

DRUCK-TEMPERATUR-ENTWICKLUNG PHENGITFÜHRENDER EKLOGITE

von

Hans-Joachim Massonne ⁺⁾

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft am 21. Nov. 1990

Zusammenfassung

Thermodynamische Berechnungen von Mineralgleichgewichten, an denen Granat-, Omphazit- und Phengitkomponenten beteiligt sind, wurden angewandt, um die P-T-Entwicklung phengitführender Eklogite aufzuklären. Zu diesem Zweck waren zunächst die thermodynamischen Eigenschaften reinen Hedenbergits und der Mischreihe Diopsid-Hedenbergit aus experimentellen Daten abgeleitet sowie reale Aktivitätsmodelle für die an den betrachteten Reaktionen beteiligten Komponenten in den Phasen Granat, Phengit und C2/c- und P2/n-Omphazit aufgestellt worden. Weiterhin wurde eine geohygrometrische Methode diskutiert, die auf thermodynamischen Berechnungen unter zusätzlicher Beteiligung der Amphibolkomponente Tremolit beruht.

Die Anwendung der Geothermobarometrie auf Eklogite der Kykladeninsel Sifnos und auf einen Eklogit des kalifornischen Franciscan führte zu prograden Metamorphosepfaden entlang eines Geotherms von etwa 6.5°C/km. Dabei wurden Maximaldrucke nahe 27 kbar erreicht. Es wird angenommen, daß derartige P-T-Bedingungen typisch sind für die Bildung von Eklogiten in Subduktionszonen. Dagegen weisen Eklogite der Sesia Zone sowie weitere Eklogite des Franciscan auf P-T-Pfade, die durch mehr oder weniger vertikale Versenkung kontinentaler Kruste bis in Tiefen von etwa 70 km erklärt werden. Die angewandte Geohygrometrie deutet auf die häufige Anwesenheit einer wässrigen Fluidphase bei der Eklogitbildung hin, sofern es sich um Metamorphosedrucke nahe 20 kbar handelt.

Summary

Thermodynamic calculations of mineral equilibria, involving components of garnet, omphacite, and phengite, were applied to decipher the P-T-history of phengite-bearing

+) Anschrift des Verfassers
Dr. Hans-Joachim Massonne
Institut für Mineralogie, Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150
D-4630 Bochum 1, BRD

eclogites. For that purpose, the thermodynamic properties of the endmember hedenbergite and the diopside-hedenbergite solid solution were derived from experimental data. In addition, mixing models for components of garnet, phengite, C2/c-omphacite, and P2/n-omphacite were presented. Moreover, a geohygrometric method was discussed applying thermodynamic calculations which involve tremolite as additional component.

The application of geothermobarometry to eclogites from the island of Sifnos, Greek Cyclades, and from the Franciscan, California, led to prograde metamorphic paths along a geotherm of about 6.5°C/km. A maximum pressure close to 27 kbar was reached in both cases. It is supposed, that such P-T-conditions are typical of the formation of eclogites in subduction zones. In contrast to that, the P-T- paths of eclogites from the Sesia Zone, Western Alps, and further eclogites from the Franciscan point to a more or less vertical burial of continental crust into depths of about 70 km. The geohygrometry applied supports the usual presence of hydrous fluids during eclogite formation as far as a metamorphic pressure range around 20 kbar is concerned.

1. Einführung

Die detaillierte Aufklärung der Metamorphoseentwicklung eklogitischer Gesteine bereitete bislang große Schwierigkeiten. Zwar gelingt es mit Hilfe der von RÜHEIM und GREEN (1974) sowie ELLIS und GREEN (1979) experimentell kalibrierten Verteilung von Fe^{2+} und Mg auf Granat und Omphazit, die Metamorphosetemperaturen relativ genau abzuschätzen, die zugehörigen Drucke blieben aber in vielen Fällen petrologisch gut untersuchter Eklogite ungewiß. Ausnahmen stellen die eher seltenen Gesteine dar, in denen Omphazit mit Plagioklas und Quarz oder mit Paragonit und Disthen koexistiert. In diesen Fällen kann jeweils ein Geobarometer zur Anwendung gebracht werden, welches auf der Reaktionsgleichung: Jadeit (in Omphazit) + Quarz = Albit (in Plagioklas), bzw. Disthen + Jadeit (in Omphazit) + H_2O = Paragonit (in Hellglimmer) beruht. Kürzlich stellte jedoch MASSONNE (1990, 1991b) eine geothermobarometrische Methode vor, welche sich der simultanen Berechnung von Mineralgleichgewichten, an denen ausschließlich Komponenten der Phasen Granat, Omphazit und Phengit beteiligt sind, mittels des intern konsistenten thermodynamischen Datensatzes von BERMAN (1988) bedient. Mit ihrer Hilfe gelingt es zumindestens im Fall von phengitführenden Eklogiten, Druck- und Temperaturbedingungen für die Bildung dieser Gesteine zu ermitteln.

Im folgenden wird die angesprochene thermochemische Berechnung von Metamorphosedruck und Temperatur erläutert. Die hier vorgestellte geothermobarometrische Methode enthält gegenüber der Arbeit von MASSONNE (1991b) Verbesserungen bedingt durch die Einführung realer Mischungsmodelle insbesondere für Komponenten der Phasen Granat und Omphazit. Weitere Verbesserungen beziehen sich auch auf die bereits von MASSONNE (1991b) erwähnte Möglichkeit, im Fall von phengitführenden Eklogiten, welche zudem Amphibol und eine andere Phase wie Quarz enthalten, Geohygrometrie zu betreiben. Anschließend wird die neue Methode der Geothermobarometrie und Geohygrometrie auf ausgewählte Hochdruckgesteine beispielhaft angewandt. Die für die Entstehung phengitführender Eklogite generell relevanten Metamorphosepfade sollen abschließend besprochen werden.

2. Methode der Geothermobarometrie angewandt auf die Paragenese Granat-Omphazit-Phengit

Metamorphe Gesteine unterliegen während ihres durch geodynamische Prozesse verursachten Transports durch Erdkruste und Mantel einer fortwährenden Veränderung durch Silikatreaktionen. Nicht immer ist dies gleichbedeutend mit der Bildung einer neuen Mineralparagenese, aus der dann auf P-T-Bedingungen im Bereich ihres Stabilitätsfeldes geschlossen werden kann. Gerade im Fall von Eklogiten sind einige Paragenesen, wie beispielsweise die häufige Mineralassoziaton Granat-Omphazit-Phengit, über einen sehr weiten P-T-Bereich stabil. Dennoch laufen auch bei den P-T-Bedingungen für das stabile Auftreten der genannten Paragenese Mineralreaktionen ab, welche die Zusammensetzungen von Granat, Omphazit und Phengit verändern, so daß diese nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung kritisch für die genaue Ermittlung von P-T-Bedingungen sind. Bereits bei ausschließlicher Berücksichtigung der Granatkomponenten Almandin, Pyrop und Grossular, der Omphazitkomponenten Diopsid und Hedenbergit sowie der Kalihellglimmerkomponenten Muscovit und Al-Seladonit (siehe Tab. 1) lassen sich vier Mineralgleichgewichte formulieren, deren zugehörige P-T-Kurven sich in einem invarianten Punkt schneiden (Abb. 1) und damit einen P-T-Wert festlegen.

2.1 Thermodynamische Grundlagen

Die grundlegende thermodynamische Beziehung zur Berechnung der P-T-Lage von Gleichgewichtskurven ist : $0 = \Delta G_{p,T} + RT \cdot \ln K$. Dabei bezieht sich $\Delta G_{p,T}$ nur auf die thermochemischen Eigenschaften der reinen Endglieder der Minerale, welche eine Reaktion eingehen. K ist die Gleichgewichtskonstante, die beispielsweise im Fall der Reaktion $n \cdot A + m \cdot B = C$ durch die Aktivitäten (a) der beteiligten Endgliedkomponenten (A,B,C) in den zugehörigen Silikatphasen (X,Y,Z) wie folgt ausgedrückt wird: $K = a_{C \text{ in } Z} / (a_{A \text{ in } X}^n \cdot a_{B \text{ in } Y}^m)$. In einigen Fällen ist die Beschreibung der Aktivität eines Silikatendglieds in einem Mischkristall mittels eines idealen Aktivitätsmodells (siehe Tab. 1) ausreichend. Vielfach ist es aber erforderlich, die aus dem idealen Modell erhaltene Aktivität mit einem Aktivitätskoeffizienten γ zu multiplizieren, der von P, T und der Zusammensetzung abhängig ist. Die Berücksichtigung von γ führt zu realen Aktivitätsmodellen. In dieser Arbeit wurde auf Formulierungen solcher Modelle mit Hilfe von Margules-Parametern (W^G) zurückgegriffen. Unter Zugrundelegung einer binären Mischreihe der Komponenten 1 und 2 kann der Aktivitätskoeffizient für die Komponente 1 wie folgt beschrieben werden:

$$RT \cdot \ln \gamma_1 = (W_{1,2}^G + 2 \cdot (W_{2,1}^G - W_{1,2}^G) \cdot X_1) \cdot X_2^2.$$

Im Fall komplexer Mischkristalle wird auf die Diskussion von JACKSON (1989) hingewiesen.

Insbesondere durch die simultane Auswertung der zahlreichen in den vergangenen Jahrzehnten durchgeführten Hochdruckexperimente, welche zu P-T-Kurven vieler Silikatreaktionen geführt haben, konnten intern konsistente Datensätze erarbeitet werden, welche die thermochemischen Daten (ΔH_f° , S° , V° sowie c_{p-} , α_{p-} und β_{T-} Funktionen) wichtiger Silikatendglieder enthalten. In dieser Arbeit wird auf den von BERMAN (1988) erarbeiteten Datensatz sowie auf die von BROWN et al. (1988) beschriebene Computer-Software zurückgegriffen, um die P-T-Lagen der in Abb. 1 dargestellten Gleichgewichte zu errechnen. BERMAN's Datensatz enthält bereits die

thermochemischen Eigenschaften der reinen Phasen Almandin, Pyrop, Grossular, Diopsid und Muscovit. Die dazu kompatiblen Daten für das Glimmerendglied Al-Seladonit wurden kürzlich von MASSONNE (1990, 1991a) zusammen mit Aktivitätsmodellen für die Muscovit- und Al-Seladonit-Komponente in Phengit des Systems K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O (KMASH) ermittelt. Reale Aktivitätsmodelle für Granatendglieder verschiedener binärer Al-Granatmischreihen sowie natürlichen Al-Granats wurden ebenfalls bereits in der Literatur vorgestellt (siehe GANGULY und SAXENA, 1987). Vorschläge zu realen Aktivitätsmodellen verschiedener Klinopyroxenendglieder in unterschiedlichen Mischreihen liegen vor (siehe WOOD, 1987; DAVIDSON und LINDSLEY, 1989).

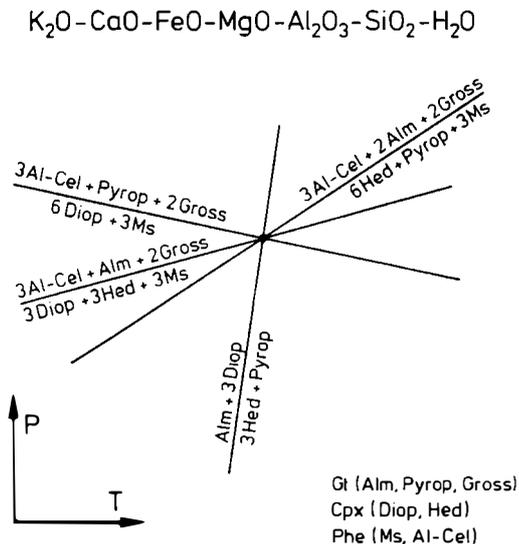


Abb. 1: Schematischer P-T-Verlauf von Gleichgewichtskurven, welche durch den Gehalt an Almandin-, Pyrop- und Grossular-Komponente in Granat, Diopsid- und Hedenbergit-Komponente in Klinopyroxen sowie Muscovit- und Al-Seladonit-Komponente in koexistierendem Phengit festgelegt werden.

2.2 Thermodynamische Daten für Hedenbergit und Aktivitätsmodelle für Klinopyroxenkomponenten in natürlichen Omphaziten der Raumgruppen C2/c und P2/n

Die angestrebten Berechnungen der in Abb. 1 dargestellten Mineralgleichgewichte erforderte die Ermittlung der thermodynamischen Daten für das Endglied Hedenbergit, um diese dem Datensatz von BERMAN (1988) hinzuzufügen. Zwar wurden in der Vergangenheit bereits mehrfach Angaben zu den thermochemischen Eigenschaften reinen Hedenbergits gemacht (z.B. DAVIDSON und LINDSLEY, 1989), die gesuchten Daten dieses Endglieds mußten aber für die beabsichtigten Berechnungen mit den intern konsistenten Mineraldaten von BERMAN vereinbar sein. Deshalb wurde unter Verwendung von BERMAN's Almandin-, Pyrop- und Diopsid-Daten eine erneute

Tab. 1. Zusammensetzungen sowie ideale Mischungsmodelle zur Berechnung von Aktivitäten der in Abb. 1 aufgeführten Komponenten der Phasen Muscovit, Granat und Klinopyroxen sowohl der Raumgruppe C2/c wie auch P2/n sowie der Tremolitkomponente in Amphibol. Die chemischen Symbole beziehen sich auf den Gehalt des betreffenden Elements pro Formeleinheit der entsprechenden Phase. ■ = Leerstelle in der Hellglimmer- und Amphibolstruktur, t und o = tetraedrisch bzw. oktaedrisch koordiniert. Abkürzungen wie in Abb. 1. Trem = Tremolit.

Ms	$\text{KAl}_2\blacksquare[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	Alm	$\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$
Al-Cel	$\text{KMgAl}\blacksquare[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	Pyrop	$\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$
		Gross	$\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$
Hed	$\text{CaFe}^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$		
Diop	$\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Trem	$\blacksquare\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_6\text{O}_{22}](\text{OH})_2$

$$a_{\text{Ms}} = (\text{Al}^{\text{o}}/2)^2 \cdot \text{Al}^{\text{t}} \cdot \blacksquare \cdot \text{K}/(\text{K} + \text{Na} + \text{Ca} + \text{Ba})$$

$$a_{\text{Al-Cel}} = \text{Mg}^2 \cdot (\text{Al}^{\text{o}}/(\text{Al}^{\text{o}} + \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}))^2 \cdot (1 - \text{Al}^{\text{t}}) \cdot \blacksquare \cdot \text{K}/(\text{K} + \text{Na} + \text{Ca} + \text{Ba})$$

$$a_{\text{Alm}} = (\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca}))^3 \cdot (\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}))^2$$

$$a_{\text{Pyrop}} = (\text{Mg}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca}))^3 \cdot (\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}))^2$$

$$a_{\text{Gross}} = (\text{Ca}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca}))^3 \cdot (\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}))^2$$

$$a_{\text{Hed(C2/c)}} = (\text{Fe}^{2+} - (1 - (\text{Ca} + \text{Na})) \cdot (\text{Fe}^{2+}/\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})) \cdot \text{Ca} \cdot (1 - \text{Al}^{\text{t}})$$

$$a_{\text{Diop(C2/c)}} = (\text{Mg} - (1 - (\text{Ca} + \text{Na})) \cdot (\text{Mg}/\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})) \cdot \text{Ca} \cdot (1 - \text{Al}^{\text{t}})$$

$$a_{\text{Hed(P2/n)}} = (\text{Fe}^{2+} - (1 - (\text{Ca} + \text{Na})) \cdot (\text{Fe}^{2+}/\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})) \cdot (1 - \text{Al}^{\text{t}})$$

$$a_{\text{Diop(P2/n)}} = (\text{Mg} - (1 - (\text{Ca} + \text{Na})) \cdot (\text{Mg}/\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})) \cdot (1 - \text{Al}^{\text{t}})$$

$$a_{\text{Trem}} = (\text{Si}/8)^{\text{t}} \cdot (\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}))^5 \cdot (\text{Ca}/2)^2 \cdot \blacksquare$$

Auswertung von Experimenten zum Gleichgewicht Almandin + Diopsid = Pyrop + Hedenbergit vorgenommen, um ΔH_f° und S° von Hedenbergit zu bestimmen. Das Molvolumen von Hedenbergit (WOOD, 1987) konnte zu diesem Zweck vorgegeben werden. Seine P-T-Abhängigkeit sollte derjenigen von Diopsid entsprechen, wie sie von BERMAN (1988) angegeben wurde. Die hier verwandte c_p -Funktion für Hedenbergit ergibt sich aus der Schätzmethode von BERMAN und BROWN (1985). In Verbindung mit der Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften von Hedenbergit wurde gleichzeitig ein reales Mischungsmodell für die Komponenten Hedenbergit und Diopsid der entsprechenden binären Klinopyroxenmischreihe abgeleitet.

Die experimentellen Ergebnisse von ELLIS und GREEN (1979) sowie PATTISON und NEWTON (1989) zum Fe^{2+} -Mg-Austausch zwischen Granat-Klinopyroxen-Paaren wurden erneut ausgewertet. Dabei kamen zwei verschiedene Mischungsmodelle für ternäre Al-Granate (I und II der Tabelle 2 ohne Spessartin) zur Anwendung.

Tab. 2. Margules-Parameter W^G (in J/Mol) zweier unterschiedlicher Mischungsmodelle (I und II) und Molzahlen zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Komponenten (i,j) der Phasen Granat (Almandin = 1, Pyrop = 2, Grossular = 3, Spessartin = 4) und Klinopyroxen (Diopsid = 1, Hedenbergit = 2, Jadeit + Akmit = 3, Enstatit + Ferrosilit = 4) der Raumgruppen C2/c und P2/n nach der unten aufgeführten Gleichung. Temperatur und Druck sind in K und kbar anzugeben. Die Quellen zu den verschiedenen Mischungsparametern sind im Text angegeben. Die chemischen Symbole beziehen sich auf den Gehalt des betreffenden Elements pro Formeleinheit der entsprechenden Phase. $X_{Mg} = Mg/(Mg + Fe^{2+})$.

	i-j Granat	
	I	II
1-2	-5255 - 3·P	2500 - 3·P
2-1	12050 + 30·P	12550 + 30·P
1-3	4561 + 100·P	12550 - 100·P
3-1	-3025	4200
1-4	1200	1200
4-1	1200	1200
2-3	4184 - 15.606·T + 100·P	13400 + 100·P
3-2	16933	46900
2-4	12552	12552
4-2	12552	12552
3-4	0	0
4-3	0	0

Omphazit (gegenüber Modell I geänderte Werte für II in geschweiften Klammern)

	I (C2/c)	II (P2/n)
1-2	17000 {15000}	17000 {15000}
2-1	-6000 {-9000}	-6000 {-9000}
1-3	24500 + 7·T	0
3-1	-5700 + 25·T	0
1-4	(26125-38.43·P)· X_{Mg} + (18682-86.4·P)· X_{Fe_2} +	
4-1	(32301-6.7·P)· X_{Mg} + (20001-27.1·P)· X_{Fe_2} +	
2-3	34500 + 7·T {35500 + 7·T}	10000 {11000}
3-2	4300 + 25·T {5300 + 25·T}	10000 {11000}
2-4	(26125-38.43·P)· X_{Mg} + (18682-86.4·P)· X_{Fe_2} +	
4-2	(32301-6.7·P)· X_{Mg} + (20001-27.1·P)· X_{Fe_2} +	
3-4	-5700 + 25·T + (26125-38.43·P)· X_{Mg} + + (18682-86.4·P)· X_{Fe_2} +	(26125-38.43·P)· X_{Mg} + + (18682-86.4·P)· X_{Fe_2} +
4-3	24500 + 7·T + (32301-6.7·P)· X_{Mg} + + (20001-27.1·P)· X_{Fe_2} +	(32301-6.7·P)· X_{Mg} + + (20001-27.1·P)· X_{Fe_2} +

Fortsetzung von Tab. 2.

Granat: $X_1 = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca})$, $X_2 = \text{Mg}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca})$,
 $X_3 = \text{Ca}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca})$, $X_4 = \text{Mn}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca})$

Omphazit: $X_1 = \text{Ca} \cdot X_{\text{Mg}}$ $X_2 = \text{Ca} \cdot X_{\text{Fe}^{2+}}$ $X_3 = \text{Na}$ $X_4 = 1 - (\text{Ca} + \text{Na})$

$$\begin{aligned} RT \cdot \ln \gamma_1 = & 2W_{2-1}^G \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (1-X_1) + W_{1-2}^G \cdot X_2^2 \cdot (1-2X_1) + \\ & 2W_{3-1}^G \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (1-X_1) + W_{1-3}^G \cdot X_3^2 \cdot (1-2X_1) + \\ & 2W_{4-1}^G \cdot X_1 \cdot X_4 \cdot (1-X_1) + W_{1-4}^G \cdot X_4^2 \cdot (1-2X_1) - \\ & 2X_2 \cdot X_3 \cdot (X_3 \cdot W_{2-3}^G + X_2 \cdot W_{3-2}^G) - \\ & 2X_2 \cdot X_4 \cdot (X_4 \cdot W_{2-4}^G + X_2 \cdot W_{4-2}^G) - \\ & 2X_3 \cdot X_4 \cdot (X_4 \cdot W_{3-4}^G + X_3 \cdot W_{4-3}^G) + \\ & W_{1-2-3}^G \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (1-2X_1) + W_{1-2-4}^G \cdot X_2 \cdot X_4 \cdot (1-2X_1) + \\ & W_{1-3-4}^G \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot (1-2X_1) - 2W_{2-3-4}^G \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_4 \end{aligned}$$

$$W_{1-2-3}^G = (W_{12}^G + W_{21}^G + W_{13}^G + W_{31}^G + W_{23}^G + W_{32}^G) / 2$$

Zur Berechnung der anderen Aktivitätskoeffizienten sind die den Komponenten zugeordneten Zahlen 1 bis 4 lediglich systematisch zu vertauschen.

Tab. 3: Thermodynamische Größen pro Mol des Endglieds Hedenbergit bei Standardbedingungen nach verschiedenen Quellen. $V(T,P) = V^\circ + a(T-298) + b(T-298)^2 - (c(P-1) + d(P-1)^2)$

ΔH_f° kJ	S° J/K	V° J/bar	$a(\sigma)$ $10^{-6}/K$	b $10^{-10}/K^2$	$c(\beta)$ $10^{-7}/\text{bar}$	d $10^{-12}/\text{bar}^2$	Quellen
-	170.29	6.827	29.8	-	8.33	-	DAVIDSON & LINDSLEY (1989)
-2837.50	174.2	6.788	38.9	-	8.2	-	PATTISON & NEWTON (1989)
-2843.45	175.0	6.795	38.9	-	8.2	-	HOLLAND und POWELL (1990)
-2846.8	170.8	6.788	27.8	83	8.7	1.7	Diese Arbeit - Modellsatz I
-2850.2	169.4	6.788	27.8	83	8.7	1.7	Diese Arbeit - Modellsatz II

Die Daten für das Modell I wurden aus der Arbeit von GANGULY und SAXENA (1987) bezogen. Das Modell II stammt aus WOOD (1987). Beim Heranziehen der experimentellen Daten wurden folgende Einschränkungen hinsichtlich der beteiligten Klinopyroxene gemacht. Die Gehalte pro Formeleinheit von Si sollten größer als 1.75 und diejenigen von Na kleiner als 0.06 sein. Ferner müßte die Summe von Ca+Na größer als 0.75 und damit der Gehalt an Orthopyroxenkomponente der Klinopyroxene weniger als 25 Mol% betragen. Dadurch wurden nur 19 Messungen von ELLIS und GREEN (1979) ausgewertet, welche bei Temperaturen zwischen 750° und 1300°C und Drucken von 24 und 30 kbar durchgeführt worden waren. Hinzu kamen 29 Datenpunkte von PATTISON und NEWTON (1989), wobei die Mehrzahl dieser Daten jeweils einem Mittel von Werten aus 2 Experimenten entsprach. Die Ergebnisse von PATTISON und NEWTON (1989) waren im Temperaturbereich zwischen 800° und 1200°C bei Drucken von 15 und 29 kbar erzielt worden. Obwohl die Einschränkung der Jadeit- und Orthopyroxen-Gehalte in den herangezogenen Klinopyroxenen auch die Annahme einer idealen Mischung dieser Komponenten in Klinopyroxen gerechtfertigt hätte, wurde bereits ein reales Mischungsmodell vorgegeben, das dem endgültigen Modell für C2/c-Pyroxene (Tab. 2) schon weitgehend entsprach. Zur thermodynamischen Beschreibung der binären Mischreihe Diopsid-Jadeit konnte auf Messungen von GASPARIK (1985) zurückgegriffen werden. Das durch eine Redlich-Kister-Gleichung ausgedrückte reale Mischungsmodell von GASPARIK (1985) wurde allerdings in eine Formulierung mittels Margules-Parameter umgesetzt. Die Beschreibung des realen Verhaltens der Mischreihe Hedenbergit-Jadeit beruhte zunächst auf der Annahme, daß es der Diopsid-Jadeit-Mischung entspricht. Weiterhin konnte für Mischungen zwischen den Klinopyroxenkomponenten Diopsid und Hedenbergit und den Orthopyroxenkomponenten Enstatit und Ferrosilit auf Margules-Formulierungen von DAVIDSON und LINDSLEY (1989) zurückgegriffen werden. Allerdings wurden die beiden Orthopyroxenkomponenten zu einer Komponente zusammengefaßt werden, wobei die entsprechenden Margules-Parameter, wie in Tab. 2 angegeben, mit dem relativen Molenbruch für $Fe^{2+} = Fe^{2+} / (Mg + Fe^{2+})$, bzw. Mg, multipliziert und anschließend addiert wurden. Das Verhalten der Mischreihe Jadeit-Orthopyroxen wurde versuchsweise durch Addition der Margules-Parameter der Mischreihen Jadeit-Diopsid und Diopsid-Orthopyroxen beschrieben (Tab. 2). Die Margules-Parameter für die verschiedenen ternären Klinopyroxenmischreihen konnte durch Addition der entsprechenden Parameter der binären Mischungen erhalten werden (Tab. 2). Der Einbau von Al anstelle von Si wurde als pseudoideale Mischung (siehe Tab. 1) angesehen. Dies unterstützen experimentelle Untersuchungen zur Mischreihe Diopsid-CaAl₂SiO₆ (siehe GANGULY und SAXENA, 1987).

Zur Ermittlung der gesuchten thermodynamischen Größen (ΔH_i^0 , S^0 und W^G) der Diopsid-Hedenbergit-Mischreihe wurden geschätzte Werte vorgegeben und daraus Temperaturen errechnet, die mit denjenigen der zugehörigen Experimente verglichen wurden. Nach mehreren iterativen Schritten konnte ein Minimum der Abweichung zwischen den experimentell bestimmten und den errechneten Temperaturen beobachtet werden. Dabei zeigte es sich, daß bei getrennter Betrachtung der Daten von ELLIS und GREEN (1979) einerseits und der Werte von PATTISON und NEWTON (1989) andererseits etwa identische Ergebnisse erzielt worden wären. Die ermittelten thermodynamischen Eigenschaften des Hedenbergitendglieds sind in Tab. 3 aufgeführt. Sie stimmen relativ gut mit früheren Angaben anderer Autoren überein. Die beiden angewandten Al-Granatmischungsmodelle besitzen nur einen geringen Einfluß auf die abgeleiteten thermodynamischen Eigenschaften von Hedenbergit. Dies gilt auch für

die Beschreibung des realen Mischungsverhaltens der Diopsid-Hedenbergit Mischreihe mittels Margules-Parameter (siehe Tab. 2). In beiden Fällen bestätigte sich das von PATTISON und NEWTON (1989) vorhergesagte deutlich asymmetrische Mischungsverhalten. Demgegenüber hatten BISHOP (1980) und SAXENA et al. (1986) ein symmetrisches Mischungsmodell ($W_{1,2}^G = W_{2,1}^G$) mit einem P-T-unabhängigen Margules-Parameter nahe 12 kJ/Mol abgeleitet. Auch DAVIDSON und LINDSLEY (1989) benutzten ein symmetrisches Modell jedoch mit einem W^G von nur 3.3 kJ/Mol.

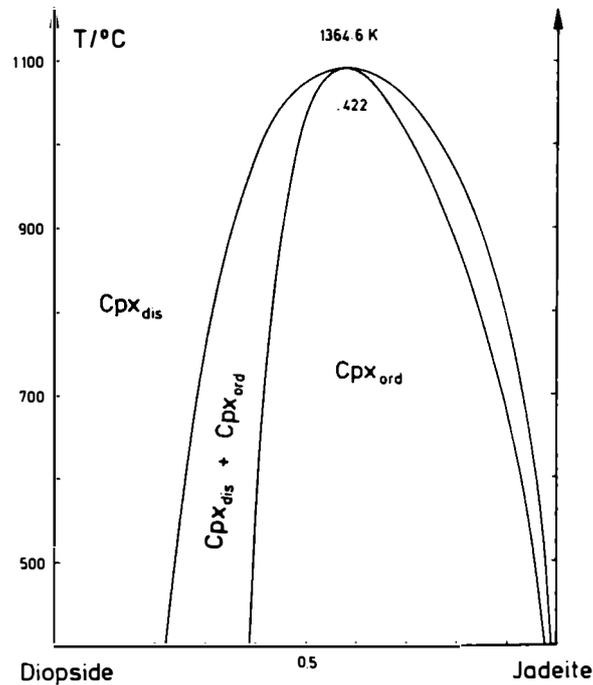


Abb. 2: Phasendiagramm für die binäre Mischreihe Diopsid - Jadeit. Die dargestellten Gleichgewichtsbeziehungen der in den Raumgruppen C2/c und P2/n kristallisierenden Klinopyroxene (Cpx_{dis} und Cpx_{ord}) wurden mittels der Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten der betreffenden Endglieder errechnet, welche sich aus den Angaben der Tabellen 1 und 2 ergeben.

Während die bislang betrachteten Klinopyroxene in der Raumgruppe C2/c kristallisieren, können intermediäre Mischglieder zwischen den Endgliedern Jadeit und Diopsid-Hedenbergit eine Symmetrieerniedrigung aufgrund von Kationenordnung erleiden. Solche Klinopyroxene der Raumgruppe P2/n zeigen ein Mischungsverhalten, das durch das in Tab. 1 angegebene pseudoideale Aktivitätsmodell annähernd beschrieben werden kann. Dies konnte HOLLAND (1983) zumindestens für die binäre Mischreihe Jadeit-Diopsid durch Hochdruckexperimente aufzeigen. Unter Annahme der Gültigkeit eines solchen pseudoidealen Aktivitätsmodells für P2/n-Pyroxene und des Mischungsverhaltens für C2/c-Pyroxene nach Tab. 2 wurde ein Phasendiagramm für die Mischreihe Jadeit-Diopsid berechnet (Abb. 2). Dieses Phasendiagramm zeigt

eine relativ große Ähnlichkeit mit solchen, die aus natürlichen Klinopyroxenen gewonnen wurden (z.B. CARPENTER, 1980). Damit scheint der gemachte Ansatz zum thermodynamischen Mischungsverhalten von C2/c- und P2/n-Diopsid-Jadeit-Mischkristallen vernünftig zu sein.

Das thermodynamische Mischungsverhalten der Reihe Hedenbergit-Jadeit konnte schließlich aus natürlichen, in der Literatur beschriebenen Granat-Omphazit-Paaren phengitführender Eklogite abgeleitet werden. Zu diesem Zweck wurden mehr als 30 Literaturstellen herangezogen, wobei die Bildungstemperaturen dieser Mineralpaare häufig nach der von RÄHEIM und GREEN (1974) ermittelten Mg-Fe²⁺-Verteilung auf Granat und Omphazit bestimmt worden waren. Da bei der angesprochenen Auswertung Al-Granate auftraten, welche auch etwas Spessartinkomponente enthielten, mußte zunächst das thermodynamische Mischungsverhalten solcher Mn-haltiger Al-Granate berücksichtigt werden. Die Angaben, die GANGULY und SAXENA (1987) zu den binären Mischreihen Spessartin-Grossular und Spessartin-Pyrop gemacht hatten, wurden übernommen, um die zuvor benutzten ternären Al-Granatmischungsmodelle zu erweitern (siehe Tab. 2). Zudem konnte auf Daten von POWNCEBY et al. (1987) für die Mischreihe Spessartin-Almandin (Tab. 2) zurückgegriffen werden. Unter Verwendung des erweiterten quaternären Al-Granatmischungsmodells I führte die Addition von 10 kJ zu den zuvor verwendeten Margules-Parametern für die Mischreihe Hedenbergit-Jadeit, welche denjenigen der Mischreihe Diopsid-Jadeit anfangs gleichgesetzt worden waren, sowohl für C2/c- wie auch P2/n-Pyroxene zu brauchbaren Ergebnissen. Die zurückgerechneten Temperaturen entsprachen im Mittel denjenigen der herangezogenen Literaturstellen. Im Fall des erweiterten Al-Granatmischungsmodells II war eine entsprechende Addition von 11 kJ erforderlich.

2.3 Aktivitätsmodelle für Muscovit und Al-Seladonit in natürlichen Kalihellglimmern

Die von MASSONNE (1991a) abgeleiteten Aktivitätsmodelle für die Muscovit- und Al-Seladonit-Komponente in Hellglimmern des *KMASH*-Systems wurden um den Faktor $K/(K+Na+Ca+Ba)$ erweitert, da in natürlichen Phengiten neben Kalium weitere Kationen in der Glimmerzwischenschicht vorhanden sind. Zudem wurde dem Aktivitätsmodell von Al-Seladonit der Faktor $(Al^o/(Al^o+Fe^{3+}+Cr))^2$ beigefügt, der die partielle Substitution von oktaedrisch koordiniertem Al durch Fe³⁺ und Cr berücksichtigt. Beide Faktoren ergeben sich aus der Annahme idealer Mischbarkeit. Die Mischreihe Muscovit-Paragonit verhält sich aber keinesfalls ideal. Dies konnten beispielsweise CHATTERJEE und FLUX (1986) experimentell zeigen. Ihre Redlich-Kister-Formulierung wurde übernommen, um die idealen Mischungsmodelle sowohl für Muscovit, wie auch für Al-Seladonit (Tab. 1) mit einem Aktivitätskoeffizienten zu multiplizieren, der ausschließlich den K-Na-Austausch in natürlichen Phengiten berücksichtigt. Allerdings übt dieser Koeffizient keinen Einfluß auf die P-T-Lage der in Abb. 1 dargestellten Gleichgewichte aus. Auch das thermodynamische Verhalten von Mischungen aus Fe²⁺- und Mg-Silikatendgliedern ist häufig nicht ideal (NAVROTSKY, 1987). Deshalb wurde das Al-Seladonitmodell zusätzlich mit einem Aktivitätskoeffizienten multipliziert, um die Fe²⁺-Al-Seladonit-Komponente in natürlichen Phengiten zu berücksichtigen. Dieser Koeffizient konnte wie folgt formuliert werden: $RT \cdot \ln \gamma = W^{G^*} \cdot X_{Fe^{2+}}^2$. Für W^{G^*} wurden in Analogie zu anderen Mg-Fe²⁺-Silikatmischungen Werte zwischen 0 und 10 kJ/Mol probeweise eingesetzt (siehe Abschnitt 4). Die hier beschriebenen Aktivitätsmodelle erfordern sicherlich noch weitere Verbesserungen in der Zukunft.

3. Geohygro-metrie an Amphibol-Phengit-führenden eklogitischen Paragenesen

Die P-T-Werte, welche durch die Berechnungen der in Abb. 1 dargestellten Gleichgewichte erhalten werden, sind unabhängig von der zur Zeit der Gleichgewichtseinstellung in einem eklogitischen Gestein herrschenden Wasseraktivität. Berücksichtigt man jedoch weitere Gleichgewichte, an denen H₂O beteiligt ist, so ist dann eine Aktivität für H₂O festlegt, wenn ihre P-T-Lage mit dem zuvor aus den wasserabwesenden Gleichgewichten ermittelten P-T-Wert vereinbar ist (MASSONNE 1991b). Beispiele für derartige Gleichgewichte sind Reaktionen, an denen die Amphibolkomponente Tremolit sowie Quarz oder die Chloritkomponente Klinochlor beteiligt sind. Ein ideales Aktivitätsmodell für Tremolit befindet sich in Tab. 1. In natürlichen Amphibolen zeigt jedoch zumindestens die Mischreihe Tremolit-Glaukophan, die in Amphibolen aus Eklogiten eine große Rolle spielt, kein ideales thermodynamisches Verhalten, welches bereits aus der ausgeprägten Mischungslücke zwischen beiden Endgliedern (z.B. REYNARD und BALLEVRE, 1988) deutlich wird. Dies wurde durch Einführung eines Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt, der wie folgt formuliert wurde: $RT \cdot \ln \gamma_{\text{Trem}} = W^G \cdot X_{\text{Na}(\text{M}4)}^2$. Werte für W^G um 27 kJ/Mol führen zu einer Mischungslücke zwischen Na- und Ca-Amphibolen, die etwa derjenigen natürlicher Amphibole entspricht, sofern diese nur geringe Fe³⁺-Gehalte aufweisen.

Die beschriebene hygrometrische Methode kann sicherlich nur halbquantitative Angaben zur Wasseraktivität während der Eklogitmetamorphose machen. Somit sollten die ermittelten Werte vorsichtig interpretiert werden. Hierzu wird folgender Vorschlag gemacht: Werte > 0.5 dürften das Vorhandensein einer freien wasserreichen Fluidphase anzeigen. Werte < 0.35 sollten auf die Abwesenheit einer solchen Fluidphase hindeuten. Bei zusätzlichem Fehlen einer Karbonatphase in den entsprechenden Gesteinen kann sogar mit der vollständigen Abwesenheit einer freien Fluidphase gerechnet werden.

4. Ausgewählte Beispiele zur Geothermobarometrie und Geohygro-metrie an phengitführenden Eklogiten

Nach der oben beschriebenen geothermobarometrischen Methode konnten phengitführende Eklogite von etwa 40 verschiedenen Lokalitäten unter Verwendung der Computer-Software von BROWN et al. (1988) ausgewertet werden, wobei die Berechnung der Gleichgewichte wegen der P-T-Abhängigkeit der Margules-Parameter iterativ erfolgte. Zu den herangezogenen Gesteinen zählten die bereits in Abschnitt 2.2 erwähnten mehr als 30 in der Literatur sorgfältig dokumentierten Eklogite. Allerdings wurden die in der Literatur angegebenen Strukturformeln von Amphibol, Granat, Omphazit und Phengit, analog zu den selbst erstellten Mikrosondenanalysen nach einem einheitlichen Schema erneut berechnet, da die nur aus den Berechnungen resultierenden Fe³⁺-Gehalte der angesprochenen Minerale, insbesondere diejenigen von Omphazit, einen Einfluß auf die zu berechnenden P-T-Daten haben. Detaillierte Angaben zu der selbst durchgeführten Mikrosondenanalytik sowie den Strukturformelberechnungen finden sich bei MASSONNE (1991b). Im Fall der Strukturformel von Omphazit sei erwähnt, daß diese nach Normierung auf 6 Sauerstoffe und eine Summe von 4 Kationen die folgende Gleichung erfüllen müßte: $\text{Na} = 2 \cdot \text{Ti} + \text{Al}^{\circ} + \text{Fe}^{3+} - \text{Al}^{\dagger}$. Um dies immer zu erreichen, wurden in einigen Fällen Korrekturen an den Si- oder

Na-Gehalten durchgeführt, die aber im Rahmen des Analysefehlers lagen. Beispielsweise konnten Si-Gehalte > 2.000 pro Formeleinheit Omphazit generell auf 2.000 herabgesetzt werden. Die Entscheidung, ob ein C2/c- oder P2/n-Omphazit in dem auszuwertenden Eklogit vorlag, wurde nach Abb. 2 getroffen.

Von den ausgewerteten Eklogiten werden diejenigen von drei geologisch interessanten Regionen herausgegriffen und im folgenden diskutiert. Die ausgewählten Eklogite zeigen exemplarisch die verschiedenen P-T-Pfade, beziehungsweise P-T-Bedingungen, die sich auch aus den Mineralen der anderen betrachteten Eklogite ergaben. Beim Vergleich der P-T-Daten, welche aus der Anwendung der beiden unterschiedlichen Aktivitätsmodellsätze I und II resultieren, konnte folgendes festgestellt werden: I liefert Metamorphosedrucke, die gegenüber II im Mittel um etwa 4.5 kbar niedriger liegen, sofern die Raumgruppe P2/n für den entsprechenden Omphazit angenommen wurde. Im Fall von C2/c-Omphaziten lagen diese Druckdifferenzen im Mittel bei etwa 7 kbar. Die Größe des Druckunterschieds konnte durch Einführen eines W^{G} für das Aktivitätsmodell von Al-Seladonit (siehe Abschnitt 2.3) von 10 kJ für I und 0 kJ für II gemildert werden. Das Herabsetzen dieses Parameters von 10 auf 0 kJ/Mol führte allerdings nur zu 0.5 bis 1 kbar niedrigeren Drucken bei den ausgewerteten Eklogiten. In den wenigen Fällen der beobachteten Koexistenz von Plagioklas, Quarz und Omphazit konnte das von HOLLAND (1983) kalibrierte Geobarometer angewandt werden, um die hier berechneten Metamorphosedrucke zu überprüfen. Danach scheint die Anwendung des Aktivitätsmodellsatzes I zu Drucken zu führen, die um etwa 2 kbar zu niedrig abgeschätzt werden. Die Anwendung des Modellsatzes II bewirkt eine entsprechende Überschätzung des Metamorphosedrucks. Die P-T-Angaben der nachfolgenden Beispiele beziehen sich auf den leicht druckunterschätzenden Aktivitätsmodellsatz I.

4.1 Attisch-kykladischer Kristallinkomplex - Ägäis

In den unteren Deckeneinheiten des Attisch-kykladischen Kristallinkomplexes, einer Baueinheit des Helleniden-Orogens, treten verschiedenartige Hochdruckgesteine wie Blauschiefer und Eklogite auf (DÜRR, 1986). Ihre Metamorphose erfolgte im Eozän. Während des Oligozäns-Miozäns erfolgte eine Grünschiefer- bis Amphibolit-fazielle Überprägung.

Die Hochdruckgesteine der Kykladeninsel Sifnos wurden von SCHLIESTEDT (1980) gründlich petrologisch bearbeitet. In seiner Arbeit gibt SCHLIESTEDT für 9 eklogitische Gesteine (Proben: 100, 225, 241, 368, 425, 530, 571, 573, 74-92) sowohl Kern-, wie auch Randanalysen von Granat, Omphazit und Phengit an. Als Beispiel für diese Mineralzusammensetzungen sind in Tab. 4 diejenigen der Probe 225 (Mineral kernanalysen = 225c, Randanalysen = 225r) aufgeführt, welche als einzige der neun Proben auch Quarz und Na-Amphibol enthält. Die P-T-Werte, welche sich nach Anwendung der hier beschriebenen geothermobarometrischen Methode auf die 18 ausgewählten Mineraltripel ergeben, können Abb. 3 entnommen werden. Anhand dieser P-T-Werte wurde ein Metamorphosepfad abgeleitet, welcher unter Berücksichtigung eines geschätzten relativen Fehlers von $\pm 40^{\circ}\text{C}$ und ± 1 kbar, 17 der 18 in Abb. 3 eingetragenen P-T-Felder berührt. Ein 2σ -Bereich für die angegebenen Fehlerintervalle ist mit dieser Beobachtung vereinbar. Der prograde Metamorphosepfad der Eklogite von Sifnos (Abb. 3) verläuft entlang eines sehr niedrigen geothermischen Gradienten von etwa $20^{\circ}\text{C}/\text{kbar}$ ($\sim 6.5^{\circ}\text{C}/\text{km}$). Dabei wurde ein

Druckmaximum von etwa 26 kbar bei einer Metamorphosetemperatur nahe 535°C erreicht. Anschließend erfuhren die Hochdruckgesteine eine leichte Abkühlung im Verlauf der Hebungphase. Das von SCHLIESTEDT (1980) sowie von OKRUSCH und BRÜCKER (1990) aufgrund der Paragonit-Abbaureaktion zu Disthen und Jadeit abgeschätzte P-Maximum von 20 kbar bei maximalen Temperaturen von 530°C für den Höhepunkt der Hochdruckmetamorphose im Eozän ist nur mit dem hier abgeleiteten Endstadium der Eklogit-faziellen Metamorphose vereinbar. Vermutlich überschätzten die genannten Autoren die ihren Druckangaben zugrundeliegenden Paragonitaktivitäten der Hellglimmer, die mit Omphazit koexistierten.

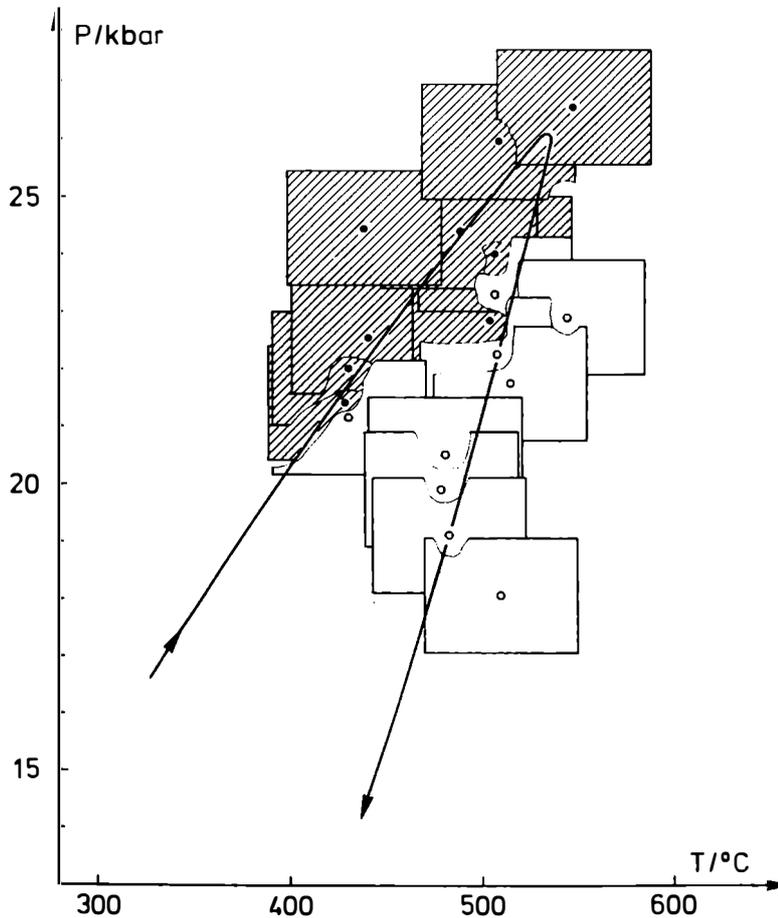


Abb. 3: P-T-Entwicklung von Eklogiten der Kykladen-Insel Sifnos abgeleitet aus Mineralkernzusammensetzungen (P-T-Punkte mit schraffiertem 2 σ -Fehlerbereich) und Randzusammensetzungen, welche von SCHLIESTEDT (1980) publiziert worden waren.

Die Wasseraktivität während der Hochdruckmetamorphose konnte nur aus den von SCHLIESTEDT (1980) angegebenen Mineralanalysen der Probe 225 errechnet

werden. Für die Mineralkernzusammensetzungen ergibt sich ein sehr kleiner Wert von 0.035, während die Randzusammensetzungen eine Wasseraktivität etwas größer als 1 liefern. Im Gegensatz zur prograden Metamorphose scheint erst während der Hebung der Hochdruckgesteine eine freie wässrige Fluidphase zugegen gewesen sein.

4.2 Franciscan Formation - Kalifornien

Gesteine des Franciscan treten in einer Zone auf, die sich in einer maximalen Breite von 100 km in NNW-SSE-Richtung über den gesamten USA-Bundesstaat Kalifornien erstreckt. Schon recht frühzeitig wurde die Metamorphose dieser Gesteine auf die mesozoische Subduktion der Pazifischen Platte unter den Nordamerikanischen Kontinent zurückgeführt (HAMILTON, 1969). In Verbindung mit diesem Ereignis bildeten sich Hochdruckgesteine wie Blauschiefer und Eklogite, die aber heute nur als häufig hausgroße Blöcke ("knockers") in einer Melange vorliegen, welche größtenteils aus sehr niedriggradig metamorphen Sedimenten besteht.

WAKABAYASHI (1990) untersuchte verschiedene Metabasite des Franciscan, welche in der Umgebung von San Francisco als tektonische Blöcke auftreten. Unter anderem aufgrund von Plagioklas- und Chlorit-Einschlüssen in Granaten aus Eklogiten forderte WAKABAYASHI einen gegen den Uhrzeigersinn gerichteten P-T-Verlauf dieser Metabasite, wobei Minimaldrucke von 13 kbar während des Druckhöhepunkts erreicht wurden. Die Anwendung der in dieser Arbeit vorgestellten thermobarometrischen Methode auf WAKABAYASHI's Eklogite (Proben TEC2, TIBB) der Tiburon Insel, die wenige km nördlich San Francisco gelegen ist, bestätigen prinzipiell den von WAKABAYASHI (1990) vorhergesagten P-T-Verlauf (Abb. 4). Auch der P-T-Wert für das frühe Stadium der Metamorphose, welcher hier mit etwa 8.5 kbar und 530 °C aus Zusammensetzungen von Granat- und Klinopyroxen-Kernen sowie Phengit der 1. Generation der Probe TIBB (Tab. 4, TIBBc) ermittelt wurden, stimmen mit WAKABAYASHI's Angaben gut überein. Aus den Mineralrandzusammensetzungen der Eklogite der Tiburon Insel ergeben sich jedoch Drucke, die nahe 18 kbar liegen. Dabei wurde für die Probe TIBB eine Temperatur von etwa 700 °C abgeleitet, während die Minerale der Probe TEC2 eine Metamorphosetemperatur unterhalb 600 °C liefern. Die Mineralrandzusammensetzungen von TEC2 könnten ein späteres Metamorphosestadium (III in Abb. 4) als diejenigen der Probe TIBB (Tab. 4, TIBBr) repräsentieren.

Wenige km südwestlich Healdsburg treten in der Franciscan Melange Eklogitblöcke auf, die u.a. von COLEMAN et al. (1965) beschrieben wurden. Die hier untersuchte Probe FF3 wurde dem Junction School Eklogit entnommen. Dieser Eklogit enthält Phengit, welcher aber teilweise zusammen mit Chlorit Granat verdrängt. Auch Glaukophan und Titanit sind Minerale einer späten Metamorphosephase, die Klinopyroxen und Rutil ersetzen. Mineralphasen eines frühen Metamorphosestadiums sind dagegen in Granat eingeschlossen. Zu den Einschlußphasen zählen relativ Akmitreiche Klinopyroxene und Si-reiche Phengite (Tab. 4, FF3c). Zusammen mit Granatkernzusammensetzungen ergeben sie überraschend hohe Drucke von etwas mehr als 27 kbar bei Metamorphosetemperaturen nahe 600 °C. Zusammensetzungen von

Tab. 4. Vereinfachte Strukturformeln repräsentativer Mikrosondenanalysen von Granat, Omphazit, Phengit und Amphibol aus Eklogiten, deren P-T-Entwicklungen in dieser Arbeit erörtert werden.

	225c	225r	TEC2	TIBBc	TIBBr	FF3c	FF3r1	FF3r2	15882c	15882r	15885c	15885r
GRANAT:												
Al	1.956	1.938	2.000	2.000	2.000	1.934	1.934	1.951	1.949	1.946	1.972	1.982
Fe ³⁺ + Cr		0.044	0.062	-	-	-	0.066	0.066	0.049	0.051	0.054	0.028
	0.018											
Ca	0.720	0.949	0.837	0.875	0.831	0.796	0.750	0.908	0.749	0.451	0.731	0.571
Fe ²⁺	2.080	1.793	1.801	1.520	1.647	1.684	1.814	1.620	1.755	1.892	1.579	1.399
Mn	0.103	0.034	0.085	0.286	0.064	0.275	0.051	0.151	0.053	0.048	0.042	0.033
Mg	0.097	0.202	0.277	0.319	0.458	0.245	0.385	0.320	0.443	0.609	0.648	0.997
OMPHAZIT:												
Al ⁱ	0.002	-	0.017	-	0.020	0.006	0.010	0.007	0.010	0.017	0.015	0.016
Ti	-	-	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002
Al ^p	0.392	0.430	0.430	0.123	0.431	0.396	0.462	0.402	0.424	0.407	0.450	0.440
Fe ³⁺ + Cr		0.165	0.137	0.108	0.060	0.064	0.215	0.075	0.066	0.068	0.085	0.007
	0.008											
Fe ²⁺	0.144	0.125	0.134	0.205	0.150	0.103	0.138	0.124	0.109	0.120	0.064	0.081
Mn	-	-	-	0.004	0.003	0.005	0.001	0.001	-	-	0.001	-
Mg	0.308	0.311	0.356	0.640	0.389	0.294	0.347	0.426	0.419	0.404	0.488	0.485
Ca	0.435	0.429	0.445	0.782	0.479	0.376	0.444	0.517	0.492	0.503	0.541	0.548
Na	0.556	0.568	0.525	0.185	0.481	0.609	0.531	0.463	0.486	0.479	0.446	0.436
PHENGIT:												
Al ⁱ	0.441	0.531	0.660	0.783	0.611	0.421	0.587	0.668	0.583	0.547	0.745	0.680
Ti	0.010	0.010	0.016	0.043	0.014	0.001	0.002	0.009	0.027	0.034	0.018	0.014
Al ^p	1.400	1.485	1.555	1.577	1.519	1.344	1.448	1.484	1.435	1.400	1.601	1.604
Fe ³⁺ + Cr		-	-	-	0.023	0.012	0.003	0.005	0.002	0.012	-	0.007
	0.008											
Fe ²⁺	0.261	0.179	0.144	0.146	0.143	0.306	0.182	0.186	0.155	0.159	0.054	0.047
Mn	-	-	0.003	-	0.008	0.006	0.004	0.005	-	-	-	-
Mg	0.334	0.339	0.318	0.260	0.330	0.369	0.376	0.352	0.411	0.445	0.331	0.331
xK	0.986	0.919	0.924	0.840	0.936	0.982	0.954	0.915	0.933	0.942	0.827	0.833
xNa	0.014	0.081	0.076	0.160	0.064	0.008	0.015	0.057	0.065	0.057	0.150	0.158
AMPHIBOL:												
Al ⁱ	0.152	0.127		1.585	0.648			0.070			0.628	0.568
Ti	0.022	-		0.079	0.010			0.001			0.012	0.010
Al ^p	1.370	1.635		0.926	0.754			1.611			0.763	0.597
Fe ³⁺ + Cr		0.317		0.382	0.649			0.486			0.327	0.369
	0.254											
Fe ²⁺	2.279	1.168		1.099	0.718			1.168			0.276	0.956
Mn	-	-		0.022	0.017			0.013			0.004	0.011
Mg	1.103	1.815		2.225	3.011			1.880			3.577	3.172
Ca	0.109	0.089		1.329	1.249			0.109			1.322	1.540
Na	2.025	1.932		1.041	0.861			1.908			0.800	0.592
K+Ba	-	-		0.152	0.025			0.004			0.030	0.024

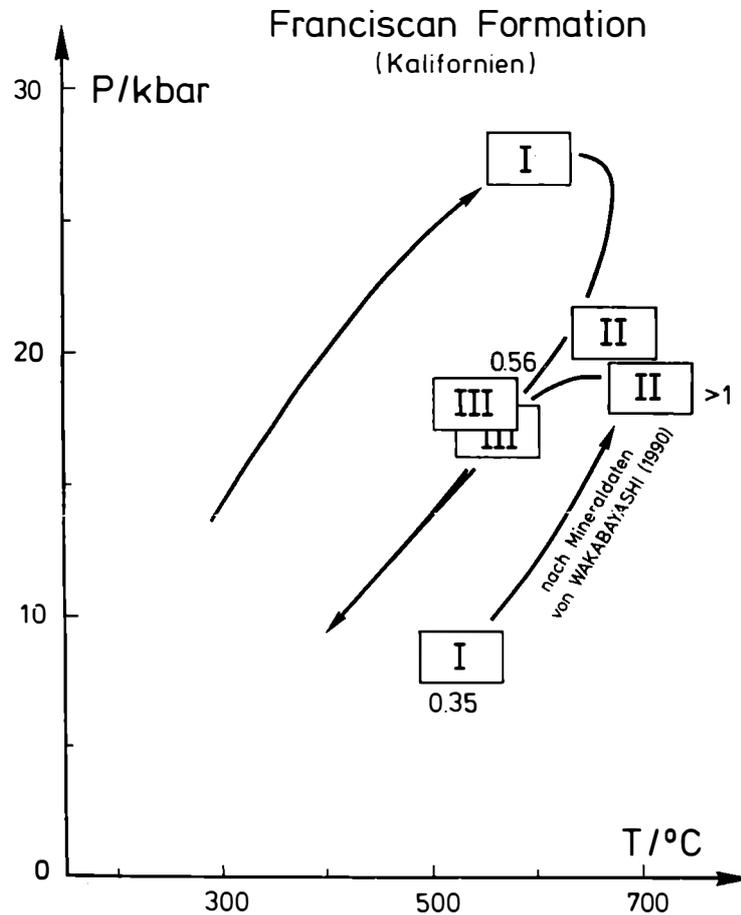
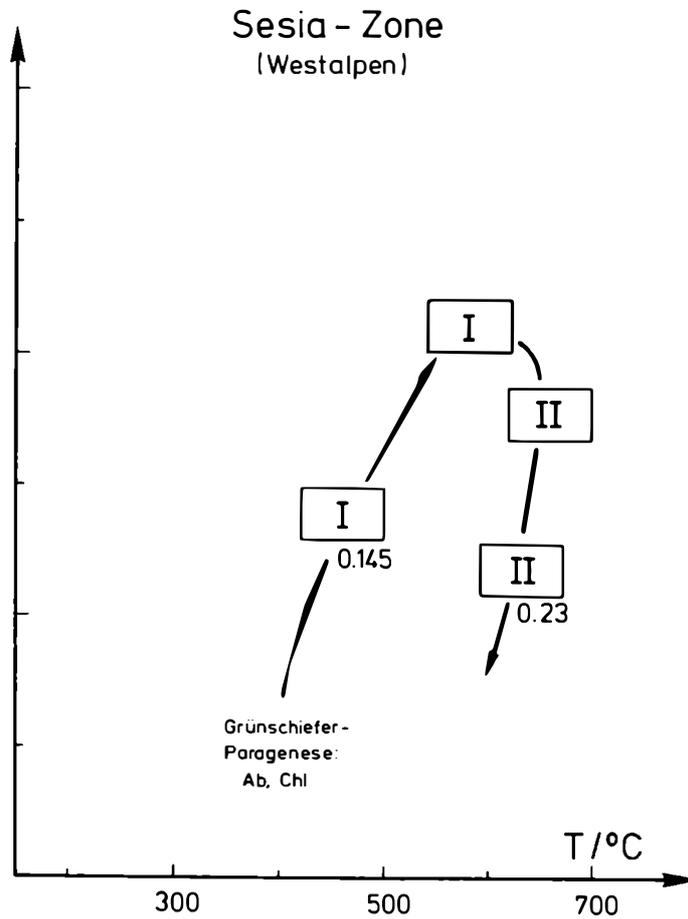


Abb. 4: P-T-Entwicklung von Eklogiten des Franciscan (oben: Tiburon Insel nach Daten von WAKABAYASHI (1990) sowie Junction School Eklogit) und der Sesia Zone (gegenüberliegende Seite). Die P-T-Daten der verschiedenen Metamorphosestadien (römische Ziffern) wurden unter Heranziehen der Mikrosondenanalysen der Tabelle 4 errechnet und hier mit einem geschätzten relativen 2σ -Fehler von 40°C und 1 kbar eingetragen. Die berechneten Wasseraktivitäten entsprechen den Zahlenangaben, die einigen P-T-Werten zugeordnet wurden.

Granat- und Omphaziträndern sowie von Kernen grober Phengite (Tab. 4, FF3r1) weisen auf eine nachfolgende Druckabnahme von etwas mehr als 6 kbar und eine Temperaturerhöhung um etwa 80°C hin (Abb. 4). Während des abschließenden Metamorphosestadiums III kam es neben den Mineralneubildungen um Granat und Klinopyroxen auch zur Equilibrierung dieser beiden Phasen, was durch Mikrosondenmessungen im Bereich der wenigen verbliebenen Granat-Omphazit-Kontakte (Tab. 4, FF3r2) belegt werden kann. Dadurch konnten unter Berücksichtigung von Randzusammensetzungen grober Phengite auch die P-T-Bedingungen dieses Stadiums mit



Zu Abb. 4; vgl. auf vorhergehender Seite.

etwa 18 kbar und 540°C ermittelt werden. Damit deutet sich auch für den Junction School Eklogit eine Abkühlungsgeschichte an wie sie bereits für die Eklogite der Tiburon Insel abgeleitet wurden (Abb. 4).

Die geohyrometrische Methode konnte auf die quarzführende Eklogitprobe TIBB, zu der WAKABAYASHI (1990) mehrere Amphibolanalysen publiziert hatte, und die Probe FF3 angewendet werden. Im letzteren Fall war es jedoch nur möglich, eine Wasseraktivität für das letzte Metamorphosestadium III zu errechnen, bei dem Na-Amphibol und Chlorit neu entstanden war. Die Berechnungen deuten an, daß eine freie wässrige Fluidphase während der Metamorphose in Tiefen zugegen war, die lithostatischen Drucken von etwa 20 kbar entsprechen. Demgegenüber fehlte vermutlich eine solche Fluidphase während der frühen Metamorphose der Probe TIBB bei Drucken unterhalb 10 kbar.

4.3 Sesia Zone - Westalpen

Die dem ehemaligen austroalpinen Plattenrand zugerechnete Sesia Zone in den Westalpen enthält zahlreiche Vorkommen verschiedenartiger Hochdruckgesteine, die im Verlauf der Eoalpinen Kollisionsgeschichte entstanden sind (COMPAGNONI, 1977). Zu diesen Hochdruckgesteinen zählen auch phengitführende Eklogite. Solche Gesteine wurden an der Bergstation der Seilbahn zum Monte Mucrone beprobt, wo sie in großen Blöcken auftreten. Die Probe 15882 enthält neben Granat, Omphazit und einem relativ Si-reichen Phengit nur etwas Amphibol und Rutil. Die aus den Zusammensetzungen der Mineralkerne (Tab. 4, 15882c) errechneten Metamorphosedrucke liegen bei 21 kbar (Abb. 4). Die Randzusammensetzungen der Minerale (Tab. 4, 15882r) belegen einen nachfolgenden Druckabfall von nicht ganz 4 kbar bei einer Temperaturzunahme auf etwa 650°C. Die Probe 15885 zeigt zusätzlich zu den genannten Phasen der Probe 15882 Quarz, Paragonit, Zoisit und Plagioklas. Dieser Feldspat stand zumindestens während des späten Eklogitstadiums im Gleichgewicht mit Quarz und Omphazit. Albit- und Chloriteinschlüsse in großen Granat- und Omphazitkristallen der Probe 15885 weisen möglicherweise auf ein frühes grünschieferfazielles Metamorphosestadium hin. Daran schloß sich ein Eklogitstadium an, dessen frühe P-T-Bedingungen aus den Kernzusammensetzungen von Phengit, Granat und Omphazit (Tab. 4, 15885c) mit etwa 14 kbar und 460°C abgeleitet wurden. P-T-Berechnungen mit den Randzusammensetzungen dieser Minerale (Tab. 4, 15885r) ergeben deutlich höhere Temperaturen von 630°C bei nur 12 kbar Druck. Unter der Annahme, daß die beiden bearbeiteten Eklogite der Sesia Zone eine gemeinsame Metamorphosegeschichte erlebt haben, welche nur durch Gleichgewichtseinstellungen zu unterschiedlichen Zeiten wiedergegeben wird, ergibt sich der in Abb. 4 gezeigte P-T-Pfad. Nach der Versenkung der Gesteine aus einem normalen kontinentalen Krustenniveau bis in Tiefen von etwa 70 km schloß sich eine Heraushebung der Gesteine an, die zunächst mit einer deutlichen Temperaturerhöhung auf 650°C und einer anschließenden leichten Temperaturabnahme einherging. Die von POGNANTE (1989) beschriebenen Lawsonite, die sich in eklogitischen Gesteine der Sesia Zone während eines späten Metamorphosestadiums gebildet haben, könnten auf eine mehr oder weniger isobare Abkühlung im Anschluß an das hier festgelegte Stadium II (Abb. 4, rechts) hinweisen. Jedoch muß auch damit gerechnet werden, daß die Eklogite der Sesia Zone sehr unterschiedliche P-T-Pfade durchlaufen haben. Dies kann sogar für die beiden hier untersuchten Eklogite nicht ganz ausgeschlossen werden. Dabei wäre es denkbar, daß der Eklogit 15882 einen maximalen Metamorphosedrucke erlebt hat, der deutlich über demjenigen der Probe 15885 gelegen hat.

Die Ergebnisse der auf die quarzführende Probe 15885 angewandten Geohygrothermometrie weisen sowohl für das frühe Stadium der Eklogitmetamorphose, wie auch für das Spätstadium, auf die Abwesenheit einer wässrigen Fluidphase, wenn nicht sogar einer freien Fluidphase überhaupt, hin.

5. Schlußfolgerungen zum geodynamischen Hintergrund der verschiedenen P-T-Entwicklungen phengitführender Eklogite

Die auf eine große Anzahl phengitführender Eklogite angewandte Geothermobarometrie mittels des Aktivitätsmodellsatzes I führte zu P-T-Daten, die unterschiedlichen

Gleichgewichtseinstellungen während der Hochdruckmetamorphose zugerechnet werden müssen. Erstaunlicherweise zeigen die ermittelten P-T-Werte zwei Häufungen, welche durch die beiden P-T-Felder der Abbildung 5 umrissen werden. In Verbindung mit den an einigen der betrachteten Eklogite abgeleiteten P-T-Pfade konnte daraus das folgende genetische Bild entworfen werden: Die Eklogitmetamorphose scheint zum einen bei P-T-Bedingungen abzulaufen, die entlang eines relativ engen Bereichs geothermischer Gradienten zwischen 6-7°C/km ($\sim 20^\circ\text{C}/\text{kbar}$) liegen (siehe z.B. Abb. 3). Es wird angenommen, daß die Bildung der entsprechenden Eklogite, die hier als Subduktionszonen-Eklogite bezeichnet werden, im oberflächennahen Bereich einer subduzierten Lithosphärenplatte, also aus der subduzierten ozeanischen Kruste, erfolgte. Frühe Modellierungsversuche zur thermischen Struktur im Bereich von Subduktionszonen unter Annahme relativ geringer Reibungswärmen, welche durch die aneinander vorbeifließenden Platten entstehen, hatten bereits auf derart niedrige T/P-Verhältnisse im Bereich der subduzierten ozeanischen Kruste hingewiesen (z.B. TURCOTTE und SCHUBERT, 1973). Andererseits ergibt ein großer Teil der ausgewerteten Eklogite P-T-Werte, die nicht in das enge Feld der Subduktionszonen-Eklogite hineinfallen, sondern in das P-T-Feld der Abbildung 5 für "Diverse Eklogite". Diese Beobachtung kann zum Teil durch eine Überprägung von Subduktionszonen-Eklogiten während ihres Aufstiegs insbesondere bei gleichzeitiger Aufheizung erklärt werden. Diese mehr (z.B. Junction School Eklogit, Abb. 4 links) oder weniger (z.B. Eklogite von Sifnos, Abb. 3) gründliche Überprägung erfolgte allerdings noch im Bereich der Eklogitfazies. Die nahezu vertikale Versenkung kontinentaler Kruste, beispielsweise verursacht durch Deckenstapelung im Verlauf einer Plattenkollision, muß aber auch als eine weitere wichtige Ursache für die Entstehung von Eklogiten angesehen werden. Dies ist bislang sicherlich nicht ausreichend von Petrologen in Betracht gezogen worden. Bei dieser Art der Eklogitmetamorphose kommt es zu einer Versenkung möglicherweise bis in Tiefen von 70 km (siehe Abb. 4). Dies entspricht allerdings den bekannten Niveaus von Gebirgswurzeln und damit möglichen Aufenthaltsstiefen von Abschnitten der kontinentalen Kruste. Eine weitere Ursache für das Zustandekommen von P-T-Bedingungen des Feldes für "Diverse Eklogite" könnte die Einbeziehung basischer Gesteine in einen Akkretionskeil sein, der am Rande subduzierter Platten entsteht. Durch die Stapelung vorwiegend relativ kühlen Sedimentmaterials, welches von der subduzierten Platte abgeschert wird, können sich P-T-Bedingungen einstellen, die geothermischen Gradienten bis herab zu $10^\circ\text{C}/\text{km}$ entsprechen (siehe PLATT 1986). Beispielsweise dürften die von MARESCHE und ABRAHAM (1981) bearbeiteten Eklogite in einem Akkretionskeil am Nordrand der südamerikanischen Platte entstanden sein. Aus der vorangegangenen Diskussion wird ersichtlich, daß die gründliche Untersuchung der frühen Metamorphosegeschichte der Eklogite die entscheidenden Kriterien liefert, in welchem geodynamischen Umfeld ein Eklogit entstanden ist. Deshalb sollte gerade den Mineraleinschlüssen in den Phasen Granat und Omphazit große Aufmerksamkeit geschenkt werden, um die Frögeschichte der Eklogite aufzuklären.

Berechnete Wasseraktivitäten > 0.5 , die auf die Anwesenheit einer wässrigen Fluidphase hindeuten, treten erstaunlicherweise ganz bevorzugt bei Metamorphosedrucken um 20 kbar auf (Abb. 5). Dagegen scheinen solche hohen Wasseraktivitäten bei Subduktionszonen-Eklogiten und solchen, die bei relativ niedrigen Drucken < 15 kbar gebildet wurden, eher die Ausnahme zu sein. Einen Grund für diese Beobachtung kann hier nicht gegeben werden. Allerdings wird es in Zukunft wichtig sein, dieser Beobachtung nachzugehen, da die Anwesenheit einer wässrigen Fluidphase

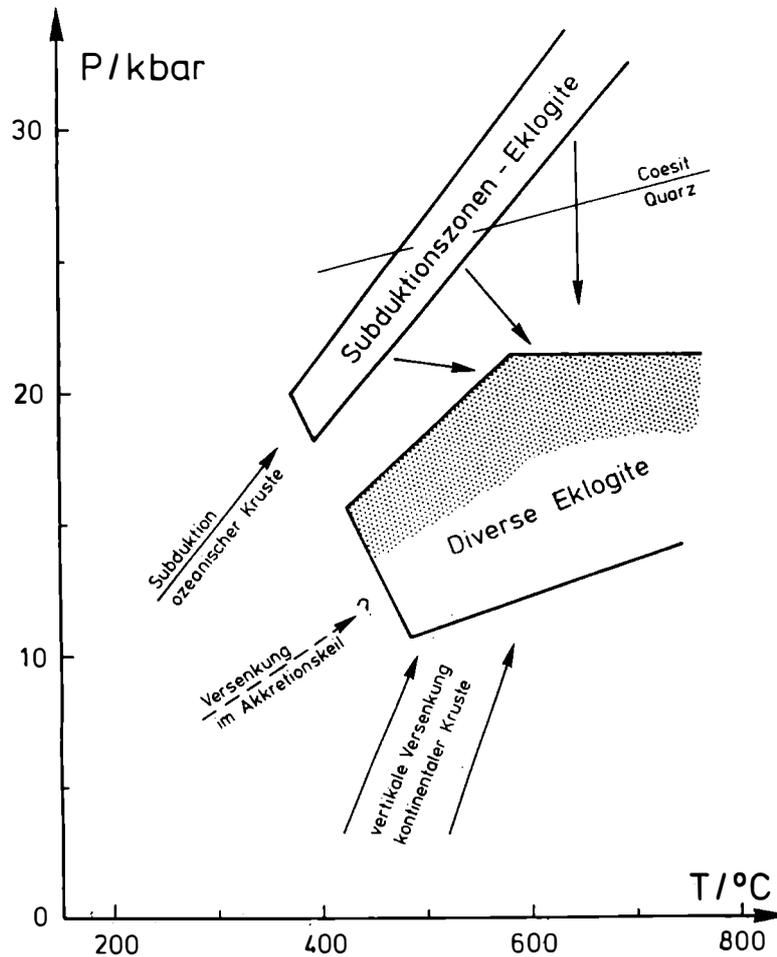


Abb. 5: P-T-Felder, in denen die mittels der hier diskutierten Geothermobarometrie für etwa 40 phengitführende Eklogite berechneten Metamorphosebedingungen gehäuft auftreten. Die Felder sind zu hohen Temperaturen hin offen, da auch bei Temperaturen oberhalb 750°C, insbesondere bei hohen Wasserdrücken, Phengite in Paragenese mit Granat und Omphazit stabil sein können. Höhere Temperaturen als 800°C wurden jedoch nicht errechnet. Die Pfeile kennzeichnen mögliche Metamorphosepfade. Der schattierte Bereich des Feldes für "Diverse Eklogite" soll auf relativ häufig errechnete Wasseraktivitäten > 0.5 aufmerksam machen. Die Lage der Coesit-Quarz-Kurve beruht auf Experimenten von MIRWALD und MASSONNE (1980).

die rheologischen Eigenschaften von Hochdruckgesteinen und die Schmelzebildung in ihnen beeinflusst.

Danksagungen

F. Koller danke ich für die Anregung, den im November 1990 in Wien gehaltenen Vortrag mit gleichem Thema in einer Kurzfassung schriftlich niederzulegen. Für die Durchsicht einer früheren Fassung dieser Arbeit bedanke ich mich bei T. Theye.

Literatur

- BERMAN, R.G. (1988): Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. - J. Petrol., 29, 445-522.
- BERMAN, R.G., BROWN, T.H. (1985): Heat capacity in the system $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$: representation, estimation, and high temperature extrapolation. - Contrib. Mineral. Petrol., 89, 168-183.
- BISHOP, F.C. (1980): The distribution of Fe^{2+} and Mg between coexisting ilmenite and pyroxene with application to geothermometry. - Am. J. Sci., 280, 46-77.
- BROWN, T.H., BERMAN, R.G., PERKINS, E.H. (1988): Geo-Cal: Software package for calculation and display of pressure-temperature-composition phase diagrams using an IBM or compatible Personal Computer. - Computer & Geoscience, 14, 279-289.
- CARPENTER, M.A. (1980): Mechanism of exsolution in sodic pyroxene. - Contrib. Mineral. Petrol., 71, 289-300.
- CHATTERJEE, N.D., FLUX S. (1986): Thermodynamic mixing properties of muscovite - paragonite crystalline solutions at high temperatures and pressures, and their geological application. - J. Petrol., 27, 677-693.
- COLEMAN, R.G., BEATTY, L.B., BRANNOCK, W.W. (1965): Eclogites and eclogites: their differences and similarities. - Geol. Soc. Am. Bull., 76, 483-508.
- COMPAGNONI, R. (1977): The Sesia-Lanzo Zone: High pressure - low temperature metamorphism in the austroalpine continental margin. - Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 33, 335-374.
- DAVIDSON, P.M., LINDSLEY, D.H. (1989): Thermodynamic analysis of pyroxene-olivine-quartz equilibria in the system CaO-MgO-FeO-SiO_2 . - Amer. Mineral., 74, 18-30.
- DÜRR, S. (1986): Das Attisch-kykladische Kristallin. - In: JACOBSHAGEN, V. (Ed.) Geologie von Griechenland; Beiträge zur regionalen Geologie der Erde, 19, 116-148; Berlin (Borntraeger).
- ELLIS, D.J., GREEN, D.H. (1979): An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. - Contrib. Mineral. Petrol., 71, 13-22.
- GANGULY, J., SAXENA, S.K. (1987): Mixtures and mineral reactions. - In: WYLLIE, P.J., EL GORESY, A., von ENGELHARDT, W., HAHN, T. (Eds.) Minerals and Rocks, 19, 291 pp.; Berlin (Springer).
- GASPARIK, T. (1985): Experimentally determined compositions of diopside-jadeite pyroxene in equilibrium with albite and quartz at 1200-1350°C and 15-34 kbar. - Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 865-870.

- HAMILTON, W.B. (1969): Mesozoic California and the underflow of the Pacific mantle. - *Geol. Soc. Am. Bull.*, 80, 2409-2430.
- HOLLAND, T.J.B. (1983): The experimental determination of activities in disordered and short-range ordered jadeitic pyroxenes. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 82, 214-220.
- HOLLAND, T.J.B., POWELL, R. (1990): An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: The system K_2O - Na_2O - CaO - MgO - MnO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 - C - H_2 - O_2 . - *J. Metamorphic Geol.*, 8, 89-124.
- JACKSON, S.L. (1989): Extension of Wohl's ternary asymmetric solution model to four and n components. - *Amer. Mineral.*, 74, 14-17.
- MARESCH, W.V., ABRAHAM, K. (1981): Petrography, mineralogy, and metamorphic evolution of an eclogite from the Island of Margarita, Venezuela. - *J. Petrol.*, 22, 337-362.
- MASSONNE, H.-J. (1990): Phengite geobarometry applied to eclogitic rocks. - *Terra Abstr.* 2, KV-KNGMG Meeting, 31.
- MASSONNE, H.-J. (1991a): High-pressure, low-temperature metamorphism of pelitic and other protoliths based on experiments in the system K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O . - *Eur. J. Mineral.* 3, in press.
- MASSONNE, H.-J. (1991b): Pressure, temperature and anatexis evolution of eclogites from the Variscan Münchberg Massif, Germany. - eingereicht bei *Eur. J. Mineral.*
- MIRWALD, P.W., MASSONNE, H.-J. (1980): The low-high quartz and quartz - coesite transition to 40 kbar between 600° and 1600°C and some reconnaissance data on the effect of $NaAlO_2$ component on the low quartz - coesite transition. - *J. Geophys. Res.*, 85, 6983-6990.
- NAVROTSKY, A. (1987): Models of crystalline solutions. - In: CARMICHAEL, I.S.E., EUGSTER, H.P. (Eds.) *Thermodynamic modeling of geological materials: Minerals, fluids and melts; Reviews in Mineralogy*, 17, 35-69.
- OKRUSCH, M., BRÜCKER, M. (1990): Eclogites associated with high-grade blueschists in the Cyclades archipelago, Greece: A review. - *Eur. J. Mineral.*, 2, 451-478.
- PATTISON, D.R.M., NEWTON, R.C. (1989): Reversed experimental calibration of the garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange thermometer. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 101, 87-103.
- PLATT, J.P. (1986): Dynamics of orogenic wedges and the uplift of high pressure metamorphic rocks. - *Geol. Soc. Am. Bull.*, 97, 1037-1053.
- POGNANTE, U. (1989): Tectonic implications of lawsonite formation in the Sesia zone (Western Alps). - *Tectonophysics*, 162, 219-227.
- POWELL, R., WALL, V.J., O'NEILL, H.S.C. (1987): Fe-Mn partitioning between garnet and ilmenite: experimental calibration and applications. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 97, 116-126.
- RÅHEIM, A., GREEN, D.H. (1974): Experimental determination of the temperature and pressure dependence of the Fe-Mg partition coefficients for coexisting garnet and clinopyroxene. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 48, 179-203.
- REYNARD, B., BALLEVRE, M. (1988): Coexisting amphiboles in an eclogite from the Western Alps: new constraints on the miscibility gap between sodic and calcic amphiboles. - *J. Metamorphic Geol.*, 6, 333-350.
- SAXENA, S.K., SYKES, J., ERIKSSON, G. (1986): Phase equilibria in the pyroxene quadrilateral. - *J. Petrol.*, 27, 843-852.

- SCHLIESTEDT, M. (1980): Phasengleichgewichte in Hochdruckgesteinen von Sifnos, Griechenland. - Diss. Techn. Univ. Braunschweig, 145 pp.
- TURCOTTE, D.L., SCHUBERT, G. (1973): Frictional heating of the descending lithosphere. - J. Geophys. Res., 78, 5876-5886.
- WAKABAYASHI, J. (1990): Counterclockwise P-T-t paths from amphibolites, Franciscan complex, California: relics from the early stages of subduction zone metamorphism. - J. Geol., 98, 657-680.
- WOOD, B.J. (1987): Thermodynamics of multicomponent systems containing several solid solutions. - In: CARMICHAEL, I.S.E., EUGSTER, H.P. (Eds.) Thermodynamic modeling of geological materials: Minerals, fluids and melts; Reviews in Mineralogy, 17, 71-95.