

4. Mineralchemie

4.1. Granat

Ausgewählte Mikrosondenanalysen der Granate aus den Glimmerschiefern und Gneisen der verschiedenen Metamorphosezonen sind in Anhang D, Tabelle D.2 dokumentiert. Die Berechnung der Formelbesetzung sowie der Endglieder bezieht sich auf 24 Sauerstoffe. Es wird davon ausgegangen, daß in der Tetraederposition nur Al neben Si auftritt. Bei Si-Unterbelegung werden die freien Tetraederplätze mit Al aufgefüllt. Die Fe^{3+} -Abschätzung erfolgte dadurch, daß der Oktaederplatz bis zur idealen Kationenbesetzung von 4.000 mit Fe^{3+} aufgefüllt wurde.

Granate treten in metapelitischen Gesteinen aller ausgehaltenen Metamorphosezonen des Kaokogürtels auf. Aus dem Gebiet östlich der Granat-Zone (Abb. 2.1) ist das Auftreten von Granat bisher noch nicht bekannt. Gefügebeziehungen weisen darauf hin, daß es sich um regionalmetamorph gebildete Granate handelt.

Die Diagramme in Abb. 4.1 und 4.2 zeigen repräsentative Granatzusammensetzungen aus den verschiedenen Metamorphosezonen. Auf eine Darstellung der Granatchemie im AFM-Diagramm wurde verzichtet, da dieses weit weniger aussagekräftig ist als das Diagramm X Spessartin gegen X_{Fe} [$\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$] in Abb. 4.1. Im diesem Diagramm wurde erst in der Senkrechten der Spessartinanteil und dann in der Waagerechten das dazugehörige Fe-Mg-Verhältnis abgetragen (Prinzip wie im AFM-Diagramm). Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, daß die Granate der Granat-, Staurolith-, Disthen- und ky-sill-mu-Zone vor allem in der Spessartinkomponente deutlich zoniert sind und vom Kern zum Rand hin Mg-reicher werden. Letzteres ist aus den Zonierungsmustern von Abb. 4.2 jedoch besser ersichtlich. Mit zunehmendem Metamorphosegrad, von der Granat- zur g-cd-sill-ksp-Zone, werden die Granate pyropreicher. Eine Ausnahme davon bildet der Granat aus der g-cd-sill-ksp-Zone, worauf später näher eingegangen wird.

Aus Abb. 4.2 a) bis h) wird deutlich, daß es sich bei den untersuchten Granaten meist um almandinbetonte Granate handelt, die mit aufsteigender Metamorphose pyropreicher werden. Der Granat aus Probe HK528/1 ist dagegen deutlich spessartinbetont. Die Granate der Granat-, Staurolith-, Disthen- und ky-sill-mu-Zone zeigen ebenfalls deutliche Spessartinanteile.

Die untersuchten Granatindividuen weisen folgende Zonierungsmuster auf (Abb. 4.2 a-h):

- symmetrischer Zonarbau mit X_{Fe} -Abnahme und glockenförmiger Mn-Verteilung vom Kern zum Rand (Abb. 4.2 a, b, e),
- symmetrischer Zonarbau mit X_{Fe} -Abnahme und glockenförmiger Mn-Verteilung vom Kern zum Rand sowie X_{Fe} - und Mn-Zunahme ganz am Rand (Abb. 4.2 c,d),
- kein Zonarbau, aber X_{Fe} -Abnahme ganz am Rand (Abb. 4.2.g),
- kein Zonarbau im Kern und X_{Fe} - sowie Mn-Zunahme am Rand (Abb. 4.2 h),
- irregulärer Zonarbau (Abb. 4.2 f).

Zonarbau in Granaten läßt sich prinzipiell durch verschiedene Prozesse erklären, wobei Überlagerungen auftreten können (zusammengefaßt in Spear, 1993).

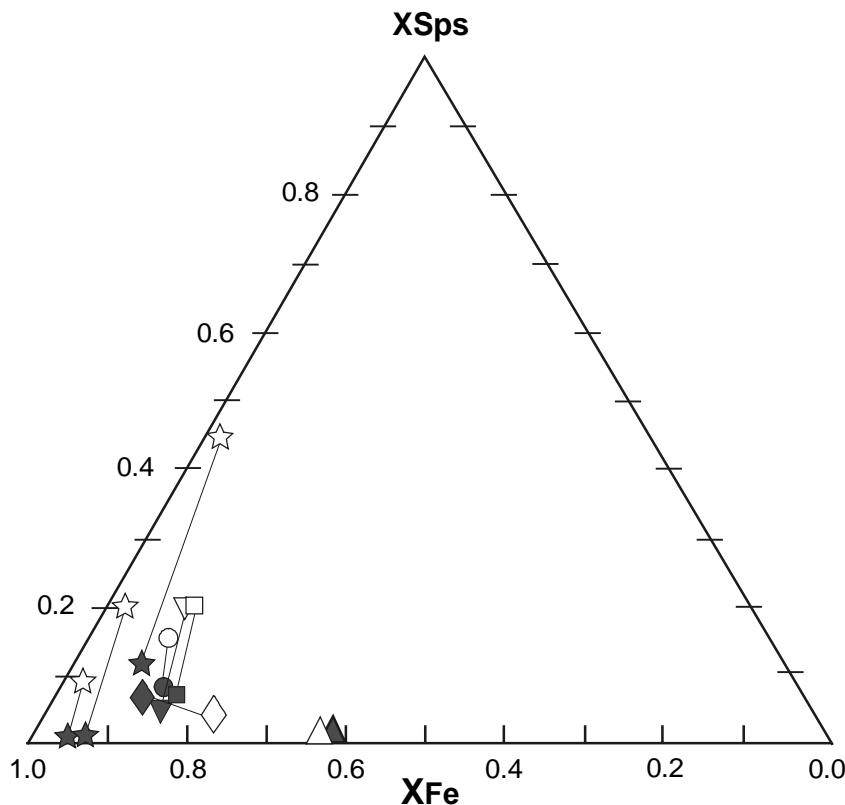


Abb. 4.1: Darstellung der Granat-Zusammensetzung aus den verschiedenen Metamorphosezonen im Diagramm X_{Sps} vs. X_{Fe} ($Fe/Fe+Mg$). Weiße Symbole repräsentieren die Kernzusammensetzung, schwarze Symbole die Randzusammensetzung der Granate.

- | | |
|------------------------------------|---|
| ☆ Granat-Zone | ▲ Sillimanit-Kalifeldspat-Zone |
| ▼ Staurolith-Zone | ◆ Granat-Cordierit-Sillimanit-Kalifeldspat-Zone |
| ■ Disthen-Zone | |
| ● Disthen-Sillimanit-Muskovit-Zone | |

Die *Wachstumszonierung* entsteht durch Prozesse wie:

- Änderung der P-T-Bedingungen während des Wachstums,
- Änderung der Mineralparagenese während des Wachstums,
- Fraktionierungsprozesse, bei denen ein Element in den Granatkern eingebaut wird und damit aus der homogenen Umgebung, z.B. der Gesamtgesteinschemie, sukzessive entfernt wird (Rayleigh- Fraktionierung),
- Änderung der Gesteinschemie durch Zufuhr von Fluiden oder Metasomatose.

Die *Diffusionszonierung* ist Ergebnis chemischer Diffusions- und Austauschprozesse während und nach dem Kristallwachstum.

Damit ist der Zonarbau auch ein potentieller Indikator für die prograde und retrograde P-T-Entwicklung eines Gesteins. Welche Aussagen er über die Metamorphoseentwicklung eines Gesteines ermöglicht, wird im Kapitel 5. gezeigt, dort wird detailliert auf die Elementverteilungsmuster der Granate in den verschiedenen Metamorphosezonen eingegangen.

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß in der vorliegenden Arbeit *Granatprofile* gemessen wurden, die meist ein symmetrisches Elementzonierungsmuster erkennen lassen. Nur durch Erstellen von Elementverteilungskarten wäre es möglich, eine Aussage über die Element-

verteilung im gesamten Granatkorn zu erhalten und Abweichungen von konzentrischen Verteilungsmustern zu erkennen.

Die Granate der **Granat-Zone** (Abb. 4.2 a+b) zeigen eine prograde Wachstumszonierung mit ausgeprägtem Zonarbau. Die Abnahme des Eisen-Magnesium-Verhältnisses vom Kern zum Rand weist auf ein Wachstum unter ansteigenden Temperaturbedingungen hin. Der Granat aus Probe GK 97-124 ist almandinbetont (55 → 71 Mol-%) mit deutlichen Anteilen von Grossular (ca. 25 Mol-%) und Spessartin (20 → 1 Mol-%). Erkennbar ist ein Unterschied zwischen einschlußreichem Kern und einschlußfreiem Rand, was u.a. in einer Stufe im X_{Fe} - und Pyropverteilungsmuster sowie im Foto (Abb. 5.2 a,b) deutlich wird. Darauf wird in Kapitel 5.1. näher eingegangen. Der Granat aus Probe HK528/1 zeigt, ebenso wie ein Granat der Probe HK528/2 (Tabelle D.2), einen spessartinbetonten Kern und einen almandinbetonten (70 Mol-%) Rand. Die Spessartingehalte von 45 und 40 Mol-% im Kern repräsentieren die höchsten Werte, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden. In den Granaten der Granat-Zone zeigt die Mn-Verteilung die für die Rayleigh-Fraktionierung typische Glockenkurve.

Die Granate der **Staurolith- und Disthen-Zone** (Abb. 4.2. c+d) sind almandinbetont (60 → 71 Mol-%) und haben mit 7 → 13 Mol-% höhere Pyropgehalte als die der Granat-Zone sowie deutliche Spessartingehalte (20 → 5 Mol-%). Sie zeigen eine prograde Wachstumszonierung mit abnehmenden Eisen-Magnesium-Verhältnissen und einer Mn-Glockenkurve vom Kern in Richtung Rand. Am äußersten Rand ändert sich jedoch das Elementverteilungsmuster. Das weist darauf hin, daß die Granate erst unter prograden Metamorphosebedingungen gewachsen sind und dann abgebaut wurden. Da Mn bevorzugt in Granat eingebaut wird, „wandert“ es bei Granatabbau ins Granatinnere zurück und es kommt zu einem Anstieg der Spessartinkurve am Rand. Die Abnahme des Pyropgehaltes und die Zunahme des Eisen-Magnesium-Verhältnisses deutet darauf hin, das der Granatabbau bei Temperaturabnahme erfolgt sein könnte. Eine Änderung der Mineralparagenese während des Granatwachstums kann die Elementverteilungsmuster jedoch überlagert haben (siehe Kapitel 5.2.).

Der Granat aus der **ky-sill-mu-Zone** (Abb. 4.2 e) zeigt ein deutlich flacheres Elementzonierungsmuster als die bisher beschriebenen Granate der Granat-, Staurolith- und Disthen-Zone. Er ist almandinbetont (um 58 Mol-%), aber almandinärmer als die vorherigen Granate und zeigt deutliche Grossulargehalte (20 → 29 Mol-%). Die Spessartinverteilung (14 → 8 Mol-%) bildet eine flache Glockenkurve. In diesem Granat überlagern sich prograde Wachstumszonierung und Diffusionsprozesse während des Kristallwachstums. Das größere Ca-Ion diffundiert dabei offensichtlich langsamer als die kleineren Elemente Fe, Mg und Mn, und daher zeigt Ca das ausgeprägteste Elementzonierungsmuster (Kationenradien: $\text{Ca}^{2+} = 1.4 \text{ \AA}$, $\text{Fe}^{2+} = 0.69 \text{ \AA}$, $\text{Mn}^{2+} = 0.75 \text{ \AA}$, $\text{Mg}^{2+} = 0.80 \text{ \AA}$). Bereits Tracy et al. (1992) sind der Meinung, daß in amphibolitfaziellen Granaten die Ca-Diffusion viel langsamer vonstatten geht als die Diffusion von Mg, Fe und Mn. Experimentelle Untersuchungen von Schwandt et al. (1995, 1996a) erbrachten, daß die Ca-Selbstdiffusion im Grossular um ein bis eineinhalb Größenordnungen niedriger liegt als die von Mg im Pyrop.

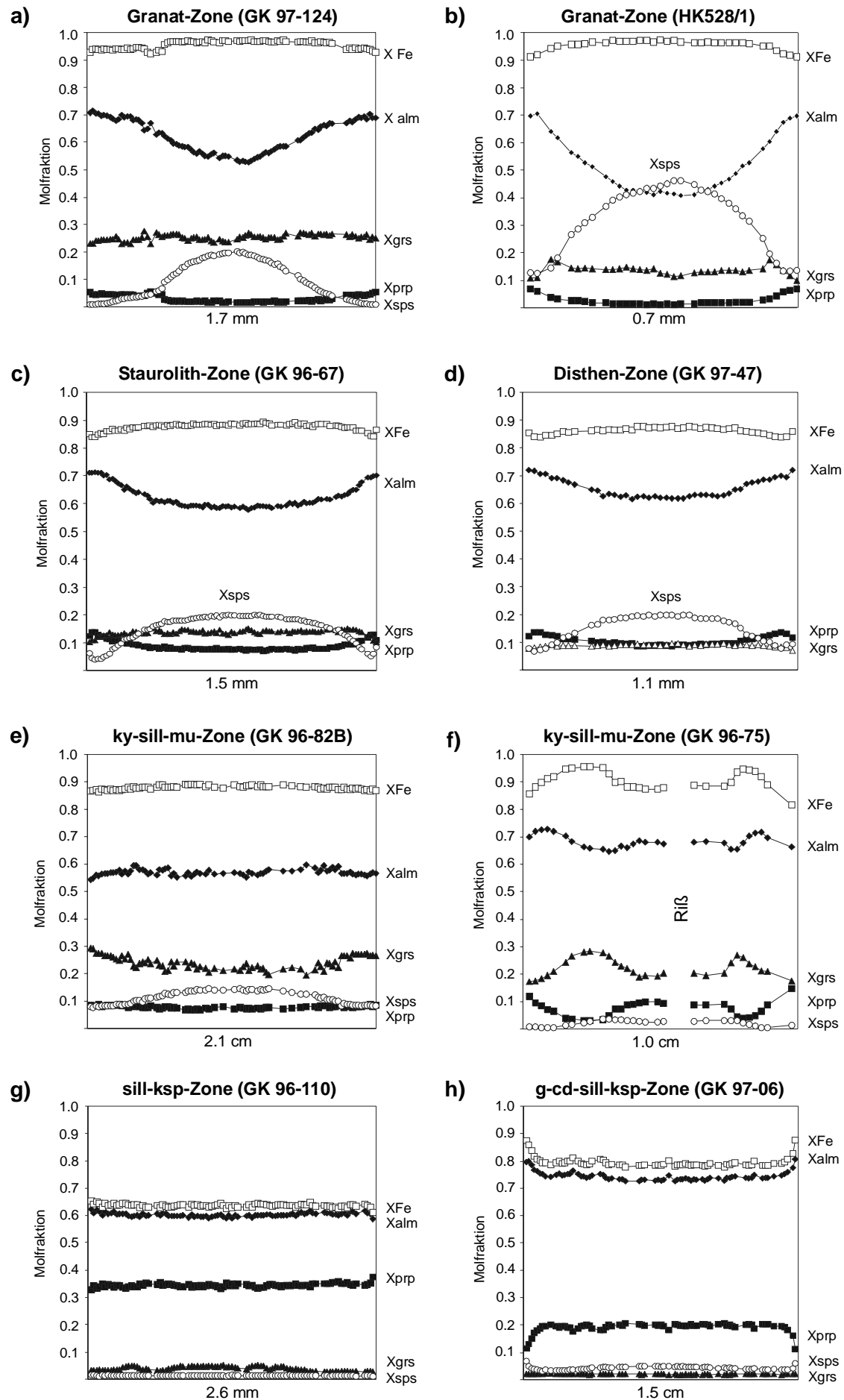
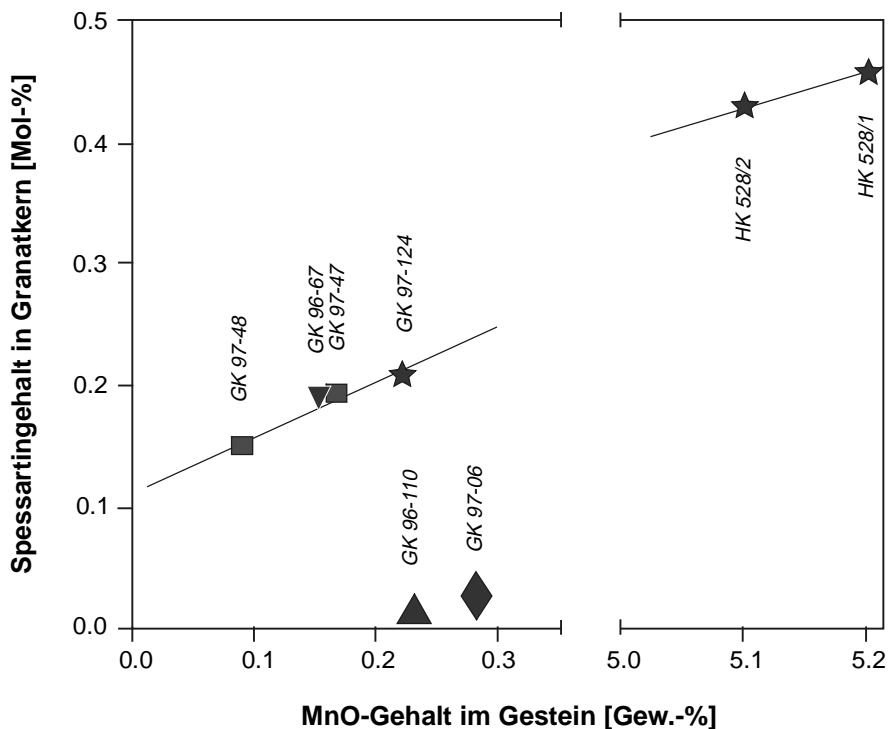


Abb. 4.2: Zonierungsmuster von Granaten aus den verschiedenen Metamorphosezonen des Kaogürtels. Erläuterungen dazu siehe Text der Kapitel 4 und 5. Von links nach rechts sind jeweils Rand-Kern-Rand-Profile dargestellt. $X_{Fe} = Fe/(Fe+Mg)$

Tabelle 4.1: Magnesium-Eisen-Verteilungskoeffizienten in den verschiedenen Metamorphosezonen

Metamorphosezone	Probe	Gemittelter Verteilungskoeffizient für Granat-Biotit $K_D = (X_{Mg}/X_{Fe})^g / (X_{Mg}/X_{Fe})^{bi}$	Gemittelter Verteilungskoeffizient für Granat-Stauroolith $K_D = (X_{Mg}/X_{Fe})^g / (X_{Mg}/X_{Fe})^{st}$	Verteilungskoeffizient für Granat-Cordierit $K_D = (X_{Mg}/X_{Fe})^g / (X_{Mg}/X_{Fe})^{cd}$
Granat-Zone	GK 97-124	$K_D = 0.08$		
Stauroolith-Zone	GK 96-67	$K_D = 0.13$	$K_D = 0.72$	
Disthen-Zone	GK 97-47	$K_D = 0.13$	$K_D = 0.75$	
ky-sill-mu-Zone	GK 96-82	$K_D = 0.22$		
sill-ksp-Zone	GK 96-110	$K_D = 0.30$		
g-cd-sill-ksp-Zone	GK 96-116	$K_D = 0.24$		$K_D = 0.10 - 0.15$
	GK 97-06	$K_D = 0.25$		$K_D = 0.12 - 0.15$

An dieser Stelle soll noch einmal auf den Mn-Gehalt in den untersuchten Granaten eingegangen werden, da dieser einen großen Einfluß auf die Granatstabilität hat (siehe dazu Kapitel 5.1.). Mangan wird in metapelitischen Gesteinen durch Rayleigh-Fraktionierung bevorzugt in das Gitter von Granat eingebaut. Das führt dazu, daß Mn-führender Granat gegenüber Mn-freiem Granat zu niedrigeren Temperaturen hin stabilisiert wird (z.B. Spear & Cheney, 1989), insgesamt über einen größeren P-T-Bereich stabil ist (z.B. Mahar et al., 1997; Will, 1998a,b) und der Spessartingehalt vom Kern zum Rand hin abnimmt (Glockenkurve). Wenn das Mn-Verteilungsmuster nicht durch Diffusionsprozesse ausgeglichen ist, müssen also der MnO-Gehalt im Gestein und der Spessartingehalt im Granatkern miteinander korrelieren.

**Abb. 4.3:** Korrelationsdiagramm MnO-Gehalt im Gestein gegen den Spessartingehalt im Granatkern. Erläuterungen im Text.

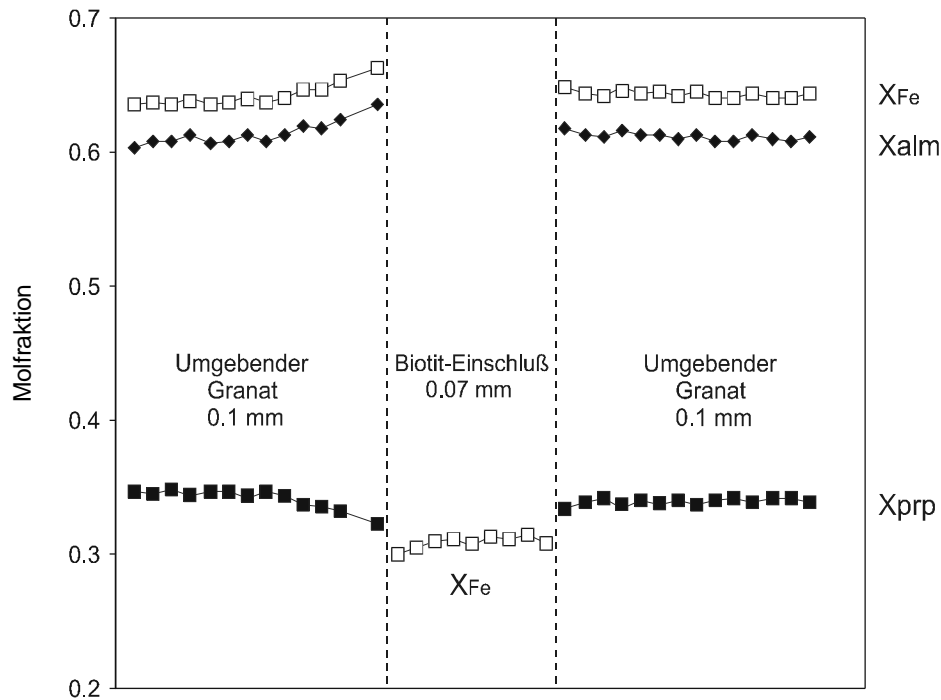


Abb. 4.4: Eisen-Magnesium-Austausch zwischen einem Biotit-Einschluß im Granat und umgebendem Granat in Probe GK 96-110 (sill-ksp-Zone).

Im Korrelationsdiagramm der Abb. 4.3 ist der MnO-Gehalt im Gestein gegen den Spessartingehalt im Granatkern aufgetragen. Die Granate der Granat-Zone (GK 97-124, HK528/1, HK528/2), der Staurolith-Zone (GK 96-67) und der Disthen-Zone (GK 97-47, GK 97-48) zeigen, daß zwischen beidem eine Korrelation besteht. Das heißt, daß in diesen Metamorphosezonen der Mn-Gehalt im Granatkern auf den Stoffbestand des pelitischen Ausgangsgesteins zurückzuführen ist. Die Proben aus der sill-ksp-Zone (GK 96-110) und der g-cd-sill-ksp-Zone (GK 97-06) folgen diesem Trend nicht. Hier ist das Mn-Verteilungsmuster im Granat offensichtlich durch Diffusionsprozesse bei hohen Temperaturen ausgeglichen. Die Spessartin-signatur in diesen Granaten ist nicht auf den Stoffbestand des Ausgangsgesteins sondern auf den Metamorphosegrad zurückzuführen.

Um Austauschprozesse, wie z.B. Kationenaustausch, zwischen Einschlüssen im Granat und dem Granatwirts-kristall zu veranschaulichen, wurde ein Profil durch einen Biotiteinschluß und benachbarte Granatbereiche untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 4.4 dargestellt. In diesem Diagramm ist deutlich ein Eisen-Magnesium-Austausch zwischen dem Biotiteinschluß und dem umgebenden Granat erkennbar, dabei geht Magnesium in den Biotit und Eisen in den Granat. Das zeigt, daß Einschluß und Wirtsmaterial miteinander reagiert haben und die ursprüngliche Elementverteilung verwischt oder gar ausgelöscht wurde. Die Anwendung von Geothermobarometern auf solche neralbeziehungen würde eine verfälschte P-T-Information über den prograden Metamorphoseverlauf erbringen und sollte daher mit Vorsicht erfolgen.

4.2. Biotit

Repräsentative Mikrosondenanalysen von Biotiten aus den Glimmerschiefern und Gneisen der verschiedenen Metamorphosezonen sind in Anhang D, Tabelle D.3 dokumentiert. Die Berechnung der Kationenbesetzung von Biotit erfolgte wasserfrei auf der Basis von 22 Sauerstoffen. Nach Deer et al. (1991) liegen zwischen 10 und 30 % des Gesamteisens im Biotit als Fe^{3+} vor. Die Fe^{3+} -Abschätzung in dieser Arbeit erfolgte nach der Methode von Will (1998b), bei der angenommen wird, daß 15 % des Gesamteisens als Fe^{3+} vorliegen.

Biotite treten in metapelitischen Gesteinen aller Metamorphosezonen des Kaokogürtels auf. Eine Biotit-“in“-Isograde konnte nicht ausgehalten werden. Auch die Biotit-“aus“-Isograde ist im Gelände nicht auszukartieren: Die im granulitfaziellen westlichen Kaokogürtel auftretenden biotitführenden Migmatite sind Beleg dafür, daß es in den Metapeliten und Metagrauwacken zur Aufschmelzung kam, bevor der Biotit ganz ausreagieren konnte. In einigen Proben (z.B. GK 98-14, DK 198 von Dingeldey, 1997) lassen Dünnschliffbeobachtungen den Schluß zu, daß Biotit unter fluidfreien Bedingungen ausreagiert ist, möglicherweise durch Biotit-Dehydratations-schmelzen. Und selbst in diesen Granuliten wurde retrograde Biotit-Neusprossung beobachtet.

Prograd oder während der Peakmetamorphose gebildeter Biotit ist z.T. ausreagiert (z.B. GK 96-110) oder nicht mehr in seiner ursprünglichen Zusammensetzung erhalten. Nur als Einschluß in Plagioklas oder Granat sowie in der Matrix zwischen Quarz, Plagioklas oder anderen Fe-Mg-freien Phasen kann er noch erhalten sein. Bei in Plagioklas gepanzerten Einschlüssen bzw. den oben genannten Matrix-Biotiten ist kein Fe-Mg-Austausch mit der Umgebung möglich, und die so erhalten gebliebenen Biotite repräsentieren prograde oder peakmetamorphe Bedingungen. Biotiteinschlüsse in Granat sind durch Kationenaustausch mit dem umgebenden Mineral bereits verändert und zeigen nicht mehr die ursprüngliche Mineralzusammensetzung (siehe Kapitel 4.1., Abb. 4.4). Nur größere Biotiteinschlüsse könnten ggf. im Kern ihren ursprünglichen Chemismus konserviert haben, was jedoch schwer zu beweisen ist. Auch nach dem Peak der Metamorphose kommt es zwischen Fe-Mg-führenden Mineralphasen zu intensiven Kationenaustauschprozessen: die Elementgleichgewichte werden ständig neu eingestellt und repräsentieren retrograde Prozesse. Es ist daher häufig unmöglich, herauszufinden, wann welche Minerale miteinander im Gleichgewicht standen und somit z.B. für geothermobarometrische Berechnungen genutzt werden können. Auch kommt es im Rahmen von retrograden Prozessen, z.B. durch Fluidzufuhr entlang von Rissen in fragmentierten Granaten, oft zur retrograden Neubildung von Biotit (z.B. Probe GK 96-104, GK 96-109, GK 96-110, GK 97-06, GK 97-14, GK 98-14). Darauf wird in Kapitel 5. ausführlicher eingegangen.

Die Mineralchemie der untersuchten Biotite aus dem Kaokogürtel ist im ternären Klassifikationsdiagramm R^{3+} -Mg-(Fe^{2+} +Mn) in Abb. 4.5 dargestellt. Die Biotite fallen in diesem Diagramm in das Meroksen- und Lepidomelan-Feld. Es ist erkennbar, daß die Biotite mit zunehmendem Metamorphosegrad von der Granat- zur sill-ksp-Zone tendenziell immer Mg-reicher werden.

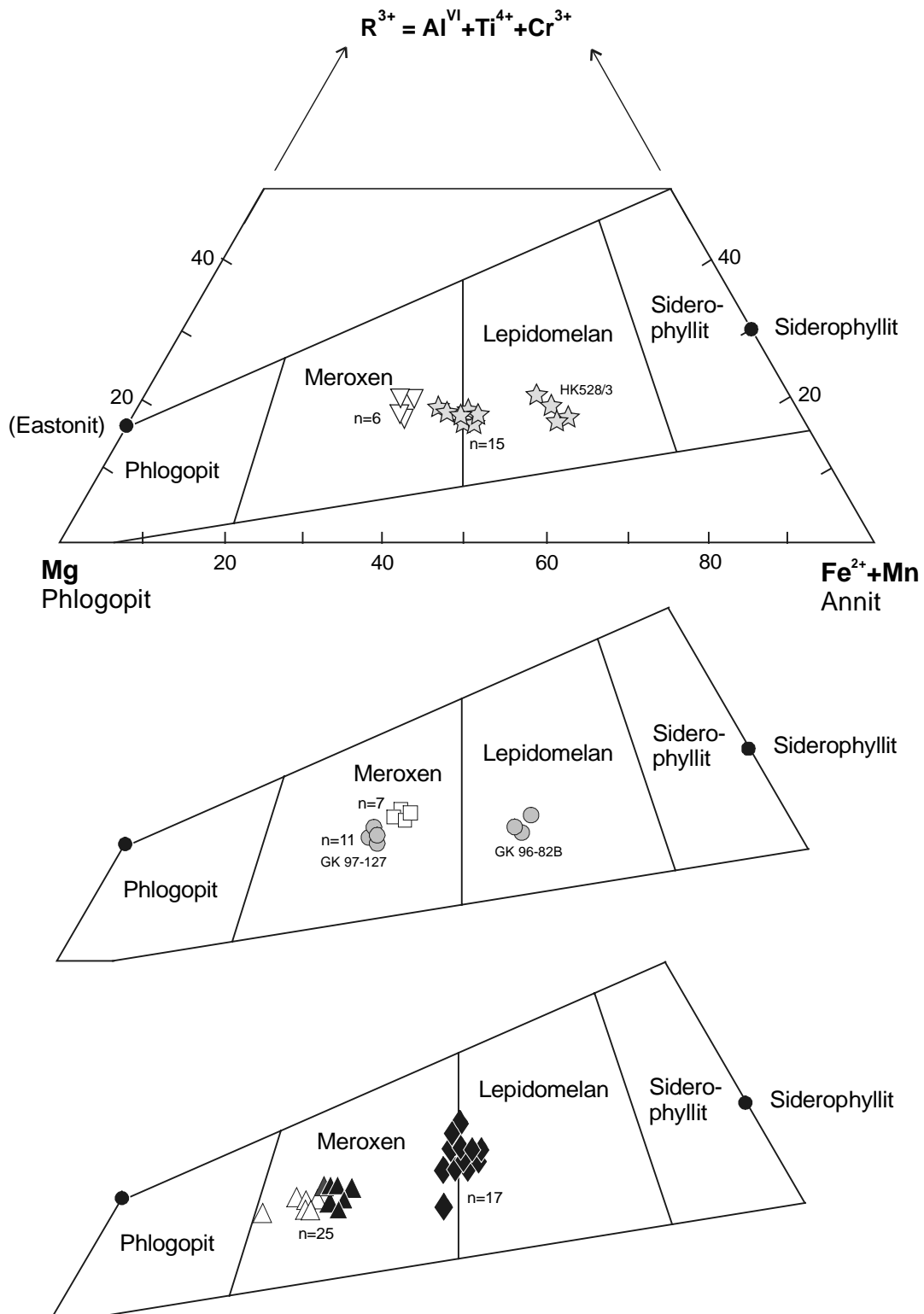


Abb. 4.5: Biotit-Klassifikationsdiagramm nach Foster (1960), zitiert in Tröger (1982).

- | | |
|------------------------------------|---|
| ☆ Granat-Zone | △ Sillimanit-Kalifeldspat-Zone |
| ▽ Staurolith-Zone | ▲ Biotitgeneration 1 |
| □ Disthen-Zone | ▲ Biotitgeneration 3 |
| ● Disthen-Sillimanit-Muskovit-Zone | ◆ Granat-Cordierit-Sillimanit-Kalifeldspat-Zone |

Die Biotite der **Granat-Zone** (Abb. 4.5) zeigen recht unterschiedliche $(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})/\text{Mg}$ -Verhältnisse. Die der Probe HK 528/3 sind die Mg-ärmsten und (Fe+Mn)-reichsten der untersuchten Biotite. Das kann auf den Gesamtgesteinschemismus der Probe zurückgeführt werden, sie hat ein hohes Fe-Mg-Verhältnis von $X_{\text{Fe}} = 0.91$ und mit 5.73 Gew.-% die höchsten MnO-Gehalte aller untersuchten Proben. Die anderen Biotite aus der Granat-Zone zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen Biotiteinschlüssen in Plagioklas, Biotiten, die entlang der Hauptschieferung gewachsen sind und solchen im Kontakt mit Granat. Wahrscheinlich sind sie alle unter ähnlichen Metamorphosebedingungen gebildet worden und es kam nicht zu retrogradem Kationenaustausch zwischen Granat und Biotit. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Biotite z.T. alteriert sind, was sich in den Mikrosondenanalysen niederschlägt (z.B. K-Na-Besetzung in Probe GK 97-124 Biotit 62: 1.602 p.f.u., Biotit 52: 1.471 p.f.u.).

Bei den Biotiten der **ky-sill-mu-Zone** fallen die der Probe GK 96-82B (Abb. 4.5) aus dem Trend der Zunahme des Mg-Anteils im Biotit mit zunehmender Metamorphose heraus. Sie zeigen eine relativ hohe Annit-Komponente. Es handelt sich um Biotite im Kontakt zu Granat, die retrograd Fe-Mg ausgetauscht haben. Wahrscheinlich ist der Gesamtgesteinschemismus auch sehr Fe-betont.

In Probe GK 96-110 der **sill-ksp-Zone** sind deutlich drei Biotitgenerationen auszuhalten (Abb. 4.5): Biotitgeneration 1 sind Biotiteinschlüsse in Granat, Biotitgeneration 2 ist durch Dehydratationsschmelzen ausreagiert und Biotitgeneration 3 ist Produkt der retrograden Granatabbaureaktion $g + ksp + \text{H}_2\text{O} = \text{bi } 3 + \text{sill } 3$ unter Fluidzufuhr (näheres dazu in Kapitel 5.6.). Die prograden Biotiteinschlüsse in Granat sind in ihrer Zusammensetzung bereits durch Kationenaustausch mit dem umgebenden Granat verändert (siehe Abb. 4.4). Die retrograden Biotite der Biotitgeneration 3 wurden nach dem Peak der Metamorphose bei Temperaturabnahme gebildet, worauf das höhere $(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})/\text{Mg}$ -Verhältnis hinweist.

Die Biotite der **g-cd-sill-ksp-Zone** (Abb. 4.5) weichen deutlich von der allgemeinen Tendenz des abnehmenden $(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})/\text{Mg}$ -Verhältnisses mit zunehmendem Metamorphosegrad ab. Sie sind Fe-reicher als die der vorherigen Metamorphosezonen. Das ist auf die Anwesenheit von Cordierit im Gestein zurückzuführen. Bereits Miyashiro (1973) erwähnt, daß Biotite, die in Niedrigdruck-Metapeliten mit Cordierit vergesellschaftet sind, ein deutlich höheres Fe^{2+}/Mg -Verhältnis aufweisen als Biotite in cordieritfreien Metamorphiten. Offensichtlich liegt dann ein anderer Verteilungskoeffizient für Mg zwischen den Mineralphasen vor (siehe Tabelle 4.1).

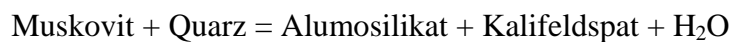
An dieser Stelle soll kurz auf den Ti-Gehalt in den Biotiten eingegangen werden. Prinzipiell kann beobachtet werden, daß es mit zunehmendem Metamorphosegrad zu einem verstärkten Ti-Einbau in Biotit kommt. Es kommt zur einer Erhöhung des TiO_2 -Gehaltes von ca. 1 Gew.-% in der Granat-Zone auf ca. 5 Gew.-% in der g-cd-sill-ksp-Zone. Diese Tendenz wird jedoch modifiziert durch den TiO_2 -Gehalt im Gesamtgestein und die Existenz weiterer Ti-führender Mineralphasen im Gestein (z.B. Ilmenit und Rutil), was die Verfügbarkeit von Ti für Biotit limitiert. Außerdem ist z.T. zu beobachten, daß bei Temperaturenniedrigung während der Abkühlung der Ti-Anteil im Biotit unter Rutilneubildung entmischt (z.B. HK 528/1).

4.3. Hellglimmer

Repräsentative Mikrosondenanalysen von Hellglimmern aus Glimmerschiefern der Granat-, Staurolith-, Disthen- und ky-sill-mu-Zone sind in Anhang D, Tabelle D.4 dokumentiert. Die Kationenbesetzung der Hellglimmer wurde wasserfrei auf der Basis von 22 Sauerstoffen und $Fe^{2+} = \Sigma Fe$ berechnet, wobei es bei der Formelbesetzung meist zu einer leichten Überbesetzung der Oktaederposition und einer Unterbesetzung der Zwischenschicht kommt. Zusätzlich erfolgte für die Hellglimmer eine Fe^{3+} -Abschätzung nach Schliestedt (1980) mit $Fe^{3+} = Si - 6 - Mg + Ti$ und $Fe^{2+} = Fe^{2+tot} - Fe^{3+}$.

Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß diese Abschätzung relativ inkonsistente Ergebnisse erbringt. Auch Schmädicke (1992) und Zeh (1995) erwähnen solche Schwierigkeiten bei der Fe^{3+} -Abschätzung in Hellglimmern.

Prograde Hellglimmer treten in den Glimmerschiefern der Granat-, Staurolith-, Disthen-, und ky-sill-mu-Zone auf. In den Gneisen und Migmatiten der sill-ksp- und g-cd-sill-ksp-Zone kann davon ausgegangen werden, daß die Hellglimmer retrograd gebildet wurden, da die Muskovitzerfallsreaktion



bereits abgelaufen ist. Die Muskovit-“aus“-Reaktion ist z.B. besonders gut in den Proben GK 96-110, GK 97-14 und GK 98-14 zu beobachten. Bei den Hellglimmern aus der sill-mu-Zone ist es schwer zu unterscheiden, ob es sich um prograde oder retrograde Bildungen handelt. Gefüge-merkmale weisen darauf hin, daß es sich bei den parallel zur Hauptschieferung gewachsenen Hellglimmern um prograde Bildungen handelt.

Die Zusammensetzung der untersuchten Hellglimmer ist im Diagramm Paragonit-Celadonit-Muskovit nach Schliestedt (1980) dargestellt (Abb. 4.6). Es handelt sich bei den analysierten Hellglimmern meist um paragonit- und celadonitführende Muskovite, also um ternäre Mischkristalle. Die Paragonitkomponente liegt zwischen 11 und 25 Mol-%, die Celadonitkomponente bei 1 bis 16 Mol-%. Bei den paragonitreichen Hellglimmern aus der Granat-Zone mit Paragonitanteilen von 20 und 36 Mol-% handelt es sich um paragonitreiche Muskovite aus der Probe GK 97-124. Bei der Analyse mit 36 Mol-% Paragonitanteil handelt es sich möglicherweise um eine Paragonit-Muskovit-Mischanalyse, da in dieser Probe Paragonite und Muskovite nebeneinander auftreten.

Der Si-Gehalt pro doppelter Formeleinheit (p.d.f.u.) als Maß für den Celadonitanteil der Hellglimmer ist druckabhängig und als Barometer von petrogenetischer Relevanz (z.B. Massonne & Schreyer, 1987; Massonne, 1991). Die zu beobachtenden Si-Gehalte liegen bei max. 6.22 - 6.33 p.d.f.u. und wurden in Hellglimmereinschlüssen in Plagioklas der Probe GK 97-124 aus der Granat-Zone im östlichen Gomatum-Tal gemessen. Sie liegen damit deutlich niedriger als die von Dingeldey (1997) ermittelten Maximalgehalte von Si = 6.75 (DK 64) und 6.66 (DK 202) p.d.f.u. in Metapeliten, die ebenfalls aus dem östlichen Kaokogürtel stammen. Damit läßt sich zumindest die qualitative Aussage treffen, daß die Gesteine im östlichen Kaokogürtel wahrscheinlich etwas druckbetonter sind als die im zentralen und westlichen Kaokogürtel. Die ermittelten Si-Gehalte

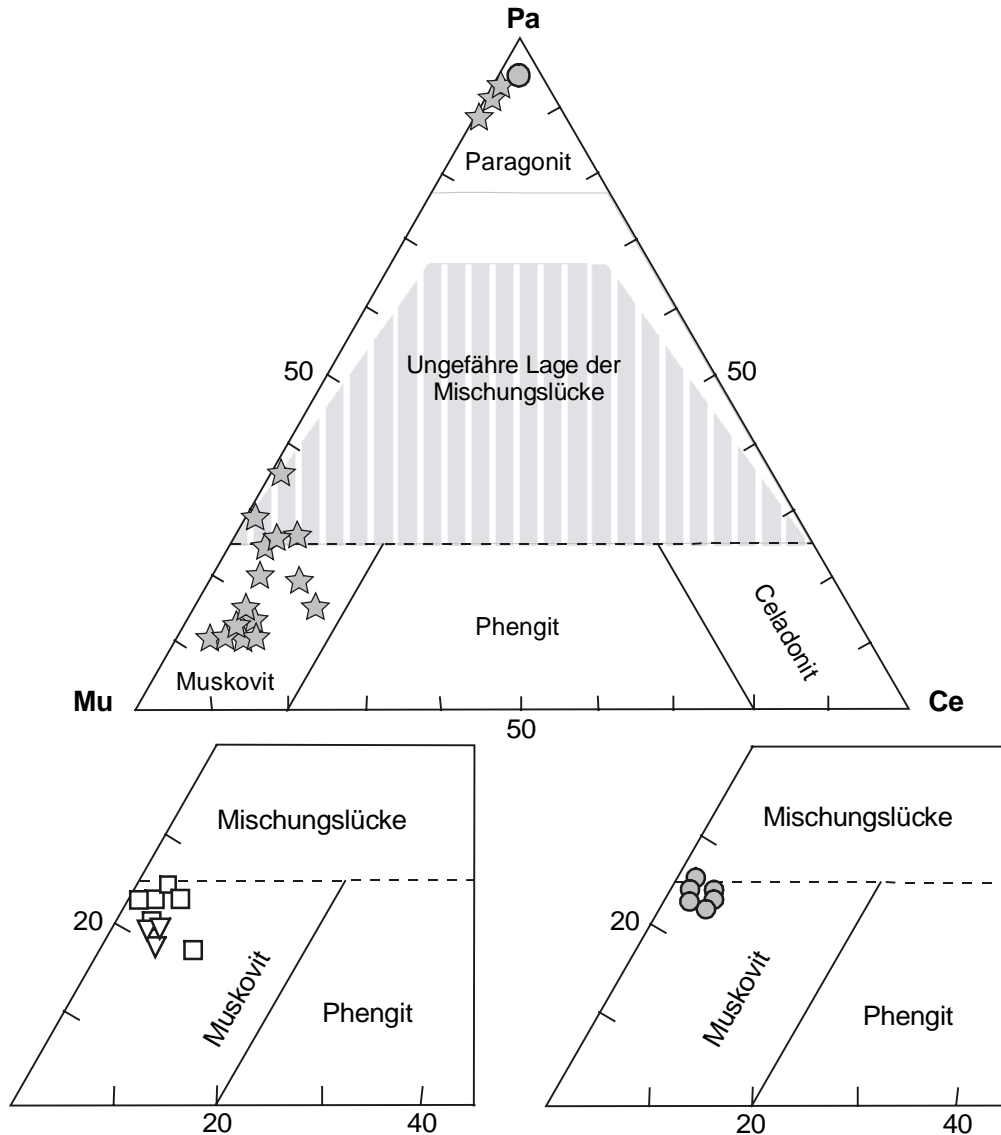
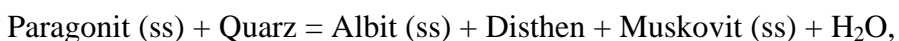


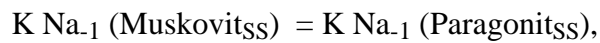
Abb. 4.6: Zusammensetzung von Hellglimmern im Klassifikationsdiagramm Paragonit - Celadonit - Muskovit nach Schliestedt (1980). ☆ Granat-Zone, ▽ Staurolith-Zone, □ Disthen-Zone, ● Disthen-Sillimanit-Muskovit-Zone

von 6.22 und 6.33 p.d.f.u. (Probe GK 97-124, siehe oben) sind jedoch zu niedrig, um eine sinnvolle Abschätzung des Minimaldruckes zuzulassen.

Zusätzlich zu den Muskoviten wurden in zwei Proben, der Probe GK 97-124 aus der Granat-Zone und der Probe GK 97-127 aus der ky-sill-mu-Zone, Paragonite gefunden. Der Paragonitanteil dieser Hellglimmer liegt bei 88 bis 93 Mol-% (Tabelle D.4). Während es sich in der Probe GK 97-124 um parallel zur Hauptschieferung gewachsene Paragonite handelt, konnte in Probe GK 97-127 nur noch ein winziges Paragonitrelukt als Einschluß in Disthen beobachtet werden. Dieser Paragoniteinschluß ist ein Relikt der Paragonit-“aus“-Reaktion



siehe auch Spear (1993 S. 298 ff). sowie Kapitel 5.4. in dieser Arbeit. Die Muskovite und Paragonite der Probe 97-124 liegen nebeneinander vor und es kommt während der progressiven Metamorphose zu Kationenaustauschreaktionen der Form



wobei K in den Paragonit und Na in den Muskovit fraktioniert wird (siehe auch Spear, 1993). Beleg dafür ist ein Paragonit aus dieser Probe (Hellglimmer 16, Tabelle D.4), der deutliche Unterschiede zwischen Kern- und Randzusammensetzung zeigt: Kern: Paragonit = 93 Mol-% und Muskovit = 6 Mol-%, Rand: Paragonit = 88 Mol-% und Muskovit = 10 Mol-%. Daß man den Paragonit-Muskovit-Solvus in Verbindung mit den gemessenen Hellglimmerzusammensetzungen auch als Thermometer nutzen kann, zeigen Chatterjee & Flux (1986). Darauf wird in Kapitel 5.1. näher eingegangen.

Die Muskovite der Probe HK528/1 (Granat-Zone) sind die paragonitärmsten der untersuchten Hellglimmer (Abb. 4.6). Die Gesteinsprobe HK528/1 ist insgesamt viel Na-ärmer als die anderen Proben, in denen Hellglimmer analysiert wurden. Sie enthält nur 0.29 Gew.-% Na_2O , die anderen Proben zwischen 1.33 und 3.41 Gew.-% Na_2O . Daher kann der niedrigere Paragonitanteil im Muskovit wahrscheinlich auf die Na-arme Gesteinschemie zurückgeführt werden. Der Großteil des Na in den Proben wird allerdings in den Plagioklasen und nicht in den Hellglimmern eingebaut.

4.4. Staurolith

Die Mikrosondenanalysen von Staurolith sind in Anhang D, Tabelle D.5 aufgeführt. Die Berechnung der Kationenbesetzung von Staurolith erfolgte wasserfrei auf der Basis von 23 Sauerstoffen. Auf eine Abschätzung der Wasserstoffmenge im Staurolith wurde verzichtet, da die in Zeh (1995, S. 126) und García-Casco & Torres-Roldán (1996, S. 1216) beschriebenen Verfahren (z.B. Verfahren nach Holdaway et al., 1988) weit auseinander liegende Minimal- und Maximalgehalte für Wasserstoff ergeben. Staurolithe, die in Assoziation mit Granat und/oder Biotit vorliegen, weisen nach Holdaway et al. (1986a) 2.7 bis 3.4 Wasserstoff p.f.u. auf. Auf die Kristallchemie von Staurolith und die damit verbundenen Probleme und Fragestellungen gehen u.a. die Arbeiten von Holdaway et al. (1986b), Holdaway et al. (1991) und Holdaway et al. (1995) näher ein.

Staurolithe treten nur in einem sehr eng begrenzten Gebiet, in der Staurolith- und Disthen-Zone im westlichen Gomatum-Tal, auf (Abb. 2.1). Staurolith wird als Ergebnis der Reaktion



näheres dazu in den Kapiteln 5.2. und E.4. Texturelle Gefügebeziehungen im Dünnschliff lassen den Schluß zu, daß die Staurolithe zum Temperatur- und Deformationshöhepunkt gewachsen sind. Alle untersuchten Staurolithe der beiden Metamorphosezonen zeigen ein hohes Eisen-Magnesium-Verhältnis von $X_{\text{Fe}} = 0.78 - 0.83$. Eine Zonierung vom Kern zum Rand ist dabei nicht zu beobachten. Auch die Gehalte an Al^{tot} und Al^{VI} weisen keine Zonierung vom Kern zum Rand auf. Eine mögliche Erklärung dafür wäre ein sehr schnelles Staurolithwachstum.

Auffällig sind die deutlichen Zink-Gehalte in den Staurolithen, die jedoch stark von 0.21 bis 1.10 Gew.-% ZnO streuen. Auch hier ist keine Zonierung innerhalb der Staurolithe zu erkennen. Allerdings weisen die einzelnen Staurolithindividuen unterschiedliche Zn-Gehalte auf. Es stellt sich die Frage, ob der Zn-Einbau in das Kristallgitter eine Funktion des Metamorphosegrades oder der primären Konzentration von Zn im metapelitischen Ausgangsgestein ist. In Abb. 4.7 ist der Zn-Gehalt in Staurolith gegen den Zn-Gehalt im Gesamtgestein aufgetragen. Für den Zn-Gehalt in Staurolith wurde der Durchschnitt von allen Zn-Analysen in Staurolithen einer Probe verwendet, wobei zu beachten ist, daß Zn und nicht ZnO geplottet wurde. Es wird deutlich, daß der Zn-Gehalt in Staurolith und der im Gestein miteinander korrelieren, so daß für den Zn-Einbau in Staurolith der Stoffbestand des Ausgangsgesteines eine wesentliche Rolle spielt. Das läßt sich jedoch nur für die hier untersuchten Proben feststellen und kann nicht verallgemeinert werden. Bei größerem Zinkangebot im Stoffbestand des Ausgangsgesteines kann nicht alles Zn in den Staurolith eingebaut werden und es bildet sich als zusätzliche Mineralphase der Zn-Spinell Gahnit (Kursunterlagen Will, 1997). Der maximal mögliche ZnO-Gehalt in Staurolith liegt etwa bei 5 - 7 Gew.-%: 5.5 Gew.-% ZnO nach Ablee (1972), 6.3 Gew.-% ZnO nach Holdaway et al. (1986b) und 6.9 Gew.-% ZnO nach Griffen & Ribbe (1973).

So sind Holdaway et al. (1986b) der Meinung, daß es ein Limit für den Einbau von kleinen Kationen wie Zn, Mn, Li und Ti gibt, und der tetraedrische Fe-Platz nur eine bestimmte Menge an Kationen aufnehmen kann. Ihre Untersuchungen ergaben, daß der Zn-Einbau meist zwischen 0.02 und 0.07 Zn p.f.u. und maximal bei 1.32 Zn p.f.u. liegt und das Zn sehr ungleich verteilt ist. Die Staurolithe aus dem Kaokogürtel liegen mit 0.02 bis 0.11 Zn p.f.u. genau in diesem Bereich und zeigen ähnliche Schwankungen.

Bereits Hollister (1969) und Kepezhinskas & Khlestov (1977) weisen darauf hin, daß der Zn-Einbau in Staurolith, ähnlich wie der Mn-Einbau in Granat - wenn auch in geringerem Maße -, zu einer Ausdehnung des Stabilitätsbereiches von Staurolith führt.

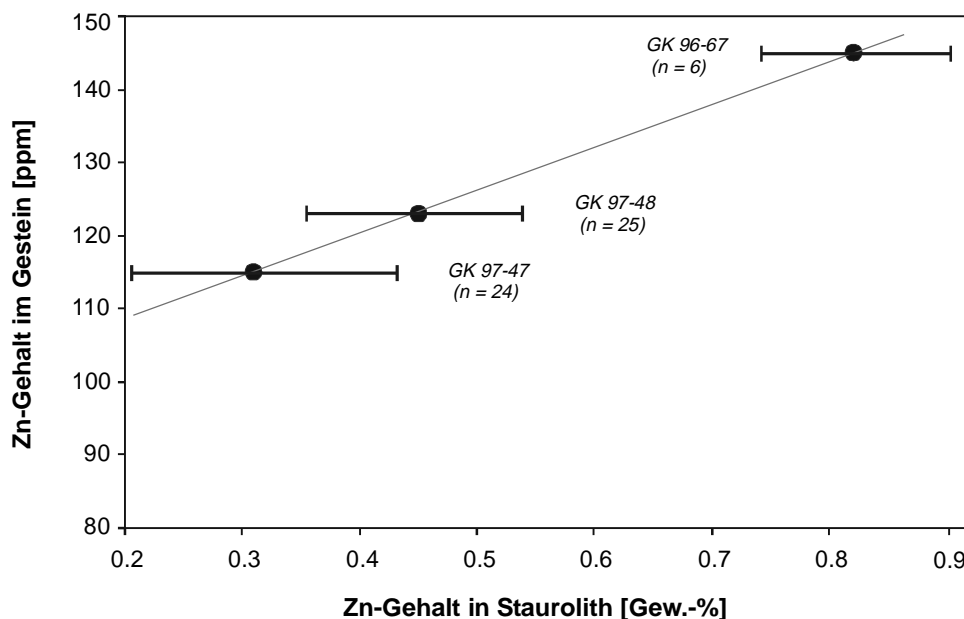


Abb. 4.7: Durchschnittliche Zn-Gehalte in Staurolith gegen Zn-Gehalte im Gesamtgestein mit Angabe der Variationsbreite der Zn-Gehalte in den Staurolithen. Probe GK 96-67 stammt aus der Staurolith-Zone, die Proben GK 97-47 und GK 97-48 aus der Disthen-Zone.

4.5. Chlorit

Ausgewählte Mikrosondenanalysen von Chloriten sind in Anhang D, Tabelle D.5 aufgeführt. Die Berechnung der Kationenbesetzung erfolgte mit einem Programm von Franz (1991) wasserfrei auf der Basis von 28 Sauerstoffen. Die Fe^{3+} -Abschätzung wurde dabei nach Laird & Albee (1981a) wie folgt vorgenommen: $\text{Fe}^{3+} = \text{Al}^{\text{IV}} - \text{Al}^{\text{VI}} - \text{Cr} - 2\text{Ti}$ und $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{\text{tot}} - \text{Fe}^{3+}$.

Es wurden Chlorite aus der Granat-, Staurolith-, Disthen- und der ky-sill-mu-Zone untersucht. Im Klassifikationsdiagramm nach Hey (1954) liegen alle untersuchten Chlorite im Rhipidolith-Feld (Abb. 4.8). Sie zeigen eine große Schwankungsbreite im Eisen-Magnesium-Verhältnis und nur geringe Schwankungen im Si-Gehalt p.f.u. Dabei sind die untersuchten Chlorite der Proben GK 97-124 und HK528/1 aus der Granat-Zone als prograde Chlorite anzusehen, die auch ähnliche Eisen-Magnesium-Verhältnisse aufweisen. Dagegen handelt es sich bei den Chloriten der Probe GK 96-138 aus der Granat-Zone um retrograde Bildungen. Die Chlorite der Staurolith-, Disthen- und ky-sill-mu-Zone sind ebenfalls als retrograde Zerfallsprodukte von Staurolith, Granat und/oder Bitotit anzusehen, Fotos dazu sind in Kapitel 5 gezeigt. In Probe GK 96-67 aus der Staurolith-Zone wurde jedoch auch ein Chloriteinschluß in Granat beobachtet und gemessen, der einen X_{Fe} -Wert um 0.63 aufweist und ein Relikt der prograden Entwicklung darstellt.

Nach Laird & Albee (1981b) gibt es einen Zusammenhang zwischen Metamorphosegrad und $\text{Al}^{\text{IV}} - \text{Al}^{\text{VI}}$ -Einbau im Kristallgitter von Chlorit. Dabei soll mit zunehmender Metamorphose (von der Biotit- hin zur Disthen-Staurolith-Zone) mehr Al^{IV} und Al^{VI} eingebaut werden. Eine solche Tendenz läßt sich bei den Chloriten aus den verschiedenen Metamorphosezonen des Kaokogürtels jedoch nicht erkennen.

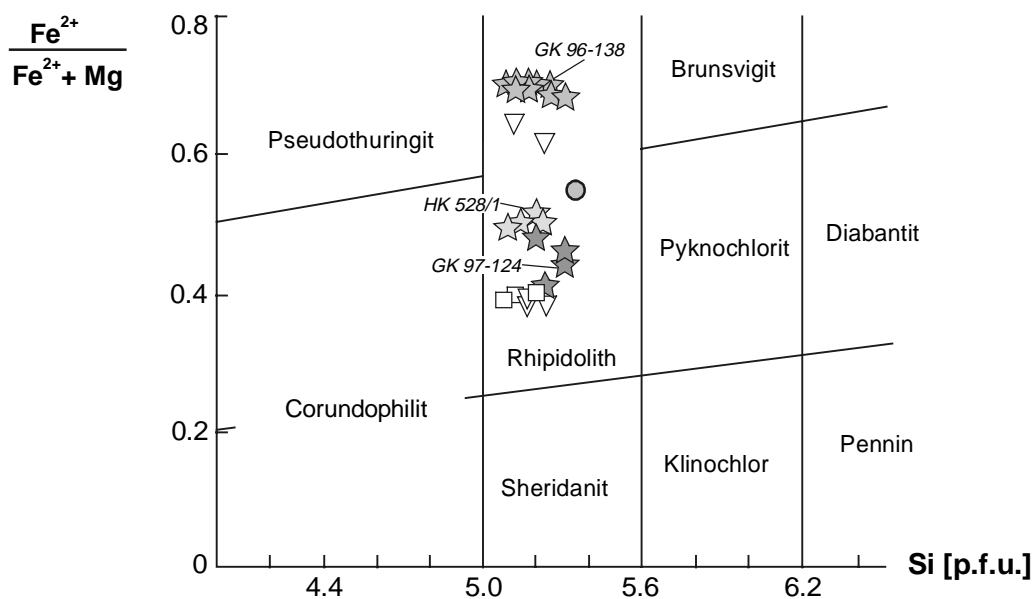
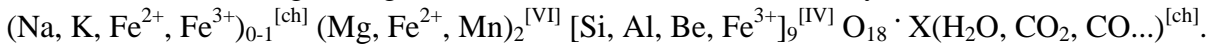


Abb. 4-8: Chlorit-Klassifikationsdiagramm nach Hey (1954) - Ausschnitt.

- | | |
|----------------|------------------------------------|
| ☆ Granat-Zone | ▽ Staurolith-Zone |
| □ Disthen-Zone | ● Disthen-Sillimanit-Muskovit-Zone |

4.6. Cordierit

Cordierite treten nur im westlichen Kaokogürtel in migmatitischen Gneisen der g-cd-sill-ksp-Zone auf. Repräsentative Mikrosondenanalysen von Cordieriten sind in Anhang D, Tabelle D.7 zusammengefaßt (Probe GK 96-116 und GK 97-06). Die Kationenberechnung erfolgte auf der Basis von 18 Sauerstoffen, wobei angenommen wurde, daß alles Fe als Fe²⁺ vorliegt. Die Mikrosondenanalysen liefern meist Summen um 98 Gew.-%, was auf einen Einbau von H₂O und/oder CO₂ im Kristallgitter hinweist. Dabei werden CO₂ und H₂O in eine ringförmige Kanalstruktur [ch] eingebaut gemäß der Cordieritformel von Schreyer (1985)



Nach Visser et al. (1994) ist Cordierit als ein potentieller Monitor der Fluidzusammensetzung für granulitfazielle Gebiete von besonderem Interesse. Die von diesen Autoren untersuchten amphibolit- und granulitfaziellen natürlichen Cordierite enthielten nur CO₂ (0.49 - 1.01 Gew.-%) und H₂O (0.36 - 0.53 Gew.-%) als Fluidkomponenten. Außerdem wurde eine Abnahme des Volatilgehaltes sowie des Gehaltes an Alkalien von amphibolitfaziellen hin zu granulitfaziellen Metamorphosebedingungen festgestellt. Der niedrige Volatilgehalt in den granulitfaziellen Cordieriten wird von Visser et al. (1994) als ein Ergebnis progressiver Dehydratations- und Dekarbonisierungsprozesse gesehen. Nach Vry et al. (1990) beginnt der Volatilverlust in Cordieriten bei etwa 450°C und endet nahe 900°C, wobei der totale Gewichtsverlust zwischen 0.97 und 3.00 Gew.-% liegt.

Nach Schenk et al. (1992) treten in amphibolitfaziellen Gesteinen nur H₂O-reiche Cordierite auf, während die höchsten CO₂-Gehalte und das höchste XCO₂ in Cordieriten der Granulitfazies beobachtet werden. Bei retrograden Abbaureaktionen kommt es nach diesen Autoren zur partiellen Reequilibration der Cordierite mit den sich ändernden retrograden Gesteinsfluiden. Daher wird Cordierit auch von Schenk et al. (1992) als ein Fluidindikator in metamorphen Gesteinen angesehen.

Die Ausführungen im vorherigen Absatz wurden gemacht, um die Fluide von amphibolit- und granulitfaziellen Cordieriten kurz zu charakterisieren, da im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine Untersuchungen zum Fluidgehalt oder zur Fluidzusammensetzung in Cordieriten durchgeführt wurden.

In Quarzen der Probe GK 96-116 (cordieritführender Migmatit) wurden von Hünken (1999, pers. Mitteilung) vorrangig fast reine CO₂-reiche Einschlüsse und untergeordnet H₂O-reiche Einschlüsse beobachtet, die auf dem retrograden Metamorphoseast eingefangen wurden.

Unter der Annahme, daß eine Beziehung zwischen den Fluiden im Gestein und im Cordierit besteht und granulitfazielle Cordierite generell niedrige Fluidgehalte besitzen (s.o.), kann man Rückschlüsse auf die Fluide in den granulitfaziellen Cordieriten der Probe GK 96-116 ziehen. Danach wären diese Cordierite bei insgesamt niedrigen Volatilgehalten reich an CO₂, arm an H₂O und bereits retrograd reequilibriert. Dieser Schluß ist jedoch sehr spekulativ.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die meisten Cordierite Pinitisierungserscheinungen unterschiedlichen Grades zeigen, was sich z.T. auch auf die Qualität der Mikrosondenanalysen auswirkt. So ist der Cordieriteinschluß in Granat aus Probe GK 96-116 sehr stark pinitisiert und die Mikrosondenanalysen sind entsprechend schlecht. Da dieser Cordieriteinschluß aber für die Rekonstruktion des P-T-Pfades relevant ist (Kapitel 5.7.), wurden die Analysen hier mit aufgenommen.

Die untersuchten Cordierite sind alle Mg-betont mit Magnesium-Eisen-Verhältnissen von $X_{Mg} = 0.62 - 0.66$. Nach Spear (1993) haben zahlreiche Untersuchungen an Peliten gezeigt, daß es eine Rangfolge im Mg-Einbau in Mineralen und damit verbunden auch im Magnesium-Eisen-Verhältnis zwischen den Mineralen gibt:

hohes Mg/Fe \rightarrow niedriges Mg/Fe
Talk > Cordierit > Chlorit \geq Biotit \geq Chloritoid > Staurolith > Granat.

Das erklärt neben dem hohen X_{Mg} in Cordierit auch, daß die Granate der g-cd-sill-ksp-Zone relativ niedrige Pyropgehalte aufweisen und aus dem Trend der Zunahme des Pyropanteils mit ansteigendem Metamorphosegrad herausfallen (siehe auch Kapitel 4.1).

Nach Visser et al. (1994) ist das X_{Mg} im Cordierit auch abhängig vom Stoffbestand des Ausgangsgesteines. Aufgrund des geringen Probenumfangs (2 Proben) kann das für die Gesteine aus der g-cd-sill-ksp-Zone des Kaokogürtels nicht überprüft werden. Die Proben zeigen beide ähnliche Magnesium-Eisen-Verhältnisse von $X_{Mg} = 0.46$ und 0.44 im Gesamtgestein und $X_{Mg} = 0.63$ und 0.64 im Cordierit, was der Aussage von Visser et al. (1994) zumindest nicht widerspricht.

Von Interesse sind auch die Na-Gehalte in Cordierit, da der Na-Einbau im Kristallgitter nach Mirwald (1986) als Geothermometer genutzt werden kann. Daß dies durchaus gerechtfertigt ist, zeigen u.a. Untersuchungen von Kalt et al. (1998). Na wird nach verschiedenen Substitutionsmechanismen (siehe u.a. Wolfsdorff & Schreyer, 1992) in eine Kanalstruktur im Cordierit eingebaut. Mit zunehmender Temperatur kann immer weniger Na in diese Struktur eingebaut werden. Die Na-Gehalte in den Cordieriten aus der g-cd-sill-ksp-Zone des westlichen Kaokogürtels liegen zwischen 0.04 und 0.08 Na p.f.u., was auf Bildungstemperaturen von $> 700^\circ\text{C}$ hinweist (siehe auch Kapitel 5.7). Kalt et al. (1998) konnten keinen Zusammenhang zwischen dem Na-Einbau im Cordierit und dem Na-Gehalt im Gesamtgestein feststellen. Der Na-Einbau im Cordierit ist offensichtlich nur eine Funktion des Metamorphosegrades und nicht des Stoffbestandes im Ausgangsgestein.

4.7. Feldspäte

Feldspäte sind in metapelitischen Gesteinen aus allen Metamorphosezonen des Kaokogürtels zu finden. Ausgewählte Mikrosondenanalysen von Plagioklasen und Kalifeldspäten sind in Anhang D, Tabelle D.8 zusammengestellt. Die Kationenberechnung erfolgte auf der Basis von 8 Sauerstoffen.

Feldspäte können in metamorphen Paragenesen von großer Aussagekraft sein, da ihre chemische Zusammensetzung Rückschlüsse auf ihre Bildungsbedingungen zuläßt. Bei Metamorphosetemperaturen zwischen ca. 400°C und 800°C ist die ternäre Mischbarkeit zwischen K-Na-Ca-Feldspäten sehr beschränkt (siehe u.a. die Arbeiten von Ribbe, 1983 und Fuhrmann & Lindsley, 1988). Wie u.a. Untersuchungen von Seck (1971) bei 650°C und 1 - 10 kbar zeigen, ist die Mischbarkeit bei zunehmendem Druck noch eingeschränkter. Daher können nach Spear (1993) die Feldspäte während der Metamorphose als zwei binäre Mischkristallreihen betrachtet werden:

- die Plagioklase $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (ab) - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (an) und
- die Alkalifeldspäte $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (ab) - KAlSi_3O_8 (or).

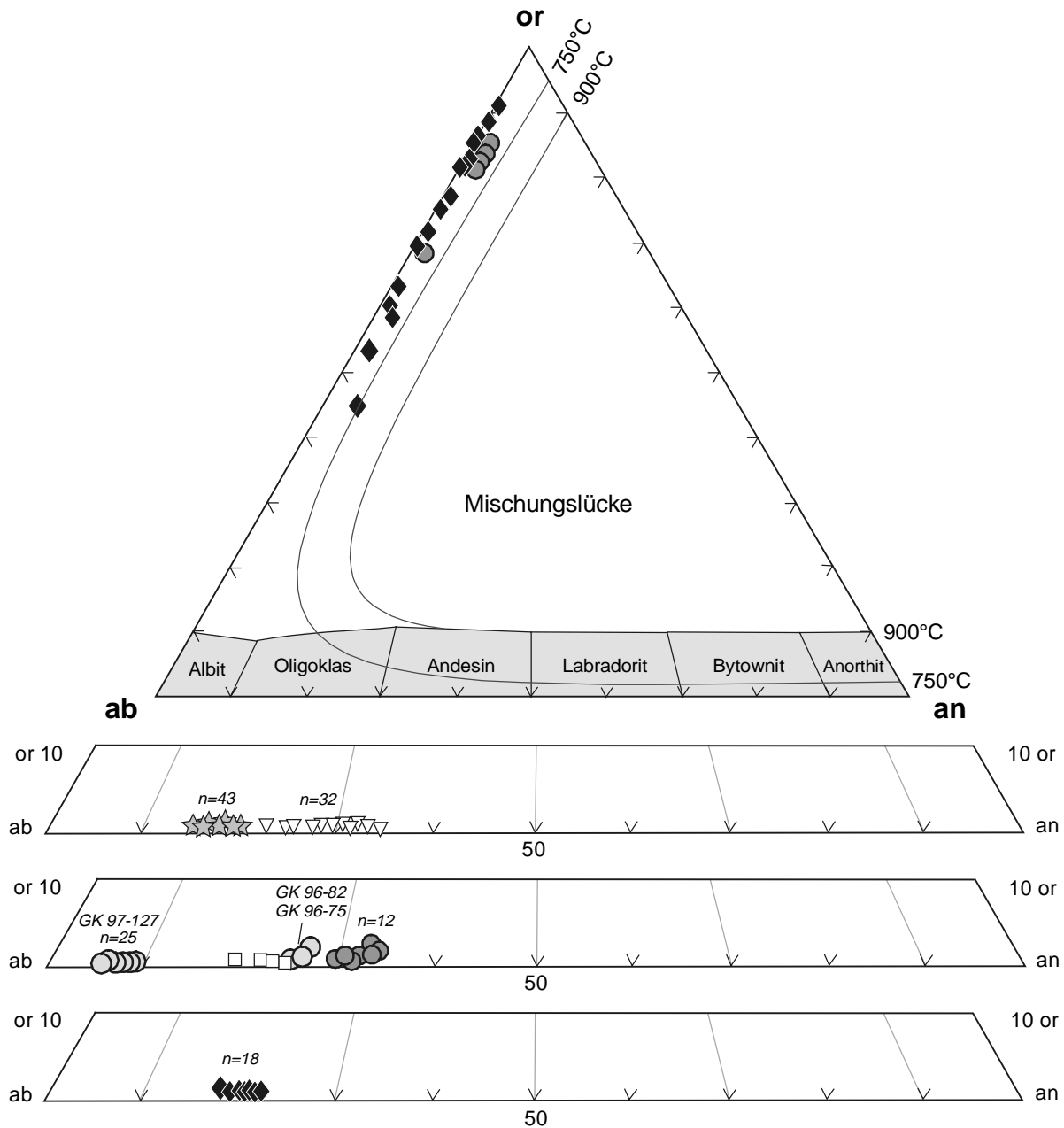


Abb. 4.9: Darstellung der Feldspatanalysen im ternären Feldspatsystem Albit (ab) - Anorthit (an) - Orthoklas (or). Mischungslücke bei 900°C aus Matthes (1993), Mischungslücke bei 750°C nach Fuhrmann & Lindsley (1988). ☆ Granat-Zone, ▽ Staurolith-Zone, □ Disthen-Zone, ○ ky-sill-mu-Zone, ● sill-ksp-Zone, ◆ g-cd-sill-ksp-Zone.

Plagioklas

Die Zusammensetzung der untersuchten Plagioklase ist im ternären Feldspatsystem Albit - Anorthit - Orthoklas in Abb. 4.9 dargestellt. Bei den Plagioklasen in den Glimmerschiefern und Gneisen des Kaokogürtels handelt es sich vorrangig um Oligoklase und Andesine, die in den einzelnen Metamorphosezonen unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen:

- Oligoklase der Granat-Zone $ab_{80-84} an_{16-20} or_{<1}$,
- Oligoklase und Andesine der Staurolith-Zone $ab_{66-77} an_{22-34} or_{<1}$,
- Oligoklase der Disthen-Zone $ab_{76-81} an_{18-24} or_{<1}$,

- Oligoklase der sill-mu-Zone ab_{72-76} an_{25-26} $or_{0,4-2,1}$ und Albite ab_{91-95} an_{5-8} $or_{<1}$,
- Andesine der sill-ksp-Zone ab_{64-69} an_{29-33} or_{1-4} ,
- Oligoklase der g-cd-sill-mu-Zone ab_{78-82} an_{18-22} $or_{<1}$.

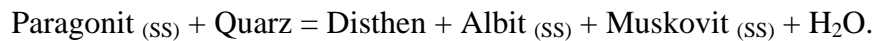
Dabei gibt es eine Tendenz der Zunahme im Anorthitgehalt von der Granat-Zone zur sill-ksp-Zone, allerdings mit Überschneidungen. Offensichtlich wird mit zunehmendem Metamorphosegrad mehr Ca im Plagioklas eingebaut.

Das wird auch an Plagioklasen der Probe GK 96-67 aus der Staurolith-Zone deutlich, die in einen prograd gewachsenen Granat eingeschlossen sind. Ein Plagioklaseinschluß im Granatkern ist mit an_{22} Ca-ärmer als ein Einschluß zwischen Kern und Rand mit an_{25} und ein Einschluß im Rand mit an_{31} (Tabelle D.8). In einem Matrix-Plagioklas der selben Probe nimmt der Ca-Gehalt vom Kern (an_{28}) zum Rand (an_{31}) mit zunehmender Metamorphose ebenfalls zu. Einen Zusammenhang zwischen Ca-Gehalt im Granat und Ca-Gehalt im Plagioklas in der Form

$$\text{Almandin} + \text{Grossular} + \text{Muskovit} = 3 \text{ Anorthit} + \text{Biotit} \text{ (Ghent \& Stout, 1981a)}$$

kann jedoch nicht festgestellt werden, da der Grossulargehalt im Granat keine Zonierung zeigt und der Almandingehalt vom Kern zum Rand zunimmt. In Plagioklasen aus den anderen Metamorphosezonen, durch die Analysenprofile gelegt wurden, ist keine signifikante Änderung in der Plagioklaszusammensetzung vom Kern zum Rand zu beobachten.

Auffällig sind die hohen Albitgehalte in den Plagioklasen der Probe GK 97-127, die zwischen ab_{91} und ab_{95} liegen (Abb. 4.9, Tabelle D.8). Die Zusammensetzung der Plagioklase in dieser Probe läßt sich durch folgende Plagioklasbildungsreaktion erklären:



Auf diese Reaktion weist ein Paragonitrelikt in Disthen sowie reichlich Albit neben Muskovit und Disthen in dieser Probe hin.

Alkalifeldspat

Im Kaokogürtel tritt Kalifeldspat nur in den Gneisen und migmatitischen Gneisen der sill-ksp-Zone und der g-cd-sill-ksp-Zone auf. Das erste Auftreten von Kalifeldspat ist Ergebnis der Reaktion



bzw.



Auf weitere kalifeldspatbildende Reaktionen wird in Kapitel 5.7. eingegangen. Die Substitution zwischen den Kalifeldspat-Endgliedern ist ein KNa_1 -Austauschvektor, der unter den meisten metamorphen Bedingungen zu einem Solvus zwischen den Endgliedern führt. Dabei ist der

Scheitelpunkt der Solvuskurve eine Funktion des Druckes (Spear, 1993), er liegt z.B. bei einem Druck von 5 kbar etwa bei 715°C (was in der g-cd-sill-ksp-Zone durchaus relevant ist).

In beiden Zonen koexistieren zwei Feldspäte miteinander (Abb. 4.9). In der sill-ksp-Zone sind das Alkalifeldspäte mit or_{70-87} und ab_{11-29} neben Andesinen (s.o.), in der g-cd-sill-ksp-Zone Alkalifeldspäte mit or_{45-90} und ab_{07-50} neben Oligoklasen (s.o.).

Dabei weisen die Kalifeldspäte aus beiden Zonen z.T. deutliche Albitkomponenten auf (Abb. 4.9). Dafür gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten. Der Solvus zwischen Orthoklas und Albit ist stark asymmetrisch. Aufgrund des kleineren Ionenradius von Na^+ (1.1 Å) kann Orthoklas mehr Albitkomponente einbauen als umgekehrt ($K^+ = 1.46$ Å). Zum anderen sind in den Proben aus der sill-ksp- und der g-cd-sill-ksp-Zone unter dem Mikroskop feine mikroperthitische Entmischungen zu beobachten. Möglicherweise handelt es sich bei den stark albitbetonten Alkalifeldspäten auch um Mischanalysen von K-haltigen Albitlamellen und Na-haltigem Orthoklas. Diese Analysen würden dann die etwaige Zusammensetzung des früheren Mischkristalls repräsentieren und auf ehemals hohe Metamorphosetemperaturen von $>700^\circ C$ hinweisen.

4.8. Opakminerale

In den metapelitischen Gesteinen des Kaokogürtels treten Opakminerale als akzessorische Mineralphasen auf. Als Sulfidphase wurden bis zu 5 mm große Pyrite in Metapeliten der Granat-Zone beobachtet. Das Auftreten von Oxidmineralphasen ist jedoch für alle Metamorphosezonen charakteristisch; man findet Ilmenit, Rutil, \pm Hämatit und \pm Magnetit. Zusätzlich wurde in einigen Proben Graphit als akzessorisches Gemengteil beobachtet (z.B. Probe GK 96-110). Graphit ist aber auch gesteinsbildendes Mineral der Graphitschiefer in der östlichen Granat-Zone, auf diese Gesteine wird jedoch nicht näher eingegangen.

Ilmenit und Hämatit

Ilmenit ist in den metapelitischen Gesteinen des Kaokogürtels weit verbreitet. Oft tritt er als Einschluß in Granat und gemeinsam mit oder unmittelbar neben Rutil in der Matrix auf. Ausgewählte Mikrosondenanalysen von Ilmenit sind in Anhang D, Tabelle D.10 zusammengestellt. Die Berechnung der Kationen erfolgte auf der Basis von 6 Sauerstoffen. Für die Fe^{3+} -Abschätzung wurde so viel FeO in Fe_2O_3 umgewandelt, bis Position A: $Ti + Fe^{3+} + Cr =$ Position B: $Fe^{2+} + Mn + Mg$ erfüllt war. Häufig ist die A-Position jedoch bereits an Ti überbesetzt, so daß kein Fe^{3+} mehr eingebaut werden kann.

In Abb. 4.10 ist die Mineralzusammensetzung der Opakmineralphasen im Dreiecksdiagramm $TiO_2 - FeO - Fe_2O_3$ dargestellt. Die Ilmenite der Granat-, Staurolith-, Disthen- und g-cd-sill-ksp-Zone sind fast reine Ilmenite (93 - 99 Mol %) mit geringer Rutilkomponente (0.5 - 7 Mol %). Die Ilmenite der Probe GK 96-138 aus der Granat-Zone weisen zusätzlich geringe Hämatitanteile auf

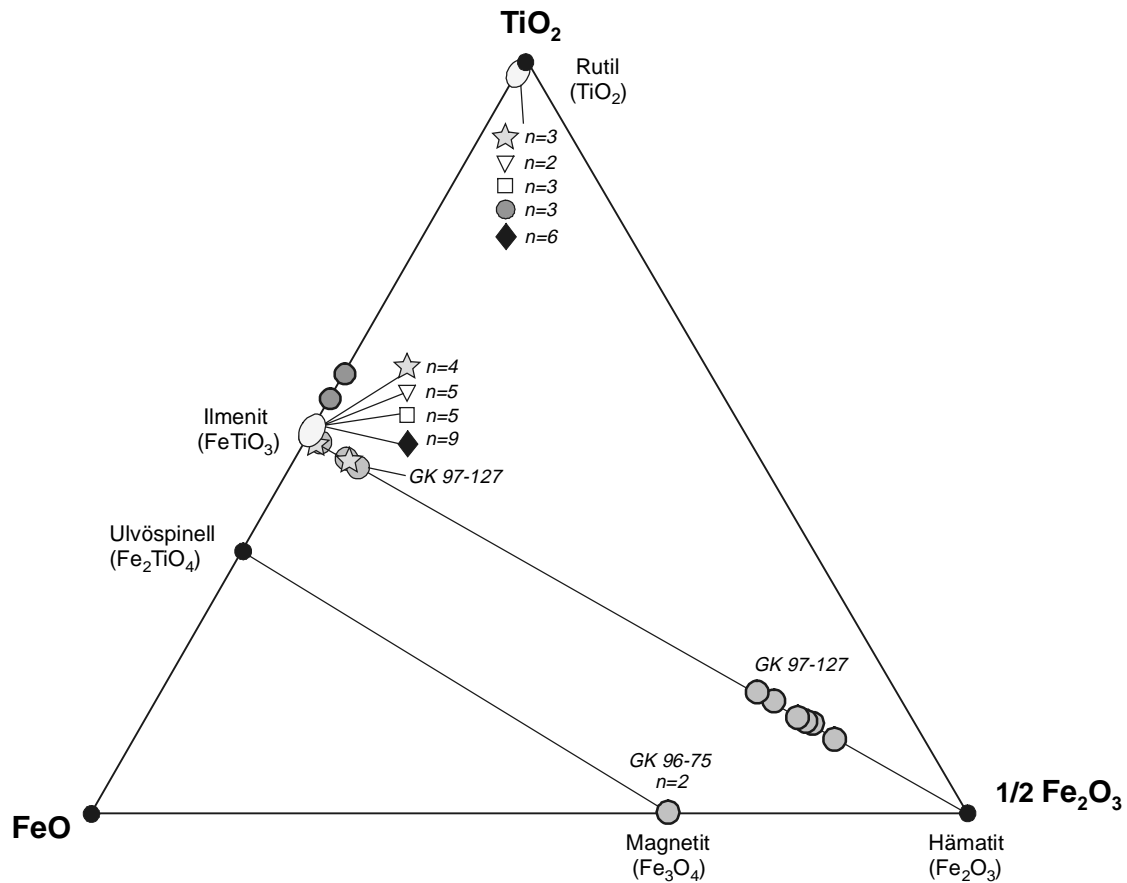


Abb. 4.10: Darstellung der Opakmineralphasen im System $\text{TiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$.

☆ Granat-Zone, ▽ Staurolith-Zone, □ Disthen-Zone, ● ky-sill-mu-Zone,
 ● sill-ksp-Zone, ◆ g-cd-sill-ksp-Zone.

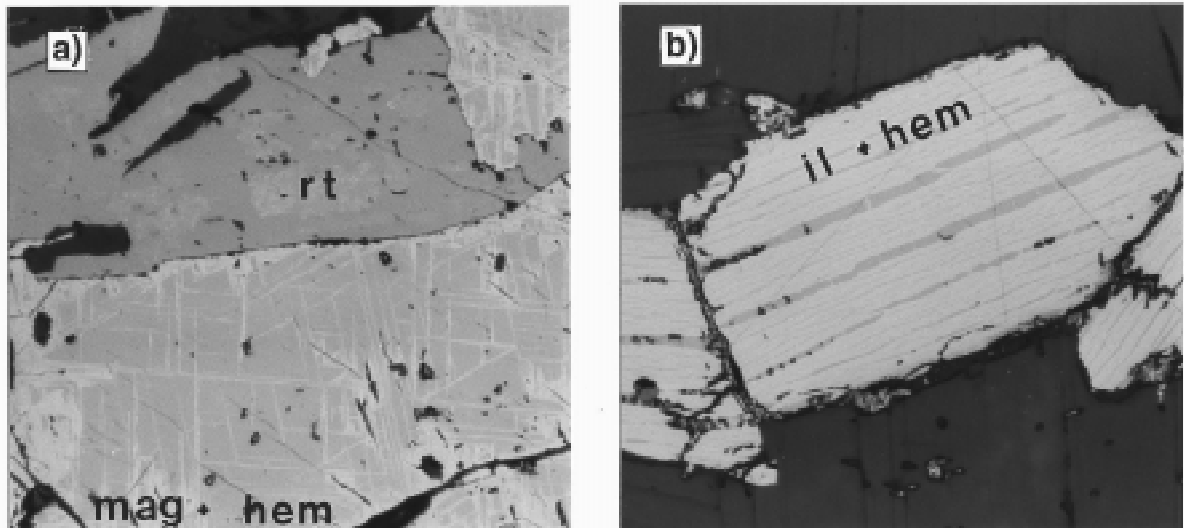


Abb. 4.11: a) Magnetit mit Hämatitentmischungen und einem Rutil einschlöß am oberen Bildrand (Probe GK 96-75, Bildbreite 0.4 mm), b) Ilmenitlamellen in Hämatit (Probe GK 97-127, Bildbreite 0.5 mm)

(1.5 - 5.5 Mol %). Im Dünnschliff ist eine deutliche retrograde Überprägung der Probe erkennbar, auf die diese Hämatitkomponenten zurückzuführen sein dürften. In den Ilmeniten der sill-ksp-Zone sind Rutilanteile von 16.5 und 26.4 Mol % enthalten, was auf Mischanalysen zurückzuführen sein dürfte. In dieser Probe sind Ilmenit und Rutil häufig miteinander verwachsen oder kommen nebeneinander vor.

Ilmenite sind u.a. deshalb von Interesse, weil sie gemeinsam mit Granat als Thermometer und mit Granat, Rutil und Anorthit als Barometer genutzt werden können. Das ist z.B. für die Ilmeniteinschlüsse in Granat bei den Proben GK 96-138 aus der Granat-Zone, GK 97-47 aus der Staurolith-Zone und GK 96-116 aus der g-cd-sill-ksp-Zone relevant (näheres dazu in Kapitel 5).

Interessant sind die Ilmenit-Entmischungen in Hämatit in Probe GK 97-127 aus der ky-sill-mu-Zone. Im Auflichtmikroskop sind deutlich Ilmenitlamellen in Hämatit erkennbar (Abb. 4.11b). Im T-X(FeTiO_3 - Fe_2O_3)-Diagramm nach Lindsley (1973) gibt es bei mittleren Ilmenit-Hämatit-Zusammensetzungen ($X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.25 - 0.7$) einen temperaturabhängigen Hämatit-Ilmenit-Solvus, der zwischen 1 - 10 kbar druckunabhängig ist (Lindsley, 1971; zitiert in Lindsley, 1973).

Die ursprüngliche Ilmenit + Hämatit-Mischkristallzusammensetzung in Probe GK 97-127, und damit die Position auf dem Solvus vor dem Abkühlen, ist ohne Kenntnis der Volumenanteile der beiden Mineralphasen nicht rekonstruierbar. Damit kann die Solvustemperatur des ursprünglichen, nicht entmischten Hämatit-Mischkristalls (hem_{ss}) nicht genau bestimmt werden. Die Zusammensetzung des Hämatitwirtkristalls (hem_{ss}) mit der höchsten Ilmenitkomponente beträgt il_{33} bei hem_{67} . Da die Hämatitanalysen insgesamt jedoch deutlich streuen (il_{33-19}), ist es wahrscheinlich, daß bei dieser Analyse mikroskopisch kleine Ilmenitentmischungen mit analysiert wurden, so daß die ermittelte Mineralchemie der ursprünglichen Mischkristallzusammensetzung recht nahe kommt. Die analysierte Zusammensetzung erfordert eine Solvustemperatur von mindestens 630°C.

Nach Rumble (1973) können Ilmenit und Hämatit mit einer Zusammensetzung von etwa $\text{hem}_{85}/\text{il}_{15}$ bis $\text{hem}_{55}/\text{il}_{45}$ bei 600°C und 1kbar nur in einem extrem engen Sauerstoffugazitätsbereich von $\log f_{\text{O}_2} = -18.2$ bis -19 atm koexistieren. Die in Probe GK 97-127 analysierten Ilmenite und Hämatite liegen im Bereich dieser Mineralzusammensetzungen.

Rutil

Das Auftreten von Rutil ist für metapelitische Gesteine aus allen Metamorphosezonen des Kaokogürtels charakteristisch. Meist kommt er gemeinsam, z.T. in enger Verwachsung, mit Ilmenit vor. Ausgewählte Mikrosondenanalysen von Rutil sind in Tabelle D.11, Anhang D zusammengefaßt. Die Kationenberechnung erfolgte auf der Basis von 4 Sauerstoffen.

Aus dem Dreiecksdiagramm TiO_2 - FeO - Fe_2O_3 (Abb. 4.10) wird ersichtlich, daß fast alle untersuchten Rutilreine TiO_2 -Phasen sind. Nur die Rutilreine der Probe GK 97-06 aus der g-cd-sill-ksp-Zone zeigen eine geringe Ilmenitkomponente (3-5 Mol %).

Magnetit

Magnetit wurde nur in Probe GK 96-75 aus der ky-sill-mu-Zone beobachtet. Mikrosondenanalysen sind in Tabelle D.12, Anhang D aufgeführt. Die Kationenberechnung erfolgte auf der Basis von 4 Sauerstoffen. Bei der Platzbesetzung wurde die Position der zweiwertigen Kationen auf die Idealbesetzung 1.000 mit Fe^{2+} gefüllt. Das restliche Eisen wurde als Fe^{3+} auf die Position der dreiwertigen Kationen positioniert. Als Kontrolle wurde geprüft, ob das Verhältnis $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ etwa 1:2 ist.

Im Auflichtmikroskop zeigt der Magnetit winzige Hämatit-Lamellen (Abb. 4.11a). Ein sehr schwacher Anisotropieeffekt unter gekreuzten Polarisatoren läßt sich wahrscheinlich auf beginnende Martitisierungserscheinungen zurückführen. Der Magnetitanteil im Mineral liegt bei 99 Mol %, als weitere Komponenten sind Spuren von Ti, Mn und Cr eingebaut. Solche fast reinen Magnetite sind nach Rumble (1976) charakteristisch für Metapelite der Stauroolith- und sill-mu-Zone. Im Unterschied dazu können Magnetite aus Cordierit-Sillimanit-Gneisen der sill-ksp-Zone nach Dougan (1974) mehr als 10 Gew.-% TiO_2 einbauen.

Nach Spear (1993) gibt es einen Zusammenhang zwischen dem Eisen-Magnesium-Verhältnis im Gestein und der auftretenden Fe-Oxid-Phase. Magnetit tritt in Gesteinen mit hohem $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ und Hämatit in Gesteinen mit niedrigem $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ auf. Die Grenze liegt dabei etwa bei $X_{\text{Fe}} = 0.5$.

In den metapelitischen Gesteinen des Kaokogürtels wurden außer Magnetit keine anderen Minerale der Spinell-Gruppe beobachtet.

4.9. Alumosilikate

Da die metapelitischen Gesteine des Kaokogürtels z.T. relativ aluminiumarm sind und bei hohen Ca/Na-Gehalten im Gestein bedeutende Mengen Al in Plagioklas gebunden ist (Kapitel 3.), treten freie Alumosilikatphasen nicht in allen Metamorphosezonen des Kaokogürtels auf. Disthen wurde in Gesteinen der Disthen- und ky-sill-mu-Zone beobachtet, Sillimanit tritt in Gesteinen der ky-sill-mu-Zone, der sill-mu-Zone, der sill-ksp-Zone und der g-cd-sill-ksp-Zone auf. Andalusit wurde nicht gefunden. Auch aus der Literatur ist das Auftreten von progradem Andalusit aus dem Kaokogürtel nicht bekannt. Nur Dingeldey (1997) beschreibt das Vorkommen von retrogradem Andalusit aus der Zerfallsreaktion



Beleganalysen für Alumosilikate aus der Disthen-, ky-sill-mu- und sill-ksp-Zone sind in Tabelle D.9, Anhang D aufgeführt.

Allgemein sind die drei Alumosilikat-Polymorphe beliebte Geothermobarometer, da ihre Phasenstabilitätsfelder und -grenzen sehr schnell eine grobe Abschätzung von P-T-Bedingungen erlauben. In der vorliegenden Arbeit werden die Stabilitätsfelder und -grenzen von Holland & Powell (1990) verwendet, da mit ihrem Datensatz die meisten phasenpetrologischen Berechnungen durchgeführt wurden. Der Andalusit-Disthen-Sillimanit-Tripelpunkt liegt nach diesen Autoren bei 4.1 kbar und 550°C. Dieser Tripelpunkt stimmt recht gut mit dem von Pattison (1992) aufgrund paragenetischer Beziehungen an natürlichen Gesteinen und der Nutzung von unabhängigen Geothermobarometern ermittelten überein. Ähnlich liegt der Tripelpunkt von Bohlen et al. (1991).