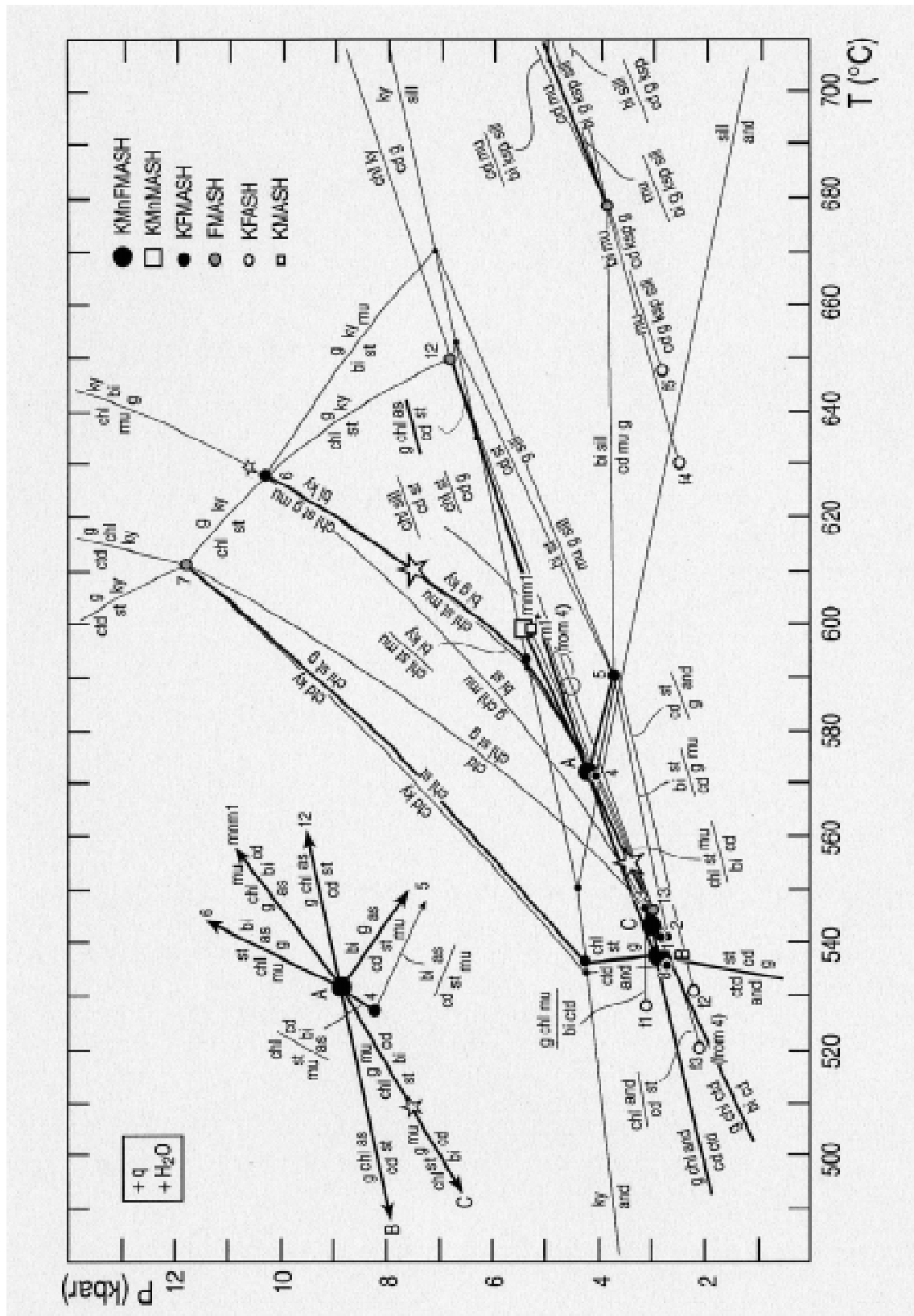


Abb. E.5: Petrogenetisches Netz (P-T-Projektion) im erweiterten metapelitischen Modellsystem KMnFMASH (+ q + H₂O) von Will (pers. Mitt.).

Für folgende Metapelite aus dem Kaokogürtel wurden P-T-Pseudoschnitte berechnet:

- Probe GK 97-124 aus der Granat-Zone, System KMnFMASH (+q + mu + H₂O),
- Probe GK 96-67 aus der Staurolith-Zone, System KMnFMASH (+q + mu + H₂O),
- Probe GK 97-47 aus der Disthen Zone, System KMnFMASH (+q + mu + H₂O),
- Probe GK 97-127 aus der ky-sill-mu-Zone, System KFMASH (+q + mu + H₂O),
- Probe GK 96-110 aus der sill-ksp-Zone, System KFMASH (+q + H₂O) und
- Probe GK 96-116 aus der g-cd-sill-ksp-Zone, System KMnFMASH (+q + H₂O).

Im folgenden wird kurz darauf eingegangen, welche Vorteile die Methode der P-T-Pseudoschnitte bei der Rekonstruktion der Druck-Temperatur-Entwicklung von Gesteinen gegenüber anderen Methoden bietet. Es soll aber auch aufgezeigt werden, welche Problemstellungen bei der Anwendung von Pseudoschnitten beachtet werden müssen.

P-T-Pseudoschnitte sind u.a. deshalb ein äußerst wirksames Hilfsmittel zur Rekonstruktion der Metamorphoseentwicklung von Gesteinen, da sie die Zusammensetzung von Gesteinen bei Untersuchung der P-T-Entwicklung während der Metamorphose einbeziehen. Pseudoschnitte zeigen, welche Mineralreaktionen und Mineralstabilitätsfelder von einem ganz konkreten Gestein während der Metamorphose überhaupt „gesehen“ werden können. Vergleicht man z.B. die beobachteten Mineralparagenesen von nebeneinander vorkommenden Gesteinen, ist es möglich festzustellen, ob die beobachteten Mineralparagenesen ein Ergebnis des Metamorphosegrades oder des Stoffbestandes ist. So können metapelitische Gesteine gleicher Metamorphosebedingungen je nach Stoffbestand völlig unterschiedliche Mineralparagenesen ausbilden (siehe dazu Will, 1998a,b und Kapitel 5.1.).

Konventionelle Geothermobarometer und P-T-Abschätzungen mit "intern-konsistenten" thermodynamischen Datensätzen (siehe E.1 - E.3) erlauben meist nur die Ermittlung eines P-T-Punktes entlang des P-T-Pfades. Nur unter sehr günstigen Bedingungen lassen sich z.B. aus Einschlußparagenesen P-T-Informationen über die prograde Metamorphoseentwicklung rekonstruieren. P-T-Pseudoschnitte dagegen erlauben, einen P-T-Pfad oder zumindest ein größeres P-T-Pfadsegment der Metamorphoseentwicklung zu rekonstruieren. Dazu nutzt man den P-T-Pseudoschnitt in Verbindung mit den im Dünnschliff beobachteten prograden Mineraleinschlußparagenesen, peakmetamorphen Mineralparagenesen, retrograden Mineralneubildungen und Reaktionsgefügen sowie ggf. der prograden Wachstumszonierung in Granat aus der Mineralanalytik. Jede dieser beobachteten Mineralparagenesen läßt sich mit bestimmten Druck-Temperatur-Bedingungen in Beziehung setzen, und das ergibt zusammengenommen den P-T-Pfad, der vom Gestein während seiner tektonometamorphen Entwicklung durchlaufen wurde.

Während die Geothermobarometrie und P-T-Abschätzung mit „intern-konsistenten“ Datensätzen nur auf Gleichgewichtssituationen angewendet werden können, gibt es diesen Zwang bei der Nutzung von P-T-Pseudoschnitten nicht. So können z.B. Einschlußparagenesen für die Rekonstruktion des prograden Metamorphoseastes genutzt werden, die metastabil erhalten sind und schon lange keine Gleichgewichtssituation mehr repräsentieren. peakmetamorphe Mineralparagenesen sind häufig retrograd überprägt und reequilibriert. Aus dem P-T-Pseudoschnitt ist aber ersichtlich unter welchen Druck-Temperatur-Bedingungen diese peakmetamorphen Mineralpara-

genesen gebildet wurden und stabil waren. Geothermobarometrische P-T-Abschätzungen würden in so einem Fall nur retrograde Metamorphosebedingungen liefern.

Als nächstes soll auf Problemstellungen eingegangen werden, die bei der Anwendung von P-T-Pseudoschnitten beachtet werden müssen.

Die Ergebnisse aus der Anwendungen von P-T-Projektionen und Pseudoschnitten gelten nur für ein bestimmtes Modellsystem, z.B. für das metapelitische Modellsystem KFMASH. Es ist zu beachten, daß zusätzliche Systemkomponenten, wie z.B. Mn, Fe³⁺, Zn, oder NaCl, dieses Modellsystem modifizieren.

Ein weiterer Punkt der bei der Nutzung von P-T-Pseudoschnitten beachtet werden muß, ist die Systemkomponente H₂O. Durch Druckzunahme wird bei der Metamorphose Wasser aus den System ausgetrieben, gleichzeitig wird durch Dehydratationsreaktionen wieder Wasser freigesetzt. Die Wasseraktivität im System ändert sich somit. Verringerte Wasseraktivitäten verschieben Dehydratationsreaktionen und Stabilitätsfelder von Mineralparagenesen hin zu niedrigeren Temperaturen und Schmelzreaktionen hin zu höheren Temperaturen. Das Computerprogramm Thermocalc (Powell & Holland, 1988 und neuere Versionen) bietet die Möglichkeit von Pseudoschnittberechnungen mit verschiedenen Wasseraktivitäten an.

Eine Kontrolle darüber, ob die vorgegebenen Wasseraktivitäten realistisch sind, gibt die zusätzliche Anwendung anderer Methoden der P-T-Abschätzung wie:

- P-T-Abschätzungen durch Berechnung von fluidunabhängigen Mineralendgliederreaktionen mit Hilfe „intern-konsistenter“ Datensätze,
- P-T-Abschätzungen durch fluidunabhängige Geothermobarometer sowie
- T-X-Pseudoschnitte bei denen H₂O in das X eingeht (z.B. T-X(as,g,ksp - H₂O)-Pseudoschnitt von Vielzeuf & Holloway, 1988 oder T-X(H₂O)-Pseudoschnitt von Holland & Powell, 1998).

Fluidzusammensetzungen können aber viel komplexer sein, so können neben wässrigen Fluiden auch CO₂-haltige, methanhaltige, stickstoffhaltige und/oder salzhaltige Fluide in verschiedenen Kombinationen auftreten (z.B. Hollister & Crawford, 1981; Roedder, 1984; Shepherd et al., 1985). Mit Fluiden in metamorphen Gesteinen beschäftigen sich u.a. die Arbeiten von Hollister & Crawford (1981; Kapitel 7 von M.L. Crawford und Kapitel 8 von J. Touret), Touret & Dietvorst (1983), Klemd & Okrusch (1990) sowie Klemd et al. (1995). Bisher gibt es noch keine thermodynamische Datensätze oder P-T-Projektionen, die all diese Fluide, ihre verschiedensten Kombinationsmöglichkeiten und ihr Verhalten während der Metamorphose berücksichtigen. Das dürfte bei der Komplexität dieser Thematik auch kaum möglich und schon gar nicht praktikabel sein.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit wurden von U. Hünken (Mineralogisches Institut der Universität Würzburg) Fluiduntersuchungen an metapelitischen Gesteinen des Kaokogürtels durchgeführt. Bei den beobachteten Fluiden handelt es sich um solche, die während der retrograden Metamorphose eingefangen wurden. Die jetzige Zusammensetzung dieser Fluide läßt keine Rückschlüsse auf die Fluidzusammensetzung während der prograden Metamorphose oder der Peakmetamorphose zu (Hünken, pers. Mitt.).

Die Berechnung von P-T-Pseudoschnitten unter Berücksichtigung von Schmelzreaktionen war in der vorliegenden Arbeit (noch) nicht möglich, obwohl das für den Gneis aus der sill-ksp-Zone und den Migmatit aus der g-cd-sill-ksp-Zone von Interesse gewesen wäre. Experimentell ermittelte P-T-Projektionen unter Berücksichtigung von Schmelzreaktionen gibt es von verschiedenen Autoren z.B. LeBreton & Thompson (1988), Vielzeuf & Montel (1994), Carrington & Harley (1995). Spear et al. (1999) erstellten unter Verwendung verschiedener „intern-konsistenter“ Datensätze und experimenteller Daten aus der Literatur petrogenetische Netze in den Systemen KFMASH und NaKFMASH, die Dehydratations- und Schmelzreaktionen enthalten. Diese petrogenetischen Netze sind äußerst hilfreiche Werkzeuge für Untersuchungen an migmatitischen Gneisen und Migmatiten. Bisher standen jedoch keine „intern-konsistenten“ thermodynamischen Datensätze zur Verfügung, die Schmelzen enthalten. Der neueste Datensatz von Holland & Powell (1998) enthält silikatische Schmelzenglieder und wässrige Fluide. Dieser thermodynamische Datensatz würde die Berechnung von P-T-Pseudoschnitten mit Schmelzreaktionen und Schmelze enthaltenden Mineralstabilitätsfeldern ermöglichen, aber eine mit diesem Datensatz erstellte P-T-Projektion ist bisher nicht veröffentlicht.

Wenn die vorgestellten Problemstellungen, soweit sie für die jeweils betrachteten Proben überhaupt relevant sind, bei der Nutzung von P-T-Pseudoschnitten beachtet werden, dann stellen P-T-Pseudoschnitte ein äußerst wirksames Instrument zur Rekonstruktion der Druck-Temperatur-Entwicklung eines Gesteins dar. Prinzipielle Zweifel an dieser Methode sind bei Beachtung der o.g. Aspekte nicht gerechtfertigt!