ENTWICKLUNG UND ANWENDUNG EINES COMPUTERPROGRAMMES ZUR NUMERISCHEN MODELLIERUNG VON DIFFUSIONSPROFILEN IN MINERALKÖRNERN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von Diplom-Geologin Bettina Olker aus Frankenthal / Pfalz

Heidelberg, September 2001

Gutachter:

Prof. Dr. Rainer Altherr Prof. Dr. Angelika Kalt

Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2001

Abstrakt

Zur Durchführung von numerischen Diffusionsmodellierungen wurde ein neues Modell entwickelt. Dieses beruht auf dem Crank-Nicolson-Algorithmus und simuliert die dreidimensionale isotrope Diffusion beliebiger Elemente in einem kugelförmigen Mineral. Für die Anwendung dieses Modells und die damit verbundene zeitliche Quantifizierung von Temperatur- und Druckänderungen wurden drei lithologisch unterschiedliche Probensuiten aus verschiedenen tektonischen Szenarien ausgewählt.

Die granatpyroxenitischen und granatwebsteritischen Xenolithe des Marsabit-Schildvulkans (Nord-Kenia) dokumentieren eine dreiphasige thermobarische Entwicklung. Die seit dem Miozän stattfindene Abkühlung mit einer Abkühlungsrate von -20 bis -60 °C/Ma wurde durch die thermische Subsidenz im Bereich des Anza-Grabens verursacht. Während oder nach der Abkühlung erfolgte eine Dekompression um ca. 0.3-0.8 GPa entsprechend einer Anhebung um ca. 9-24 km. Dieses Ereignis kann mit sehr jungen Extensionsbewegungen im Bereich des Anza-Grabens, die durch zahlreiche Störungen im Bereich der jüngsten Vulkanite dokumentiert sind, in Verbindung gebracht werden. Die sehr junge (16-260 ka) Aufheizung schließlich wurde durch die Verlagerung des Vulkanismus vom Kenia-Rift auf die östliche Grabenschulter verusacht. Die Modellierung von Zonierungen der Spurenelemente Ni, Ti, Sc und V in den Granaten dieser Xenolithe ergab folgende relative Diffusionskoeffizienten:

$Fe-Mg > Ni > Ti > Sc \approx V.$

Die für die Fe-Mg-Zonierungen in den Granaten des Alpe-Arami-Peridotit-Körpers (Schweizer Zentralalpen) durchgeführten Diffusionsmodellierungen belegen sehr hohe Abkühlungsraten von -120 bis -2600 °C/Ma innerhalb von 0.1-3.2 Ma. Diese Abkühlung wurde höchst wahrscheinlich durch die Einschuppung des heißen Peridotit-Körpers in die kalte Cima-Lunga-Decke verursacht.

Die Zeitdauer der Hochtemperatur-Metamorphose (T = 870-980 °C, P 1.0-1.5 GPa) der Granulite aus den "metamorphic soles" des "Central Dinaric Opiolite Belt" (Bosnien-Herzegovina) konnte auf < 1 Ma festgelegt werden. Dieser sehr kurze Zeitraum unterstützt die Annahme einer innerozeanischen Überschiebung zweier Bereiche von junger ozeanischer Lithosphäre und die damit einhergehende Kontaktmetamorphose als Ursache für die Bildung dieser "metamorphic soles".

Abstract

In order to perform numerical diffusion-modelling a new paradigm, based on the Crank-Nicolson-algorithm simulating a three-dimensional isotropic diffusion of arbitrary elements in a spherical body, was developed. The new diffusion-modelling paradigm was applied to three lithological sample sets from different tectonic regions yielding their associated temporal quantifications of temperature and pressure changes.

The garnet pyroxenite and garnet websterite xenoliths from the Marsabit shield volcano (north Kenya) document a three-phase thermo-barical evolution. The cooling, starting in the Miocene with cooling rates between -20 and -60 °C/Ma, was caused by the thermic subsidence of the Anza rift region. During or after the cooling, a decompression of approximately 0.3-0.8 GPa occured corresponding to an uplift of approximately 9-24 km. This event is related to very recent extensional movements, which are documented in the youngest volcanites areas. Finally, the very young (16-260 ka) heating was caused by the shifting of the volcanism from the Kenya rift towards the eastern rift shoulders. The modelling of the zonation patterns of Ni, Ti, Sc and V in the garnets of those xenoliths yielded the following relative diffusion coefficients: Fe-Mg > Ni > Ti > Sc \approx V.

The diffusion modelling, performed for the Fe and Mg zonation patterns in the garnets of the Alpe Arami peridotite body (Swiss Central Alps), confirms very high cooling rates between -120 and -2600 °C/Ma during a very fast cooling of 0.1-3.2 Ma. This cooling probably was caused by the incooperation of the hot peridotite body into the cold Cima-Lunga-nappe.

The duration of the high temperature metamorphism (T = 870-980 °C, P 1.0-1.5 GPa) of the granulites from the metamorphic soles of the Central Dinaric Ophiolite Belt (Bosnien-Hercegovina) have been determined to have lasted < 1 Ma. This very short period of time supports the assumption of an intraoceanic thrusting of two parts of oceanic lithosphere and the associated contact metamorphism as the cause for the formation of those metamorphic soles.

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung1
2 Einführung
3 Theoretische Grundlagen
3.1 Theoretische Grundlagen der Thermobarometrie9
3.1.1 Einführung
3.1.2 Einfluß von Fe^{3+} / ΣFe auf die Thermobarometrie
3.1.3 2-Pyroxen-Thermometer
3.1.3.1 Ca-Austausch
3.1.3.2 Austausch von Übergangsmetallen12
3.1.3.3 Ca-in-Opx-Thermometer
3.1.4 Granat-Klinopyroxen-Thermometer
3.1.4.1 Fe-Mg-Austausch
3.1.4.2 Ni-Austausch
3.1.5 Granat-Orthopyroxen-Thermometer
3.1.6 Spinell-Olivin-Thermometer
3.1.7 Al-in-Opx-Barometer15
3.1.8 Albit-Jadeit-Quarz-Barometer
3.1.9 Grt-Cpx-Pl-Qtz-Barometer17
3.1.10 Übergang vom Spinell- in das Granat-Peridotit-Stabilitätsfeld
3.2 Theoretische Grundlagen der Diffusionsmodellierung
3.2.1 Einführung
3.2.2 Die Diffusionsgleichung
3.2.3 Numerische Lösung der partiellen Differentialgleichung
3.2.3.1 Ort-Zeit-Netz
3.2.3.2 Finite Differenzen
3.2.3.3 Crank-Nicolson-Algorithmus
3.2.3.4 Randbedingungen
3.2.4 Diffusionskoeffizienten
3.2.5 Fehlerbetrachtung
3.2.5.1 Schnittlage

3.2.5.2 Anfangs- und Endtemperatur	33
3.2.5.3 Diffusionskoeffizienten	34
4 Anwendungen	37
4.1 Marsabit	37
4.1.1 Regionale Geologie	37
4.1.1.1 Plattentektonische Ereignisse	37
4.1.1.2 Erste Riftphase (Oberkarbon bis mittlerer Jura)	38
4.1.1.3 Zweite Riftphase (Oberjura / Unterkreide bis Aptium)	39
4.1.1.4 Dritte Riftphase (Spätes Aptium / Albium bis Cenomanium)	41
4.1.1.5 Kompressive Phasen (Cenomanium bis Eozän)	42
4.1.1.6 Vierte Riftphase (Spätes Eozän bis rezent)	42
4.1.1.7 Das Kenia-Rift	43
4.1.1.8 Der Anza-Graben	47
4.1.1.9 Das Vulkanfeld von Marsabit	48
4.1.2 Mineralbestand, Gefüge und chemische Zusammensetzung der Phasen	50
4.1.2.1 Mineralbestand und Gefüge	50
4.1.2.2 Chemische Zusammensetzung der Phasen	55
Probe 1958/2	60
Probe 1960/3	61
Probe 1960/4	63
Probe 1960/5	64
Probe 1960/6	66
Probe 771/1	67
Probe 771/2	68
4.1.3 P-T-Geschichte	71
4.1.3.1 Einführung	71
4.1.3.2 Chemische Zonierungen der Mineralkörner	73
Probe 1958/2	73
Probe 1960/3	76
Probe 1960/4	79
Probe 1960/5	81
Probe 1960/6	84

Probe 771/1	
Probe 771/2	
4.1.3.3 Interpretation der chemischen Zonierungen	89
4.1.3.4 Thermobarometrie an den "primären" Mineralen	
Formale Abschätzung der Temperatur- und Druckbedingunger	ı94
Grt-Opx-Thermometer	
Grt-Cpx-Thermometer	
2-Pyroxen-Thermometer / Ca-in-Opx-Thermometer	103
Übergangsmetall-Thermometer	105
Ergebnisse der Thermobarometrie an den "primären" Minera	len 106
4.1.3.5 Thermobarometrie an den Mineralen der Reaktionszonen.	
4.1.3.6 Thermobarometrie an den Pyroxen-Entmischungs-System	en 109
4.1.3.7 Zusammenfassung der P-T-Geschichte	109
4.1.4 Verteilung von Sc, V, Co, Ni, Cr und Ti zwischen Grt, Cpx un	d Opx 111
4.1.4.1 Einführung	
4.1.4.2 Verteilung von Sc, V, Co, Ni, Cr und Ti zwischen Grt und	l Cpx 114
4.1.4.3 Verteilung von Sc, V, Co, Ni, Cr und Ti zwischen Grt und	l Opx 117
4.1.4.4 Verteilung von Sc, V, Co, Ni, Cr und Ti zwischen Opx un	d Cpx 119
4.1.4.5 Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Druck und	Temperatur 121
4.1.5 Verteilung von Li zwischen Grt, Opx und Cpx	
4.1.5.1 Li-Gehalte in Grt, Opx und Cpx	
4.1.5.2 Die Zonierungen von Li in Grt, Opx und Cpx	
4.1.5.3 Interpretation der Li-Zonierungen	
4.1.5.4 Die Verteilung von Li zwischen Opx und Cpx	
4.1.6 Diffusionsmodellierungen	
4.1.6.1 Diffusionskoeffizienten	
Granat	
Klinopyroxen	
Orthopyroxen	
Vergleich der Diffusionskoeffizienten	
4.1.6.2 Modellierung der Zonierungen von Ca und Al in den Pyro	xenen 136
Zeitdauer der Aufheizung	

Zeitdauer der Dekompression14	40
4.1.6.3 Modellierung der chemischen Zonierungen von Fe und Mg in Granat 14	43
Einführung14	43
Einfluß der verschiedenen Parameter auf die Ergebnisse der Modellierungen 14	45
Einfluß des Kornradius14	45
Einfluß des Fe-Mg-Interdiffusionskoeffizienten D(Fe-Mg)14	46
Einfluß der Endtemperatur T _e 14	47
Einfluß der Randkonzentration14	48
Ergebnisse der Diffusionsmodellierungen14	49
Probe 1960/4 14	49
Probe 1960/5	52
Probe 1960/6	54
Probe 771/1	56
Probe 771/2 15	57
Diskussion der Ergebnisse15	59
Interdiffusionskoeffizient D(Fe-Mg)15	59
Abkühlungsraten15	59
Schnitteffekte	60
Diffusionskoeffizienten16	61
Temperaturbestimmung16	61
Zusammenfassung16	63
4.1.6.4 Bestimmung von Diffusionskoeffizienten16	63
Die Diffusionskoeffizienten von Sc, V und Ti17	71
Der Diffusionskoeffizient von Ni17	72
4.1.7 Diskussion und geodynamische Implikationen17	74
4.1.7.1 Abkühlung17	74
4.1.7.2 Dekompression	74
4.1.7.3 Aufheizung	77
4.2 Alpe Arami	79
4.2.1 Regionale Geologie	79
4.2.2 Mineralbestand und Gefüge18	80
4.2.3 P-T-Geschichte	80

4.2.4 Diffusions-Modellierungen	81
4.2.4.1 P-T-Bedingungen nach Paquin & Altherr (2001a,b) 18	83
4.2.4.2 P-T-Bedingungen nach Nimis et al. (1999) und Nimis & Trommsdorff	•••
(2001a)	35
4.2.5 Diskussion und geodynamische Implikationen18	87
4.3 Dinariden	91
4.3.1 Regionale Geologie der Ophiolithe und "metamorphic soles" 19	91
4.3.1.1 Räumliche Verteilung der Ophiolithe in den Dinariden und Helleniden 19	91
4.3.1.2 Einteilung der dinaridischen Ophiolithe	92
4.3.1.3 Datierungen der Ophiolithe und der basalen metamorphen Einheiten 19	94
4.3.2 Gefüge, Mineralbestand und chemische Zusammensetzung der Metabasite 19	94
4.3.2.1 Gefüge und Mineralbestand der Granulite	94
4.3.2.2 Gefüge und Mineralbestand des amphibolitisierten Granulits	97
4.3.2.3 Chemische Zusammensetzung der Phasen in den Metabasiten	9 9
4.3.3 P-T-Geschichte der Metabasite	04
4.3.3.1 Chemische Zonierungen der Phasen	04
Zonierungen in den Granaten20	04
Zonierungen in den Klinopyroxenen20	38
Zonierungen in den Plagioklasen und Amphibolen21	11
4.3.3.2 Interpretation der chemischen Zonierungen	13
4.3.3.3 Thermobarometrie	15
4.3.4 Diffusionsmodellierungen	19
4.3.4.1 Einführung	19
4.3.4.2 Wahl der Diffusionskoeffizienten	20
4.3.4.3 Probe BL 46	23
4.3.4.4 Probe Di 87-56	25
4.3.4.5 Probe Di 87-79	27
4.3.4.6 Zusammenfassung der Ergebnisse	29
4.3.5 Diskussion und geodynamische Implikationen	30
Literaturverzeichnis	35
Anhang	55

1 Zusammenfassung

Seit die Zeitabhängigkeit vieler geologischer Prozesse auch quantitativ deutlicher geworden ist, mehren sich die Versuche, von einer rein statischen Untersuchung der in Gesteinsproben sichtbaren "zeitlich eingefrorenen" Stadien dieser Prozesse zu einer Einbeziehung der dynamischen Parameter in die Lösungsansätze überzugehen. Der Einfluß der Zeit auf geologisch wichtige Prozesse ist sehr deutlich im Zusammenhang mit der Ausbildung von chemischen Zonierungen in Mineralphasen zu erkennen. Diese werden sowohl als Wachstums- wie auch als Diffusionszonierungen in Abhängigkeit von einer Änderung der Temperatur (T), des Drucks (P) oder der chemischen Zusammensetzung des effektiven Gesamtsystems (X) gebildet. Die Ausbildung und Erhaltung solcher Zonierungen ist im wesentlichen von den Diffusionskoeffizienten der betreffenden Elemente sowie von der Änderungsrate der die Zonierung verursachenden Parameter (z.B. P, T, X) abhängig. Dies wiederum eröffnet die Möglichkeit, aus noch vorhandenen Zonierungen diese Variablen abzuleiten. Methodisch werden hierzu sogenannte Diffusionsmodellierungen verwendet. Hierbei handelt es sich um analytische oder numerische Lösungen der Diffusionsgleichung unter der Annahme spezifischer, dem jeweiligen Problem angepaßter Anfangs- und Randbedingungen. Die in der Literatur vorhandenen Modelle setzen meist bestimmte Anfangsbedingungen, austauschende Phasen, diffundierende Elemente oder ähnliches voraus. Zudem sind analytische Lösungen meist nur für konstante Diffusionskoeffizienten zu verwenden und aus diesem Grund für die Bestimmung zeitlicher Parameter häufig nicht nutzbar. Um eine möglichst allgemeine Anwendung zu gewährleisten, sollte der entsprechende Lösungsansatz der Diffusionsgleichung die folgenden Merkmale besitzen: (1) Die Anfangsbedingungen sind frei wählbar; (2) es werden weder die austauschenden Phasen noch die diffundierenden Elemente spezifiziert; (3) die Diffusion wird als dreidimensionaler Prozeß modelliert; (4) der Diffusionskoeffizient kann als temperaturabhängige Variable berücksichtigt werden und (5) die Randkonzentration kann als konstant oder zeitlich variabel gewählt werden oder auch ein geschlossenes System repräsentieren.

Im Hinblick darauf ergaben sich folgende Problemstellungen, welche im Verlauf dieser Untersuchung bearbeitet wurden: (1) Die Entwicklung eines Programms zur Diffusionsmodellierung chemischer Zonierungen, welches die obigen Voraussetzungen erfüllt; (2) die Bestimmung der Zeitdauer und der Abkühlungsrate verschiedener Proben mit Hilfe dieses Programms im Hinblick auf deren geodynamische Implikationen und (3) die Bestimmung von relativen und absoluten Diffusionskoeffizienten von Übergangsmetallen (Sc, V, Ti und Ni) in Granat aus deren Zonierungen. Das entwickelte Programm zur numerischen Diffusionsmodellierung beruht auf der Methode der Finiten Differenzen und verwendet den Crank-Nicolson-Algorithmus. Die Programmierung erfolgte in Mathematica.

Zur Anwendung des entwickelten Programms wurden lithologisch unterschiedliche Proben von drei Lokalitäten ausgewählt, welche verschiedene geodynamische Szenarien repräsentieren. Die thermischen und barischen Auswirkungen von Extensionstektonik auf den lithosphärischen Mantel werden durch Xenolithe des im Anza-Graben liegenden Marsabit-Schildvulkans (Kenia) repräsentiert. Dabei handelt es sich um Granat-Websterite und -Klinopyroxenite des obersten Mantels. Am Beispiel des Granat-Peridotits von der Alpe Arami (Schweizer Zentral-Alpen) lassen sich die Auswirkungen von Subduktion und Exhumierung auf Gesteine im Zuge einer Orogenese studieren. Schließlich wurden dann noch Proben aus der "metamorphic sole" des Borja-Ophiolith-Komplexes (Bosnien) untersucht. Diese stammen von Gesteinen, die durch eine vorwiegend thermische Dynamometamorphose entstanden sind.

Die in Granat-Websterit- und -Klinopyroxenit-Proben aus dem Gebiet des Marsabit-Schildvulkans (Kenia) beobachteten Mineralzonierungen dokumentieren eine mehrphasige thermo-barische Entwicklung. Das älteste Ereignis ist eine Abkühlung, die im wesentlichen in den Fe-Mg-Zonierungen der Granate sichtbar ist. Die aus diesen Zonierungen bestimmte Zeitdauer der Temperaturabnahme von ca. 4-8 Ma impliziert zusammen mit der nahezu rezenten Förderung der Xenolithe ein Einsetzen der Abkühlung im späten Miozän. Dieser Zeitpunkt stimmt gut mit dem Beginn der thermischen Subsidenz im Bereich des Anza-Grabens nach Beendigung der aktiven Riftphase überein. Die Abkühlungsrate nach dem Höhepunkt dieses thermischen Ereignisses liegt zwischen -20 und -60 °C/Ma. Gegen Ende oder nach Beendigung der Abkühlung setzte eine starke Dekompression ein, die sich im wesentlichen in den Al-Zonierungen der Pyroxenkörner sowie in der Bildung von schmalen (< 200 µm), Plagioklasführenden Reaktionszonen um die Granate ausdrückt. Die Dekompression der Quellregion der Proben um ca. 0.3-0.8 GPa, entsprechend einer Heraushebung um 9-24 km, impliziert eine deutliche Dehnungstektonik, die sich an der Oberfläche durch zahlreiche Störungen im Bereich der jüngsten Vulkanite ausdrückt. Diese Extension steht vermutlich in Zusammenhang mit einer Verlagerung des Vulkanismus aus dem zentralen Kenia-Rift in Richtung Osten auf die Grabenschultern seit dem Pliozän. Eine kurzfristige (< 0.5 Ma) Aufheizung stellt das jüngste in diesen Proben dokumentierte Ereignis dar. Da die einzelnen Proben unterschiedlich stark überprägt wurden, handelt es sich hierbei vermutlich um eine Kontaktmetamorphose, die durch Schmelzintrusion bzw. die Bildung von Magmakammern im Zusammenhang mit dem quartären Vulkanismus verursacht wurden.

Die metamorphen Peak-Bedingungen, denen der Alpe-Arami-Peridotit-Körper unterworfen war, sind Gegenstand einer anhaltenden Diskussion. Nimis et al. (1999) und Nimis & Trommsdorff (2001a) postulierten relativ niedrige Temperaturen und Drücke von 840 °C und 3.2 GPa, während Paquin & Altherr (2001a,b) deutlich höhere P-T-Bedingungen von 1180 °C und 5.9 GPa bestimmten. Die Fe-Mg-Zonierungen in den Granaten des Alpe-Arami-Peridotit-Körpers dokumentieren eine Abkühlung. Die Bestimmung von Abkühlungsrate und Zeitdauer dieses thermischen Ereignisses mit Hilfe der unterschiedlichen P-T-Bedingungen sollte im Hinblick auf bereits bekannte geodynamische Daten Hinweise auf eine mögliche Beurteilung dieser kontroversen Ergebnisse liefern. Die Diffusionsmodellierungen der chemischen Zonierungen mit Hilfe der von Paquin & Altherr (2001a,b) bestimmten P-T-Bedingungen ergeben sehr kurze Zeitspannen von 0.1-3.2 Ma für diese Temperaturverringerung, wobei die Abkühlungsrate zwischen -120 und -2600 °C/Ma liegt. Dagegen ergeben sich aus den von Nimis et al. (1999) und Nimis & Trommsdorff (2001a) bestimmten P-T-Bedingungen deutlich höhere Zeitspannen von 10-200 Ma, welche mit dem Alter der Hochdruckmetamorphose des Alpe-Arami-Peridotit-Körpers von ca. 35-43 Ma nur schlecht oder überhaupt nicht in Übereinstimmung gebracht werden können. Die beobachtete Abkühlung steht vermutlich im Zusammenhang mit der Einschuppung des noch heißen Alpe-Arami-Peridotit-Körpers in die kalte Cima-Lunga-Decke. Die thermische Modellierung der Einschuppung eines heißen (1180 °C) Körpers in eine kalte (900 °C) Umgebung ergibt in Abhängigkeit des angenommenen Gesamtvolumens (1-64 km³) und der Form des Körpers (Würfel, flacher Quader) eine Zeitdauer von einigen 100 ka für die thermische Äquilibrierung. Die gemittelten Abkühlungsraten liegen dabei zwischen -330 und -6200 °C/Ma. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den aus den Diffusionsmodellierungen unter Nutzung der P-T-Bedingungen von Paquin & Altherr (2001a,b) erhaltenen Abkühlungsraten überein.

Die Bildung der "metamorphic soles" unter den Ophiolithen des "Central Dinaric Ophiolite Belt" (CDOB, Dinariden) wurde durch eine innerozeanische Überschiebung zweier Bereiche junger ozeanischer Lithosphäre verursacht. Die Übereinstimmung zwischen dem Kristallisationsalter der Ophiolithe und dem Metamorphosealter der "metamorphic soles" sowie deren granulitfazielle (T 870-980 °C, P < 1.0-1.5 GPa) metamorphe Prägung implizieren eine Initiierung dieser Überschiebung im Gebiet eines Spreizungsrückens, wobei der überschiebende ozeanische Bereich entlang der Basis der Lithosphäre (ca. 1300 °C) abgeschert wurde. Die Zeitdauer der Hochtemperatur-Metamorphose konnte mit Hilfe der Diffusionsmodellierungen auf < 1 Ma festgelegt werden. Dieser kurze Zeitraum bestätigt die Annahme einer thermischen Kontaktmetamorphose als Ursache der Bildung dieser "metamorphic soles", die vermutlich durch zusätzliche Reibungswärme infolge der Überschiebung der zukünftigen Ophiolithe verstärkt wurde.

Die chemischen Zonierungen der Übergangsmetalle Sc, V, Ti und Ni in den Granatkörnern der Marsabit-Xenolithe konnten für die Bestimmung von relativen und absoluten Diffusionskoeffizienten verwendet werden. Für den Temperaturbereich von ca. 900-1000 °C ergaben sich die folgenden relativen Diffusionskoeffizienten:

$$Fe-Mg > Ni > Ti > Sc$$
 V.

Die absoluten Diffusionskoeffizienten in diesem Temperaturbereich liegen für Sc zwischen $2.2 \cdot 10^{-17}$ und $3.1 \cdot 10^{-19}$ cm²/s, für V zwischen $1.3 \cdot 10^{-17}$ und $1.6 \cdot 10^{-18}$ cm²/s, für Ti zwischen $1.4 \cdot 10^{-17}$ und $3.3 \cdot 10^{-17}$ cm²/s sowie für Ni zwischen $4.6 \cdot 10^{-17}$ und $3.0 \cdot 10^{-18}$ cm²/s.

Insgesamt wird deutlich, daß die Durchführung von Diffusionsmodellierungen im Hinblick auf viele, fachlspezifisch variable Anwendungen erfolgen kann. Zusätzlich zur konventionellen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten aufgrund von experimentellen Untersuchungen, welche oft mit erheblichem Aufwand durchgeführt werden, erlaubt die Modellierung chemischer Zonierungen in Mineralen natürlicher Proben vor allem für Spurenelemente eine relativ schnelle Abschätzung von relativen und absoluten Diffusionskoeffizienten. Ebenso können Diffusionsmodellierungen wesentlich dazu beitragen, die zeitliche Entwicklung thermischer und/oder barischer Ereignisse zu charakterisieren und erweitern damit die meist statisch orientierte Bestimmung einzelner P-T-Bedingungen einer Probe zu einer dynamisch orientierten Beschreibung der P-T-Geschichte und damit auch der großräumigen tektonischen Ereignisse.

2 Einführung

"And this our life exempt from public haunt Finds tongues in trees, books in the running brooks, Sermons in stones and good in every thing."

("Dies unser Leben, vom Getümmel frei, Gibt Bäumen Zungen, findet Schrift im Bach, In Steinen Lehre, Gutes überall.")

Shakespeare, Wie es euch gefällt (1599/1600)

Seit James Hutton im 18. Jahrhundert die bis dahin geltende Katastrophentheorie durch den Uniformismus ersetzte, trat die Bedeutung der Zeit für das geologische System Erde immer deutlicher hervor. Die anfänglich relative zeitliche Einordnung der geologischen Ereignisse z.B. anhand der Prinzipien der Superposition, der Faunensukzession und der "cross-cutting relations" konnte durch die Entdeckung der natürlichen Radioaktivität durch Henri Becquerel im Jahre 1896 und der daraus entwickelten Methode der isotopischen Altersbestimmung durch eine absolute zeitliche Einordnung ergänzt werden. Heute wissen wir, daß geologische Prozesse in unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. Plattentektonische Bewegungen sind sehr langfristige Ereignisse, die sich über einen Zeitraum von Millionen von Jahren erstrecken. Dies gilt ebenso für die dadurch verursachten geologischen Prozesse wie z.B. die Orogenese oder die Bildung von Ozeanen. Im Gegensatz dazu stehen sehr kurzfristige Ereignisse wie z.B. Erdbeben, die sich innerhalb von wenigen Sekunden abspielen können. Im Gegensatz zu diesen extremen Zeiträumen umfassen jedoch viele geologische Prozesse eher mäßig lange Zeitspannen von einigen ka bis zu einigen Ma. Dazu gehören z.B. die thermische Entwicklung um Intrusionen von heißem Material in kaltes Nebengestein, das Wachstum von Mineralen im Rahmen der Metamorphose oder Metasomatose und die Anpassung der chemischen Zusammensetzung von Mineralen an veränderte P (Druck)-, T (Temperatur)- und X (chemische Zusammensetzung des Gesamtgesteins)-Bedingungen.

Der zeitabhängige Stofftransport durch Diffusion ist für viele dieser Prozesse von großer Bedeutung. Beispielsweise wird das Wachstum von Mineralen im wesentlichen durch den Transport der benötigten Elemente durch eine Schmelze oder entlang von Korngrenzen zum Nukleationskeim gesteuert. Ebenso wird das Diffusionsfließen, ein wichtiger Deformationsmechanismus bei höheren Temperaturen, durch intragranulare Diffusion verursacht. Die interund intragranulare Diffusion ermöglicht schließlich die Änderung der chemischen Zusammensetzung koexistierender Mineralphasen durch einen Austausch von Elementen aufgrund der Änderung von *P*, *T* oder *X*, was die Basis vieler Geothermobarometer darstellt. Dieser Prozeß bildet die Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

Die Einstellung eines neuen Gleichgewichts bei einer Änderung von *P*, *T* oder *X* benötigt eine gewisse Zeitspanne, die im wesentlichen von der Diffusionsgeschwindigkeit des betreffenden Elements sowie von der Korngröße abhängig ist. Wird dieser Zeitraum unterschritten, so bleiben in den austauschenden Mineralphasen chemische Zonierungen der ausgetauschten Elemente erhalten. Diese Zonierungen wiederum enthalten zeitliche Informationen über diesen Prozeß, welche bei einer Kenntnis der übrigen relevanten Parameter aus diesen Zonierungen abgeleitet werden können. Hierbei handelt es sich z.B. um die Zeitdauer, die zur Ausbildung dieser Zonierung benötigt wurde, oder auch um die Abkühlungsrate, d.h. die zeitliche Änderung der Temperatur, die im Falle einer Abkühlung den diffusiven Austausch verursacht. Mit Hilfe dieser Parameter ist es wiederum möglich, zusätzlich zu einer konservativen thermobarometrischen Untersuchung, die nur eine Momentaufnahme der P-T-Geschichte einer Probe darstellen kann, die P-T-t-Geschichte über längere Zeiträume hinweg nachzuvollziehen.

Die grundlegenden mathematischen Zusammenhänge für den diffusiven Stofftransport in Festkörpern wurden bereits im 19. Jahrhundert von Fick (1855) aus der von Fourier (1822) entwickelten Theorie der Wärmekonduktion abgeleitet und von Onsager (1945) auf Mehrkomponenten-Systeme ausgeweitet. Die Entwicklung und Verbesserung meßtechnischer Geräte erlaubte mit der Zeit eine räumlich immer besser aufgelöste Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Mineralen, die schließlich mit dem routinemäßigen Einsatz der Elektronenstrahlmikrosonde zu der Möglichkeit führte, lokale Änderungen von Elementkonzentrationen innerhalb eines Minerals in einem Bereich von wenigen µm sichtbar zu machen. Die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mit Hilfe experimenteller Methoden, welche seit dem Ende der 70er Jahre durchgeführt wurden, vervollständigte die zur Modellierung des diffusiven Stofftransports benötigten Kenntnisse. Zusammen mit der rasch fortschreitenden Computertechnik im Verlauf der letzten Jahrzehnte des 20. Jahrhunderts ergab sich somit die Möglichkeit, die räumlichen Änderungen der Elementkonzentrationen anhand von analytischen und numerischen Diffusionsmodellierungen zu beschreiben und damit Aufschlüsse über die Zeitdauer eines Ereignisses oder die zeitlichen Änderungen der relevanten Parameter wie z.B. der Temperatur zu erhalten.

Eines der ersten Modelle, das sich explizit mit dem diffusiven Austausch von Elementen zwischen Mineralen befaßte, war die Geospeedometry von Lasaga (1983), die zur Bestimmung von Abkühlungsraten eingesetzt wurde (Lasaga 1983, Chakraborty & Ganguly 1991, Lindström et al. 1991, Becker 1997). Die Bestimmung zeitlicher Parameter war auch weiterhin das Ziel vieler Diffusionsmodellierungen. Dazu gehören die Bestimmung von Versenkungsoder Exhumierungsraten (Duchêne et al. 1998, Perchuk et al. 1999, Ganguly et al. 2000), die Abschätzung der Zeitspanne von Hochtemperatur-Bedingungen (Vance 1995, O'Brien 1997) sowie die Quantifizierung von Abkühlungsraten aus der fortschreitenden Homogenisierung von Elementzonierungen (Muncill & Chamberlain 1988, Perchuk & Philippot 1997). Zusätzlich wurden mit Hilfe solcher Modellierungen Diffusionskoeffizienten von verschiedenen Elementen bestimmt (Sautter & Harte 1990, Smith & Barron 1991, Ayres & Vance 1997), der Einfluß des retrograden diffusiven Fe-Mg-Austausches auf die Thermobarometrie an Eklogiten abgeschätzt (Duchêne & Albarède 1999) und auch das Wachstum und die Auflösung von Entmischungslamellen simuliert (Sanford 1982, Sautter & Harte 1990). Weitere Diffusionsmodellierungen wurden im Hinblick auf Wachstumszonierungen durchgeführt. Dabei war die Abschätzung des Einflusses der diffusiven Modifizierung von Wachstumszonierungen auf die Bestimmung von P-T-Pfaden (Florence & Spear 1991) sowie die Relaxation von Wachstumszonierungen (Chakraborty & Ganguly 1991, Carlson & Schwarze 1997) von Interesse.

Die fast ausschließliche Nutzung von Granat für Diffusionsmodellierungen beruht im wesentlichen auf 4 Gründen: (1) Die Diffusion in Granat ist aufgrund der kubischen Struktur isotrop; (2) Granat bildet sehr häufig isometrische, annähernd kugelförmige Kristalle wie z.B. das Rhombendodekaeder; (3) die Diffusionskoeffizienten verschiedener Elemente in Granat sind hinreichend gut bestimmt und (4) Granat tritt bei einer Vielzahl von Gesamtgesteinszusammensetzungen und P-T-Bedingungen auf. Die isotrope Diffusion und kugelförmige Ausbildung der Kristalle erlaubt die Modellierung des Prozesses als radiale Diffusion in einer Kugel, da die Schnittlage relativ zu den Hauptachsen des Minerals nicht bekannt sein muß. Der damit eindimensionale Ansatz vereinfacht die Berechnungen und führt bei der numerischen Berechnung zu erheblich verkürzten Rechenzeiten. Die Genauigkeit der Diffusionskoeffizienten hat einen wesentlichen Einfluß auf die Ergebnisse der Modellierung, während das häufige Vorkommen von Granat die Nutzung dieser Methode für eine Vielzahl von Gesteinen aus verschiedenen tektonischen Settings ermöglicht.

Im Hinblick auf die obigen Erläuterungen ergaben sich für diese Arbeit folgende Ziele: (1) Die Erstellung eines Computerprogramms zur numerischen Modellierung der Diffusion in Granat und (2) die Anwendung dieses Programms auf Gesteine verschiedener tektonischer Settings sowie die Interpretation der Ergebnisse im Hinblick auf bereits bekannte geologische Rahmenbedingungen dieser Gesteine. Aufgund der gewünschten umfassenden Anwendungsmöglichkeit des Programms wurden weder die austauschenden Phasen noch die diffundierenden Elemente spezifiziert. Der benutzte dreidimensionale Ansatz ermöglicht im Gegensatz zu einer eindimensionalen Modellierung auch bei langen Diffusionszeiten realistische Berechnungen, während die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten die Bestimmung der Zeitdauer der Diffusion und der Abkühlungsrate der Temperaturabnahme erlaubt. Die freie Wahl der Anfangsbedingungen sowie der Randbedingungen ermöglicht schließlich die Modellierung sowohl von Diffusions- als auch von Wachstumszonierungen. Für die hier durchgeführten Diffusionsmodellierungen wurden lithologisch unterschiedliche Proben von drei Lokalitäten ausgewählt, die verschiedene geodynamische Szenarien repräsentieren. Die xenolithischen Granat-Websterite und -Klinopyroxenite des Marsabit-Schildvulkans (Anza-Graben, Nord-Kenia) repräsentieren die thermo-barischen Auswirkungen von Extensionstektonik im Zusammenhang mit einer Riftbildung. Der orogene Granat-Peridotit des Alpe-Arami-Peridotit-Körpers (Schweizer Zentral-Alpen) steht stellvertretend für die durch Subduktion und Exhumierung im Verlauf einer Orogenese beeinflußten Gesteine. Die Granat-Granulite aus der "metamorphic sole" eines Ophiolith-Komplexes im "Central Dinaric Ophiolite Belt" (Bosnien-Herzegovina) schließlich wurden ausgewählt, um die durch Kontaktmetamorphose entstandenen Gesteine zu vertreten.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Theoretische Grundlagen der Thermobarometrie

3.1.1 Einführung

Das Ziel der Thermobarometrie ist die Bestimmung von Druck- und Temperaturbedingungen anhand der chemischen Zusammensetzung der vorhandenen Phasen. Grundlage aller Thermobarometer ist folgende thermodynamische Gleichung:

$$\Delta G = \Delta G_{ref} - \int_{T_{ref}}^{T} \left(\Delta S_{T_{ref}} + \int_{T_{ref}}^{T} \frac{\Delta C_P}{T} dT \right) dT + \int_{P_{ref}}^{P} \Delta V^+ dP = -RT \ln K$$
(3.1-1)

mit ΔG = Änderung der freien Enthalpie, ΔS = Änderung der Entropie, ΔV^+ = Änderung des Volumens, *K* = Gleichgewichtskonstante und *R* = Gaskonstante, wobei die Standardbedingungen mit dem Subskript ref gekennzeichnet sind. Für reine Festkörper-Reaktionen vereinfacht sich diese Gleichung unter der Annahme von ΔV^+ = konst., $\Delta C_P = 0$ und ΔS = konst. zu

$$\Delta G = \Delta G_{ref} - \Delta S \left(T - T_{ref} \right) + \Delta V^+ \left(P - P_{ref} \right) = -RT \ln K, \qquad (3.1-2a)$$

bzw. wegen $\Delta G_{ref} = \Delta H_{ref} - T_{ref} \Delta S_{T_{ref}}$ zu

$$\Delta G = \Delta H_{ref} - T\Delta S_{ref} + \Delta V^+ \left(P - P_{ref} \right) = -RT \ln K.$$
(3.1-2b)

Für P_{ref} wird meist ein Druck von 1 bar benutzt. Für ln *K* ergibt sich damit eine lineare Abhängigkeit von *P* und 1/T mit

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{ref}}{RT} + \frac{\Delta S_{ref}}{R} - \frac{\Delta V^+(P-1)}{RT}.$$
(3.1-3)

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit von K erhält man durch partielle Differentiation von Gl. 3.1-3 nach T bzw. P:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = \frac{-\Delta V^+}{RT}$$
(3.1-4a)

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{P} = \frac{\Delta H_{ref}}{RT^{2}}.$$
(3.1-4b)

Eine Reaktion, die als Thermometer geeignet sein soll, muß ein möglichst hohes ΔH_{ref} sowie ein möglichst geringes ΔV^+ aufweisen, um eine hohe Temperatur- und eine geringe Druckabhängigkeit zu gewährleisten. Soll die Reaktion jedoch als Barometer genutzt werden, so erfordert dies eine hohe Druck- sowie eine geringe Temperaturabhängigkeit. Diese Bedingungen werden von Reaktionen mit einem großen ΔV^+ und einem geringen ΔH_{ref} erfüllt.

3.1.2 Einfluß von Fe^{3+} / ΣFe auf die Thermobarometrie

Die Bestimmung von Fe³⁺ in natürlichen Proben wird meist mit Hilfe der naßchemischen Analyse und der Mößbauer-Spektroskopie durchgeführt. Seit einigen Jahren ist die XANES (X-ray absorption near-edge structure)-Spektroskopie hinzugekommen. Typische Mantel-Minerale enthalten z.T. erhebliche Anteile von Fe³⁺. In Peridotiten nehmen die Verhältnisse von Fe^{3+} / Fe dabei von Olivin (0.0) über Orthopyroxen (< 0.1) und Granat (0.02-0.16) bis zum Clinopyroxen (0.12-0.41) zu (Canil & O'Neill 1996, Sobolev et al. 1999). Die Berücksichtigung von Fe³⁺ in der Temperaturberechnung führt, in Abhängigkeit von den benutzten Thermometern, zu deutlichen Änderungen der Ergebnisse. Dies wurde von Canil & O'Neill (1996) an pyroxenitischen und peridotitischen Mantelproben untersucht. Die Berücksichtigung von Fe³⁺ führt für das 2-Pyroxen-Thermometer (Brey & Köhler 1990b) zu sehr geringen (< 50 °C) Korrekturen der berechneten Temperaturen. Untersucht man jedoch die Thermometer, die auf dem Fe-Mg-Austausch zwischen zwei Phasen beruhen, so ergeben sich z.T. große Temperaturdifferenzen. Das Ol-Grt-Thermometer (O'Neill & Wood 1979) ergibt bei der Berücksichtigung von Fe³⁺ um bis zu 250 °C niedrigere Temperaturen im Vergleich zu den Berechnungen mit $Fe^{2+} = Fe_{tot}$. Die Ergebnisse des Opx-Grt-Thermometers (Harley 1984) verringern sich um bis zu 300 °C, die des Cpx-Grt-Thermometers (Krogh 1988) erhöhen sich um bis zu 300 °C relativ zu den ursprünglichen Ergebnissen, wenn der Gehalt an Fe³⁺ in der Berechnung berücksichtigt wird. Die Fe³⁺-Gehalte in den zur Kalibrierung der Thermometer verwendeten experimentellen Phasen sind nicht bekannt. Da sich jedoch in den Untersuchungen von Canil & O'Neill (1996) eine bessere Übereinstimmung der Fe-Mg-Austausch-Thermometer mit dem 2-Pyroxen-Thermometer ergibt, wenn Fe³⁺ nicht berücksichtigt wird, deutet dies auf ähnliche Fe³⁺-Gehalte in den experimentellen und natürlichen Phasen hin.

Ist der Anteil von Fe³⁺ an Fe_{tot} nicht mit Hilfe einer der oben angeführten analytischen Methoden bestimmt worden, so besteht die Möglichkeit, diesen unter der Annahme einer perfekten Stöchiometrie aus den Mikrosondendaten zu berechnen. Für Granate und Klinopyroxene ergeben sich verglichen mit der Mößbauer-Methode überhöhte Verhältnisse an Fe^{3+} / Fe (Sobolev et al. 1999), während Spinell meist eine gute Übereinstimmung des nach beiden Methoden bestimmten Fe³⁺ / Fe²⁺-Verhältnisses zeigt. Canil & O'Neill (1996) konnten anhand einer statistischen Analyse belegen, daß die geringen FeO- und SiO₂-Gehalte sowie die Ungenauigkeit der SiO₂-Messung in Granat und Pyroxen für den großen Fehler in der stöchiometrischen Berechnung von Fe³⁺ / Fe verantwortlich sind.

Für die hier untersuchten Proben wurden keine Fe³⁺-Bestimmungen anhand einer analytischen Methode durchgeführt. Die möglichen Fe³⁺-Gehalte wurden für die Berechnung der Temperaturen vernachlässigt, da die Bestimmung der Fe³⁺-Gehalte aus der Stöchiometrie stark fehlerbehaftet ist und die 2-Px-Thermometer und Fe-Mg-Austauschthermometer ohne eine Fe³⁺-Korrektur besser übereinstimmende Ergebnisse liefern (s.o.).

3.1.3 2-Pyroxen-Thermometer

3.1.3.1 Ca-Austausch

Der Ca-Austausch zwischen Opx und Cpx ist stark temperaturabhängig, zeigt jedoch nur eine geringe Druckabhängigkeit und ist deshalb als Thermometer gut geeignet. Brey & Köhler (1990a,b) führten Experimente (T = 900-1400 °C, P = 1-6 GPa) an Proben mit Zusammensetzungen natürlicher Peridotite durch und paßten ihre Ergebnisse zusammen mit Literaturdaten aus dem CMS-, CMAS- und SMACCR-System aufgrund der bekannten linearen Beziehung zwischen (ln K_D)² und 1/T (Ehrenberg 1979) an die folgende Gleichung an:

$$T[\mathbf{K}] = \frac{a + bP[\mathbf{kbar}]}{c + (\ln K_D)^2}$$
(3.1-5)

mit $\ln K_D = (1 - Ca^{M2})^{cpx} / (1 - Ca^{M2})^{opx}$ und den Fit-Parametern *a*, *b* und *c*. Mit Hilfe einer empirischen Fe-Korrektur sowie der theoretischen Na-Korrektur von Bertrand & Mercier (1985) ($Ca^* = Ca^{M2} / (1 - Na^{M2})$) ergibt sich folgende Thermometergleichung:

$${}^{KO}T_{BK} [K] = \frac{23664 + (24.9 + 126.3X_{Fe}^{Cpx})P[kbar]}{13.38 + (\ln K_D^*)^2 + 11.59X_{Fe}^{Opx}}$$
(3.1-6)

mit $\ln K_D = (1 - Ca^*)^{cpx} / (1 - Ca^*)^{opx}$ und $X_{Fe} = Fe / (Fe + Mg)$. Die experimentellen Temperaturen wurden mit einem Fehler von ± 15 °C reproduziert. Die Anwendung an natürlichen Proben ist auf Gesteine mit Mg# > 80 beschränkt.

3.1.3.2 Austausch von Übergangsmetallen

Seitz et al. (1999) untersuchten die Verteilung von Übergangsmetallen zwischen Opx und Cpx in natürlichen Peridotiten und Websteriten, die in einem Temperaturbereich von 760 - 1370 °C und einem Druckbereich von 0.8-3.6 GPa äquilibriert wurden. Da keine Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der chemischen Zusammensetzung der Pyroxene nachzuweisen war, wurden die Verteilungskoeffizienten von Sc, V, Cr, Mn und Co an Gl. 3.1-3 angepaßt. Daraus ergaben sich die folgenden empirischen Thermometer :

$$^{S_c}T_{SAL}[K] = \frac{17.64P[kbar] + 5663}{3.25 - \ln D_{S_c}},$$
 (3.1-7)

$$^{V}T_{SAL}$$
 [K] = $\frac{18.06P [kbar] + 3975}{2.27 - \ln D_{V}}$, (3.1-8)

$${}^{Cr}T_{SAL}[K] = \frac{11.00P[kbar] + 2829}{1.56 - \ln D_{Cr}},$$
(3.1-9)

$${}^{Mn}T_{SAL}[K] = \frac{-0.20P \,[kbar] - 2229}{-1.37 - \ln D_{Mn}},$$
(3.1-10)

$$^{Co}T_{SAL}[K] = \frac{-4.31P[kbar] - 2358}{-0.98 - \ln D_{Co}},$$
(3.1-11)

mit $D_M = C_M^{opx} [cpfu] / C_M^{cpx} [cpfu]$, wobei M = Sc, V, Cr Mn oder Co.

3.1.3.3 Ca-in-Opx-Thermometer

Die hohe Empfindlichkeit der Temperatur bezüglich des Ca-Gehaltes in Opx ermöglicht die Kalibrierung eines Thermometers nur auf dieser Grundlage. Brey & Köhler (1990a,b) erhielten aus ihren Daten sowie den experimentellen Ergebnissen von Nickel & Brey (1984) folgende Gleichung:

$${}^{o}T_{BK} [K] = \frac{6425 + 26.4P [kbar]}{-\ln Ca^{opx} [cpfu] + 1.843}.$$
(3.1-12)

Die Temperaturen der Experimente von Brey & Köhler (1990a,b) wurden mit einer Standardabweichung von ± 15°C reproduziert. Unberücksichtigt bleibt der Einfluß von Fe, Al und Na auf den Ca-Gehalt des Orthopyroxens. Obwohl die Verringerung des Ca-Gehaltes durch Al und die Erhöhung des Ca-Gehaltes durch Fe entgegengesetzt verlaufen, ist der quantitative Einfluß nicht abschätzbar. Hohe Na-Gehalte verringern möglicherweise den Ca-Gehalt und führen damit zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Temperatur.

3.1.4 Granat-Klinopyroxen-Thermometer

3.1.4.1 Fe-Mg-Austausch

Die Fe-Mg-Verteilung zwischen Grt und Cpx hängt stark von der Temperatur ab. Der Kalibrierung von Krogh (1988) liegen Daten aus einem Temperaturbereich von 600-1300 °C und einem Druck von 3.0 GPa zugrunde. Der ln K_D mit $K_D = (Fe^{2+}/Mg)^{Grt}/(Fe^{2+}/Mg)^{Cpx}$ kann als Polynom 2. Ordnung beschrieben werden, wobei $X_{Ca}^{Grt} = Ca/(Ca + Mn + Fe + Mg)$. Mit der Druckkorrektur nach Powell (1985) und einem angenommenen $X_{Ca}^{Grt} = 0.2$ für die Regression ergibt sich die Gleichung

$${}^{GK}T_{K1}[K] = \frac{6173X_{Ca}^2 + 6731X_{Ca} + 1879 + 10P[kbar]}{\ln K_D + 1.393}.$$
 (3.1-13a)

Krogh Ravna (2000) nutzte eine Vielzahl veröffentlichter experimenteller Daten der Fe-Mg-Verteilung zwischen Grt und Cpx (T = 600-1820 °C, P = 0.7-7.0 GPa) zu einer Neukalibrierung von ^{GK} T_{K1} anhand einer statistischen Analyse aller Daten. Die neue Thermometergleichung

$${}^{GK}T_{K2} [K] = (1939.9 + 3720X_{Ca}^{Grt} - 1396(X_{cca}^{Grt})^{2} + 3319X_{Mn}^{Grt} - 3535(X_{Mn}^{Grt})^{2} + 1105X_{Mg\#}^{Grt} - 3561(X_{Mg\#}^{Grt})^{2} + 2324(X_{Mg\#}^{Grt})^{3} + 169.4P [kbar])/(\ln K_{D} + 1.223)$$
(3.1-13b)

reproduziert die zur Kalibrierung benutzten Daten mit einem Fehler von ± 100 °C. K_D und X_{Ca}^{Grt} sind wie oben definiert, und es gilt $X_{Mn}^{Grt} = Mn/(Ca + Mn + Fe + Mg)$ und $X_{Mg\#}^{Grt} = Mg/(Fe + Mg)$.

3.1.4.2 Ni-Austausch

O'Reilly & Griffin (1995) untersuchten die Verteilung von Spurenelementen zwischen Grt und Cpx in Mantel-Eklogiten und Pyroxeniten. Sie kalibrierten aus ihren Daten ein empirisches Ni-Thermometer:

$${}^{Ni}T_{OG} [K] = \frac{6.1 \cdot 10^4}{2.1 + \ln D_{Ni}^{korr.}}$$
(3.1-14)

mit $D_{Ni}^{korr.} = D_{Ni} + y (X_{Mg}^{Cpx} - 0.6), D_{Ni} = C_{Ni}^{Cpx} [\mu g/g] / C_{Ni}^{Grt} [\mu g/g], X_{Mg}^{Cpx} = Mg / (Mg + Fe)$ und y = 0 für T = 1400-1500 °C, y = 10 für T = 1200-1300 °C und y = 20 für T < 1200 °C.

3.1.5 Granat-Orthopyroxen-Thermometer

Der Fe-Mg-Austausch zwischen Granat und Opx dient als Grundlage für ein weiteres Thermometer. Die Kalibrierung von Harley (1984) beruht auf Experimenten im FMAS- und CFMAS-System, die bei Temperaturen von 800-1200 °C und Drücken von 0.5-3.0 GPa durchgeführt wurden. Mit Hilfe der Definition von $K_D = (Fe / Mg)^{Gr} / (Fe / Mg)^{Opx}$ und $X_{Grs}^{Gr} = Ca / (Ca + Mn + Fe + Mg)$ ergibt sich die Gleichung

$${}^{GO}T_{H}[K] = \frac{3740 + 1400 X_{Grs}^{Grt} + 22.86P[kbar]}{R \ln K_{D} + 1.96}, \qquad (3.1-15)$$

welche die experimentellen Temperaturen innerhalb von ± 40 °C reproduziert.

Die Kalibrierung nach Brey & Köhler (1990b) erfolgte mit den gleichen Experimenten, die schon für die 2-Pyroxen-Thermometer verwendet wurden (s.o.). Die Anpassung der Daten an Gl. 3.1-3 ergibt

$${}^{GO}T_{BK}[K] = \frac{1456 + 9.86P[kbar]}{\ln K_D + 0.55}$$
(3.1-16)

mit $K_D = (Fe/Mg)^{Grt}/(Fe/Mg)^{Opx}$.

3.1.6 Spinell-Olivin-Thermometer

Die Kalibrierungen des Spinell-Olivin-Thermometers nach Ballhaus et al. (1991) und Jianping et al. (1995) beruhen auf dem Fe-Mg-Austausch zwischen diesen beiden Phasen. Die Kalibrierung des Thermometers nach Ballhaus et al. (1991) erfolgte aufgrund von experimentellen Untersuchungen in einem Temperatur- und Druckbereich von 1040-1300 °C bzw. 0.3-2.7 GPa und ist im wesentlichen eine überarbeitete und vereinfachte Version des Thermometers von O'Neill & Wall (1987). Die Thermometergleichung hat folgende Form:

$$T[K] = \begin{pmatrix} (6530 + 280 P[GPa] + 7000 + 108 P[GPa])(1 - 2X_{Fe}^{Ol}) \\ -1960(X_{Mg}^{Spl} - X_{Fe^{2+}}^{Spl}) + 16150X_{Cr}^{Spl} + 2515(X_{Fe^{3+}}^{Spl} + X_{Ti}^{Spl}) \end{pmatrix} / (R \ln K_D^{Mg-Fe} + 4.705)(3.1-17).$$

Hierbei gelten die folgenden Definitionen:

$$\begin{split} X_{Fe^{2+}} &= Fe^{2+} / \left(Fe^{2+} + Mg \right), \\ X_{Mg} &= Mg / \left(Fe^{2+} + Mg \right), \\ X_{Fe^{3+}}^{Spl} &= Fe^{3+} / \sum Fe, \\ X_{Cr}^{Spl} &= Cr / \left(Al + Cr + Fe^{3+} \right), \\ K_D^{Mg-Fe} &= \left(X_{Mg}^{Ol} \cdot X_{Fe^{2+}}^{Spl} \right) / \left(X_{Fe}^{Ol} \cdot X_{Mg}^{Spl} \right) \end{split}$$

 $X_{\text{Ti}}^{\text{Spl}}$ entspricht dem Ti-Gehalt in cpfu bezogen auf 4 Sauerstoffatome.

Die Kalibrierung von Jianping et al. (1995), welche eine revidierte Fassung der Kalibrierung von Fabriès (1979) darstellt, beruht auf Experimenten, die bei Temperaturen von 880-1280 °C und Drücken von 0.06-0.2 GPa durchgeführt wurden. Daraus ergibt sich folgendes Thermometer:

$$T[K] = \frac{4299 X_{Cr}^{Spl} + 1283}{\ln K_D^0 + 1.469 X_{Cr}^{Spl} + 0.363}.$$
(3.1-18)

3.1.7 Al-in-Opx-Barometer

Die Al-Löslichkeit in Opx in Gegenwart von Granat ist sowohl temperatur- als auch druckabhängig. Brey & Köhler (1990b) nutzten das thermodynamische Modell für Orthopyroxene nach Gasparik & Newton (1984) als Grundlage für ein Barometer. Datengrundlage für die Kalibrierung sind wiederum die Experimente, die schon zur Kalibrierung der Pyroxen-Thermometer und des Grt-Opx-Thermometers verwendet wurden (s.o.). Die experimentellen Drücke wurden mit den unten angegebenen Gleichungen bis auf \pm 0.22 GPa reproduziert:

$${}^{GO}P_{BK} [\text{kbar}] = \frac{-C_2 - \sqrt{\frac{C_2^2 + 4C_1C_3}{1000}}}{2C_3}, \qquad (3.1-19)$$

$$C_1 = -RT \ln K_d - 5510 + 88.91T [\text{K}]^{1.2} - 19T [\text{K}] + 3(X_{Ca}^{Grt})^2 \cdot 82458$$

$$+ X_{Mg}^{M1} X_{Fe}^{M1} (80942 - 46.7T [\text{K}]) - 3X_{Fe}^{Grt} X_{Ca}^{Grt} \cdot 17793$$

$$- X_{Ca}^{Grt} X_{Cr}^{Grt} (1.164 \cdot 10^6 - 420.4T [\text{K}]) - X_{Fe}^{Grt} X_{Cr}^{Grt} (-1.25 \cdot 10^6 + 565T [\text{K}]), \qquad C_2 = -0.832 - 8.78 \cdot 10^{-5} (T [\text{K}] - 298) + 3(X_{Ca}^{Grt})^2 \cdot 3.305$$

$$- 13.45X_{Ca}^{Grt} X_{Cr}^{Grt} + 10.5X_{Fe}^{Grt} X_{Cr}^{Grt} , \qquad K_{Ca}^{Grt} X_{Ca}^{Grt} , \qquad K_{Ca}^{Grt} X_{Ca}^{Grt} X_{Cr}^{Grt} , \qquad K_{Ca}^{Grt} X_{Cr}^{Grt} , \qquad K_{Ca}^{Grt} X_{Cr}^{Grt} , \qquad K_{Ca}^{Grt} X_{Cr}^{Grt} , \qquad K_{Ca}^{Grt} X_{Ca}^{Grt} X_{Cr}^{Grt} , \qquad K_{Ca}^{Grt} X_{Cr}^{Grt} , \qquad K_{$$

Hierbei gelten die folgenden Definitionen:

$$\begin{split} K_{D} &= \frac{\left(1 - X_{Ca}^{Gr}\right)^{3} \left(X_{AI}^{Gr}\right)^{2}}{X_{MF}^{M1} \left(X_{MF}^{M2}\right)^{2} X_{AI-Ts}^{M1}}, \\ X_{AI}^{M1} &= \left(AI + Na - Cr - Fe^{3+} - 2Ti\right)/2, \\ Na - Cr - Fe^{3+} - 2Ti < 0 \Rightarrow X_{AI-Ts}^{M1} &= \left(AI + Na - Cr - Fe^{3+} - 2Ti\right)/2, \\ Na - Cr - Fe^{3+} - 2Ti > 0 \Rightarrow X_{AI-Ts}^{M1} &= \left(AI - Na + Cr + Fe^{3+} + 2Ti\right)/2, \\ X_{MF} &= Mg/(Mg + Fe), \\ X_{MF}^{M1} &= \left(1 - X_{AI}^{M1} - Cr - Fe^{3+} - Ti\right), \\ X_{MF}^{M2} &= \left(1 - Ca - Na - Mn\right), \\ X_{MF}^{M2} &= X_{MF}^{M1} X_{MF}, \\ X_{Mg}^{M1} &= X_{MF}^{M1} X_{MF}, \\ X_{Mg}^{Gr} &= AI/(AI + Cr), \\ X_{Gr}^{Gr} &= Cr/(AI + Cr), \\ X_{M2}^{Grr} &= M^{2+}/(Ca + Mg + Mn + Fe). \end{split}$$

3.1.8 Albit-Jadeit-Quarz-Barometer

Die Lage der Reaktionskurve

$$NaAlSi_2O_6 + SiO_2 = NaAlSi_3O_6$$

Jadeit Quarz Albit

im P-T-Feld wurde von Holland (1980) in einem Temperaturbereich von 600-1200 °C experimentell bestimmt und ergibt für die reinen Endglieder die Barometergleichung

$$P^{o}$$
 [kbar] = 0.35 + 0.02T [°C] (3.1-20)

mit einer Unsicherheit von \pm 0.5 kbar. Der Druck in natürlichen Cpx-Pl-Paaren in Anwesenheit von Quarz ($a_{SiO_2}^{Qtz} = 1$) wird relativ zu Gl. (3.1-20) berechnet durch

$$P - P^{0} [\text{bar}] = -\frac{RT [\text{K}]}{\Delta V^{0}} \ln \frac{a_{Jd}^{Cpx}}{a_{Ab}^{P \log}}.$$
(3.1-21)

Die Berechnung der Drücke erfolgt mit dem Aktivitätsmodell für Cpx von Holland (1983) und dem für Pl von Newton & Perkins (1982).

3.1.9 Grt-Cpx-PI-Qtz-Barometer

Moecher et al. (1988) nutzten in der Literatur veröffentlichte thermodymische und experimentelle Daten zur Bestimmung der Gibbs'schen Freien Energie von Pyrop und Hedenbergit und berechneten daraus die Lage folgender Gleichgewichte:

$$Hd + An = Grs + Alm + Qtz$$
 (Hd-Barometer), und
 $Di + An = Grs + Prp + Qtz$ (Di-Barometer).

Die durchschnittliche P-T-Steigung liegt bei 23 bar/°C für das Hd-Barometer bzw. bei 20 bar/°C für das Di-Barometer. Das letztere liefert im Vergleich zum Hd-Barometer bis zu 0.2 GPa niedrigere Drücke. Aus der Reaktion der Endglieder läßt sich die Lage des Gleichgewichtes für Mischphasen nach folgender Gleichung berechnen:

$$RT\ln\frac{K_2}{K_1} = \Delta G_{T_2}^{P_2} - \Delta G_{T_2}^{P_1} = \int_{P_1}^{P_2} \Delta V dP, \qquad (3.1-22)$$

mit der Gleichgewichtskonstante K_1 für die Reaktion der Endglieder und der Gleichgewichtskonstante K_2 für die Reaktion der Mischkristalle. Die Gleichgewichtskonstante berechnet sich folgendermaßen:

$$K = \frac{\left(a_{Grs}^{Grt}\right)^2 a_{Alm}^{Grt}}{\left(a_{An}^{P\,lg}\right)^3 \left(a_{Hd}^{Cpx}\right)^3}$$
(Hd-Barometer), und (3.1-23)

$$K = \frac{\left(a_{Grs}^{Grt}\right)^2 a_{Pyr}^{Grt}}{\left(a_{An}^{P \lg}\right)^3 \left(a_{Di}^{Cpx}\right)^3}$$
(Di-Barometer). (3.1-24)

Für die Berechungen wurden die Aktivitätsmodelle für Cpx von Moecher et al. (1988), für Pl von Newton et al. (1980) und für Grt von Ganguly & Saxena (1984) verwendet.

3.1.10 Übergang vom Spinell- in das Granat-Peridotit-Stabilitätsfeld

Die in natürlichen Systemen divariante Reaktion

$$Opx + Cpx + Spl = Grt + Ol$$

beschreibt den Übergang vom Spinell- in das Granat-Peridotit-Stabilitätsfeld, der in hohem Maße durch den X_{Cr} -Wert des Gesamtgesteins beeinflußt wird. Carroll Webb & Wood (1986) benutzten zur Kalibrierung ihres Barometers eine vereinfachte Reaktion

$$Opx + Spl = Grt + Ol$$

im SMACCr-System, wobei die Experimente bei Temperaturen von 1000 °C und 1100 °C sowie Drücken von 2.5 GPa durchgeführt wurden. Daraus ergab sich folgende Barometergleichung:

$$P - P_0[\text{bar}] = -20.29 T[\text{K}] \left[\ln X_{Al}^{Spl} + \frac{1359}{T[\text{K}]} \left(1 - X_{Al}^{Spl} \right)^2 \right], \qquad (3.1-25)$$

wobei $X_{Al}^{Spl} = Al/(Al + Cr + Fe^{3+})$, während P_0 den Gleichgewichtsdruck bei der Temperatur Tim Cr-freien System darstellt.

3.2 Theoretische Grundlagen der Diffusionsmodellierung

3.2.1 Einführung

Der diffusive Austausch von Elementen zwischen zwei oder mehreren Mineralphasen aufgrund der Änderung von Druck, Temperatur oder der Zusammensetzung des Gesamtgesteins führt in Abhängigkeit von der zur Verfügung stehenden Zeit zur Ausbildung von chemischen Zonierungen. Die zeitliche Information, welche in diesen enthalten ist, kann mit Hilfe von Diffusionsmodellierungen dieser Zonierungen entziffert werden. Grundsätzlich kann dies sowohl durch analytische wie auch numerische Ansätze geschehen. Der Nachteil einer analytischen Modellierung besteht vor allem in den oft sehr komplexen Lösungen, wobei vor allem für eine Vielzahl von Problemen keine Lösung gefunden werden kann. In solchen Fällen ist es notwendig, numerische Lösungsmethoden zu verwenden. In der Literatur sind verschiedene Ansätze zur Diffusionsmodellierung chemischer Zonierungen zu finden, die jedoch meist von sehr spezifischen Voraussetzungen ausgehen. Den ersten Modellen (z.B. Lasaga 1983) lag die Annahme eines eindimensionalen diffusiven Austausches zugrunde, was bei langen Diffusionszeiten zu Fehleinschätzungen der Ergebnisse führen kann. Häufig wurden auch bestimmte Austauschpartner (z.B. Fe-Mg-Austausch zwischen Grt und Cpx in Eklogiten, Duchêne & Albarède 1999, Fe-Mg-Austausch zwischen Grt und Ol, Smith & Wilson 1985) oder vorgegebene Zonierungen der Anfangskonzentration (z.B. Muncill & Chamberlain 1988, Perchuk & Philippot 1997) vorausgesetzt. Chakraborty & Ganguly (1991) entwickelten eine analytische Lösung einer dreidimensionalen Diffusion, die variable Anfangs- und Randkonzentrationen beinhaltet, jedoch einen konstanten Diffusionskoeffizienten voraussetzt. Damit ist es z.B. nicht möglich, eine Abkühlungsrate zu bestimmen. Um diese Einschränkungen zu vermeiden und damit umfassendere Anwendungsmöglichkeiten zu gewährleisten, wurde ein neues Programm in Mathematica geschrieben, welches die Diffusion mit Hilfe der Methode der Finiten Differenzen und unter Anwendung des Crank-Nicolson-Algorithmus numerisch modelliert und die folgenden Voraussetzungen erfüllt: (1) Die Diffusion erfolgt als dreidimensionaler Prozess in einer Kugel, (2) jede beliebige Anfangskonzentration kann für die Modellierungen verwendet werden, (3) der Diffusionskoeffizient wird als temperaturabhängiger Parameter berücksichtigt, (4) es werden weder spezifische Austauschpartner noch diffundierende Elemente vorausgesetzt und (5) die Randkonzentration kann sowohl konstant als auch variabel sein, zusätzlich kann ein geschlossenes System modelliert werden.

3.2.2 Die Diffusionsgleichung

Die isotrope dreidimensionale Diffusion in einer Kugel läßt sich durch den Übergang von kartesischen zu Polarkoordinaten in Abhängigkeit von einer einzigen Ortsvariablen *r*, dem radialen Abstand vom Mittelpunkt der Kugel, als eindimensionale Diffusion darstellen. Für diesen Fall sehen die zwei Fick'schen Gesetze folgendermaßen aus:

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial r} \text{ und}$$
(3.2-1)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$
(3.2-2)

mit dem Materialfluß F, dem Diffusionskoeffizienten D, der Konzentration c, der Ortsvariable r und der Zeitvariable t.

Das zweite Fick'sche Gesetz vereinfacht sich unter der Annahme eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right).$$
(3.2-3)

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten kann durch eine Arrhenius-Gleichung dargestellt werden:

$$D = D(T, P) = D_0 e^{-\left(\frac{Q + (P-1)\Delta V^+}{RT}\right)}$$
(3.2-4)

mit der Häufigkeitskonstante D_0 [cm²/s], der Aktivierungsenergie Q [kJ/mol], dem Druck P [kbar], dem Aktivierungsvolumen ΔV^+ [cm³/mol], der universellen Gaskonstante R [kJ/(mol K)] und der Temperatur T [K]. Da der Term $(P-1)\cdot\Delta V^+$ klein ist im Vergleich zur Aktivierungsenergie Q, ist der Einfluß einer Druckänderung auf die Diffusionsgeschwindigkeit ebenfalls klein im Vergleich zu dem einer Temperaturänderung und kann daher näherungsweise vernachlässigt werden. Somit vereinfacht sich Gleichung 3.2-4 zu

$$D = D(T) = D_0 e^{-\left(\frac{Q}{RT}\right)}$$
(3.2-5)

Die Temperatur wiederum ist in Abhängigkeit von der jeweiligen Temperaturgeschichte eine Funktion der Zeit. Das zweite Fick'sche Gesetz erhält damit die Form

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 e^{-\left(\frac{Q}{RT(t)}\right)} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right).$$
(3.2-6)

Hierbei handelt es sich um eine parabolische partielle Differential-Gleichung (PDG). Diese Gleichung ist genau dann lösbar, wenn (1) die Konzentration an jeder Stelle zum Zeitpunkt t = 0 und (2) die Randkonzentration zu jedem Zeitpunkt t bekannt ist (z.B. Ames 1992, Evans et al. 2000).

3.2.3 Numerische Lösung der partiellen Differential-Gleichung

Die Methode der finiten Differenzen zur Lösung einer PDG besitzt zwei grundlegende Merkmale. Diese sind die Reduktion der gesuchten Lösung auf die Berechnung an diskreten, vorgegebenen Netzpunkten zu diskreten Zeitpunkten und die Ersetzung der partiellen Differentiale nach Zeit und Ort durch die entsprechenden Differenzenquotienten.

3.2.3.1 Ort-Zeit-Netz

In Abhängigkeit vom jeweiligen Problem und dem gewählten Koordinatensystem wird die untersuchte Fläche bzw. das untersuchte Volumen mit einem Netz von n + 1 Punkten überzogen,



Abb. 3.2-1 Die Einteilung des kontinuierlichen Ort-Zeit-Raumes in kleinere Teilgebiete mit diskreten Netzpunkten an den Stellen $i \cdot \Delta r$ zu den Zeitpunkten $j \cdot \Delta t$ ergibt für den Fall der 1-dimensionalen Diffusion entlang einer Strecke $r_{\rm K}$ das gezeigte Ort-Zeit-Netz. Die Konzentration an der Stelle $i \cdot \Delta r$ zum Zeitpunkt $j \cdot \Delta t$ wird mit $c_i^{\rm j}$ bezeichnet.

die mit einem konstanten Abstand $\Delta r = r_{\rm K} / n$ zueinander angeordnet sind (z.B. Ames 1992, Evans et al. 2000). Abb. 3.2-1 zeigt beispielhaft die Anordnung für den eindimensionalen Fall einer Strecke der Länge $r_{\rm K}$. Die Lage des *i*-ten Netzpunktes wird durch $i \cdot \Delta r$ berechnet (0 *i n*), d.h. i = 0 entspricht dem Kern und i = n dem Rand. Die Gesamtzeit t_e wird in konstante Zeitschritte $\Delta t = t_e / l$ eingeteilt, wobei die abgelaufene Zeit durch $j \cdot \Delta t$ berechnet wird (0 *j l*). Es ergibt sich somit ein Ort-Zeit-Netz mit diskreten Koordinaten. Die Konzentration *c* an dem Netzpunkt $i \cdot \Delta r$ zum Zeitpunkt $j \cdot \Delta t$ wird mit c_i^j bezeichnet.

3.2.3.2 Finite Differenzen

Ist eine zu betrachtende Funktion f(x) in $(x_0 - a, x_0 + a)$ (n + 1)-mal differenzierbar, so kann sie durch eine Taylorentwicklung dargestellt werden (z.B. Bronstein & Semendjajew 1985):

$$f(x) = \sum_{a=0}^{n} \frac{f^{a}(x_{0})}{a!} (x - x_{0})^{a} + R_{n}(x), \qquad (3.2-7)$$

wobei $R_n(x)$ das Lagrangesche Restglied der Taylorentwicklung darstellt. Unter der Voraussetzung, daß für alle $x \in (x_0 - a, x_0 + a)$ der Grenzwert $\lim_{n \to \infty} R_n(x) = 0$ ist, läßt sich die Funktion f(x) durch ein Polynom n-ter Ordnung annähern. Angewandt auf die Konzentration c(r,t) als Funktion von Ortsvariabler r und Zeitvariabler t ergibt sich folgende Taylor-Reihe für die Entwicklung um den Punkt i + 1 bzw. i - 1 bei konstantem t (Crank 1975):

$$c_{i+1}^{j} = c_{i}^{j} + \Delta r \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{i,j} + \frac{1}{2} \Delta r^{2} \left(\frac{\partial^{2} c}{\partial r^{2}}\right)_{i,j} + \dots, \qquad (3.2-8)$$

$$c_{i-1}^{j} = c_{i}^{j} - \Delta r \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{i,j} + \frac{1}{2} \Delta r^{2} \left(\frac{\partial^{2} c}{\partial r^{2}}\right)_{i,j} - \dots$$
(3.2-9)

Die Vernachlässigung der höheren Terme mit a > 2 ergibt einen Fehler der Ordnung Δr^2 . Durch Addition bzw. Subtraktion der Gleichungen (3.2-8) und (3.2-9) ergeben sich die finiten Differenzen für die räumliche Änderung der Konzentration bei konstantem *t* (Crank 1975):

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{i,j} = \frac{1}{2\Delta r} \left(c_{i+1}^{j} - c_{i-1}^{j}\right), \qquad (3.2-10)$$

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\right)_{i,j} = \frac{1}{\Delta r^2} \left(c_{i+1}^j - 2c_i^j + c_{i-1}^j\right).$$
(3.2-11)

Ebenso ergibt sich aus der Entwicklung von c(r,t) um den Punkt t für konstantes r:

$$c_i^{j+1} = c_i^j + \Delta t \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{i,j} + \dots$$
(3.2-12)

Durch Vernachlässigung der Terme mit a > 1 und Umformung erhält man die finite Differenz für die zeitliche Änderung der Konzentration mit einem Fehler der Ordnung Δt :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{i,j} = \frac{1}{\Delta t} \left(c_i^{j+1} - c_i^j\right).$$
(3.2-13)

3.2.3.3 Crank-Nicolson-Algorithmus

Die Diffusionsgleichung (3.2-6) enthält folgende partielle Differentiale, die für die numerische Berechnung durch finite Differenzen angenähert werden müssen:

$$\frac{\partial c}{\partial t}$$
, (3.2-14)

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2},\tag{3.2-15}$$

$$\frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}.$$
(3.2-16)

Zur Lösung der PDG mit Hilfe von finiten Differenzen gibt es unterschiedliche Algorithmen, die sich in explizite und implizite Methoden unterscheiden lassen. Explizite Methoden berechnen die Funktionswerte zu einem bestimmten Zeitpunkt direkt aus den bekannten Werten zu einem vorherigen Zeitpunkt. Beispiele dafür sind die "forward difference", "backward difference" oder "central difference" Methode. Bei einer impliziten Methode muss dagegen für jeden Zeitpunkt *t* ein Gleichungssystem gelöst werden. Dies erfordert höheren Rechenaufwand, hat jedoch Vorteile bezüglich der Stabilität und der möglichen Schrittgröße von Zeit- und Ortsvariabler (z.B. Ames 1992, Evans et al. 2000).

Der hier verwendete Crank-Nicolson-Algorithmus (Crank & Nicolson 1947) ist eine implizite Methode mit Fehlern der Ordnung Δt^2 und Δr^2 . Zu jedem Zeitpunkt $t = j \cdot \Delta t$ werden aufgrund der n + 1 Punkte im Ort-Netz ebensoviele Gleichungen zur Lösung benötigt. Mit Ausnahme der Punkte i = 0 (Kern) und i = n (Rand) werden diese folgendermaßen berechnet: Die partiellen Ableitungen nach der Ortsvariablen werden durch den Mittelwert der finiten Differenzen zum Zeitpunkt j und j + 1 ersetzt, die partielle Ableitung nach der Zeitvariablen durch die finite Differenz am Ort i. Es ergibt sich

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{i,j} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{c_{i+1}^{j+1} - c_{i-1}^{j+1}}{2\Delta r} + \frac{c_{i+1}^j - c_{i-1}^j}{2\Delta r}\right),$$
(3.2-17a)

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\right)_{i,j} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{c_{i+1}^{j+1} - 2c_i^{j+1} + c_{i-1}^{j+1}}{\Delta r^2} + \frac{c_{i+1}^j - 2c_i^j + c_{i-1}^j}{\Delta r^2}\right),$$
(3.2-17b)

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{i,j} = \frac{1}{\Delta t} \left(c_i^{j+1} - c_i^j\right).$$
(3.2-18)

Nach dem Einsetzen in die Diffusionsgleichung 3.2-6 ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{1}{\Delta t} (c_i^{j+1} - c_i^j) = D\left[\frac{1}{2\Delta r^2} (c_{i+1}^{j+1} - 2c_i^{j+1} + c_{i-1}^{j+1} + c_{i+1}^j - 2c_i^j + c_{i-1}^j) + \frac{1}{4r\Delta r} (c_{i+1}^{j+1} - c_{i-1}^{j+1} + c_{i-1}^j - c_{i-1}^j)\right].$$
(3.2-19)

Mit den Substitutionen $r = i \cdot \Delta r$ und $k = \frac{\Delta t}{\Delta r^2}$ ergibt sich nach einigen Umformungen die endgültige Rechenvorschrift:

$$\left(\frac{Dk}{i} - Dk\right)c_{i-1}^{j+1} + (2 + 2Dk)c_i^{j+1} - \left(Dk + \frac{Dk}{i}\right)c_{i+1}^{j+1} = \left(Dk - \frac{Dk}{i}\right)c_{i-1}^{j} + (2 - 2Dk)c_i^{j} + \left(Dk + \frac{Dk}{i}\right)c_{i+1}^{j}$$
(3.2-20)

Die Konzentrationen zum Zeitpunkt j + 1 befinden sich nun auf der linken Seite der Gleichung, die zum Zeitpunkt j auf der rechten Seite. Der Crank-Nicolson-Algorithmus hat den Vorteil, daß er für jeden Wert von k, der sich aus der Wahl von Δr und Δt ergibt, stabil ist (z.B. Ames 1992, Evans et al. 2000).

Für den Mittelpunkt der Kugel muß wegen i = 0 die Diffusionsgleichung (3.2-6) durch folgende Gleichung ersetzt werden (Evans et al. 2000):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 3D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}.$$
(3.2-21)

Nach Einsetzen der finiten Differenzen (Gl. 3.2-17b und Gl. 3.2-18) und entsprechender Umformung ergibt sich für diesen Punkt aufgrund der Radialsymmetrie ($c_{i+1}^{j} = c_{i-1}^{j}$) die Gleichung:

$$(1+3Dk)c_0^{j+1} - 3Dkc_1^{j+1} = (1-3Dk)c_0^j + 3Dkc_1^j.$$
(3.2-22)

Damit sind n der n + 1 benötigten Gleichungen definiert.

3.2.3.4 Randbedingungen

Die letzte noch verbleibende Gleichung wird durch die Randbedingung bestimmt. Je nach Fragestellung lassen sich 3 unterschiedliche Fälle unterscheiden: (1) Die Randkonzentration ist konstant für jeden Zeitpunkt t, (2) die Randkonzentration ändert sich in Abhängigkeit von der Zeit t und (3) der Fluß der diffundierenden Spezies an der Stelle i = n + 1 ist 0 (geschlossenes System).

Der erste Fall der konstanten Randkonzentration ergibt für jeden beliebigen Zeitpunkt *t*, d.h. für alle j folgende Gleichung:

$$c_n^{j+1} = c_n^j. (3.2-23)$$

Der zweite Fall der variablen Randkonzentration erfordert eine Beschreibung der Zeitabhängigkeit der Randkonzentration. Unter der Annahme einer konstanten Abkühlungsrate läßt sich diese durch eine Exponentialfunktion darstellen (Lasaga et al. 1977):

$$c = c_0 e^{-\beta t} . (3.2-24)$$

Die Konstante β wird mit Hilfe der gemessenen Kern- und Randkonzentration bestimmt. Für diesen Fall ergibt sich die Gleichung

$$c_n^{j+1} = c_n^j e^{-\beta \Delta t}.$$
 (3.2-25)

Der dritte Fall entspricht der Annahme eines geschlossenen Systems und ergibt aus der Voraussetzung $\frac{\partial c}{\partial r} = 0$ ($\Rightarrow c_{i+1}^{j} = c_{i-1}^{j}$) an der Stelle i = n + 1 (Rand) die Gleichung

$$-Dkc_n^{j+1} + (1+Dk)c_{n+1}^{j+1} = Dkc_n^j + (1-Dk)c_{n+1}^j.$$
(3.2-26)

Damit sind alle benötigten n + 1 Gleichungen zur Lösung des Systems gegeben. Die Matrix-Gleichung, die für jeden Zeitpunkt *t* gelöst werden muß, sieht für das Beispiel n = 5 bei einer konstanten Randkonzentration folgendermaßen aus:

$$\begin{pmatrix} 1+3Dk & -3Dk & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2+2Dk & -2D & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}Dk & 2+2Dk & -\frac{3}{2}Dk & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3}Dk & 2+2Dk & -\frac{4}{3}Dk & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{4}Dk & 2+2Dk & -\frac{5}{4}Dk \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0^{j+1} \\ c_2^{j+1} \\ c_3^{j+1} \\ c_4^{j+1} \\ c_5^{j+1} \\ c_5^{j+1} \end{pmatrix} = \\ \begin{pmatrix} 1-3Dk & 3Dk & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2-2Dk & 2Dk & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2-2Dk & 2Dk & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}Dk & 2-2Dk & \frac{3}{2}Dk & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}Dk & 2-2Dk & \frac{4}{3}Dk & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{4}Dk & 2-2Dk & \frac{5}{4}Dk \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0^{j} \\ c_1^{j} \\ c_2^{j} \\ c_3^{j} \\ c_3^{j} \\ c_5^{j} \end{pmatrix}$$

3.2.4 Diffusionskoeffizienten

Die Definition bzw. der Gebrauch der verschiedenen Diffusionskoeffizienten ist in der Literatur nicht immer eindeutig beschrieben. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die folgenden Definitionen nach Ganguly et al. (1998) verwendet. Der Selbst-Diffusionskoeffizient D(I)beschreibt die Diffusion eines beliebigen chemischen Elementes in einer Matrix. Der Tracer-Diffusionskoeffizient D_I^* bezieht sich dagegen auf die Diffusion eines Isotopes eines chemischen Elementes (Hermeling & Schmalzried 1984). In beiden Fällen erfolgt die Diffusion aufgrund von Gradienten im chemischen Potential bzw. in der Konzentration der diffundierenden Spezies. Unter der Annahme, daß alle Isotope eines Elementes mit der gleichen Geschwindigkeit diffundieren, gilt

$$\frac{D(I)}{D_I^*} \approx 1. \tag{3.2-27}$$
Damit können der Selbst-Diffusionskoeffizient und der Tracer-Diffusionskoeffizient dieses Elementes gleichbedeutend verwendet werden (Ganguly et al. 1998, Chakraborty & Ganguly 1992).

Die Diffusion einer einzelnen Spezies erfordert zur Beschreibung nur die Kenntnis des jeweiligen Diffusionskoeffizienten dieser Spezies. Diffundieren jedoch zwei oder mehrere verschiedene Elemente, so werden sich diese gegenseitig beeinflussen. Dies erfordert die Berechnung von Diffusionskoeffizienten für diese Elemente, in denen die Auswirkung dieser gegenseitigen Beeinflussung berücksichtigt wird. Im Falle einer binären Diffusion benutzt man hierfür den Inter-Diffusionskoeffizienten D(I-J). Dieser beschreibt die komplementäre Diffusion zweier Spezies *I* und *J* in Abhängigkeit von ihrer Konzentration und wird nach der folgenden Gleichung aus den Selbst-Diffusionskoeffizienten D(I) und D(J) berechnet (Manning 1968):

$$D(I-J) = \frac{D_I D_J}{X_I D_I + X_J D_J} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_J}{\partial \ln X_J} \right)$$
(3.2-28)

(X= Molenbruch, γ = Aktivitätskoeffizient).

Im Fall der eindimensionalen n-Komponenten-Diffusion wird der Fluß eines Elementes inach Onsager (1945) in Erweiterung von Gl. 3.2-1 durch eine Linearkombination von n - 1Konzentrationsgradienten dargestellt

$$J_i = -D_{i1}\frac{\partial C_1}{\partial x} - D_{i2}\frac{\partial C_2}{\partial x} - \dots - D_{i(n-1)}\frac{\partial C_{n-1}}{\partial x}.$$
(3.2-29)

Der Fluß des *n*-ten, abhängigen Elementes ist über die Bedingung $\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0$ definiert. Die Fick-Onsager-Gleichung für Mehrkomponenten-Systeme (3.2-29) läßt sich zusammenfassend als Matrixgleichung darstellen:

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D}\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial x} \tag{3.2-30}$$

mit der Diffusionmatrix **D**, dem Flußvektor **J** und dem Konzentrations-Vektor **C**. Lasaga (1979) entwickelte aus einer sogenannten "mean field theory", welche im wesentlichen die Coulomb'schen Anziehungskräfte der Ionen berücksichtigt, einen Zusammenhang zwischen

den Selbst-Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Ionen und den Elementen (D_{ij}) der Diffusionsmatrix:

$$D_{ij} = D_i^* \delta_{ij} - \frac{D_i^* z_i z_j X_i}{\sum_{k=1}^n z_k^2 X_k D_k^*} \left(D_j^* - D_n^* \right)$$
(3.2-31)

mit der Ladung *z*, dem Molenbruch *X* und dem Kroneckersymbol δ_{ij} ($\delta_{ij} = 1$ für i = j, $\delta_{ij} = 0$ für *i j*). Wird die Konzentration *C* durch die neue Funktion $u = C \cdot r$ (r = radialer Abstand) ersetzt, so gelten Gl. 3.2-29 und 3.2-30 auch für den Fall einer dreidimensionalen isotropen Diffusion, wie sie in der vorliegenden Arbeit simuliert wird. Um den nötigen Rechenaufwand zu verringern, der zur Berechnung von **D** erforderlich ist, versucht man, diese Matrix zu vereinfachen. Eine Möglichkeit hierzu ist die Verwendung eines "effective binary diffusion coefficient" EBDC. Der EBDC $D_{I}(EB)$ simuliert eine n-Komponenten-Diffusion als binäre Diffusion und wird mit Hilfe der Kettenregel aus Gl. 3.2-29 hergeleitet:

$$J_1 = -\left(D_{11} + D_{12}\frac{\partial C_2}{\partial C_1} + \dots + D_{1(n-1)}\frac{\partial C_{n-1}}{\partial C_1}\right)\frac{\partial C_1}{\partial x}.$$
(3.2-32)

Unter der Voraussetzung, daß $\sum_{j=1}^{n-1} D_{1j} \frac{\partial C_j}{\partial C_1} \approx konst.$, wird der Klammerinhalt als $D_I(EB)$ defi-

niert:

$$D_{1}(EB) = \left(D_{11} + D_{12}\frac{\partial C_{2}}{\partial C_{1}} + \dots + D_{1(n-1)}\frac{\partial C_{n-1}}{\partial C_{1}}\right)$$
(3.2-33)

(Cooper 1968). Damit ist die ursprüngliche Matrix-Gleichung 3.2-30 auf eine skalare Gleichung der Form 3.2-1 reduziert. Im Gegensatz zur tatsächlichen Interdiffusion müssen die $D_I(EB)$ der verschiedenen diffundierenden Spezies nicht übereinstimmen. Da sie von den Konzentrationsgradienten der n - 1 diffundierenden Elemente abhängig sind, sind sie für den allgemeinen Fall eines ortsabhängigen Konzentrationsgradienten ebenfalls ortsabhängig.

Der Diffusionskoeffizient einer bestimmten Spezies ist eine Funktion der Temperatur T, des Druckes P, der chemischen Zusammensetzung des Minerals und der Sauerstoffugazität f_{O_2} . Die Temperatur- und Druckabhängigkeit kann durch eine Arrhenius-Funktion beschrieben werden (siehe Gl. 3.2-4). Die Parameter Q und ΔV^+ sind geringfügig abhängig von Temperatur und Druck, werden jedoch in guter Näherung als konstant angenommen. Die Mineralzusammensetzung hat auf zweierlei Weise Einfluß auf die Diffusionskoeffizienten. Eine Änderung der Mineralzusammensetzung ändert die Struktur und die elektromagnetischen Felder in einem Mineral und beeinflußt damit die Parameter D_0 und Q der Selbst- und Tracer-Diffusionskoeffizienten. Des weiteren ist die Berechnung der Inter-Diffusionskoeffizienten bzw. der EBDC aus den Selbst- bzw. Tracer-Diffusionskoeffizienten von der Konzentration der diffundierenden Spezies abhängig (s.o.). Die Sauerstoffugazität beeinflußt z.B. das Verhältnis Fe^{2+} / Fe^{3+} und damit die Anzahl der Vakanzen im Gitter. Unter der Voraussetzung, daß die Diffusion in den Fehlstellen abläuft, gilt in FeO-haltigen Mineralen die folgende Gleichung (Chakraborty & Ganguly 1991):

$$\log D(P, T, f_{O_2}) \approx \log D(P, T, f_{O_2}) + \frac{1}{6} \log \frac{f_{O_2}}{f_{O_2}}, \qquad (3.2-34)$$

 $(f_{O_2}' = \text{Referenz-Fugazität}), \text{ d.h., } D \text{ ändert sich proportional zu } f_{O_2}^{-1/6}.$

3.2.5 Fehlerbetrachtung

Die Parameter, die in die Diffusionsmodellierung eingehen, sind der Radius $r_{\rm K}$ des Korns, die Aktivierungsenergie Q und die Häufigkeitskonstante D_0 des Diffusionskoeffizienten, die Anfangs- und Endtemperatur $T_{\rm a}$ und $T_{\rm e}$, die Kern- und Randkonzentration $c_{\rm Kern}$ und $c_{\rm Rand}$ sowie die Abkühlungsrate s. Die Abkühlungsrate s ist definiert als die Änderung der Temperatur T in Abhängigkeit von der Zeit t:

$$s = \frac{\partial T}{\partial t}.$$
 (3.2-35)

In den hier durchgeführten Diffusionsmodellierungen wird die Abkühlungsrate *s* näherungsweise als konstant angesehen. Dies modifiziert Gl. 3.2-35 aufgrund von $t_a = 0$ zu

$$s = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{T_e - T_a}{t_e - t_a} = \frac{T_e - T_a}{t_e} = konst..$$
 (3.2-36)

Durchgeführt werden die Modellierungen mit vorgegebenem $r_{\rm K}$, Q, D_0 , $T_{\rm a}$, $T_{\rm e}$, $c_{\rm Kern}$ und $c_{\rm Rand}$, während die Abkühlungsrate als letzter Parameter solange variiert wird, bis das modellierte Profil mit der vorgegebenen Zonierung übereinstimmt. Im folgenden sollen die grundlegenden Einflüsse der verschiedenen Parameter auf die Modellierung diskutiert werden.

3.2.5.1 Schnittlage

Als erstes soll der Einfluß der Schnittlage auf die Ausbildung des Profils und die daraus abgeleiteten Ergebnisse untersucht werden. Ausgangspunkt ist ein kugelförmiges Korn, in dem sich eine radialsymmetrische Zonierung eines beliebigen Elementes ausgebildet hat. Um die Anschaulichkeit zu verbessern, wird die Kugel mit dem Radius $r_{\rm K}$ und Durchmesser d zweidimensional als Kreis dargestellt (Abb. 3.2-2). Das Korn wird nun aufgrund der Dünnschliffpräparation an einer beliebigen Stelle geschnitten. Verläuft die Schnittebene durch den Kornmittelpunkt, so gibt das dort gemessene Profil die tatsächliche Zonierung wieder. Befindet sich die Schnittebene dagegen in einem Abstand a vom Mittelpunkt des Korns, so hat das zwei Folgen. Zum einen verkürzt sich der gemessene effektive Radius auf $r_{\rm K}^{\rm eff} = \sqrt{r_{\rm K}^2 - a^2} \le r$, zum anderen ist das gemessene Profil flacher ausgebildet als das tatsächliche Profil. Dies ist in Abb. 3.2-3 für verschiedene Abstände *a* und zwei verschiedene ursprüngliche Profile dargestellt. Profil 1 zeigt einen breiten Bereich homogener Konzentration, während sich bei Profil 2 die Zonierung bis nahezu zum Mittelpunkt des Korns erstreckt. Beide Profile wurden mit den in der Abb. 3.2-3 angegebenen Parametern T_a , T_e , D_0 , Q und r_K berechnet. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich für beide Profile mit zunehmendem Abstand a der Schnittebene vom Kornmittelpunkt der effektive Radius immer mehr verkleinert, während das gemessene Profil im Vergleich zum ursprünglichen Profil immer flacher wird. Zusätzlich zeigt das gemessene Profil ab einem bestimmten Abstand nicht mehr die ursprüngliche Kernzusammensetzung an. Ab wann dieser Effekt auftritt, ist vor allem abhängig von der Breite des ursprünglichen Plateaus im Kernbereich. Für das Profil 1, welches im Kernbereich ein breites Plateau aufweist, zeigt das gemessene Profil auch für große Abstände noch die ursprüngliche Kernkonzentration an, während die Kernkonzentration des Profils 2 bereits für kleinere Abstände unterschätzt wird (Abb. 3.2-3). Ein Vergleich der in Abb. 3.2-3 in Abhängigkeit vom Abstand a dargestellten gemessenen Profile mit dem tatsächlichen Profil zeigt, daß diese für Schnittlagen, die bis max. 20 % des Kornradius vom Mittelpunkt entfernt sind, gut übereinstimmen.



Abb. 3.2-2 Die als zweidimensionaler Kreis dargestellte Kugel mit Radius $r_{\rm K}$ wird in einem Abstand *a* vom Mittelpunkt geschnitten. Das dort gemessene Profil hat eine verkürzten Radius $r_{\rm K}^{\rm eff}$ statt des tatsächlichen Radius $r_{\rm K}$.



Abb. 3.2-3 Der Einfluß der Schnittlage auf das gemessene Profil. Profil 1 zeigt einen breiten Kernbereich mit homogener Konzentration, während sich bei Profil 2 die Zonierung bis nahezu in den Kornmittelpunkt erstreckt. Mit zunehmendem Abstand *a* vom Mittelpunkt verkürzt sich $r_{\rm K}^{\rm eff}$, während das Profil gleichzeitig flacher wird. Ab einem gewissen Abstand wird die tatsächliche Kernkonzentration nicht mehr erreicht. Zur Modellierung wurden die folgenden Parameter benutzt: $T_{\rm a} = 900$ °C, $T_{\rm e} = 800$ °C, $D_0 = 1.1 \cdot 10^{-3}$ cm²/s, Q = 294.6 kJ/mol, $r_{\rm K}$ = 0.4 cm, $c_{\rm Kern} = 2.15$ cpfu, $c_{\rm Rand} = 2.00$ cpfu. Das Profil 1 wurde mit einer Abkühlungsrate von -25 °C/Ma berechnet, während für das Profil 2 die Abkühlungsrate auf -10 °C/Ma festgelegt wurde. Die Zahlen an den Kurven entsprechem dem Abstand *a* [mm] vom Kornmittelpunkt, in dem das Korn geschnitten wird.

Die Auswirkungen der Schnittlage auf die berechnete Abkühlungsrate und Zeitdauer läßt sich durch die Modellierung der gemessenen Profile abschätzen. Hierzu wurde das Profil 1 benutzt. Für einen bestimmten Abstand *a* vom Kornmittelpunkt wurde das dort gemessene Profil sowie der dazugehörige Radius $r_{\rm K}^{\rm eff}$ bestimmt. Das gemessene Profil wurde nun unter Beibehaltung der Parameter Q, D_0 , T_a , T_e , $c_{\rm Kern}$ und $c_{\rm Rand}$, aber mit dem neuen Radius $r_{\rm K}^{\rm eff}$ wiederum modelliert. Abb. 3.2-4 zeigt die berechnete Abkühlungsrate und Zeitdauer der Diffusion in Abhängigkeit vom Abstand *a* des gemessenen Profils zum tatsächlichen Mittelpunkt. Mit zunehmendem Abstand des Schnittes vom Kornmittelpunkt wird die tatsächliche Abkühlungsrate *s* mehr und mehr unterschätzt, während die berechnete Zeitdauer t_e dementspre-

chend zunehmend überschätzt wird. Für geringe Abstände < 0.2 $r_{\rm K}$ stimmen die modellierten Parameter mit den vorgegebenen Werten überein. Bei einem Abstand von ca. 0.3 $r_{\rm K}$ weichen sie dagegen bereits um ca. 10 % von den tatsächlichen Werten ab (Abb. 3.2-4). Werden demzufolge in einem Dünnschliff aus einer Anzahl von Körnern diejenigen mit dem größten Durchmesser zur Profilmessung ausgewählt, so werden die daraus berechneten Parameter *s* und $t_{\rm e}$ mit hoher Wahrscheinlichkeit nur geringe Abweichungen (< 10 %) von den tatsächlichen Werten haben.



Abb. 3.2-4 Die Auswirkung der Schnittlage auf die berechnete Abkühlungsrate s^* und die Zeitdauer t_e^* am Beispiel des Profils 1 aus Abb. 3.2-3. Für eine Reihe von Schnittlagen wurde das zugehörige Profil berechnet, durch eine Diffusionsmodellierung nachvollzogen und die Abkühlungsrate s^* und die Zeitdauer t_e^* bestimmt. Die relative Änderung dieser Parameter in Bezug auf die tatsächliche Abkühlungsrate s und die tatsächliche Zeitdauer t_e des ursprünglichen Profils 1 ist in Abhängigkeit des Abstandes a / r_K vom Kornmittelpunkt dargestellt. Für geringe Abstände ($a < 0.2 r_K$) stimmen die berechneten Werte mit den tatsächlichen überein. Bis zu einem Abstand von ca. 0.3 r_K ist die Abweichung von den vorgegebenen Werten noch relativ gering (ca. 10 %), steigt aber dann mit zunehmendem Abstand deutlich an.

3.2.5.2 Anfangs- und Endtemperatur

Zur Bestimmung des Einflusses der Anfangstemperatur T_a und der Endtemperatur T_e auf die Ergebnisse wurde wiederum Profil 1 (Abb. 3.2-3) benutzt. Unter Beibehaltung von r_K , Q, D_0 , c_{Kern} und c_{Rand} wurden T_a und/oder T_e für die Modellierung modifiziert. In Tab. 3.2-1 sind die Abkühlungsraten und Zeitdauern für die ursprünglichen Parameter und für verschiedene Variationen von T_a und T_e aufgelistet. Eine Erhöhung von T_a bei konstantem T_e führt zu einer deutlichen Erhöhung der berechneten Abkühlungsrate. Wird z. B. T_a um 100 °C überschätzt, so erhöht sich in diesem Beispiel die Abkühlungsrate *s* um etwa das 7-fache. Dagegen verringert sich die Zeit auf etwa 25 % der tatsächlichen Zeitdauer. Eine Verringerung von T_e bedingt eine Verringerung von *s*, die jedoch verglichen mit den durch T_a verursachten Änderungen klein ist. So verringert sich die Abkühlungsrate z.B. um ca. 30%, wenn T_e um 50 °C unterschätzt wird. Werden sowohl T_a als auch T_e um 100 °C überschätzt, so ergibt sich eine Erhöhung der Abkühlungsrate um das 12-fache sowie eine Verringerung der Zeit um denselben Faktor. Werden dagegen sowohl T_a als auch T_e um 100 °C unterschätzt, so wird die Abkühlungsrate um das 25-fache unterschätzt und die Zeit um diesen Faktor überschätzt.

Tab. 3.2-1 Die Änderung der berechneten Abkühlungsrate *s* und Zeitdauer *t*_e in Abhängigkeit von Anfangs- und Endtemperatur T_a und T_e . Das vorgegebene Profil 1 ($r_K = 0.4 \text{ cm}$, $D_0 = 1.1*10^3 \text{ cm}^2/\text{s}$, Q = 294.6 kJ/mol, $T_a = 900 \text{ °C}$, $T_e = 800 \text{ °C}$, s = -25 °C/Ma) wurde mit unterschiedlichen Anfangs- und Endtemperaturen T_a und T_e erneut modelliert und die jeweiligen Abkühlungsraten *s* und Zeitspannen *t*_e bestimmt. Die ursprünglichen Parameter dieses Profils sind fett dargestellt.

T _a [°C]	$T_e [°C]$	s [°C/Ma]	t [Ma]
800	700	-1	100
850	800	-6	8.3
900	750	-17	8.8
900	800	-25	4.0
950	800	-75	2.0
1000	800	-180	1.1
1000	900	-300	0.3

Insgesamt zeigen diese Modellierungen, daß schon eine relativ geringe Fehleinschätzung von T_a und/oder T_e um ± 50 °C einen deutlichen Einfluß auf die berechneten Ergebnisse hat. Dies erfordert eine sehr sorgfältige Bestimmung der Anfangs- und Endtemperatur anhand von thermobarometrischen Methoden, um diesbezügliche Fehler zu minimieren.

3.2.5.3 Diffusionskoeffizienten

Damit der Einfluß der Diffusionskoeffizienten auf die Abkühlungsrate *s* abgeschätzt werden kann, wurde das Profil 1 mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten modelliert. Die Anfangs- und Endtemperatur T_a und T_e , c_{Kern} , c_{Rand} sowie der Kornradius r_K bleiben dabei konstant. Abb. 3.2-5 zeigt die Ergebnisse dieser Modellierungen. Zwischen log *s* und log D_0 ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Eine Vergrößerung von D_0 um eine Größenordnung führt bei konstantem Q zu einer Erhöhung von D um eine Größenordnung (siehe Gl. 3.2-5) und damit auch von *s* um ebenfalls eine Größenordnung. Zwischen log *s* und Q findet sich dagegen ein negativer linearer Zusammenhang. Wird Q erhöht und D_0 konstant gehalten, so verringert sich die Abkühlungsrate. Eine Erhöhung von Q um 50 kJ/mol hat dabei eine Verringerung von *s* um etwa eine Größenordnung zur Folge. Entsprechend findet man bei konstanter Abkühlungsrate eine Erhöhung von Q mit größer werdendem D_0 .



Abb. 3.2-5 Diese Abbildung stellt den Einfluß von D_0 bzw. von Q auf die Abkühlungsrate dar, die aus der Modellierung des Profils 1 erhalten wird. Wird D_0 erhöht, so muß die Abkühlungsrate entsprechend erhöht werden, um das vorgegebene Profil modellieren zu können. Vergrößert sich jedoch Q, so muß die Abkühlungsrate verringert werden, um das gleiche Ergebnis zu erhalten.

Ein in der Metallurgie eingeführtes Konzept, welches von Chakraborty & Ganguly (1991) für die Diffusion in Silikaten übernommen wurde, bildet die quantitative Grundlage der oben dargestellten Zusammenhänge. Danach läßt sich für eine bestimmte Temperaturgeschichte $(T_a \Rightarrow T_e)$ anstelle des temperaturabhängigen D (T) immer ein konstantes D_{ch} finden, für das die folgende Gleichung erfüllt ist:

$$\int_{0}^{t_e} D(t)dt = D_{ch}t_e = konstant.$$
(3.2-37)

Ist durch eine Modellierung eine Lösung dieses Integrals bekannt, so kann daraus jede beliebige Kombination von D_0 und Q, D_0 und s oder s und Q berechnet werden, die ebenfalls diese Gleichung erfüllt und damit das Profil nachbildet. Im Falle von T-t-Pfaden, für welche die Zeitdauer der Aufheizung ähnlich ist wie die Zeitdauer der Abkühlung (z.B. in Kollisionszonen), konnten Chakraborty & Ganguly (1991) zeigen, daß T_{ch} [K] 0.97 T_0 [K] (T_0 = höchste Temperatur des T - t - Pfades).

4 Anwendungen

4.1 Marsabit

4.1.1 Regionale Geologie

Der Schildvulkan Marsabit, durch den die untersuchten Xenolithe gefördert wurden, liegt im Anza-Graben im Nordwesten von Kenia. Die Entwicklung des Anza-Grabens als Teil des Zentralafrikanischen Riftsystems (ZARS) ist direkt mit den großräumigen plattentektonischen Ereignissen verknüpft, die zum Auseinanderbrechen von Pangäa und Gondwana führten (siehe z.B. Binks & Fairhead 1992, Guiraud & Maurin 1992, Janssen et al. 1995).

4.1.1.1 Plattentektonische Ereignisse

Vom späten Karbon bis zur heutigen Zeit entstanden in Afrika nacheinander drei große Rift-Systeme: die Karroo-Rifts, das West-/Zentralafrikanische Riftsystem (WARS/ZARS; Browne & Fairhead 1983) und das Afroarabische Riftsystem (AARS) (Abb. 4.1-1). Das WARS verläuft vom Golf von Guinea über den Benue-Trog und Niger bis nach Lybien und zeigt sinistrale Versatzrichtungen (Binks & Fairhead 1992). Das ZARS erstreckt sich von Kamerun über den Tschad bis nach Sudan und Kenia (Binks & Fairhead 1992). Es wird durch eine große, ENE-streichende strike-slip Störung mit dextralem Versatz gebildet, entlang derer sich Pullapart-Becken befinden. An ihrem östlichen Ende (Sudan, Kenia) geht diese Störung in eine Reihe von NW-SE streichenden Gräben über (Binks & Fairhead 1992, McHargue et al. 1992) (Abb. 4.1-1). Beide Riftsysteme befinden sich in alten Schwächezonen der Kruste, die durch die Pan-Afrikanische Orogenese verursacht wurden (Maurin & Guiraud 1993). Das AARS verläuft von Syrien aus über das Jordan-Tal, das Rote Meer, den Golf von Aden und das Afar-Dreieck zum Ostafrikanischen Riftsystem (OARS).

Die Bildung und Entwicklung dieser Riftsysteme während diskreter Riftphasen ist direkt mit den großen plattentektonischen Ereignissen dieser Zeit gekoppelt: (1) Der Trennung von Gondwana und Laurasia durch die Entstehung des Zentralatlantiks vor 175 Ma (Klitgord & Schouten 1986), (2) dem Auseinanderbrechen von Ost- und Westgondwana durch die Bildung des Indischen Ozeans vor 165 bzw. 180 Ma (Rabinowitz et al. 1983, Binks & Fairhead 1992), (3) der Entstehung des Südatlantiks vor 127 Ma durch die Trennung von Afrika und Südamerika (Nürnberg & Müller 1991), (4) der Verbindung des Zentral- und Südatlantiks durch die Bildung des Mittelatlantiks vor ca. 100 Ma (Uchupi 1989), (5) der Kollision der Afroarabischen und Eurasischen Platte im Zuge der Alpinen Orogenese und (6) der Entstehung des Roten Meeres und des Golfs von Aden im Zusammenhang mit der Entwicklung des AARS seit dem Eozän (Guiraud et al. 1992).



Abb. 4.1-1 Vereinfachter Überblick über die oberkarbonischen bis jurassischen Karroo-Rifts (rot), das oberjurassische bis kretazische West- und Zentralafrikanische Riftsystem (gelb) und das miozäne bis rezente Afroarabische Riftsystem (grün) (modifiziert nach Winn et al. 1993). J: Jordanien, Ka: Kamerun, K: Kenia, L: Lybien, M: Mosambique, N: Niger, Ni: Nigeria, Ta: Tansania, T: Tschad, S: Sudan., Sy: Syrien.

4.1.1.2 Erste Riftphase (Oberkarbon bis mittlerer Jura)

Die erste Riftphase findet vom späten Karbon/Perm (Lambiase 1989) bis zum mittleren Jura (Ziegler 1992) statt. Die Riftbildung während dieses Zeitraumes konzentriert sich auf den östlichen Teil Afrikas, den Bereich der Tethys (Guiraud et al. 1992) und das Gebiet des späteren Zentral-Atlantiks (Abb. 4.1-2). Die Entwicklung der Karroo-Rifts in Ost-Afrika beginnt im Oberkarbon bis Unterperm und endet im mittleren Jura (165 Ma: Rabinowitz et al. 1983, ca. 180 Ma: Binks & Fairhead 1992) mit der Bildung des Somali-Mosambique-Beckens (Abb. 4.1-2) und der damit verbundenen Trennung von West- und Ostgondwana. Die im Bereich der Tethys im Perm initiierte Riftbildung breitet sich während der Trias nach Westen hin aus und wird im mittleren Jura mit der Trennung der Afroarabischen und Eurasischen Platte beendet (Ziegler 1992). Die Riftbildung entlang der Ränder des Zentralatlantiks beginnt in der mittleren Trias und endet im mittleren Jura (175 Ma) mit der Bildung des Zentralatlantiks und der damit beginnenden Trennung von Laurasia und Gondwana (Favre & Stampfli 1992, Klitgord & Schouten 1986).



Abb. 4.1-2 Vereinfachter Überblick über die Lage der Karroo-Rifts (rot) (modifiziert nach Winn et al. 1993). Die Ausbildung der Karroo-Rits konzentriert sich auf den Bereich des späteren Zentralatlantiks, auf das südöstliche Afrika und auf den Bereich der Tethys (nicht dargestellt). Ka: Kamerun, K: Kenia, L: Lybien, M: Mosambique, N: Niger, Ni: Nigeria, Ta: Tansania, T: Tschad, S: Sudan.

4.1.1.3 Zweite Riftphase (Oberjura / Unterkreide bis Aptium)

Die zweite Riftphase findet vom Oberjura oder der Unterkreide bis zum frühen Aptium statt und beeinflußt unter anderem den nördlichen Rand von Afrika, das Gebiet des mittleren und südlichen Atlantiks sowie das WARS und ZARS (Abb. 4.1-3). Bereits ab dem Oberjura findet



Abb. 4.1-3 Vereinfachte Darstellung der zweiten Riftphase (Oberjura / Unterkreide bis Aptium) (modifiziert nach Bosworth & Morley 1994). Der Arabisch-Nubische Block verursacht durch eine nach Norden gerichtete Bewegung (dicker Pfeil) die sinistralen Versetzungen im West-Afrikanischen Riftsystem (dünne Pfeile). AB: südlicher Austral-Block, ANB: Arabisch-Nubischer Block, Ka: Kamerun, K: Kenia, L: Lybien, M: Mosambique, N: Niger, Ni: Nigeria, Ta: Tansania, TC: Tristan da Cunha Hotspot, T: Tschad, S: Sudan, WARS: West-Afrikanisches Riftsystem, WB: Westlicher Block, ZARS: Zentral-Afrikanisches Riftsystem.

zwischen Südamerika und Afrika in einer durch den Tristan da Cunha Hotspot vorgeschwächten Lithosphäre Riftbildung statt (Rabinowitz & LaBrecque 1979, O'Connor & Duncan 1990). Die Öffnung des Südatlantiks beginnt im Barremium (132-126 Ma: Klitgord & Schouten 1986; 127 Ma: Nürnberg & Müller 1991) südlich des Walfisch-Rio-Grande Rückens und setzt sich von Süden nach Norden fort. Im Bereich des Äquatorialen Atlantiks beginnt gleichzeitig mit der Öffnung des Südatlantiks in der Unterkreide die Riftbildung (Mascle et al. 1988, Guiraud & Maurin 1992). Im Osten der Afrikanischen Platte kommt die Auseinanderbewegung von Afrika und Madgaskar im späten Neokom/Aptium (ca. 121 Ma) zum Stillstand (Rabinowitz et al. 1983). Zusätzlich findet im Barremium eine Reorganisation des Zentralatlantischen Rükkens statt (Klitgord & Schouten 1986). Die Entstehung des WARS und ZARS steht im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Spreizungsraten des Zentral- und Südatlantiks und dem damit verbundenen Spannungsaufbau im Gebiet des Äquatorialatlantiks, der über diese beiden Riftsysteme abgeleitet wird.

Die Afrikanische Platte kann ab dem Neokom in drei (Guiraud & Maurin 1992) bzw. vier (Genik 1992) sich gegeneinander bewegende Blöcke unterteilt werden: den Westlichen, den Arabisch-Nubischen (Zentraler- und Östlicher Block) und den südlichen Austral-Block (Abb. 4.1-3). Der Arabisch-Nubische Block bewegt sich relativ zum Westlichen Block nach Norden (Guiraud & Maurin 1992) bzw. NE (Genik 1992, Binks & Fairhead 1992) und verursacht dadurch die sinistralen Versetzungen des WARS und eine etwa N-S ausgerichtete Krustenextension (Maurin & Guiraud 1993) (Abb. 4.1-3).



4.1.1.4 Dritte Riftphase (Spätes Aptium / Albium bis Cenomanium)

Abb. 4.1-4 Vereinfachte Darstellung der 3. Riftphase (Spätes Aptium/Albium bis Cenomanium) (modifiziert nach Bosworth & Morley 1994). Die dextralen Versetzungen des ZARS (dünne Pfeile) werden durch eine NEgerichtete Bewegung des Arabisch-Nubischen Blocks (dicker Pfeil) verursacht. Ka: Kamerun, K: Kenia, L: Lybien, Ma: Mandera-Faltengürtel, M: Mosambique, N: Niger, Ni: Nigeria, Ta: Tansania, T: Tschad, SH: St. Helena Hotspot, S: Sudan, WARS: West-Afrikanisches Riftsystem, WB: Westlicher Block, ZARS: Zentral-Afrikanisches Riftsystem.

Die dritte Riftphase vom späten Aptium bis zum Albium beeinflußt hauptsächlich den Äquatorialatlantik, unter dem der St. Helena Hotspot liegt (O'Connor & Duncan 1990), sowie das WARS und ZARS (Abb. 4.1-4). Nach der von Süden nach Norden verlaufenden Öffnung des Äquatorialen Atlantiks vom frühen bis zum späten Albium ist im späten Albium die vollständige Trennung von Südamerika und Afrika vollzogen (Uchupi 1989, Mascle et al. 1988). Der Arabisch-Nubische Block bewegt sich nach NE und verursacht damit dextrale Versetzungen entlang des ZARS und eine Änderung der Krustenextensionsrichtung von N nach NE (Guiraud & Maurin 1992). Die Ursache für diese Riftphase liegt wiederum in den unterschiedlichen Spreizungsraten des Süd- und Zentralatlantiks (Guiraud et al. 1992).

4.1.1.5 Kompressive Phasen (Cenomanium bis Eozän)

Ab dem Cenomanium kommt es zur thermischen Subsidenz der gebildeten Becken, die im Santonium (ca. 85-80 Ma) durch ein kurzfristiges kompressives Ereignis lokal unterbrochen wird (Guiraud & Bellion 1995). Damit einhergehend kommt es zu Auffaltungen entlang des Nordrandes der Afrikanischen Platte und der Obduktion von Ophioliten im Bereich der Tethys (z.B. Searle & Cox 1999), jedoch auch zu fortgesetzter Extension der NW-SE streichenden Becken des ZARS (Guiraud & Bellion 1995). Verantwortlich für diese Entwicklung ist eine schnelle Änderung der Spreizungsrichtung im Süd-, Zentral- und Mittelatlantik und die damit verbundene Änderung in der Bewegung der Afrikanischen und der Eurasischen Platte relativ zueinander (Rabinowitz & LaBrecque 1979, Klitgord & Schouten 1986). In der oberen Kreide findet eine weitere kompressive Phase statt (Guiraud & Bellion 1995), die sich erneut entlang des Nordrandes der Afrikanischen Platte sowie in Teilen des ZARS (Benue-Trog: Benkhelil et al. 1988; Mandera-Faltengürtel: Bosworth 1992) auswirkt (Abb. 4.1-4). Das dritte kompressive Ereignis innerhalb der Phase der thermischen Subsidenz findet im mittleren bis späten Eozän statt. Dieses steht im Zusammenhang mit einer Hauptphase der Kollision zwischen der Afroarabischen und Eurasischen Platte, welche wiederum durch das Einsetzen von Sea-floor spreading u.a. im nördlichen Nordatlantik verursacht wird (Ziegler 1988).

<u>4.1.1.6 Vierte Riftphase (Spätes Eozän bis rezent)</u>

Die vierte Riftphase, die zur Bildung des Afroarabischen Riftsystems führt, beginnt im späten Eozän und dauert bis zum frühen Miozän bzw. lokal bis zu rezenten Zeiten (Guiraud & Bellion 1995). Sie verursacht unter anderem die Bildung des Golfs von Aden, des Roten Meeres sowie die Ausbildung des Ost-Afrikanischen Riftsystems (OARS) (Abb. 4.1-5). Dadurch wird die (weitgehende) Trennung der Afrikanischen und Arabischen Platte, die Bildung der Sinai-Platte und die Aufteilung der Afrikanischen Platte in einen Nubischen und einen Somalischen Block verursacht (Abb. 4.1-5). Im Zusammenhang damit wird die Existenz eines (Ebinger & Sleep 1998) oder zweier (George et al. 1998) Mantel-Plumes diskutiert. Die vierte Riftphase führt außerdem zu einer lokalen Reaktivierung der Becken des ZARS (Guiraud et al. 1992).



Abb. 4.1-5 Die rezente Einteilung von Afrika und der Arabischen Halbinsel in die Nubische, Somalische, Arabische und Sinai-Platte aufgrund der Bildung des Afroarabischen Riftsystems (AARS) (modifiziert nach Girdler 1991). J: Jordanien, Ka: Kamerun, K: Kenia, L: Lybien, M: Mosambique, N: Niger, Ni: Nigeria, Ta: Tansania, T: Tschad, S: Sudan., Sy: Syrien.

4.1.1.7 Das Kenia-Rift

Das Ostafrikanische Riftsystem (OARS), welches einen Abschnitt des Afroarabischen Riftsystems (AARS) darstellt, verläuft vom Afar-Dreieck im Norden bis nach Mosambique im Süden und wird im Bereich des Tansania-Kratons in einen westlichen und einen östlichen Zweig eingeteilt (Abb. 4.1-6). Das westliche Rift verläuft westlich des Tansania-Kratons und erstreckt sich vom Mobutu-See im Norden bis zum Malawi-See im Süden. Das östliche Rift verläuft östlich des Tansania-Kratons bis zum Malawi-See, wo es mit dem westlichen Rift zusammentrifft. Das Kenia-Rift selbst beginnt im Bereich des Turkana-Sees und erstreckt sich bis in den Norden Tansanias.



Abb. 4.1-6 Vereinfachte Darstellung des Ost-Afrikanischen Riftsystems (OARS). TK: Tansania-Kraton, KD: Kenia-Dom. (modifiziert nach Morley et al. 1999). Der östliche Zweig des OARS verläuft östlich des Tansania-Kratons, während der westliche Zweig des OARS westlich des Tansania-Kratons verläuft. Beide treffen sich im Gebiet des Malawi-Sees.

Das Kenia-Rift hat eine variable Rift-Topographie, die sich von 0.4 km im Norden bis auf 2-3 km im Süden kontinuierlich erhöht. Ebenso ändert sich die Breite des Grabens. Im Norden ist dieser mit 150-200 km sehr breit, verengt sich jedoch in südlicher Richtung bis auf ca.

50-70 km (Mechie et al. 1997). Die Sedimentfüllung des Rifts variiert zwischen 3 und 9 km (Mechie et al. 1997, Morley et al. 1992). Die Struktur der Kruste und des oberen Mantels unter dem Kenia-Rift konnte vor allem durch die 1985 und 1990 durchgeführten seismischen und teleseismischen Untersuchungen des "Kenya Rift International Seismic Project" (KRISP) erforscht werden. Zusätzlich zu den oben angeführten topographischen Charakteristika zeigt sich eine deutliche Variation in der Krustendicke, die von ca. 35 km im Bereich des Kenia-Doms auf ca. 20 km im Bereich des Turkana-Sees abnimmt. Diese wird im wesentlichen durch die Verringerung der Mächtigkeit der basalen Krustenlage von 9 km im Süden auf nur 2 km in Norden verursacht (Mechie et al. 1997). Die langsamen P_n-Wellen unter dem südlichen Teil des Kenia-Rifts können durch die Anwesenheit von anormal heißem Mantelmaterial mit einem geringen (3-5 %) Schmelzanteil erklärt werden (Green et al. 1991, Achauer et al. 1994). Die sprunghafte Erhöhung der Krustendicke und der Geschwindigkeit der P_n-Wellen von 7.5-7.7 km/s unter dem Rift auf 8.0-8.2 km/s unter den Grabenschultern belegt, daß sich die Ausdünnung der Kruste ebenso wie die Anwesenheit von anormal heißem Mantelmaterial auf den Bereich innerhalb des Grabens beschränkt (Mechie et al. 1997). Die symmetrische Ausbildung relativ zur Riftachse, die Struktur von Kruste und oberem Mantel unter dem Kenia-Rift sowie die Beschränkung von Störungen auf die Kruste impliziert eine Extension in Übereinstimmung mit den Riftmodellen von McKenzie (1978), Kusznir et al. (1991) und Kusznir & Ziegler (1992), welche die Dehnung im Riftbereich durch "simple shear" in der Kruste und "pure shear" im Bereich des oberen Mantels erklären (Mechie et al. 1997).

Die Entwicklung des Kenia-Rifts begann im nördlichen Teil vor ca. 28-33 Ma mit dem Einsetzen von Vulkanismus und setzte sich dann vor ca. 16-20 Ma ebenfalls mit der einsetzenden Förderung von Vulkaniten im Süden fort. Als Ursache dieser vulkanischen Tätigkeit wird übereinstimmend die Anwesenheit von anormal heißem Mantelmaterial (Mantel-Plumes) unter dem ostafrikanischen Gebiet genannt, wobei jedoch im Detail kontroverse Meinungen bezüglich der Lage und der Anzahl der Mantel-Plumes diskutiert werden. Ebinger & Sleep (1998) ziehen zur Erklärung der känozoischen vulkanischen Tätigkeit in großen Teilen des Afroarabischen Riftsystems nur einen Mantel-Plume heran, der vor ca. 45 Ma unter dem äthiopischen Plateau angekommen ist. Nachfolgend breitet sich dieses Plume-Material entlang der durch lokale Lithosphärenausdünnung entstandenen Einbuchtungen der Asthenosphären-Lithosphären-Grenze lateral aus und erreicht sukzessive u.a. das Gebiet des Zentralafrikanischen Riftsystems, die Arabische Halbinsel, den randlichen Indischen Ozean sowie das Gebiet



Abb. 4.1-7 Vereinfachte geologische Karte des Gebietes um das Kenia-Rift und den Anza-Graben, welche im Gebiet des Turkana-Sees aufeinandertreffen. Die Verlagerung des Vulkanismus vom eigentlichen Rift in östlicher Richtung auf die Grabenschultern ist vor allem anhand der Vulkanite von Marsabit (Ma), Demo Dera (DD), den Hurri Hills (HH), der Nyambeni Range (NR), Mount Kenya (MK), den Chyulu Hills (CH) und dem Kilimandscharo (K) zu erkennen (modifiziert nach Volker 1990).

des Kenia-Rifts. Rogers et al. (2000) dokumentierten aufgrund von isotopischen Untersuchungen der Rift-Basalte die Anwesenheit von zwei Mantel-Plumes, wobei sich jeweils einer unter dem Afar-Dreieck und einer unter dem Kenia-Plateau befindet. Der letztere wiederum ist seit ca. 45 Ma aktiv. Die Bildung von Störungssystemen, welche im Norden im späten Oligozän (ca. 25 Ma, Morley 1994) und im Süden vor ca. 12-7 Ma (Baker et al. 1988) einsetzte, begann in beiden Bereichen des Kenia-Rifts erst einige Millionen Jahre nach Einsetzen des Vulkanismus. Dies impliziert zumindest für die Frühphase der Riftentwicklung einen aktiven Riftmechanismus (Morley et al. 1992). Bis zum späten Miozän (ca. 10 Ma) hat im Norden bereits ca. 25-30 km der gesamten 35-40 km Extension stattgefunden (Hendrie et al. 1994). Die Dehnung im Süden beschränkte sich dagegen auf ca. 5-10 km. Dies führte zu unterschiedlichen Streckungsfaktoren von 1.55-1.65 im Norden (Hendrie et al. 1994) sowie 1.3-1.4 im Süden (Mechie et al. 1997). Zusätzlich zu dem zeitlichen Fortschreiten des Vulkanismus von Norden nach Süden im Bereich des Kenia-Rifts zeigt sich eine Verlagerung des Vulkanismus von Westen nach Osten, die vor allem in dem extensiven Vulkanismus der Huri Hills und des Marsabit-Vulkanfeldes während des Pliozän-Pleistozän zu erkennen ist (Morley et al. 1992).

4.1.1.8 Der Anza-Graben

Der Anza-Graben ist mit ca. 600 km Länge und einer durchschnittlichen Breite von 130 km (Winn et al. 1993) eines der größten Rifts der Erde. Der Graben streicht in NW-SE-Richtung und wird in zwei Gebiete eingeteilt (Dindi 1994, Bosworth & Morley 1994). Der nordwestliche Teil ("Western Anza province") erstreckt sich von Marsabit bis zum Omo/Turkana-Rift und ist über eine E-W gerichtete Transformstörung mit den Becken im Sudan verbunden (Bosworth 1992). Der südöstliche Teil ("Eastern Anza province") verläuft von Marsabit ca. 320 km bis nach Garissa. Südöstlich davon schließt sich das Lamu-Embayment an der Küste Kenias an. Im NE wird der Graben von der Lagh-Bogal-Störung begrenzt (Reeves et al. 1987) (Abb. 4.1-7).

Der Graben selbst zeigt aufgrund von erosiven und sedimentären Prozessen kein Relief mehr. Die Struktur kann jedoch mit Hilfe von gravitativen und magnetischen Messungen dargestellt werden (Reeves et al. 1987, Dindi 1994). Das Gebiet NW von Marsabit ist von tertiären und rezenten Vulkaniten mit einer Mächtigkeit von ca. 60 m überdeckt (Dindi 1994), die eine seismische Untersuchung verhindern. Im SE von Marsabit ist der Anza-Graben dagegen von quartären Sedimenten bedeckt, zwischen denen nur selten Basaltlagen eingeschaltet sind. Der Anza-Graben ist durch negative Bouguer-Anomalien von ca. -40 mGal charakterisiert, die stellenweise durch randliche positive Anomalien überlagert werden (Reeves et al. 1987, Dindi 1994). Die gravitative Modellierung belegt eine Krustenverdünnung von ca. 8-10 km, durch die eine großräumige positive Anomalie hervorgerufen wird. Diese ist lokal von negativen Anomalien überlagert, für welche die Sedimentfüllung des Grabens verantwortlich ist (Reeves et al. 1987). Diese wird aufgrund von magnetischen und gravitativen Modellierungen sowie aufgrund von reflektionsseismischen Untersuchungen mit 8-10 km (Reeves et al. 1987), > 8 km (Dindi 1994) bzw. > 7 km (Bosworth 1992) angegeben. Zusätzlich verursachen Intrusionen in den Grabenschultern weitere positive Anomalien (Dindi 1994).

Die Sedimente des Rifts sind nur unvollständig durch Bohrungen erschlossen (Winn et al. 1993, Bosworth & Morley 1994), da der kristalline Untergrund nicht erreicht werden konnte. Die tiefste Bohrung endet in einer Tiefe von 4391 m (Winn et al. 1993, Bosworth & Morley 1994). Der Hauptteil der beprobten Sedimente stammt aus der oberen Kreide und dem Tertiär (Winn et al. 1993, Bosworth & Morley 1994). K-Ar-Datierungen an erbohrten Basaltschichten ergeben widersprüchliche Alter vom Neokom bis zum Barremium (Bosworth & Morley 1994) bzw. Tertiär (Winn et al. 1993). Palynologische Untersuchungen der ältesten Schichten deuten eventuell auf eine Ablagerung im Cenomanium hin; diese Schichten werden aufgrund der reifen Zusammensetzung der Sandsteine jedoch nicht einer aktiven Riftphase zugerechnet (Winn et al. 1993). Im Gebiet der Matasade-Höhe südwestlich von Marsabit sind stellenweise jurassische und kretazische Sedimente aufgeschlossen (Bosworth & Morley 1994).

Das Einsetzen des Rifting im Anza-Graben ist nicht eindeutig bestimmt. Reeves et al. (1987) erklären den Anza-Graben als den dritten Arm einer jurassischen Triple junction, die im Zusammenhang mit dem Karroo-Riftereignis im Oberjura zur Trennung von Madagaskar und Afrika führte. Aus den sedimentologischen Untersuchungen der (unvollständigen) Bohrkerne läßt sich lediglich eine Extension ab dem Santonium (Winn et al. 1993) bzw. ab dem Neokom (Bosworth & Morley 1994) ableiten. Aus seismischen Profilen leiten Morley et al. (1999) für den zentralen Anza-Graben eine Extension von ca. 20 km ab, welche vorwiegend während der Oberkreide stattgefunden hat. Während der kompressiven Phase im Santonium kommt es im Bereich des Anza-Grabens weiterhin zu Extension und Sedimentation (Guiraud & Bellion 1995, Bosworth 1992, Winn et al. 1993). Ab der späten Kreide ist die aktive Riftphase beendet. Im Bereich des Anza-Grabens kommt es zu thermischer Subsidenz und anhaltender Ablagerung von Sedimenten vom Campanium bis zum frühen Tertiär (Guiraud & Bellion 1995), die eine Mächtigkeit von über 4 km erreichen (Bosworth 1992). Im Zusammenhang mit der vierten Riftphase ab dem späten Eozän bis zum Oligozän wird der Anza-Graben reaktiviert und lakustrine und fluviatile Sedimente werden abgelagert (Guiraud et al. 1992). Im Tertiär kommt es außerdem lokal zu einer Inversion und der Ausbildung von strike-slip Störungen. Eine genaue zeitliche Einordnung ist jedoch nicht möglich (Bosworth 1992).

4.1.1.9 Das Vulkanfeld von Marsabit

Der Marsabit-Schildvulkan liegt inmitten des Anza-Grabens in Kenya (Abb. 4.1-7). Er hat eine in etwa ovale Grundfläche mit Achsenlängen von 115 km (NE-SW) bzw. 90 km (SE-NW), flach einfallende (< 6°) Flanken und eine maximale Höhe von ca. 1700 m (Key et al. 1987). Die aus pyroklastischen Ablagerungen entstandenen jungen Kegel und die jungen Maare bilden zusammen zwei ca. 15 km breite, NW und NE streichende Gürtel, die sich im Gipfelbereich

49

des Schildvulkans schneiden (Key et al. 1987). Die vulkanische Aktivität des Vulkanfeldes beginnt im späten Miozän (7.7-5.4 Ma, Brotzu et al. 1984) mit der Spalten-Eruption von Basalten, welche die basale Plattform für die Vulkane von Marsabit und den Huri Hills bilden. K-Ar-Datierungen von Basalten des eigentlichen Schildvulkans ergeben Alter von 0.7-1.8 Ma (Key et al. 1987) bzw. Alter um ca. 0.5 Ma (Brotzu et al. 1984). Die anfänglichen Eruptionen des Hawaii-Typs von Alkali-Basalten und Basaniten ab ca. 2 Ma wurden im Quartär durch Eruptionen des Stromboli- und Vulcano-Typs abgelöst. In den Maaren finden sich zahlreiche pyroxenitische und peridotitische Xenolithe (Henjes-Kunst & Altherr 1992). Als Ursache des Vulkanismus wird die Verlagerung des Rift-Vulkanismus im OARS vom Riftzentrum in Richtung Osten auf die Grabenschultern angenommen (Volker 1990).

4.1.2 Mineralbestand, Gefüge und chemische Zusammensetzung der Phasen

4.1.2.1 Mineralbestand und Gefüge

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um Granat-Websterite und -Klinopyroxenite mit den Hauptbestandteilen Granat (Grt_P), Klinopyroxen (Cpx_P) und Orthopyroxen (Opx_P) ("primäre" Phasen). Olivin (Ol_P) tritt nur sehr selten auf. Hellbrauner Amphibol (Am) tritt teilweise als akzessorischer Bestandteil auf, ist jedoch meist sekundär. Die Kornform der mittel- bis grobkörnigen Granate ist häufig isometrisch (rundlich bis leicht ellipsoid), es treten jedoch auch sehr unregelmäßige und kantige Körner auf. Die Korngrenzen der fein- bis mittelkörnigen Pyroxene sind teilweise gerade bis leicht gebogen, häufig jedoch auch buchtig oder zerlappt ausgebildet.



Abb. 4.1-8 Rückstreuelekronenmikroskopische Aufnahme der Reaktionszone um Granat. Der Granat im linken oberen Teil der Aufnahme zeigt einen scharfen Übergang zu dem feinkörnigen Kelyphit (roter Pfeil). Dieser wird nach außen hin grobkörniger und geht schließlich in eine ca. 200 µm breite Reaktionszone aus Opx, Plagioklas (Pl), Spinell (Spl) und Ol über. Der Al-Na-reiche Cpx_P zeigt eine randliche Umwandlung in Al- und Na-armen Cpx_{RZ2} und Pl_{RZ2}. Die Lage des Cpx_{RZ2} in der Reaktionszone deutet vermutlich die ehemalige Phasengrenze zwischen Grt_P und Cpx_P an.

Der Granat ist randlich und entlang von Rissen in senkrecht zu den Korngrenzen bzw. Rissen ausgebildeten Kelyphit aus Opx (Opx_{Kel}), Plagioklas (Pl_{Kel}) und Spinell (Spl_{Kel}) umgewandelt. Das Auftreten von Pl_{Kel} in den Reaktionszonen deutet dabei auf eine deutliche Reduktion des Druckes als Ursache für die Ausbildung dieser Kelyphite hin. Der entlang der Granatränder ausgebildete Kelyphit besteht häufig aus einer inneren und einer äußeren Zone. Die innere Zone zeigt gegenüber dem Granat einen scharfen Kontakt und ist sehr feinkörnig. In Richtung der äußeren Zone nimmt die Korngröße kontinuierlich zu, wobei an der Grenze zwischen innerer und äußerer Zone teilweise eine sprunghafte Kornvergrößerung erkennbar ist. Die äußere Kelyphitzone geht meist, jedoch nicht immer, in eine schmale (< 200 µm) Reaktionszone zwischen Grt und den umliegenden Pyroxenen über. Diese besteht aus Opx_{RZ1}, Pl_{RZ1} , $\pm Spl_{RZ1}$, $\pm Cpx_{RZ1}$, $\pm Am_{RZ1}$ und $\pm Ol_{RZ1}$ (Abb. 4.1-8). Der in der Reaktionszone auftretende Opx_{RZ1} steht häufig in optischer Kontinuität mit dem angrenzenden primären Opx_P. In drei der untersuchten Proben ist der Al-Na-reiche Klinopyroxen vor allem entlang von Cpx-Cpx-Korngrenzen in ein Gemenge von Al- und Na-armen Cpx_{RZ2} sowie Pl_{RZ2} umgewandelt (Abb. 4.1-8 und 4.1-9). Bei dieser Reaktion handelt es sich nach Boland & van Roermund (1983) um den Prozeß der "discontinuous precipitation". Das Auftreten dieser Reaktionszonen entlang von Korngrenzen deutet darauf hin, daß das zur Reaktion benötigte SiO₂ durch eine Schmelze oder ein Fluid beigeführt wurde.



Abb. 4.1-9 Die randliche Umwandlung von Jd-reichem Cpx_P in ein Gemenge aus Jd-armem Cpx_{RZ2} und Pl_{RZ2} am Beispiel der Probe 1960/3. Der Jd-arme Cpx_{RZ2} in der Reaktionszone steht in optischer Kontinuität zu dem Jd-reichen Cpx_P , was vor allem im rechten Teil des Bildes gut erkennbar ist. Die Umwandlungen beschränken sich auf die Bereiche der Korngrenzen. Die Aufnahme entstand bei gekreuzten Polarisatoren.

Alle Proben zeigen deutliche Anzeichen einer Deformation bzw. einer dynamischen Rekri-

stallisation. Die Deformation äußert sich in der undulösen Auslöschung bis hin zur Bildung von Kink bands (= Deformationsbänder) in den primären Pyroxenen (Abb. 4.1-10). Die undulöse Auslöschung entsteht dabei durch eine Störung oder Verbiegung des Kristallgitters, welche bei einer weitergehenden Deformation zur Ausbildung der Kink bands führt. Eine dynamische Rekristallisation wird nach Drury & Urai (1990) im wesentlichen durch drei Prozesse verursacht: (1) Rotationsmechanismen, (2) Migrationsmechanismen und (3) allgemeine Mechanismen. Die Rotationsmechanismen führen aufgrund einer fortschreitenden Subkornrotation oder aufgrund von Subgrenzenmigration zu einer Änderung der Orientierung des Subkorns relativ zum Mutterkorn und damit zu einer Erhöhung des Winkels zwischen ihren Achsenorientierungen. Überschreitet dieser Winkel 10°, so spricht man nicht mehr von einem Subkorn, sondern von einem neuen Korn. Die Migrationsmechanismen führen zu einer Verlagerung der Korngrenzen, ohne daß es dabei zu einer Kornneubildung kommt. Die allgemeinen Mechanismen bestehen aus einer Kombination von Rotations- und Migrationsmechanismen. Alle drei Mechanismen können zeitlich gesehen sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich ablaufen.



Abb. 4.1-10 Deformationsbänder in Opx (Probe 1960/4). Die Deformation führt in den Pyroxenen lokal zur Ausbildung von Deformationsbändern mit z.T. unregelmäßigen (mittlerer Bildteil), z.T. aber auch regelmäßigen Grenzen (rechte untere Ecke).

Die untersuchten Proben zeigen Anzeichen sowohl für Rotations- als auch für Migrationsmechanismen (Abb. 4.1-11). Die Korngrenzenmigration wirkt hier nicht an der gesamten Korngrenze, sondern führt aufgrund der Beschränkung auf diskrete Lokalitäten zu lappig ausgebildeten Korngrenzen. Die ursprünglich klein- bis mittelkörnigen Pyroxene bilden durch die Neubildung von Körnern aufgrund dieser dynamischen Rekristallisation lokal ein fein- bis kleinkörniges Gefüge (Abb. 4.1-11).



Abb. 4.1-11 Deformationsstrukturen in Pyroxenen (Probe 1960/6). Die Proben zeigen lokale Korngrenzenmigration (rote Pfeile), welche zur Ausbildung von lappigen Korngrenzen führt. Die Bildung von Subkörnern (grüne Pfeile) aufgrund von Subkornrotation deutet ebenso wie die Korngrenzenmigration auf eine dynamische Rekristallisation hin (Drury & Urai 1990). Stellenweise haben sich bereits neue Körner gebildet (blaue Pfeile). Die lokale Korngrößenreduktion führt zu einer stark heterogenen Korngrößenverteilung der Pyroxene.

Die Klinopyroxene zeigen fast immer Entmischungen von Orthopyroxen (Opx_E), während Klinopyroxen-Entmischungen (Cpx_E) in Orthopyroxen nur in den hochtemperierten Proben auftreten. Die Entmischungen deuten aufgrund des im wesentlichen temperaturabhängigen Solvus der Pyroxene (z.B. Mori & Green 1976, Lindsley & Dixon 1976) auf eine Abkühlung hin. Die z.T. gebogenen Entmischungslamellen in den Pyroxenen weisen zusätzlich darauf hin, daß die Deformation zeitlich erst nach der Abkühlung stattgefunden hat. In den Granatkörnern einiger Proben finden sich orientiert angeordnete, vermutlich entmischte Rutilnadeln (Haggerty 1991, Markwick & Downes 2000) (Abb. 4.1-12).

Das lokale Auftreten von Glas zwischen den Korngrenzen der Minerale deutet auf die Intrusion einer Schmelze hin. Diese hat die ehemals regelmäßigen Kornränder der Minerale leicht



Abb. 4.1-12 Rutilnadeln in Granat. Das bei gekreuzten Nicols aufgenommene Photo zeigt die bevorzugte räumliche Orientierung der zahlreichen Rutilnadeln entlang dreier Richtungen, welche vermutlich mit den drei Hauptachsen des Granats übereinstimmen. Der Granat ist randlich in radialstrahlig ausgerichteten Kelyphit umgewandelt.



Abb. 4.1-13 Fluideinschlüsse (dunkel) in Orthopyroxen (Probe 1958/2). Die zahlreichen Fluideinschlüsse treten in linearer Anordnung, wahrscheinlich entlang von versiegelten Mikrorissen auf (siehe Pfeile).

resorbiert. Häufig finden sich zahlreiche Fluideinschlüsse innerhalb der Körner, die nahezu linear, wahrscheinlich entlang von versiegelten Mikrorissen, angeordnet sind (Abb. 4.1-13).

Aufgrund der oben angeführten Beobachtungen läßt sich für die untersuchten Proben bereits eine grobe Abschätzung der thermo-tektonischen Geschichte durchführen. Die zahlreichen Entmischungen in den Pyroxenen belegen außer für die Probe 1958/2 eine frühe Abkühlung. Das Auftreten von Plagioklas in allen Reaktionszonen um Granat dokumentiert eine Dekompression, die vermutlich auch durch die Rutil-Nadeln in Granat bestätigt wird. Die nur sehr unvollständig abgelaufenen Reaktionen zwischen Grt und Px deuten dabei auf kurze Zeiträume und/oder geringe Temperaturen während der Ausbildung der Reaktionszonen hin. Damit läßt sich die Dekompression vermutlich zeitlich nach der Abkühlung einordnen. Die Deformation, welche vor allem durch die Korngrößenreduktion und die undulöse Auslöschung der Pyroxene dokumentiert ist, läßt sich aufgrund der z.T. auftretenden gebogenen Entmischungslamellen in den Pyroxenen ebenfalls zeitlich nach der Abkühlung einordnen.

4.1.2.2 Chemische Zusammensetzung der Phasen

Die Klassifikation der Ortho- und Klinopyroxene erfolgt nach Morimoto (1988), während die Granate nach Rickwood (1968) und die Amphibole nach Leake et al. (1997) klassifiziert werden. Die Konzentrationsangaben erfolgen in Kationen pro Formeleinheit (cpfu). Repräsentative Analysen sowie Angaben zur Formelberechnung sind im Anhang aufgelistet. Folgende Subskripte werden bei der Einteilung der Phasen verwendet: P ("primäre" Phasen), E (Entmischungen), RZ (Minerale in Reaktionszonen), Kel (Kelyphite), K (Kern), R (Rand). Die Tschermaks-Komponente des Al-Gehaltes ist nach $Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = A + J$ für J < 0 ($J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler 1990b) berechnet. Die Na-Korrektur des Ca-Gehaltes ($Ca^* = Ca / (1 - Na)$, Bertrand & Mercier 1985) wurde nur für die Klinopyroxene durchgeführt, da sich für die Orthopyroxene aufgrund des sehr geringen Na-Gehaltes keine signifikanten Änderungen ergeben.

Abb. 4.1-14 zeigt eine Darstellung der chemischen Zusammensetzung der Granate der untersuchten Proben. Die Grs-Gehalte der Granate in den verschiedenen Proben zeigen leichte Variationen, wobei die Granate der Proben 771/1 und 771/2 die niedrigsten Grs-Gehalte zeigen. Die Probe 771/1 zeigt zusätzlich deutlich niedrigere Prp-Gehalte im Vergleich zu den restlichen Proben. Innerhalb der einzelnen Proben sind die Grs-Gehalte im wesentlichen konstant, es zeigen sich jedoch deutliche Variationen in den Prp-, Alm- und Sps-Gehalten.



Abb. 4.1-14 Chemische Zusammensetzung der Granate aller untersuchten Proben. Die Granate der Probe 771/1 haben deutlich niedrigere Prp-Gehalte im Vergleich zu den restlichen Proben. Ebenso sind die Grs-Gehalte in den Granaten der Probe 771/1 und 771/2 etwas geringer im Vergleich zu den übrigen Proben. Innerhalb der einzelnen Proben sind die Grs-Gehalte im wesentlichen konstant, während sich deutliche Änderungen der Prp-, Alm- und Sps-Komponente zeigen.

In Abb. 4.1-15 und Abb. 4.1-16 ist die chemische Zusammensetzung der Klino- und Orthopyroxene dargestellt. Betrachtet man die Pyroxene, so zeigt die Probe 771/1 wiederum deutlich höhere Fe-Gehalte im Vergleich zu den restlichen Proben. Falls die untersuchten Proben kristallisierte Schmelzen darstellen, welche aus übereinstimmenden Protolithen enstanden sind, so deuten die geringeren Fe-Gehalte in Phasen der Probe 771/1 möglicherweise auf eine höhere Olivinfraktionierung vor der Kristallisation der Websterite und Klinopyroxenite hin (Falloon & Green 1988).

Die Tab. 4.1-1 zeigt eine Übersicht der chemischen Zusammensetzung der auftretenden Phasen. Im folgenden sollen die Variationen innerhalb der einzelnen Phasen für die verschiedenen Proben dargestellt werden.



Abb. 4.1-15 Chemische Zusammensetzung der Klinopyroxene. Die Klinopyroxene der Probe 771/1 zeigen deutlich höhere Na-Gehalte und geringeres X_{Mg} im Vergleich zu den übrigen Proben. Die Datenpunkte der Probe 1960/3 mit niedrigem Na-Gehalt entsprechen den in den Reaktionszonen um Cpx gemessenen Analysen. Die Probe 1958/2 hat etwas geringere Ca*-Werte im Vergleich zu den restlichen Proben. Dies deutet möglicherweise auf geringere Äquilibrierungstemperaturen dieser Probe hin.



Abb. 4.1-16 Die chemische Zusammensetzung der Orthopyroxene. Die Ca-Gehalte der verschiedenen Proben stimmen mit Ausnahme der Probe 1958/2 gut überein. Die höheren Al_{Ts} - und Ca-Gehalte der Probe 1958/2 deuten möglicherweise auf einen niedrigeren Druck und eine höhere Temperatur hin. Die Orthopyroxene der Probe 771/1 zeigen wie die Granate und Klinopyroxene dieser Probe deutlich höhere Fe-Gehalte im Vergleich zu den restlichen Proben.

Tab. 4.1-1 Chemische Zusammensetzung der in den untersuchten Proben auftretenden Phasen. Die Abkürzungen entsprechen folgenden Bezeichnungen: K (Kern), R (Rand), P (primär), E (Entmischung), Kel (Kelyphit), RZ1 (Reaktionszone um Granat), RZ2 (Reaktionszone um Omphacit). $Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = A + J$ für J < 0 ($J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler 1990b), $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$, $Ca^* = Ca / (1 - Na)$.

	1958/2	1960/3	1960/4	1960/5	1960/6	771/1	771/2
Grt _{P-K}							
Prp	72.9-74.2	73.6-74.2	69.2-71.8	69.8-73.5	72.0-74.5	60.5-64.8	67.3-70.7
Alm	12.9-15.1	12.9-13.8	15.5-17.4	13.9-18.3	12.8-15.6	24.3-27.9	18.5-21.9
Grs	9.57-11.7	10.9-11.5	9.99-10.7	9.77-11.6	10.2-10.7	9.46-10.8	7.93-9.19
Sps	0.83-1.09	0.53-0.78	0.68-0.82	0.58-0.92	0.70-0.94	0.59-0.83	0.81-1.49
Ûv	0.31-0.72	0.82-1.02	2.00-2.32	0.47-1.27	1.23-1.37	0.24-0.49	0.73-2.03
X_{Mg}	0.797-0.808	0.802-0.813	0.780-0.804	0.788-0.805	0.787-0.817	0.674-0.694	0.747-0.779
Grt _{P-R}							
Prp	69.2-73.6	68.0-74.0	62.3-74.3	67.8-70.9	69.4-71.9	59.8-64.5	65.0-70.7
Alm	13.0-16.3	14.8-17.5	13.2-22.2	15.5-19.3	15.2-17.9	24.4-28.4	17.2-21.2
Grs	11.2-13.7	9.20-13.2	7.70-12.5	9.73-13.0	10.1-11.4	9.40-11.5	9.21-11.2
Sps	0.70-1.15	0.61-0.82	0.60-1.39	0.63-0.97	0.64-1.16	0.66-0.87	1.05-1.98
Uv	0.17-0.79	0.65-0.94	1.58-2.57	0.56-1.13	1.02-1.56	0.19-0.47	0.74-1.15
$X_{ m Mg}$	0.796-0.814	0.794-0.803	0.740-0.808	0.775-0.795	0.777-0.806	0.655-0.685	0.720-0.764
Срх _{Р-К}							
Al_{Ts}	0.148-0.256	0.106-0.162	0.109-0.201	0.111-0.236	0.145-0.222	0.065-0.120	0.129-0.160
Ca*	0.871-0.914	0.929-0.957	0.919-0.963	0.940-0.972	0.927-0.956	0.838-0.951	0.919-0.954
X_{Mg}	0.894-0.915	0.903-0.924	0.917-0.938	0.916-0.920	0.916-0.930	0.834-0.857	0.890-0.911
<i>Jd</i> [mol %]	11.3-13.1	14.5-16.6	12.0-15.4	15.7-17.5	14.5-18.0	22.4-26.4	20.1-22.4
Cpx _{P-R-Grt}							
Al_{Ts}	0.246-0.294	0.208-0.253	0.193-0.335	0.256-0.313	0.173-0.296	0.180	-
Ca*	0.852-0.871	0.910-0.956	0.936-0.958	0.943-0.965	0.918-0.955	0.966	-
X_{Mg}	0.884-0.891	0.920-0.933	0.925-0.939	0.925-0.929	0.899-0.930	0.868	-
<i>Jd</i> [mol %]	12.8-15.4	17.2-20.5	15.1-18.1	21.6-22.9	16.1-19.7	25.2	-
Срх _{Р-R-Рх}							
$Al_{ m Ts}$	0.203-0.258	0.123-0.225	0.094-0.256	0.150-0.259	0.173-0.242	0.133-0.201	0.147-0.251
Ca*	0.855-0.889	0.942-0.972	0.928-0.964	0.901-0.956	0.906-0.929	0.924-0.945	0.925-0.966
X_{Mg}	0.890-0.905	0.909-0.932	0.916-0.941	0.911-0.929	0.915-0.923	0.832-0.861	0.901-0.917
<i>Jd</i> [mol %]	11.9-14.4	14.8-20.0	10.2-18.0	15.5-19.6	14.8-17.6	21.3-28.7	17.0-23.9
Cpx _{RZ1}							
$Al_{ m Ts}$	-	0.158-0.493	0.184-0.376	0.208-0.273	-	-	0.184-0.210
Ca*	-	0.787-0.903	0.936-0.961	0.914-0.954	-	-	0.949-0.961
X_{Mg}	-	0.858-0.916	0.918-0.928	0.908-0.935	-	-	0.898-0.903
<i>Jd</i> [mol %]	-	3.72-7.17	9.1-12.2	18.3-22.3	-	-	14.7-15.5
Cpx _E							
Al_{Ts}	-	0.180-0.260	0.116-0.164	0.206-0.244	0.183-0.211	-	-
Ca*	-	0.900-0.917	0.945-0.956	0.923-0.966	0.912-0.946	-	-
$X_{ m Mg}$	-	0.920-0.927	0.924-0.931	0.921-0.928	0.918-0.927	-	-
<i>Jd</i> [mol %]	-	13.9-14.4	11.8-13.3	15.0-19.5	14.4-16.0	-	-
Cpx _{RZ2}							
Al_{Ts}	-	0.093-0.238	-	0.162-0.301	-	0.162-0.223	-
Ca*	-	0.823-0.938	-	0.824-0.914	-	0.921-0.942	-
X_{Mg}	-	0.888-0.931	-	0.890-0.925	-	0.866-0.876	-
<i>Jd</i> [mol %]	-	3.29-6.31	-	4.22-11.3	-	7.24-9.42	-
Орх _{Р-К}	0.104.0	0.000 0.115	0.050.0515	0.000.010	0.000.0.7.5	0.100.017	0.007.0175
Al_{Ts}	0.186-0.225	0.083-0.119	0.053-0.211	0.090-0.184	0.099-0.242	0.122-0.176	0.087-0.138
Ca	0.015-0.029	0.008-0.013	0.007-0.016	0.007-0.011	0.009-0.017	0.008-0.015	0.009-0.013
X_{Mg}	0.889-0.899	0.882-0.904	0.883-0.909	0.889-0.900	0.895-0.909	0.808-0.834	0.882-0.895

	1958/2	1960/3	1960/4	1960/5	1960/6	771/1	771/2
Opx _{P-R-Grt}							
Al_{Ts}	0.208-0.018	0.193-0.228	0.200-0.269	0.133-0.238	0.199-0.234	0.155-0.188	0.180-0.247
Ca	0.018-0.029	0.007-0.011	0.006-0.010	0.007-0.010	0.010-0.014	0.009	0.007-0.008
$X_{\rm Mg}$	0.880-0.897	0.909-0.916	0.895-0.909	0.888-0.905	0.890-0.903	0.821-0.845	0.885-0.891
Opx _{P-R-Px}							
Al_{Ts}	0.187-0.267	0.088-0.155	0.053-0.225	0.100-0.130	0.109-0.213	0.136-0.200	0.116-0.219
Ca	0.024-0.032	0.008-0.013	0.010-0.022	0.010-0.013	0.011-0.021	0.010-0.013	0.009-0.011
$X_{\rm Mg}$	0.887-0.899	0.884-0.904	0.896-0.904	0.889-0.896	0.899-0.905	0.815-0.832	0.881-0.894
Opx _{RZ1}							
Al_{Ts}	0.262-0.290	0.354-0.418	0.145-0.173	0.204-0.243	0.279-0.480	0.137-0.169	0.153-0.186
Ca	0.027-0.030	0.056-0.069	0.007-0.015	0.007-0.010	0.055-0.071	0.011	0.008-0.010
$X_{\rm Mg}$	0.882-0.888	0.809-0.825	0.887-0.910	0.891-0.903	0.841-0.845	0.823-0.827	0.878-0.882
Opx _E							
Al_{Ts}	-	0.071-0.126	0.096-0.157	0.079-0.087	0.076-0.111	0.094-0.126	0.123-0.172
Ca	-	0.012-0.018	0.009-0.023	0.014-0.016	0.021-0.026	0.012-0.014	0.012-0.019
$X_{\rm Mg}$	-	0.877-0.896	0.866-0.882	0.877-0.880	0.898-0.906	0.810-0.821	0.874-0.881
Pl _{RZ1}							
An	37.2-39.9	54.4-67.5	41.1-66.9	36.0-56.6	63.4-67.3	22.2-25.7	27.9-31.1
Pl _{RZ2}							
An	-	43.5-50.5	-	33.2-42.0	-	33.7-40.0	-
Spl _{RZ1}							
$X_{\rm Mg}$	0.785-0.820	0.743-0.784	0.633-0.857	0.737-81.2	0.773	-	0.771-0.781
Spl _{RZ1b}							
$X_{\rm Mg}$	-	-	0.799-0.810	-	-	-	-
Am							
Al	2.616-2.816	2.604	2.563-2.585	2.695	2.568-2.770	2.542-2.731	2.560-2.752
Ti	0.217-0.286	0.386	0.328-0.358	0.323	0.319-0.497	0.245-0.330	0.251-0.362
X_{Mg}	0.859-0.882	0.868	0.892-0.901	0.891	0.869-0.885	0.805-0.824	0.814-0.885

Fortsetzung Tab. 4.1-1

Probe 1958/2

Die Granate sind in der Hauptsache Prp-Alm-Grs-Mischkristalle mit einer weitgehend homogenen Zusammensetzung, die Grs-Gehalte sind jedoch randlich höher im Vergleich zu den Kernen (Tab. 4.1-1). Bei den primären Orthopyroxenen (Opx_P) handelt es sich um Al-reiche Enstatite. Die Al_{Ts}-Gehalte der Ränder sind vor allem im direkten Kontakt zu Granat im Vergleich zu den Kernen erhöht. Die Ca-Gehalte der Ränder mit Cpx_P-Kontakt tendieren relativ zu den Kernen zu höheren Werten. Die primären Klinopyroxene (Cpx_P) sind Al-(\pm Na)-reiche Diopside. Sie zeigen eine Abnahme der Ca*-Werte und eine Zunahme der Al_{Ts}-Gehalte von den Kernen über die Ränder mit Opx_P-Kontakt zu den Rändern mit Grt-Kontakt (Abb. 4.1-17). Zusätzlich treten pargasitische Amphibole (Am_P) auf.

Die Reaktionszonen um die Granate bestehen aus Opx_{RZ1} (Al-reicher Enstatit), Pl_{RZ1} (Andesin) und Spl_{RZ1} (Spinell). Die Ca- und Al_{Ts} -Gehalte von Opx_{RZ1} sind ähnlich den höch-

sten an den Rändern von Opx_P gemessenen Werten. X_{Mg} von Opx_{RZ1} ist dagegen niedriger im Vergleich zu den Opx_P -Kernen und entspricht etwa den niedrigsten, an den Rändern von Opx_P berechneten Daten.



Abb. 4.1-17 Die chemische Zusammensetzung von Cpx und Opx der Probe 1958/2. Die dargestellten Bereiche entsprechen den in Tab. 4.1-1 angegebenen Meßdaten. $P_{X_{P-K}}$: Kernanalysen der primären Pyroxene, $P_{X_{P-R-Gri}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-r-PX}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-r-PX}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-r-PX}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Px, $P_{X_{RZI}}$: Pyroxene in den Reaktionszonen um Granat, $P_{X_{RZ2}}$: Cpx-Analysen aus den Cpx-Pl-Gemengen um Cpx_P, P_{X_E} : in Opx entmischte Cpx-Lamellen und umgekehrt. $AI_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $AI_{Ts} = A + J$ für J < 0 ($J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler 1990b), $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$, $Ca^* = Ca / (1 - Na)$.

Probe 1960/3

Die Granate haben eine Prp-Alm-Grs-reiche Zusammensetzung, wobei die niedrigsten Prp-Gehalte und das niedrigste X_{Mg} sowie die höchsten Alm-Gehalte an den Rändern erreicht werden. Die primären Klinopyroxene Cpx_P bestehen aus Na-Al-reichem Diopsid, während es sich bei Opx_P um einen meist Al-reichen Enstatit handelt. Trotz der teilweise überlappenden Gehalte zeigt sich in Cpx_P eine Zunahme des Al_{Ts}- und Jd-Gehaltes und von X_{Mg} von den Kernen über die Ränder mit Px-Kontakt zu den Rändern mit Grt-Kontakt. Die Ca-Gehalte und X_{Mg} der Ränder mit Px-Kontakt in Opx_P stimmen mit den Kernen gut überein, während ihre Al-Gehalte gegenüber den Kernen leicht erhöht sind. Die direkt an Granat angrenzenden Ränder zeigen dagegen höhere Al_{Ts} -Gehalte und höheres X_{Mg} sowie leicht niedrigere Ca-Gehalte im Vergleich zu den Kernen und den restlichen Rändern (Abb. 4.1-18). Bei den auftretenden Amphibolen (Am) handelt es sich um Pargasite.



Abb. 4.1-18 Die chemische Zusammensetzung von Cpx und Opx der Probe 1960/3. Die dargestellten Bereiche entsprechen den in Tab. 4.1-1 angegebenen Meßdaten. $P_{X_{P-K}}$: Kernanalysen der primären Pyroxene, $P_{X_{P-R-Gri}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-Px}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-Px}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-Px}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Px, $P_{X_{RZI}}$: Pyroxene in den Reaktionszonen um Granat, $P_{X_{RZ2}}$: Cpx-Analysen aus den Cpx-Pl-Gemengen um Cpx_P, P_{X_E} : in Opx entmischte Cpx-Lamellen und umgekehrt. $Al_{T_S} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{T_S} = A + J$ für J < 0 ($J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler 1990b), $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$, $Ca^* = Ca / (1 - Na)$.

Der in Opx_P entmischte Cpx_E hat ähnliche Al_{Ts}-Gehalte sowie X_{Mg} wie die Randanalysen von Cpx_P, während der Ca*-Wert und der Jd-Gehalt von Cpx_E geringer sind im Vergleich zu Cpx_P. Die Al_{Ts}-Gehalte des in Cpx_P entmischten Opx_E ähneln den Kernanalysen von Opx_P, dagegen sind die Ca-Gehalte leicht erhöht und X_{Mg} etwas niedriger im Vergleich zu den Kernen von Opx_P (Abb. 4.1-18). In den Reaktionszonen um Granat finden sich Ol_{RZ1} (Fo₈₉), Spl_{RZ1} (Pleonast und Spinell), Cpx_{RZ1} (Al-reicher Diopsid), Opx_{RZ1} (Al-reicher Enstatit) und Pl_{RZ1} (Labradorit). Der Pleonast tritt in den äußersten Randbereichen der grobkörnigen Kelyphite auf, während der Spinell in den eigentlichen Reaktionszonen zu finden ist. Opx_{RZ1} hat deutlich höhere Al_{Ts} - und Ca-Gehalte und niedrigeres X_{Mg} als Opx_P . Pl_{RZ1} zeigt variable An-Gehalte. Cpx_{RZ1} zeigt stark variierende Al_{Ts} - und Ca-Gehalte sowie X_{Mg} . Die Al-Gehalte von Cpx_{RZ1} sind jedoch meist höher und X_{Mg} ist meist niedriger im Vergleich zu Cpx_P . Der Jd-Gehalt von Cpx_{RZ1} ist gegenüber Cpx_P deutlich verringert. Entlang von Korngrenzen bildet sich aus Cpx_P ein Gemenge von Al-Cr-reichem Diopsid (Cpx_{RZ2}) und Andesin (Pl_{RZ2}). Der Al_{Ts}-Gehalt von Cpx_{RZ2} variiert deutlich, umfaßt jedoch die für die Kerne und Ränder von Cpx_P gemessenen Werte. Der Jd-Gehalt von Cpx_{RZ2} ist dagegen deutlich geringer im Vergleich zu Cpx_P , ebenso tendiert X_{Mg} zu geringeren Werten (Abb. 4.1-18).

Probe 1960/4

Die Granate dieser Probe bestehen im wesentlichen aus Prp-, Alm- und Grs-Komponenten. X_{Mg} nimmt vom Kern zum Rand ab, in Übereinstimmung mit den höheren Alm- und niedrigeren Prp-Gehalten an den Rändern im Vergleich zu den Kernen. Die primären Klinopyroxene (Cpx_P) dieser Probe sind Al-, Cr- und Na-reiche Diopside. Die Kerne und Ränder von Cpx_P zeigen überlappende Ca*-Werte, Al_{Ts}- und Jd-Gehalte sowie X_{Mg} , wobei jedoch die direkt an Granat angrenzenden Ränder die höchsten Al_{Ts}- und Jd-Gehalte zeigen (Abb. 4.1-19). Der meist Al-reiche Enstatit (Opx_P) hat stark variable Al_{Ts}- und Ca-Gehalte sowie X_{Mg} , wobei diese wiederum für die Kerne und die Ränder mit Px-Kontakt überlappende Werte zeigen. Die Al_{Ts}- Gehalte in Opx_P sind wie für Cpx_P an Rändern mit direktem Granat-Kontakt am höchsten. Der äußerst selten und nur in kleinen Körnern auftretende Olivin (Ol_M) ist ein Chrysolit. Die pargasitischen Amphibole (Am) zeigen nur geringe Variationen in ihrer chemischen Zusammensetzung.

In den größeren Cpx_P-Körnern befinden sich Opx-Entmischungslamellen (Opx_E). Ihr Al_{Ts}-Gehalt und Ca*-Wert ist ähnlich den an den Rändern mit Px-Kontakt gemessenen Werten, während X_{Mg} deutlich niedriger liegt im Vergleich zu Opx_P (Abb. 4.1-19). In den grobkörnigen Kelyphiten findet sich Enstatit (Opx_{Kel}), Labradorit (Pl_{Kel}) und eine Oxidphase, wahrscheinlich Spinell (Spl_{Kel}). Im Vergleich zu Opx_P hat Opx_{Kel} höhere Al_{Ts}-Gehalte sowie niedrigeres X_{Mg} . Die darauf folgende Reaktionszone um den Granat besteht aus einer Andesin-Matrix (Pl_{RZ1}), in der sich Al-reicher Enstatit (Opx_{RZ1}) und Al-reicher Diopsid (Cpx_{RZ1}) sowie Spinell und Pleonast (Spl_{RZ1}) befinden. Der Pleonast befindet sich dabei in unmittelbarer Nähe des Granats, während der Spinell mehr in den äußeren Bereichen der Reaktionszone auftritt. Opx_{RZ1} hat eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie Opx_P . Cpx_{RZ1} dagegen hat geringfügig höhere Al_{Ts} -Gehalte und Ca*-Werte sowie niedrigere Jd-Gehalte verglichen mit den Kernzusammensetzungen von Cpx_P . Zusätzlich zu den Reaktionszonen um die Granate gibt es größere Gebiete, die aus Cpx_{RZ1b} - Opx_{RZ1b} - Spl_{RZ1b} -Symplektiten bestehen. Der Al-Na-reiche Diopsid Cpx_{RZ1b} hat niedrigere Al_{Ts} -Gehalte und höhere Jd-Gehalte als Cpx_{RZ1} sowie gleiches X_{Mg} . Opx_{RZ1b} , ein Al-reicher Enstatit, hat dagegen ähnliche Al_{Ts} - und Ca-Gehalte wie Opx_{RZ1} , während X_{Mg} etwas niedriger liegt. Der Spinell Spl_{RZ1b} zeigt im Vergleich zu Spl_{RZ1} niedrigeres X_{Mg} .



Abb. 4.1-19 Die chemische Zusammensetzung von Cpx und Opx der Probe 1960/4. Die dargestellten Bereiche entsprechen den in Tab. 4.1-1 angegebenen Meßdaten. $P_{X_{P-K}}$: Kernanalysen der primären Pyroxene, $P_{X_{P-R-Gri}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-P_X}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-P_X}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-P_X}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-P_X}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-P_X}}$: Randanalysen der primären Pyroxene und Granat, $P_{X_{RZ2}}$: Cpx-Analysen aus den Cpx-Pl-Gemengen um Cpx_P, P_{X_E} : in Opx entmischte Cpx-Lamellen und umgekehrt. $AI_{T_S} = Al - J$ für J > 0 bzw. $AI_{T_S} = A + J$ für J < 0 ($J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler 1990b), $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$, $Ca^* = Ca / (1 - Na)$.

Probe 1960/5

Die primären Klinopyroxene (Cpx_P) sind Na-Al-reiche Diopside bis Omphacite. Der Al_{Ts}- und Jd-Gehalt von Cpx_P nimmt ebenso wie X_{Mg} von den Kernen über die Ränder mit Px-Kontakt
zu den Rändern mit Grt-Kontakt zu (Abb. 4.1-20). Die Ränder von Cpx_P zeigen niedrigere Ca*-Werte im Vergleich zu den Kernen, wobei die niedrigsten Werte an den Rändern mit Px-Kontakt erreicht werden. Die höchsten Ca-Gehalte der meist Al-Fe-reichen Enstatite (Opx_P) werden ebenfalls an den Rändern mit Px-Kontakt erreicht, während die höchsten Al_{Ts}-Gehalte im Kontakt zu Granat erreicht werden. Die Prp-Alm-Grs-reichen Granate zeigen wiederum die höchsten Alm- und die niedrigsten Prp-Gehalte an den Rändern; dies bedingt auch die niedrigeren X_{Mg} der Ränder im Vergleich zu den Kernen. Die pargasitischen Amphibole (Am) treten nur sehr selten auf.



Abb. 4.1-20 Die chemische Zusammensetzung von Cpx und Opx der Probe 1960/5. Die dargestellten Bereiche entsprechen den in Tab. 4.1-1 angegebenen Meßdaten. $P_{X_{P-K}}$: Kernanalysen der primären Pyroxene, $P_{X_{P-R-Gri}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-P_X}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-P_X}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-P_X}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-P_X}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-P_X}}$: Randanalysen der primären Pyroxene und Granat, $P_{X_{RZ2}}$: Cpx-Analysen aus den Cpx-Pl-Gemengen um Cpx_P, P_{X_E} : in Opx entmischte Cpx-Lamellen und umgekehrt. $AI_{T_S} = Al - J$ für J > 0 bzw. $AI_{T_S} = A + J$ für J < 0 ($J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler 1990b), $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$, $Ca^* = Ca / (1 - Na)$.

Cpx-Entmischungen (Cpx_E) in Opx_P zeigen ähnliche Al_{Ts}-Gehalte und ähnliches X_{Mg} wie Randanalysen von Cpx_P im Kontakt zu Pyroxen, während der Ca-Wert und der Jd-Gehalt den Kernanalysen von Cpx_P entsprechen (Abb. 4.1-20). Die in Cpx_P entmischten Al-reichen Enstatite (Opx_E) haben dagegen deutlich höhere Ca-Gehalte sowie niedrigere Al_{Ts} -Gehalte und niedrigeres X_{Mg} verglichen mit Opx_P . In den Reaktionszonen um Granat finden sich Reste von Nareichem Klinopyroxen (Cpx_{RZ1}). Der Ca*-Wert sowie X_{Mg} ist ähnlich hoch wie in den Randanalysen von Cpx_P mit Pyroxen-Kontakt, der Al_{Ts} -Gehalt ist dagegen etwas höher. Die Ca-Gehalte und X_{Mg} von Opx_{RZ1} , einem Al-reichen Enstatit, sind ähnlich jenen, die in den Opx_P -Randanalysen im direkten Grt-Kontakt gefunden wurden, der Al-Gehalt von Opx_{RZ1} ist dagegen etwas höher als diese Analysen. Pl_{RZ1} entspricht von der Zusammensetzung einem Andesin bis Labradorit. Zusätzlich tritt Chrysolit (Ol_{RZ1}) und Spinell (Spl_{RZ1}) auf. Aus Cpx_P hat sich stellenweise ein Gemenge von Al-reichem Diopsid (Cpx_{RZ2}) und Andesin (Pl_{RZ2}) gebildet. Cpx_{RZ2} zeigt deutlich niedrigere Jd- und leicht höhere Ca-Werte und Al_{Ts} -Gehalte als Cpx_P (Abb. 4.1-20).

Probe 1960/6

Die Na-Al-reichen Diopside (Cpx_P) zeigen einen stark variierenden Al_{Ts}-Gehalt und Ca*-Wert sowie X_{Mg} . Die höchsten Al_{Ts}- und Jd-Gehalte, die niedrigsten Ca*-Werte und das niedrigste X_{Mg} finden sich an den Rändern der Körner im Kontakt zu Granat. Dabei läßt sich wiederum eine Zunahme des Al_{Ts}- und Jd-Gehalts und von X_{Mg} sowie eine Abnahme des Ca*-Wertes vom Kern über die Ränder mit Px-Kontakt bis zu den Rändern mit Grt-Kontakt feststellen (Abb. 4.1-21). Der Al-reiche Enstatit (Opx_P) zeigt die höchsten Ca-Gehalte in den Rändern im Kontakt zu Cpx_P, während die höchsten Al_{Ts}-Gehalte und das höchste X_{Mg} meist an den Rändern mit direktem Grt-Kontakt auftreten. Der Ti-Gehalt der auftretenden Pargasite (Am) variiert geringfügig. Die Granat-Mischkristalle zeigen eine Prp-Alm-Grs-reiche Zusammensetzung, wobei die niedrigsten Prp- sowie die höchsten Alm-Gehalte an den Rändern erreicht werden. Die Ränder zeigen ebenfalls niedrigeres X_{Mg} im Vergleich zu den Kernen.

Die Opx-Entmischungen (Opx_E) in Cpx_P haben niedrigere Al_{Ts}- und höhere Ca-Gehalte im Vergleich zu Opx_P, jedoch ähnliches X_{Mg} (Abb. 4.1-21). Die Cpx-Entmischungen in Opx_P (Cpx_E) haben ähnliche Ca*-Werte und Al_{Ts}-Gehalte sowie ähnliches X_{Mg} wie Cpx_P, tendieren aber zu geringfügig niedrigeren Jd-Gehalten. Die seltenen Reaktionszonen um Granat bestehen aus Spinell (Spl_{RZ1}), Labradorit (Pl_{RZ1}), Al-reichem Enstatit (Opx_{RZ1}) und Pargasit (Am_{RZ1}). Opx_{RZ1} hat gegenüber Opx_P deutlich höhere Al_{Ts}- und Ca-Gehalte und niedrigeres X_{Mg} verglichen mit Opx_P. Am_{RZ1} hat im Vergleich zu Am leicht erhöhte Ti-Gehalte sowie erhöhtes X_{Mg} , zeigt aber ansonsten eine ähnliche chemische Zusammensetzung.



Abb. 4.1-21 Die chemische Zusammensetzung von Cpx und Opx der Probe 1960/6. Die dargestellten Bereiche entsprechen den in Tab. 4.1-1 angegebenen Meßdaten. $P_{X_{P-K}}$: Kernanalysen der primären Pyroxene, $P_{X_{P-R-Gri}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-Px}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-Px}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-Px}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-Px}}$: Randanalysen der primären Pyroxene und Granat, $P_{X_{RZ2}}$: Cpx-Analysen aus den Cpx-Pl-Gemengen um Cpx_P, P_{X_E} : in Opx entmischte Cpx-Lamellen und umgekehrt. $AI_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $AI_{Ts} = A + J$ für J < 0 ($J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler 1990b), $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$, $Ca^* = Ca / (1 - Na)$.

Probe 771/1

Die Granate sind Prp-Alm-Grs-reiche Mischkristalle. Die an den Rändern und in den Kernen durchgeführten Analysen liefern überlappende Gehalte, während X_{Mg} an den Rändern die niedrigsten Werte anzeigt. Die primären Klinopyroxene (Cpx_P) bestehen aus Al-reichem Omphacit. Die höheren Al_{Ts}-Gehalte und Ca*-Werte finden sich dabei in den Randbereichen von Cpx_P (Abb. 4.1-22). X_{Mg} in Cpx_P ist an den Rändern, die direkt an Granat angrenzen, im Vergleich zu den Kernen erhöht. Die Al-reichen Enstatite (Opx_P) haben die höchsten Al_{Ts}-Gehalte ebenfalls in den Rändern, vor allem bei direktem Granat-Kontakt. Dort ist auch der Ca-Gehalt im Vergleich zu den Kernen niedriger und X_{Mg} höher (Abb. 4.1-22). Die Pargasite (Am) zeigen geringfügige Variationen ihrer chemischen Zusammensetzung.

Die Entmischungen von meist Al-reichem Enstatit (Opx_E) in Cpx_P haben niedrigere Al_{Ts}-Gehalte als Opx_P , während X_{Mg} und die Ca*-Werte im unteren bzw. oberen Bereich der Kernanalysen von Opx_P liegen. Die sehr schmalen Reaktionszonen um Granat bestehen aus Oligoklas (Pl_{RZ1}), Pargasit (Am_{RZ1}) und Al-reichen Enstatit (Opx_{RZ1}). Die Al_{Ts} -Gehalte sowie X_{Mg} von Opx_{RZ1} stimmen gut mit den in Opx_P gemessenen Gehalten überein. Cpx_P ist entlang von Korngrenzen in Al-reichen Diopsid (Cpx_{RZ2}) und Andesin (Pl_{RZ2}) umgewandelt. Die Al_{Ts} -Gehalte und X_{Mg} von Cpx_{RZ2} stimmen mit den direkt an Granat angrenzenden Randanalysen überein, die Ca*-Werte sind dagegen deutlich höher und die Jd-Gehalte deutlich niedriger im Vergleich zu Cpx_P (Abb. 4.1-22).



Abb. 4.1-22 Die chemische Zusammensetzung von Cpx und Opx der Probe 771/1. Die dargestellten Bereiche entsprechen den in Tab. 4.1-1 angegebenen Meßdaten. $P_{X_{P-K}}$: Kernanalysen der primären Pyroxene, $P_{X_{P-R-Gri}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-Px}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-Px}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-Px}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-Px}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-Px}}$: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, $P_{X_{P-R-Px}}$: Capx-Analysen aus den Cpx-Pl-Gemengen um Cpx_P, P_{X_E} : in Opx entmischte Cpx-Lamellen und umgekehrt. $AI_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $AI_{Ts} = A + J$ für J < 0 ($J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler 1990b), $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$, $Ca^* = Ca / (1 - Na)$.

Probe 771/2

Der meist Al-reiche Enstatit (Opx_P) zeigt variable Al_{Ts} -Gehalte, die an den Rändern, vor allem im direkten Kontakt zu Granat, am höchsten sind. Auch hier läßt sich eine Zunahme des Al_{Ts} -Gehaltes und eine Abnahme des Ca-Gehaltes von den Kernen zu den Rändern mit Px-Kontakt bis zu den Rändern mit Grt-Kontakt feststellen, während X_{Mg} sich nicht ändert (Abb. 4.1-23). Die Klinopyroxene (Cpx_P) variieren von Al-Na-reichen Diopsiden zu Omphaciten, wobei die niedrigsten Jd-Gehalte sowie die höchsten Al_{Ts}-Gehalte und Ca*-Werte wiederum an den Rändern erreicht werden. X_{Mg} der Prp-Alm-Grs-reichen Granate ist an den Rändern niedriger im Vergleich zu den Kernen. Die chemische Zusammensetzung der auftretenden Pargasite (Am) zeigt nur leichte Variationen.



Abb. 4.1-23 Die chemische Zusammensetzung von Cpx und Opx der Probe 771/2. Px_{P-K}: Kernanalysen der primären Pyroxene, Px_{P-R-Grt}: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Granat, Px_{P-R-Px}: Randanalysen der primären Pyroxene mit direktem Kontakt zu Px, Px_{RZ1}: Pyroxene in den Reaktionszonen um Granat, Px_{RZ2}: Cpx-Analysen aus den Cpx-Pl-Gemengen um Cpx_P, Px_E: in Opx entmischte Cpx-Lamellen und umgekehrt. $Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = A + J$ für J < 0 ($J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler 1990b), $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$, $Ca^* = Ca / (1 - Na)$.

Die Opx-Entmischungen (Opx_E) in Cpx_P haben im Vergleich zu Opx_P leicht höhere Al_{Ts}und Ca-Gehalte, während X_{Mg} von Opx_E etwas geringer ist (Abb. 4.1-23). In den Reaktionszonen um Granat treten Al-reicher Enstatit (Opx_{RZ1}), Al-Na-reicher Diopsid (Cpx_{RZ1}), Spinell (Spl_{RZ1}) und Oligoklas bis Andesin (Pl_{RZ1}) auf. Opx_{RZ1} hat Al_{Ts}- und Ca-Gehalte ähnlich von Opx_P-Randanalysen mit Kontakt zu Pyroxen, X_{Mg} ist jedoch deutlich geringer. Cpx_{RZ1} hat ähnliche Al_{Ts}-Gehalte und X_{Mg} wie Cpx_P, während der Ca*-Wert deutlich erhöht ist. Der Jd-Gehalt von Cpx_{RZ1} ist dagegen niedriger verglichen mit Cpx_P (Abb. 4.1-23).

4.1.3 P-T-Geschichte

4.1.3.1 Einführung

Die P-T-Geschichte einer Probe kann durch eine Kombination verschiedener qualitativer und quantitativer Methoden bestimmt werden. Diese sind die Untersuchung von chemischen Zonierungen, die Thermobarometrie sowie die Untersuchung von Reaktionsgefügen, Einschlüssen und Entmischungen in den auftretenden Mineralen.

Die chemischen Zonierungen in Mineralen können zum einen durch eine Anpassung der chemischen Zusammensetzung an veränderte P-T-Bedingungen oder durch eine Änderung der effektiven Gesamtzusammensetzung des Gesteins aufgrund der Zu- oder Abfuhr von Fluiden und/oder Schmelzen verursacht werden. Dabei lassen sich anhand der Entstehung der Zonierungen zwei Grenzfälle unterscheiden: (1) Wachstumszonierungen und (2) Diffusionszonierungen. Wachstumszonierungen entstehen beim Wachstum eines Minerals aufgrund einer Reaktion mit anderen Phasen, welche z.B. durch eine Druck- oder Temperaturänderung ausgelöst werden kann. Die Konzentrationsänderung kann dabei sowohl kontinuierlich als auch sprunghaft erfolgen, wobei sprunghafte Änderungen häufig durch das Auftreten oder Verschwinden von Reaktionspartnern erklärt werden. Unter der Voraussetzung, daß sich die Konzentrationen nach dem Einbau in den wachsenden Kristall nicht mehr ändern, spiegeln die in diesem Korn gemessenen chemischen Zonierungen die Änderungen der intensiven Zustansvariablen wider und lassen sich aus diesem Grund für die Rekonstruktion der P-T-Geschichte benutzen (Spear et al. 1984).

Reine Diffusionszonierungen entstehen dagegen in einem bereits vorhandenen Kristall und stellen Modifikationen der ursprünglich vorhandenen Konzentration dar. Ändert sich z.B. die Temperatur, so werden Grt und Cpx ihre Fe/Mg-Verhältnisse an den Rändern durch den Austausch von Fe und Mg den neuen Bedingungen anpassen. Der dadurch entstehende Konzentrationsgradient zwischen den Kernen und den Rändern induziert eine Diffusion von Fe und Mg in den beiden Phasen, die zur Ausbildung einer chemischen Zonierung führt.

Sowohl die Diffusionzonierung als auch die Wachstumszonierung sind Grenzfälle, die in der reinen Form eher selten auftreten. In der Mehrzahl der Fälle wird es sich um unterschiedlich stark ausgeprägte Überlagerungen beider Mechanismen handeln. Hierbei wird die Diffusionszonierung bei hohen Temperaturen den dominierenden Einfluß darstellen, während bei geringen Temperaturen der Einfluß der Wachstumszonierungen überwiegt. Die in den verschiedenen Phasen gefundenen Einschlüsse sind häufig Relikte früher vorhandener Phasen, welche in dem wachsenden Wirtsmineral vom Restgestein isoliert wurden. Aus der Rekonstruktion ehemaliger Paragenesen bzw. deren Variationen läßt sich eine qualitative Änderung der P-T Bedingungen ableiten. Sind geeignete Einschlüsse vorhanden und kann eine spätere Modifizierung der chemischen Zusammensetzung der Einschlüsse ausgeschlossen werden, so können diese zusammen mit der chemischen Zusammensetzung des umgebenden Wirtsminerals für die quantitative P-T-Bestimmung früherer Stadien der P-T-Geschichte benutzt werden (z.B. St-Onge 1987).

Die Entmischung einer Phase in einem Wirtsmineral ist ebenfalls ein geeignetes Hilfsmittel für die Entzifferung der P-T-Geschichte. Entmischungen entstehen in nicht-idealen Mischungsreihen wie z.B. in Pyroxenen oder Feldspäten. Ist der Einfluß von Druck und Temperatur auf den Solvus bekannt, so lassen sich aus der Bildung von Entmischungen Rückschlüsse auf die Änderungen dieser Parameter ziehen. Ein Beispiel hierfür sind die u.a. in Mantelgesteinen häufig vorkommenden Opx-Entmischungen in Cpx, welche eine Temperaturverringerung anzeigen (z.B. Sautter & Fabriès 1990).

Reaktionszonen, die sich aufgrund eines retrograden Ungleichgewichtes zwischen zwei oder mehreren "primären" Phasen gebildet haben, können ebenfalls zur Quantifizierung der P-T-Geschichte benutzt werden. Hierbei läßt sich oftmals bereits aus der Paragenese in der Reaktionszone eine Aussage über die relative Änderung von Druck und Temperatur ableiten. Ein Beispiel hierfür sind z.B. Plagioklas-führende Reaktionszonen um Granate in Granuliten, welche auf eine deutliche Druckreduktion als Ursache des Ungleichgewichtes hindeuten (z.B. Harley 1989).

Die Thermobarometrie schließlich ermöglicht es, den mit Hilfe der obigen Methoden qualitativ bestimmten P-T Pfad durch die Berechnung von P-T Bedingungen an einzelnen Stellen im P-T Raum quantitativ festzulegen. Die grundlegende Voraussetzung der Thermobarometrie ist eine Gleichgewichtseinstellung zwischen den Phasen, deren chemische Zusammensetzung für die Berechnungen verwendet werden. Ist die untersuchte Probe vollständig in Bezug auf bestimmte P-T-Bedingungen äquilibriert, so sollten alle idealen Thermometer bzw. Barometer, ohne Rücksicht auf die zugrunde liegenden Elementverteilungen, innerhalb der Fehler übereinstimmende Ergebnisse liefern. Zusätzlich sollte die Verwendung von Analysen der Mineralkornkerne und -ränder dieselben P-T-Bedingungen liefern. Sind dagegen Ungleichgewichte z.B. anhand von chemischen Zonierungen dokumentiert, so kann die chemische Zusammensetzung der Kerne nur eingeschränkt für die Thermobarometrie verwendet werden. Zuerst muß eindeutig belegt werden, daß diese noch einem früheren Gleichgewichtszustand entsprechen. Aufgrund der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Elemente ist dies möglicherweise nur noch für bestimmte Elementverteilungen gegeben. Im Falle eines Ungleichgewichtes muß auch die Nutzung der Analysen der Mineralkornränder mit Vorsicht erfolgen. Aufgrund von unterschiedlichen Schließungstemperaturen der relevanten Phasen in Bezug auf die diffundierenden Elemente kann die chemische Zusammensetzung der Kornränder ein eingefrorenes Zwischenstadium darstellen. Dies ist besonders bei langsam abkühlenden Gesteinen, wie sie zum Beispiel in Orogenen gefunden werden, problematisch. Dagegen sollten xenolithische Proben, welche eine sehr schnelle Dekompression erfahren haben, anhand der Randkonzentrationen der Phasen im wesentlichen die P-T-Bedingungen unmittelbar vor dem Transport zur Oberfläche widerspiegeln.

Aufgrund der meist sehr kurzen Zeiträume der Entstehung von Reaktionszonen kommt es zu einer unvollständigen Gleichgewichtseinstellung über den Bereich der gesamten Reaktioszone. Häufig jedoch stellt sich ein lokales Gleichgewicht zwischen direkt angrenzenden Phasen ein, so daß unter Berücksichtigung einer sorgfältigen Analysenauswahl dennoch thermobarometrische Berechnungen durchgeführt werden können.

Im Folgenden sollen nun die oben genannten Methoden, soweit es die untersuchten Proben ermöglichen, zur Bestimmung der P-T-Geschichte eingesetzt werden.

4.1.3.2 Chemische Zonierungen der Mineralkörner

Probe 1958/2

Cpx_P zeigt deutliche Zonierungen der Al- und Ca-Gehalte sowie von X_{Mg} . In den größten Körnern nimmt der Al_{tot}-Gehalt zum Rand hin auf ca. 0.3 cpfu zu (Abb. 4.1-24), wobei sich der Konzentrationsgradient zum Rand hin verringert. Wird nur der Al_{Ts}-Gehalt aufgetragen, welcher der Tschermaks-Komponente zugeordnet wird ($Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = Al + J$ für J < 0 mit $J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler 1990b), so nimmt der Al_{Ts}-Gehalt nach der Zunahme vom Kern zum Rand im äußersten Randbereich (< 100 µm) möglicherweise wieder ab. Die Ca-Gehalte und X_{Mg} in Cpx_P sind im Kernbereich homogen und nehmen dann vom Kern zum Rand ab (Abb. 4.1-24). Die Zonierung erstreckt sich dabei vom Rand aus ca. 200 µm in Richtung des Kernbereiches. Die Al_{Ts}- und Ti-Gehalte nehmen zuerst vom Kern zum Rand zu und verringern sich im Randbereich (ca. 100 μ m) wieder. Der Na-Gehalt steigt am Rand (ca. 100 μ m) an, während der Cr-Gehalt leicht abnimmt (nicht darge-stellt). Der Al- bzw. Al_{Ts}-Gehalt in Cpx_P mit direktem Kontakt zu Granat nimmt randlich (< 100 μ m) zu (Abb. 4.2-25).



Abb. 4.1-24 Chemische Zonierungen in Cpx_P der Probe 1958/2. Der Al-Gehalt steigt vom Kern zum Rand an. Wird nur Al_{Ts} (= Tschermaks-Komponente) aufgetragen, so zeigt sich möglicherweise randlich eine Verringerung des Al_{Ts}-Gehaltes. Der Ca-Gehalt nimmt wie auch X_{Mg} vom Kern zum Rand ab, die Zonierung ist jedoch für X_{Mg} nur schwach ausgeprägt. Die Zonierung der Ti-Gehalte folgt der Al_{Ts}-Zonierung, wobei die randliche Abnahme im Vergleich zu der des Al_{Ts}-Gehalts deutlich stärker ausgeprägt ist. $Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = Al + J$ für J < 0 mit $J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler (1990b); $Ca^* = Ca / (1 - Na)$ (Bertrand & Mercier 1985); $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$.

Opx_P zeigt Zonierungen von Ca, Al und X_{Mg} . Unabhängig von den angrenzenden Phasen nimmt der Ca-Gehalt im Randbereich (< 200 µm) zu (Abb. 4.1-26). Körner in unmittelbarer Nähe von Granat zeigen außerdem eine Zunahme des Al-Gehaltes vom Kern zum Rand (Abb. 4.1-26). Dort findet sich ebenfalls eine leichte Abnahme von X_{Mg} .

Grt_P zeigt vor allem bezüglich der Ca, Ti- und Sc- und V-Gehalte deutliche Zonierungen.

Die Ca- und Sc-Gehalte steigen vom Kern zum Rand an, während die Ti- und V-Gehalte dagegen abnehmen. Ni und Co zeigen eine randlich (ca. 300 μ m) begrenzte Zonierung, wobei der Ni-Gehalt zum Rand hin zu- und der Co-Gehalt abnimmt (Abb. 4.1-27). Die Zunahme des Cr-Gehaltes vom Kern zum Rand ist nur an einer Randseite deutlich zu erkennen. X_{Mg} verringert sich geringfügig vom Kern zum Rand und nimmt im äußersten Randbereich (ca. 300 μ m) wieder zu.



Abb. 4.2-25 Chemische Zonierung in Cpx_P mit direktem Kontakt zu Granat in der Probe 1958/2. Der Al_{Ts}-Gehalt steigt randlich (< 200 µm) an. X_{Mg} nimmt sowohl in Richtung der Risse als auch zum Rand ab. $Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = Al + J$ für J < 0 mit $J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler (1990b); $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$.



Abb. 4.1-26 Chemische Zonierung in Opx_P der Probe 1958/2. Der Al-Gehalt nimmt vom Kern zum Rand zu, wobei dieser Anstieg im Kontakt zu Granat deutlich stärker ausgebildet ist. Der Ca-Gehalt steigt ebenfalls vom Kern zum Rand an, während X_{Mg} in dieselbe Richtung, vor allem in Richtung des Granats, leicht abnimmt. $Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = Al + J$ für J < 0 mit $J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler (1990b); $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$.



Abb. 4.1-27 Chemische Zonierungen in Grt_P der Probe 1958/2. Die Ca- und Sc-Gehalte nehmen vom Kern zum Rand zu, während die Ti- und V-Gehalte abnehmen. Die Zonierungen von Co und Ni beschränken sich auf einen Randbereich von ca. 300 µm, in dem der Co-Gehalt zum Rand ab- und der Ni-Gehalt zunimmt. In diesem Bereich zeigt auch X_{Mg} , welches vom Kern zum Rand zunächst geringfügig abnimmt, eine leichte Zunahme. Der Cr-Gehalt steigt lediglich an einer Randseite vom Kern zum Rand an. $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$.

Probe 1960/3

Die Al- und Na-Gehalte von Cpx_P nehmen vom Kern zum Rand deutlich zu; dies ist für Al vor allem im direkten Kontakt zu Granat sichtbar (Abb. 4.1-28, -29). Der Ca-Gehalt nimmt vom Kern zum Rand geringfügig ab. Innerhalb von Cpx_P nehmen die Al- und Ca-Gehalte in Richtung auf die Opx-Entmischungslamellen zu (Abb. 4.1-30).



Abb. 4.1-28 Chemische Zonierung in Cpx_P mit direktem Kontakt zu Granat in der Probe 1960/3. Der Al-Gehalt nimmt zum Granat hin deutlich stärker zu im Vergleich zu den Rändern mit Pyroxen-Kontakten (siehe Abb. 4.1-29). X_{Mg} ist nicht zoniert. $Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = Al + J$ für J < 0 mit $J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler (1990b); $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$.



Abb. 4.1-29 Chemische Zonierung in Cpx_P ohne Grt-Kontakt in der Probe 1960/3. Der Al-Gehalt nimmt vom Kern zum Rand zu, während der Ca-Gehalt in dieselbe Richtung abnimmt. Al_{Ts} (= Tschermaks-Komponente) und Ca* zeigen eine unregelmäßige Zonierung, die wahrscheinlich durch die Messunsicherheiten aufgrund der niedrigen Na-Gehalte bedingt ist. Der Anstieg von Al_{Ts} vom Kern zum Rand ist jedoch noch immer zu erkennen. $Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = Al + J$ für J < 0 mit $J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler (1990b); $Ca^* = Ca / (1 - Na)$ (Bertrand & Mercier 1985).



Abb. 4.1-30 Die Zonierungen von Al und Ca in Cpx_P in der Nähe von Opx-Entmischungslamellen (grau unterlegt) in der Probe 1960/3. Sowohl die Ca- als auch die Al-Gehalte von Cpx_P nehmen in Richtung auf Opx_E zu.



Abb. 4.1-31 Chemische Zonierung in Opx_P der Probe 1960/3. Vom Kern zum Rand verringert sich der Al-Gehalt zuerst, steigt dann an und nimmt am äußersten Rand wiederum ab. Der inhomogene Ca-Gehalt wird vermutlich durch sehr kleine Cpx-Entmischungen verursacht, welche aufgrund von "Mischananlysen" zu einer lokalen Erhöhung des Ca-Gehaltes führen.



Abb. 4.1-32 Chemische Zonierungen von Grt_P in der Probe 1960/3. Der Cr-Gehalt nimmt vom Kern zum Rand zuerst zu und verringert sich im Randbereich wieder. Der Ti- und Sc-Gehalt sowie X_{Mg} steigen vom Kern zum Rand an. Der V-Gehalt wird im äußersten Randbereich (ca. 300 µm) deutlich geringer. $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$.

 Opx_P zeigt eine komplexe Al-Zonierung (Abb. 4.1-31). Der Al-Gehalt verringert sich zuerst vom Kern zum Rand, steigt dann wieder an und nimmt im äußersten Randbereich (ca. 100 μ m) wieder ab. Diese Zonierung wird komplementär sowohl von Si als auch sehr schwach von Mg nachgezeichnet. Der Ca-Gehalt ist leicht inhomogen, zeigt jedoch keine regelmäßigen Zonierungen. Im Kontakt zum Granat nimmt der Al-Gehalt deutlich und X_{Mg} geringfügig zu. Der Ti-Gehalt zeichnet die Al-Zonierung in abgeschwächter Ausprägung nach.

Grt_P zeigt bezüglich X_{Mg} sowie der Ti-, V- und Cr-Gehalte deutliche Zonierungen. X_{Mg} sowie die Ti- und V-Gehalte nehmen vom Kern zum Rand bzw. in Richtung auf eventuell vorhandene Risse ab. Der Cr-Gehalt zeigt eine komplexe Zonierung, wobei er vom Kern zum Rand zuerst zunimmt und sich im Randbereich wieder verringert (Abb. 4.1-32). Der Ca-Gehalt ist sehr unregelmäßig, korreliert jedoch möglicherweise mit dem Cr-Gehalt. Der V-Gehalt nimmt im Randbereich (ca. 300 µm) stark ab.

Probe 1960/4

 Grt_P zeigt deutliche Zonierungen von X_{Mg} , Mn, Ti, Co, V und Cr (Abb. 4.1-33). Während X_{Mg} sowie der Ti-, Co- und V-Gehalt vom Kern zum Rand abnehmen, vergrößert sich der Mn- und Sc-Gehalt in dieselbe Richtung. Alle Zonierungen sind deutlich asymmetrisch ausgebildet.

Der Al-Gehalt in Opx_P variiert deutlich in Abhängigkeit der Korngröße. In großen Körnern nimmt er vom Kern zum Rand zu, wobei dieser Anstieg in Richtung zum Granat stärker ausgeprägt ist als in Richtung zu den Pyroxenen (Abb. 4.1-34). Si und Mg zeigen eine zu Al komplementäre Zonierung mit einer Abnahme ihrer Gehalte vom Kern zum Rand. Der Ca-Gehalt in Opx-Entmischungslamellen nimmt in Richtung auf den Wirtskristall (Cpx_P) zu, während der Al-Gehalt konstant ist (Abb. 4.1-35).

Cpx_P zeigt eine sehr unregelmäßige Zonierung des Al- und Mg-Gehaltes. Der Al-Gehalt nimmt zusätzlich zu den kleinräumigen Veränderungen vom Kern zum Rand geringfügig ab, steigt dann aber im äußersten Randbereich (< 100 μ m) wieder deutlich an (Abb. 4.1-36). Wird nur Al_{Ts} aufgetragen, so bleibt die unregelmäßige, auf kleinräumige Bereiche beschränkte Zonierung übrig, die höchstwahrscheinlich im Zusammenhang mit den Opx-Entmischungslamellen steht (Abb. 4.1-35, -36). Der Mg-Gehalt verhält sich wiederum komplementär zum Al-Gehalt. In Richtung auf die Opx-Entmischungslamellen nimmt der Al_{Ts}-Gehalt von Cpx_P zu, während sich der Ca*-Wert verringert (Abb. 4.1-35).



Abb. 4.1-33 Chemische Zonierung in Grt_P der Probe 1960/4. X_{Mg} sowie der Ti-, V- und Co-Gehalt nehmen vom Kern zum Rand ab. Der Cr-Gehalt verringert sich ebenfalls, zeigt jedoch keine regelmäßige Zonierung. Der Mn-Gehalt steigt vom Kern zum Rand an, diese Zonierung ist jedoch deutlich asymmetrisch ausgebildet. $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$.



Abb. 4.1-34 Chemische Zonierung in Opx_P der Probe 1960/4. Der Al-Gehalt steigt vom Kern zum Rand an. Dies ist im direkten Kontakt zu Granat (rechte Seite des Profils) deutlich stärker ausgebildet im Vergleich zum Kontakt zu Pyroxenen (linke Seite des Profils). Der Ca-Gehalt ist unregelmäßig, zeigt jedoch keine Zonierung.



Abb. 4.1-35 Der Al_{Ts}-Gehalt in den Opx-Entmischungslamellen (grau unterlegt) in Cpx_P der Probe 1960/4 ist konstant, während der Ca*-Wert in Richtung von Cpx_P ansteigt. Der Al_{Ts}-Gehalt in Cpx_P dagegen nimmt in Richtung der Opx-Entmischungslamellen zu, während der Ca*-Wert in Cpx_P in diese Richtung abnimmt. $Ca^* = Ca / (1 - Na)$ (Bertrand & Mercier 1985); $Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = Al + J$ für J < 0 mit $J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler (1990b),.



Abb. 4.1-36 Chemische Zonierung in Cpx_P der Probe 1960/4. Der Al-Gehalt ist sehr unregelmäßig, nimmt aber vom Kern zum Rand leicht ab, während Al_{Ts} nur eine unregelmäßige Zonierung anzeigt. Diese steht in Zusammenhang mit den Opx-Entmischungslamellen (graue Balken) in Cpx_P. Der Ca-Gehalt zeigt keine Zonierungen. $Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = Al + J$ für J < 0 mit $J = Na - Cr - Fe^{3^+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler (1990b); $Ca^* = Ca / (1 - Na)$ (Bertrand & Mercier 1985).

Probe 1960/5

Die Cpx_P-Körner zeigen aufgrund von Rissen mehrere kleinräumige Änderungen der Elementkonzentrationen (Abb. 4.1-37). Der Al_{Ts}-Gehalt nimmt dabei wie der Ti-Gehalt in Richtung auf die Risse bzw. zum Rand zu, während der Si-Gehalt komplementär dazu abnimmt. Der Ca*-Wert ist mit Ausnahme der zwei Randpunkte nahezu konstant. Diese haben deutlich



Abb. 4.1-37 Chemische Zonierungen in Cpx_P der Probe 1960/5. Die auftretenden Risse verursachen mehrere kleinräumige Änderungen der Elementkonzentrationen. Der Al_{Ts}- und Ti-Gehalt nimmt zu den Rissen und zum Rand zu, während der Si-Gehalt abnimmt. Der Ca*-Wert ist mit Ausnahme der beiden Randpunkte, welche eine deutlich verringerte Konzentration zeigen, nahezu konstant. $Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = Al + J$ für J < 0 mit $J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler (1990b); $Ca^* = Ca / (1 - Na)$ (Bertrand & Mercier 1985).



Abb. 4.1-38 Die Zonierung von Al_{Ts}, Ca^{*}, Ti und X_{Mg} in Cpx_P in Richtung der Opx-Entmischungslamellen (Opx_E, grau unterlegt) in der Probe 1960/5. Der Al_{Ts}- und Ti-Gehalt in Cpx_P nimmt in Richtung der Lamellen zu, während der Ca^{*}-Wert und X_{Mg} in dieselbe Richtung abnehmen. Die eigentlichen Opx-Lamellen hingegen zeigen keine systematischen Zonierungen. $Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = Al + J$ für J < 0 mit $J = Na - Cr - Fe^{3^+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler (1990b); $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$; $Ca^* = Ca / (1 - Na)$ (Bertrand & Mercier 1985).

geringere Ca*-Werte im Vergleich zu den restlichen Meßpunkten. Die Al_{Ts}-Gehalte von Körnern mit direktem Kontakt zu Granat steigen dort deutlich an. In Richtung der Opx-Entmischungslamellen steigen im Cpx-Wirtskristall die Al_{Ts}- und Ti-Gehalte am, während der Ca*-Wert, der Si-Gehalt und X_{Mg} abnehmen (Abb. 4.1-38).



Abb. 4.1-39 Al-Zonierung in Opx_P der Probe 1960/5. Im Bereich von Rissen zeigt sich ein erhöhter Al-Gehalt. Zusätzlich nimmt der Al-Gehalt über das gesamte Profil vom Kern zum Rand zu. Im Kontakt zu Granat (rechte Seite des Profils) ist dies besonders stark ausgeprägt.



Abb. 4.1-40 Chemische Zonierungen in Grt_P der Probe 1960/5. X_{Mg} sowie die Ti-, V- und Ni-Gehalte nehmen vom Kern zum Rand ab. Der Sc-Gehalt steigt am Rand (< 500 µm) deutlich an, während der Co-Gehalt in diesem Bereich abnimmt. $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$.

In Opx_P sind die Zonierungen wie in Cpx_P aufgrund von Rissen in den Körnern sehr unregelmäßig. Es ist jedoch zu erkennen, daß der Al-Gehalt zum Granat hin ansteigt (Abb. 4.1-39). Si und Mg verhalten sich auch hier wieder komplementär zum Al-Gehalt.

Die Zonierungen in Grt_P sind vor allem für X_{Mg} , V, Ni, Cr, Sc, Co und Ti zu erkennen (Abb. 4.1-40). Sowohl X_{Mg} als auch der Ti-Gehalt nehmen vom Kern zum Rand ab, während der Cr-Gehalt in dieselbe Richtung zunimmt. V und Ni nehmen vom Kern zum Rand stark ab (Abb. 4.1-40). Sc nimmt in einem randlichen Bereich von < 500 µm zu, während Co abnimmt.

Probe 1960/6

 Cpx_P ist im allgemeinen homogen. Lediglich in einem Korn wurde eine schwache Al- und Ca-Zonierung beobachtet, wobei der Al-Gehalt vom Kern zum Rand ansteigt und der Ca-Gehalt leicht abnimmt. In Richtung auf die Opx-Entmischungslamellen in Cpx_P steigt der Al-Gehalt an, während sich der Ca-Gehalt verringert.

Im Opx_P nimmt der Al-Gehalt vom Kern zum Rand zu, kann aber, wie in nur einem Korn beobachtet wurde, im äußersten Randbereich (ca. 100 µm) wieder abnehmen (Abb. 4.1-41).

In Grt_{P} sind die Gehalte von Mn, Ti, Sc, V, Ni und Cr sowie X_{Mg} zoniert (Abb. 4.1-42). X_{Mg} sowie die Ti- und V-Gehalte nehmen dabei vom Kern zum Rand ab, während die Mn- und Sc-Gehalte ansteigen. Cr nimmt vom Kern zum Rand geringfügig zu, während Ni leicht abnimmt.



Abb. 4.1-41 Al- und Ca-Zonierung in Opx_P der Probe 1960/6. Der Al-Gehalt nimmt vom Kern zum Rand zu, verringert sich jedoch im Randbereich (ca. 100 µm) wieder. Der Ca-Gehalt ist dagegen homogen.



Abb. 4.1-42 Chemische Zonierungen in Grt_P der Probe 1960/6. X_{Mg} sowie die Ti-, Ni- und V-Gehalte nehmen vom Kern zum Rand ab, während die Mn-, Cr- und Sc-Gehalte ansteigen. $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$.

Probe 771/1

Die Cpx_P-Körner dieser Probe zeigen deutliche Zonierungen der Al_{Ts}- und Ti-Gehalte sowie von X_{Mg} (Abb. 4.1-43). Der Al-Gehalt nimmt beidseitig vom Kern zum Rand zu, während Al_{Ts} nur im Kontakt zu Granat eine Zunahme zeigt. Der Ca*-Wert variiert unsystematisch, im Kontakt zu Granat und in Richtung eines Risses nimmt er jedoch zu. X_{Mg} steigt im allgemeinen randlich nur geringfügig an, im Kontakt zu Granat ist dieser Anstieg jedoch stärker ausgeprägt. Der Ti-Gehalt nimmt vom Kern zum Rand ab. Im Bereich von Opx-Entmischungslamellen nimmt der Al-Gehalt sowohl in Cpx_P in Richtung auf die Opx-Entmischungslamellen als auch innerhalb der Opx-Entmischungslamellen in Richtung auf Cpx_P zu (Abb. 4.1-44). Der Ca*-Wert hingegen bleibt in Cpx_P konstant.

In Grt_P weisen V, Ni, Ti und X_{Mg} Zonierungen auf. X_{Mg} nimmt vom Kern zum Rand ab (Abb. 4.1-45). Ti, Ni, Co und V nehmen zu den Rändern und Rissen ab (Abb. 4.1-45).

Die chemischen Zonierungen der Opx_P-Körner sind sehr unregelmäßig. Es deutet sich jedoch ein Anstieg des Al-Gehaltes vom Kern zum Rand an, der im Kontakt zu Granat von einer randlichen (< 200 μ m), sehr schwachen Abnahme überlagert wird. Si und Mg nehmen komplementär zu Al vom Kern zum Rand ab und steigen am Rand (< 200 μ m) wieder an.



Abb. 4.1-43 Chemische Zonierungen in Cpx_P der Probe 771/1. Der Al-Gehalt steigt vom Kern zum Rand deutlich an, wobei dies im Kontakt zu Grt stärker ausgebildet ist verglichen mit den Kontakten mit Pyroxenen. Die Zonierung von Al_{Ts} (= Tschermaks-Komponente) beschränkt sich im wesentlichen auf den Rand mit direktem Grt-Kontakt. X_{Mg} nimmt vom Kern zum Rand geringfügig zu, wobei dies wiederum am Kontakt zu Grt stärker ausgebildet ist im Vergleich zu Rändern mit Px-Kontakt. Der Ti-Gehalt verringert sich vom Kern zum Rand. Der Ca*-Wert ist unregelmäßig, steigt aber im Kontakt zu Granat und in Richtung eines Risses leicht an. $Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = Al + J$ für J < 0 mit $J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler (1990b); $Ca^* = Ca / (1 - Na)$ (Bertrand & Mercier 1985); $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$.



Abb. 4.1-44 Die Zonierung von Al_{Ts} und Ca^* in Cpx_P der Probe 771/1 im Bereich von Opx-Entmischungslamellen (Opx_E). Der Al_{Ts} -Gehalt nimmt sowohl in Cpx_P in Richtung der Lamellen als auch in den Opx-Lamellen in Richtung auf Cpx_P zu. Der Ca^{*}-Wert ist hingegen sowohl in Richtung der Opx-Lamellen als auch innerhalb der Lamellen homogen. $Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = Al + J$ für J < 0 mit $J = Na - Cr - Fe^{3+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler (1990b); $Ca^* = Ca / (1 - Na)$ (Bertrand & Mercier 1985).



Abb. 4.1-45 Chemische Zonierungen in einem Grt_P-Korn der Probe 771/1. X_{Mg} verringert sich vom Kern zum Rand. V, Co, Ni und Ti nehmen sowohl zur Mitte des Korns als auch zum Rand ab. Dies wird höchstwahrscheinlich durch den Riß in der Mitte des Korns verursacht. $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$.

Probe 771/2

In Grt_{P} nimmt X_{Mg} vom Kern zum Rand ab, während die Mn- und Sc-Gehalte in diese Richtung zunehmen (Abb. 4.1-46). Die Cr-Gehalte folgen qualitativ der Mg-Zonierung, wobei die Zonierung im Vergleich zu Mg schwächer ausgebildet ist. Co, Ni und V nehmen vom Kern zum Rand ab. Diese Zonierung ist für Co nur schwach und für Ni unregelmäßig ausgebildet (Abb. 4.1-46).



Abb. 4.1-46 Chemische Zonierungen in Grt_P der Probe 771/2. X_{Mg} sowie die Mn-, Cr-, Co- und V-Gehalte nehmen vom Kern zum Rand ab. Die Zonierung ist für Co nur sehr schwach ausgebildet, während die Zonierung des V-Gehaltes deutlich asymmetrisch ist. $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$.

In Cpx_P gibt es regelmäßige Zonierungen von Al, Ca, Mg, Si, X_{Mg} , und Na. Al_{Ts}, Ca^{*} und X_{Mg} nehmen sowohl vom Kern zum Rand als auch zu Rissen zu (Abb. 4.1-47). In Cpx_P nimmt der Al-Gehalt kleinräumig (ca. 20 µm) in Richtung der Opx-Entmischungslamellen zu, und auch innerhalb der Lamellen erhöht sich der Al-Gehalt zum Cpx_P -Kontakt hin. Opx_P zeigt sehr unregelmäßige Al-Gehalte, die von Si und Mg entsprechend komplementär nachgebildet werden. Regelmäßige Zonierungen sind jedoch nicht vorhanden.



Abb. 4.1-47 Chemische Zonierungen in Cpx_P der Probe 771/2. Während der Al-Gehalt vom Kern zum Rand abnimmt, steigt Al_{Ts} an. Der Ca-Gehalt und X_{Mg} nehmen ebenfalls vom Kern zum Rand deutlich zu, während Ca* nur leicht ansteigt. $Al_{Ts} = Al - J$ für J > 0 bzw. $Al_{Ts} = Al + J$ für J < 0 mit $J = Na - Cr - Fe^{3^+} - 2 \cdot Ti$, modifiziert nach Brey & Köhler (1990b); $Ca^* = Ca / (1-Na)$ (Bertrand & Mercier 1985); $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$.

4.1.3.3 Interpretation der chemischen Zonierungen

Will man die beobachteten Zonierungen interpretieren, so stellt sich zunächst die Frage, ob es sich um Wachstums- oder Diffusionszonierungen handelt. Typische Wachstumszonierungen zeigen starke Konzentrationsgradienten meist aller Elemente (Spear 1995). Besonders auffällig sind dabei sowohl in metapelitischen wie in metabasischen Gesteinen die glockenförmigen Wachstumszonierungen von Mn in Grt, wobei die Mn-Konzentration vom Kern zum Rand deutlich abnimmt (Chakraborty & Ganguly 1991 und dortige Referenzen). Im Gegensatz dazu zeigt Mn in den hier untersuchten Granatkörnern stets eine Zunahme der Konzentration vom Kern zum Rand, was für Wachstumszonierungen untypisch ist. Die kontinuierlichen Zonierungen der verschiedenen Elemente (z.B. Fe, Mg, Mn, Ti, Ni) sowie der deutliche Einfluß von Rissen auf die Konzentrationen, welcher sowohl bei Granaten als auch bei Pyroxenen beobachtet wurde, deuten ebenso auf einen zumindest hohen Anteil von Diffusionszonierungen hin. Schließlich lassen auch die relativ hohen Temperaturen von Mantelgesteinen erwarten, daß es sich bei den in ihren Mineralkörnern auftretenden chemischen Zonierungen nicht um Wachstumszonierungen handelt. Dies konnte z.B. von Yardley (1977) an Granat-Schiefern mit unterschiedlichem Metamorphosegrad beobachtet werden. Diese zeigen eine sukzessive Änderung des Anteils von Wachstums- und Diffusionszonierungen an den beobachteten chemischen Zonierungen der Granatkörner. Bereits in der oberen Sillimanit-Zone (ca. 800 °C) dominieren eindeutig die Diffusionszonierungen, während eventuell früher vorhandene Wachstumszonierungen nicht mehr erkennbar sind. Insgesamt läßt sich daraus schließen, daß es sich bei den chemischen Zonierungen in den Granaten und Pyroxenen der hier untersuchten Marsabit-Xenolithe um Diffusionszonierungen handelt. Da diese durch eine Änderung von P, T oder X bedingt sein können, stellt sich die Frage nach der Ursache, welche den beobachteten Zonierungen in den Pyroxenen und Granaten zugrunde liegt.

Mit Ausnahme der Probe 1958/2 weisen die Mineralkörner aller untersuchten Proben Zonierungen auf, die durch eine Abkühlung sowie eine Dekompression verursacht sein können. Die Abkühlung ist hauptsächlich in den Fe- und Mg-Zonierungen der Granate zu erkennen, während die Fe-, Mg und Ca-Gehalte in den Pyroxenen im wesentlichen nicht zoniert sind. $X_{Mg} (= Mg / (Mg + Fe))$ in koexistierendem Grt und Px in ultramafischen und mafischen Gesteinen wird im wesentlichen durch die Temperatur bestimmt, während der Einfluß des Drukkes nur gering ist. Dies führte zur Kalibrierung von Thermometern, die auf dem Fe-Mg-Austausch zwischen Grt und Px beruhen (z.B. Harley 1984, Krogh 1988, Brey & Köhler 1990b). Eine Aufheizung bedingt dabei eine Erhöhung von X_{Mg} in Grt, während X_{Mg} in Cpx geringer wird (Brey & Köhler 1990a). Der Ca-Gehalt der Pyroxene ist ebenso wie X_{Mg} vorwiegend temperaturabhängig, während der Druck nur einen geringen Einfluß ausübt (Gasparik 1987, Berchova 1996, Gasparik 2000). Mit zunehmender Temperatur verringert sich der CaGehalt bzw. der Ca*-Wert ($Ca^* = Ca / (1 - Na)$) in Cpx, gleichzeitig nimmt er in Opx zu. Diese Abhängigkeit des Ca*-Wertes von der Temperatur wurde bereits für eine Vielzahl von Thermometerkalibrierungen verwendet (z.B. Bertrand & Mercier 1985, Brey & Köhler 1990b). Die in den Granatkörnern der meisten Proben beobachtete randliche Abnahme von X_{Mg} dokumentiert dementsprechend eine Abkühlung dieser Proben. Lediglich in der Probe 771/1 wird die Abkühlung zusätzlich zu den Granat-Zonierungen durch eine Abnahme von X_{Mg} in Cpx vom Kern zum Rand dokumentiert. Die weitgehend homogenen Ca-Gehalte bzw. Ca*-Werte in den Ortho- und Klinopyroxenen zeigen diese Abkühlung jedoch nicht an.

Die Abwesenheit von Zonierungen der Fe-, Mg- und Ca-Gehalte in den hier untersuchten Pyroxenen bedeutet, daß die Äquilibrierung der Pyroxenwirte bezüglich dieser Elemente im Hinblick auf die Temperaturabnahme bereits weitgehend abgeschlossen ist. Die im Vergleich zu den Granaten geringeren Diffusionskoeffizienten in den Pyroxenen weisen trotz der kleineren Korngrößen der Pyroxene darauf hin, daß eine vollständige Äquilibrierung dieser Minerale während der Ausbildung der Abkühlungszonierungen in den Granaten nicht möglich gewesen sein sollte (siehe Kap. 4.1.6). Die Anhäufungen von Dislokationen, welche die stets auftretende undulöse Auslöschung verursachen, sowie die zahlreichen, durch sehr kurze Abstände getrennten Entmischungslamellen in den Pyroxenen bieten jedoch hinreichende Möglichkeiten, die effektiven Diffusionswege drastisch zu verkürzen. Diese "Hochgeschwindigkeitsdiffusionswege" ermöglichten damit eine schnelle Äquilibrierung der temperaturabhängigen Fe-, Mg- und Ca-Gehalte in den Pyroxenen.

Die Dekompression zeigt sich hauptsächlich in den Al-Zonierungen der Cpx- und Opx-Körner. Die Gehalte an Tschermaks-Komponente in Cpx und Opx in Koexistenz mit Grt sind eine Funktion sowohl des Drucks als auch der Temperatur (z.B. Gasparik 1987, 2000). Dabei nimmt der Al-Gehalt in beiden Pyroxenen mit steigender Temperatur zu, während er mit steigendem Druck abnimmt. Die Barometer-Kalibrierungen z.B. von Nickel & Green (1985) und Brey & Köhler (1990b) beruhen auf diesem Austausch der Al-Tschermaks-Komponente zwischen Grt und Opx. Der typische Anstieg von Al_{Ts} vom Kern zum Rand, der in den Pyroxenkörnern der hier untersuchten Proben häufig auftritt, belegt dementsprechend zusammen mit den nahezu konstanten Ca*-Werten in Opx bzw. Cpx eine Druckentlastung. Die Änderung des Al_{Ts}-Gehaltes in den Pyroxenen zeigt in Abhängigkeit von der Probe eine Druckentlastung um ca. 0.3-0.8 GPa entsprechend einer Verringerung der Tiefe um ca. 9-24 km (Gasparik 2000) an.

Sollten die Abkühlung und die Dekompression mehr oder weniger zeitgleich stattgefunden

haben, so stellt sich die Frage, warum Al im Gegensatz zu Ca, Fe und Mg die "Hochgeschwindigkeitsdiffusionswege" nicht nutzen konnte und immer noch sehr steile Konzentrationsgradienten anzeigt. Zudem deutet die Beschränkung der Al-Zonierungen auf Pyroxene mit direktem Granat-Kontakt darauf hin, daß zum Zeitpunkt der Dekompression vermutlich aufgrund einer eingeschränkten Korngrenzendiffusion die Granat- und Pyroxenkörner nur noch lokal, d.h. bei direktem Kontakt im Gleichgewicht waren. Als mögliche Ursachen hierfür können niedrige Temperaturen, aber auch fehlende Fluide oder Schmelzen entlang der Kornränder genannt werden, durch die der chemische Transport entlang von Korngrenzen stark eingeschränkt wird (Joesten 1991, O'Brien 1999). Die gut übereinstimmenden Konzentrationen von Ca, Mg und Fe in den Kernen der Opx- bzw. Cpx-Körner deuten darauf hin, daß die Korngrenzendiffusion zum Zeitpunkt der Abkühlung schnell genug war, um zumindest in der Größenordnung der Dünnschliffe eine allgemeine Äquilibrierung der Pyroxene zu ermöglichen. Hingegen deuten die oft variierenden Gehalte dieser Elemente in den Rändern ebenfalls auf eine reduzierte Korngrenzendiffusion hin. Sowohl die steilen Konzentrationsgradienten der Al-Zonierungen als auch die Abhängigkeit der Ausbildung dieser Zonierungen vom direkten Kontakt zu Granat belegen dementsprechend, daß die Dekompression im wesentlichen erst gegen Ende der Abkühlung einsetzte bzw. sogar erst auf sie folgte.

Der Ti-Gehalt in Granat zeigt möglicherweise ebenfalls eine Druckabhängigkeit (Brey & Köhler 1990a, O'Reilly & Griffin 1995). Massonne & Brandelik (1998) kalibrierten dagegen entsprechend dem Gleichgewicht Pyrop + Rutil \Leftrightarrow Quarz / Coesit + Ti-Pyrop ein Thermobarometer. Die Steigung der Gleichgewichtskurven im P-T-Raum von ca. 60 °C/GPa deutet zusätzlich zu der Druckabhängigkeit auf eine nicht zu vernachlässigende Temperaturabhängigkeit hin. Obwohl die untersuchten Proben keinen Quarz führen und damit das Thermobarometer nicht angewendet werden kann, lassen sich jedoch qualitative Schlüsse daraus ziehen. Die vom Kern zum Rand abnehmenden Ti-Gehalte in den Granatkörnern würden demnach auf eine Dekompression, eventuell aber auch auf eine Aufheizung hindeuten. Da jedoch die Fe-Mg-Zonierungen in Grt eine Abkühlung belegen, kann die letztere Möglichkeit ausgeschlossen werden. Aufgrund fehlender Diffusionskoeffizienten für die Ti-Diffusion in Grt und der nur unzureichend bestimmten Al-Diffusionskoeffizienten in Opx und Cpx (siehe Kap. 4.1.6) ist ein direkter Vergleich der Ti-Zonierung in Grt und der Al_{Ts}-Zonierung in Cpx bzw. der Al-Zonierung in Opx in Bezug auf die Zeitdauer ihrer Ausbildung nicht möglich. Da jedoch Al und Ti aufgrund der hohen Ladungen unabhängig vom Mineral beide sehr langsam diffundieren und

die Diffusion in Cpx allgemein langsamer abläuft als in Granat (siehe Kap. 4.1.6), ergibt sich damit zumindest die Möglichkeit, daß sowohl die Al-Zonierung in Cpx/Opx als auch die Ti-Zonierung in Grt durch dieselbe Druckentlastung erzeugt worden sind.

Die Probe 1958/2 unterscheidet sich in den chemischen Zonierungen von Grt und Px von den übrigen Proben. Die sehr schwache Abnahme von X_{Mg} vom Kern zum Rand in Grt könnte eine frühere Abkühlung widerspiegeln. Die Zunahme von X_{Mg} in Grt im Randbereich sowie die Abnahme von X_{Mg} vom Kern zum Rand in Cpx belegen dagegen eine Temperaturerhöhung (Brey & Köhler 1990a), die auch sehr deutlich von dem randlich abnehmenden Ca*-Wert in Cpx dokumentiert wird (Gasparik 1987, Berchova 1996, Gasparik 2000). Der Anstieg des Al-Gehaltes vom Kern zum Rand kann sowohl durch eine Aufheizung als auch durch eine Drukkentlastung verursacht worden sein (Gasparik 1987, 2000). Zusammen mit dem vom Kern zum Rand abnehmenden Ti-Gehalt in Grt scheint die Al-Zonierung vermutlich auf eine Drukkentlastung hinzudeuten, jedoch ist eine eindeutige Interpretation hier nicht möglich.

Einige Proben dokumentieren anhand der Ca-Zonierungen im Bereich von Opx-Entmischungslamellen in Cpx_P als auch in Cpx_P in Richtung der Lamellen eine Aufheizung. Aufgrund der geringen Diffusionsdistanzen (< 20 µm) handelt es sich dabei um ein sehr junges thermisches Ereignis, möglicherweise um eine Aufheizung durch das Wirtsmagma während des Transports an die Erdoberfläche.

4.1.3.4 Thermobarometrie an den "primären" Mineralen

Die Temperaturbestimmung erfolgte mit Hilfe folgender Geothermometer: Fe-Mg-Verteilung zwischen Granat und Klinopyroxen (${}^{GK}T_{K1}$: Krogh 1988, ${}^{GK}T_{K2}$: Krogh Ravna 2000), Fe-Mg-Verteilung zwischen Granat und Orthopyroxen (${}^{GO}T_{H}$: Harley 1984, ${}^{GO}T_{BK}$: Brey & Köhler 1990b), Ca-Verteilung zwischen Klino- und Orthopyroxen (${}^{KO}T_{BK}$: Brey & Köhler 1990b), Ca-Gehalt in Orthopyroxen (${}^{O}T_{BK}$: Brey & Köhler 1990b), Verteilung von Sc, V, Co, Cr und Mn zwischen Klino- und Orthopyroxen (${}^{Sc}T_{SAL}$, ${}^{V}T_{SAL}$, ${}^{Co}T_{SAL}$, ${}^{Mn}T_{SAL}$: Seitz et al. 1999) sowie Ni-Verteilung zwischen Granat und Klinopyroxen (${}^{GK}T_{OG}$: O'Reilly & Griffin 1995). Die Druckbestimmung erfolgte mit Hilfe der Al-Verteilung zwischen Granat und Orthopyroxen (${}^{GO}P_{BK}$: Brey & Köhler 1990b) und bei geeigneten Paragenesen zusätzlich mit dem Jd-Ab-Qtz-Barometer (${}^{JAQ}P_{H}$: Holland 1980).

Formale Abschätzung der Temperatur- und Druckbedingungen

Die thermobarometrischen Berechnungen für die untersuchten Proben erfolgten mit dem Ziel, die für die später folgenden Diffusionsmodellierungen notwendigen Temperaturen vor und nach der in den Granaten dokumentierten Abkühlung zu bestimmen. Die Abb. 4.1-48 zeigt ein typisches Beispiel für die Ergebnisse dieser Berechnungen unter Nutzung der Kernzusammensetzungen der Mineralkörner (Probe 1960/5). Die daraus berechneten Temperaturen T_{Kern} zeigen häufig große Diskrepanzen zwischen den einzelnen Hauptelementthermometern. Wie aus der Abb. 4.1-48 zu erkennen ist, ergeben die Fe-Mg-Austauschthermometer zwischen Grt und Opx ($^{\text{GO}}T_{\text{H}}$ und $^{\text{GO}}T_{\text{BK}}$) deutlich höhere Temperaturen für die Kerne der Mineralkörner im Vergleich zu den auf dem Ca-Austausch beruhenden Thermometern ($^{\text{KO}}T_{\text{BK}}$ und $^{\text{O}}T_{\text{BK}}$). Die Fe-Mg-Austauschthermometer zwischen Grt und Cpx ($^{\text{GK}}T_{\text{K1}}$ und $^{\text{GK}}T_{\text{K2}}$) zeigen meist Temperaturen, die zwischen den mit den Grt-Opx- und den Px-Thermometern berechneten Temperaturen liegen, z.T. sind die Temperaturen jedoch auch niedriger als die aus den Pyroxen-Thermometern berechneten Daten. Die aus den Randzusammensetzungen gewonnenen Werte



Abb. 4.1-48 Ergebnisse der P-T-Berechnungen am Beispiel der Probe 1960/5. Die Druck- und Temperaturberechnung unter Nutzung der Kernzusammensetzungen erfolgte mit Hilfe der folgenden Thermometer und Barometer: Fe-Mg-Austausch zwischen Grt und Cpx ($^{GK}T_{K1}$: Krogh 1988, $^{GK}T_{K2}$: Krogh Ravna 2000), Fe-Mg-Austausch zwischen Grt und Opx ($^{GO}T_{H}$: Harley 1984, $^{GO}T_{BK}$: Brey & Köhler 1990b), Ca-Mg-Austausch zwischen Cpx und Opx ($^{KO}T_{BK}$: Brey & Köhler 1990b), Ca-Löslichkeit in Opx ($^{OT}T_{K1}$: Brey & Köhler 1990b), der Al_{Ts}-Austausch zwischen Opx und Grt (Brey & Köhler 1990b). $^{GO}T_{H}$ und $^{GO}T_{BK}$ ergeben deutlich höhere Temperaturen im Vergleich zu $^{KO}T_{BK}$, während $^{GK}T_{K1}$ und $^{GK}T_{K2}$ meist zwischen diesen beiden Temperaturen liegen.

stimmen jedoch für alle Thermometer innerhalb der Fehler gut überein. Für eine angenommene einfache Abkühlung entsprechen häufig die aus den Kern- bzw. Randzusammensetzungen gewonnenen Ergebnisse der Temperatur vor bzw. nach der Abkühlung. Daher müssen zuerst die folgenden Fragen beantwortet werden: (1) Welcher Effekt verursacht die deutlichen Unterschiede in den mit den verschiedenen Thermometern berechneten Temperaturen T_{Kern} und (2) welche dieser berechneten Temperaturen entspricht der tatsächlichen Temperatur vor der Abkühlung?

Tab. 4.1-2a Ergebnisse der thermobarometrischen Berechnungen, die mit Hilfe der Ca- und Fe/Mg-Verteilung durchführt wurden. ${}^{KO}T_{BK}$, ${}^{O}T_{BK}$; Brey & Köhler (1990b), ${}^{GO}T_{H}$: Harley (1984), ${}^{GK}T_{K1}$: Krogh (1988), ${}^{GK}T_{K2}$: Krogh Ravna (2000).

P [GPa]	$^{KO}T_{BK}[^{\circ}C]$	$^{O}T_{BK}[^{\circ}C]$	$^{GO}T_{BK}[^{\circ}C]$	$^{GO}T_{H}[^{\circ}C]$	${}^{GK}T_{K1}[^{\circ}C]$	${}^{\rm GK}T_{\rm K2}[{}^{\circ}{\rm C}]$
2.0	$975~\pm~33$	919 ± 45	1015 ± 36	1002 ± 27	956 ± 45	921 ± 28
1.0	$1019~\pm~16$	968 ± 16	$1042~\pm~46$	$1011~\pm~42$	1055 ± 32	966 ± 47
2.0	$781~\pm~36$	826 ± 38	$1000~\pm~46$	991 ± 34	929 ± 37	875 ± 37
1.0	$726~\pm~66$	$771~\pm~22$	$743~\pm~48$	782 ± 39	776 ± 51	692 ± 42
2.0	755 ± 36	802 ± 32	994 ± 55	988 ± 41	847 ± 32	788 ± 33
1.0	$731~\pm~54$	$791~\pm~48$	770 ± 49	$809~\pm~40$	$746\pm~38$	661 ± 41
2.0	$770~\pm~24$	810 ± 22	1026 ± 46	$1009\pm~34$	865 ± 22	814 ± 20
1.0	$860\ \pm\ 137$	769 ± 23	$781~\pm~17$	810 ± 13	-	-
2.0	$825~\pm~26$	850 ± 29	$997~\pm~41$	989 ± 30	871 ± 21	817 ± 22
1.0	$888~\pm~41$	859 ± 24	864 ± 20	880 ± 16	$850\pm~54$	$764\pm~58$
2.0	$833~\pm~46$	838 ± 29	966 ± 50	$960\pm~36$	887 ± 35	864 ± 38
1.0	768 ± 33	788 ± 12	$812~\pm~57$	837 ± 43	746 ± 22	692 ± 14
2.0	$823~\pm~44$	820 ± 21	914 ± 42	918 ± 32	812 ± 42	782 ± 41
1.0	$747~\pm~51$	770 ± 13	$775~\pm~17$	$807~\pm~13$	-	-
	P [GPa] 2.0 1.0 2.0 1.0 2.0 1.0 2.0 1.0 2.0 1.0 2.0 1.0 2.0 1.0 2.0 1.0	$\begin{array}{c c} P \left[GPa \right] & {}^{\rm KO} T_{\rm BK} \left[{}^{\circ} C \right] \\ \hline 2.0 & 975 \pm 33 \\ 1.0 & 1019 \pm 16 \\ 2.0 & 781 \pm 36 \\ 1.0 & 726 \pm 66 \\ 2.0 & 755 \pm 36 \\ 1.0 & 731 \pm 54 \\ 2.0 & 770 \pm 24 \\ 1.0 & 860 \pm 137 \\ 2.0 & 825 \pm 26 \\ 1.0 & 888 \pm 41 \\ 2.0 & 833 \pm 46 \\ 1.0 & 768 \pm 33 \\ 2.0 & 823 \pm 44 \\ 1.0 & 747 \pm 51 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c c} P\left[GPa\right] & {}^{KO}T_{BK}\left[^{\circ}C\right] & {}^{O}T_{BK}\left[^{\circ}C\right] \\ \hline 2.0 & 975 \pm 33 & 919 \pm 45 \\ \hline 1.0 & 1019 \pm 16 & 968 \pm 16 \\ \hline 2.0 & 781 \pm 36 & 826 \pm 38 \\ \hline 1.0 & 726 \pm 66 & 771 \pm 22 \\ \hline 2.0 & 755 \pm 36 & 802 \pm 32 \\ \hline 1.0 & 731 \pm 54 & 791 \pm 48 \\ \hline 2.0 & 770 \pm 24 & 810 \pm 22 \\ \hline 1.0 & 860 \pm 137 & 769 \pm 23 \\ \hline 2.0 & 825 \pm 26 & 850 \pm 29 \\ \hline 1.0 & 888 \pm 41 & 859 \pm 24 \\ \hline 2.0 & 833 \pm 46 & 838 \pm 29 \\ \hline 1.0 & 768 \pm 33 & 788 \pm 12 \\ \hline 2.0 & 823 \pm 44 & 820 \pm 21 \\ \hline 1.0 & 747 \pm 51 & 770 \pm 13 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Tab. 4.1-2b Ergebnisse der Spurenelement-Thermometer. welche auf der Verteilung von Sc, V, Co, Cr und Mn zwischen Opx und Cpx bzw. von Ni zwischen Grt und Cpx beruhen. Zur Berechnung wurde für die Kernzusammensetzungen ein Druck von 2.0 GPa und für die Randzusammensetzungen ein Druck von 1.0 GPa vorgegeben. ${}^{Sc}T_{SAL}$, ${}^{V}T_{SAL}$, ${}^{Co}T_{SAL}$, ${}^{Cr}T_{SAL}$, ${}^{Cr}T_{SAL}$, ${}^{Cr}T_{SAL}$, ${}^{Cr}T_{SAL}$, ${}^{Cr}T_{SAL}$, ${}^{Cr}T_{SAL}$; Seitz et al. (1999), ${}^{Ni}T_{OG}$: O'Reilly & Griffin (1995).

Probe	P[GPa]	${}^{Sc}T_{SAL} [^{\circ}C]$	$V_{T_{SAL}}[°C]$	$^{Co}T_{SAL}[^{\circ}C]$	$^{Cr}T_{SAL}\left[^{\circ}C\right]$	$^{Mn}T_{SAL}[^{\circ}C]$	$^{Ni}T_{OG}[^{\circ}C]$
1958/2-Kern	2.0	954 ± 3	983 ± 14	1076 ± 30	-	-	1078 ± 51
1958/2-Rand	1.0	959 ± 5	933 ± 23	$1061~\pm~88$	-	-	1137 ± 7
1960/3-Kern	2.0	815 ± 28	804 ± 38	$1003~\pm~70$	838 ± 75	894 ± 43	1060 ± 19
1960/3-Rand	1.0	767 ± 12	784 ± 10	920 ± 7	-	-	1008 ± 41
1960/4-Kern	2.0	879 ± 46	800 ± 66	$1045~\pm~32$	-	-	1123 ± 31
1960/4-Rand	1.0	803 ± 37	846 ± 45	912 ± 25	-	-	1142 ± 67
1960/5-Kern	2.0	$900\pm~58$	754 ± 31	990 ± 25	775 ± 140	-	1078 ± 12
1960/5-Rand	1.0	776 ± 35	$793~\pm~41$	862 ± 8	823 ± 85	-	1057
1960/6-Kern	2.0	882 ± 40	878 ± 52	$855~\pm~80$	841 ± 52	852 ± 119	1031 ± 27
1960/6-Rand	1.0	817 ± 60	$808~\pm~46$	785 ± 4	789 ± 55	841 ± 76	1026
771/1-Kern	2.0	930 ± 30	825 ± 68	$942~\pm~62$	-	±	1076 ± 15
771/1-Rand	1.0	826 ± 8	785 ± 1	$782\pm~34$	-	±	935 ± 17
771/2-Kern	2.0	912 ± 61	778 ± 43	1000 ± 46	758 ± 86	±	985 ± 17
771/2-Rand	1.0	750 ± 52	746 ± 45	868 ± 33	791 ± 95	-	_

Um diese Fragen zu beantworten, wurden zusätzlich rein formale thermobarometrische Berechnungen für einen Druck von 2.0 GPa (Kernzusammensetzungen) bzw. 1.0 GPa (Randzusammensetzungen) durchgeführt. Die Drücke wurden so gewählt, daß Abweichungen von den tatsächlichen Druckbedingungen der untersuchten Proben nur geringe Fehler in den berechneten Temperaturen ergaben. Diese Berechnungen sollen einen vergleichenden Überblick über die Ergebnisse aller Thermometer für die untersuchten Proben ermöglichen und damit zu einer Beurteilung im Hinblick auf die obige Fragestellung führen. In Tab. 4.1-2a,b sind die Ergebnisse dieser Berechnungen aufgelistet.

Abb. 4.1-49 zeigt einen Vergleich der mit den unterschiedlichen Thermometern berechneten Temperaturen für die Kern- (P = 2 GPa) und Randzusammensetzungen (P = 1.0 GPa) aller Proben. Die Winkelhalbierende (durchgezogene Linie) gibt die hypothetische Lage der Datenpunkte an, die bei einer exakten Übereinstimmung der mit zwei verschiedenen Thermometern berechneten Temperaturen erreicht wird. Zusätzlich ist ein Bereich markiert, der um \pm 50 °C von dieser Gerade abweicht (gestrichelte Linien). Berücksichtigt man die für die Kalibrierungen der Thermometer angegebenen Unsicherheiten, die im Bereich bis ca. 100 °C liegen, sowie die Fehler der Analytik, so impliziert die Lage eines Datenpunktes bzw. seines angegebenen 1 σ -Fehlers in dem markierten Bereich gut übereinstimmende Ergebnisse der benutzten Thermometer.

Ein Vergleich der aus den Randzusammensetzungen berechneten Temperaturen zeigt, daß diese für die Hauptelementthermometer mit Ausnahme des Grt-Cpx-Thermometers ${}^{GK}T_{K2}$ gut übereinstimmen. Dies trifft jedoch für die aus den Kernzusammensetzungen berechneten Temperaturen teilweise nicht zu. Die höchsten Temperaturen zeigen die Grt-Opx-Thermometer ${}^{GO}T_{BK}$ und ${}^{GO}T_{H}$, deren Ergebnisse im Vergleich zu den Pyroxen-Thermometern ${}^{KO}T_{BK}$ und ${}^{O}T_{BK}$ um bis zu 250 °C höher liegen. Die Grt-Cpx-Thermometer ${}^{GK}T_{K1}$ und ${}^{GK}T_{K2}$ zeigen variierende Temperaturen, die teilweise mit ${}^{KO}T_{BK}$ und ${}^{O}T_{BK}$ übereinstimmen, z.T. jedoch im Vergleich zu diesen bis zu 160 °C erhöht sind. Vergleicht man die Grt-Cpx-Thermometer untereinander, so zeigt sich, daß ${}^{GK}T_{K2}$ relativ zu ${}^{GK}T_{K1}$ systematisch tiefere Temperaturen liefert. Die Grt-Opx-Thermometer ${}^{GO}T_{BK}$ und ${}^{GO}T_{H}$ stimmen dagegen ausgezeichnet miteinander überein, wobei ${}^{GO}T_{H}$ für tiefere Temperaturen geringfügig (< 50 °C) höhere Temperaturen anzeigt. Die Pyroxen-Thermometer ${}^{KO}T_{BK}$ und ${}^{O}T_{BK}$ stimmen innerhalb ihrer Fehler ebenfalls gut überein, wobei ${}^{O}T_{BK}$ tendenziell etwas höhere Temperaturen ergibt.



Abb. 4.1-49 Gegenüberstellung der mit den verschiedenen Thermometern berechneten Temperaturen. Die roten Symbole entsprechen den aus den Kernzusammensetzungen berechneten Temperaturen (P = 2.0 GPa), während die grünen Symbole die aus den Randzusammensetzungen berechneten Temperaturen (P = 1.0 GPa) darstellen. ^{GO}T_{BK} und ^{GO}T_H zeigen sehr gut übereinstimmende Ergebnisse, ebenso zeigen ^OT_{BK} und ^{KO}T_{BK} sehr ähnliche Ergebnisse. ^{GK}T_{K2} liefert im Vergleich zu ^{GK}T_{K1} systematisch um ca. 50 °C höhere Temperaturen. Die aus den Randzusammensetzungen berechneten Temperaturen stimmen für die Hauptelementthermometer sowie für Sc und V innerhalb der Fehlergrenzen meist gut überein, während sich die aus den Kernzusammensetzungen berechneten Temperaturen für die verschiedenen Thermometer meist deutlich unterscheiden. Dabei liefern ^OT_{BK}, ^{KO}T_{BK}, ^{GK}T_{K1} und ^{GK}T_{K2} im Vergleich zu ^{GO}T_{BK} niedrigere Temperaturen. ^{Ni}T_{OG} liefert sowohl für die Kern- als auch für die Randzusammensetzungen im Vergleich zu ^{GO}T_{BK} systematisch zu hohe Temperaturen, während die Ergebnisse von ^{Co}T_{SAL} und ^{GO}T_{BK} meist gut übereinstimmen.

Die Ergebnisse der Spurenelementthermometer ^{Sc}T_{SAL}, ^VT_{SAL}, ^{Co}T_{SAL} und ^{Ni}T_{OG} streuen stärker im Vergleich zu den Hauptelementthermometern. Während die mit ^VT_{SAL} berechneten Temperaturen sowohl für die Kern- als auch für die Randzusammensetzungen meist gut mit dem Pyroxen-Thermometer ^{KO}T_{BK} übereinstimmen, liefert ^{Sc}T_{SAL} für die Kernzusammensetzungen höhere Temperaturen verglichen mit ^{KO}T_{BK}. Die mit ^{Co}T_{SAL} aus den Kern- und Randzusammensetzungen berechneten Temperaturen liegen im Vergleich zu ^{KO}T_{BK} bis zu 260 °C höher. ^{Ni}T_{OG} liefert im Vergleich zu ^{KO}T_{BK} zwischen 100 und 420 °C höhere Temperaturen.

Die Unterschiede der mit den verschiedenen Thermometern aus den Kernzusammensetzungen berechneten Temperaturen sowie die oft starken Zonierungen in den primären Mineralkörnern implizieren für die Kerne eine fehlende Gleichgewichtseinstellung. Dagegen zeigt die gute Übereinstimmung der aus den Randzusammensetzungen berechneten Temperaturen zumindest lokal eine Gleichgewichtseinstellung der Ränder an. Auffallend ist, daß die im Vergleich zu ^{KO}T_{BK} und ^OT_{BK} deutlich höheren Temperaturen nach ^{GO}T_H und ^{GO}T_{BK} immer dann auftreten, wenn die Zonierung von X_{Mg} in Grt eine Abkühlung anzeigt. Im Hinblick auf die später folgende Diffusionsmodellierung gerade dieser Zonierungen ist es von großer Wichtigkeit, die Relevanz der mit den unterschiedlichen Thermometern berechneten Temperaturen in Bezug auf die vor und nach der Abkühlung herrschenden P-T Bedingungen zu bestimmen.

Grt-Opx-Thermometer

Die Kalibrierung des Grt-Opx-Thermometers nach Harley (1984) wurde von Brey & Köhler (1990b) anhand ihrer Experimente in natürlichen peridotitischen Systemen und von Smith (1999) an natürlichen peridotitischen Xenolithen getestet. Brey & Köhler (1990b) wiesen eine leichte Überschätzung der experimentellen Temperaturen im Bereich < 1000 °C sowie eine leichte Unterschätzung der experimentellen Temperaturen im Bereich > 1000 °C durch ^{GO}T_H nach, während die berechneten und experimentellen Temperaturen bei ca. 1000 °C gut übereinstimmten. Die von Smith (1999) untersuchten natürlichen Proben zeigten im Bereich von ca. 700-1100 °C eine Unterschätzung der berechneten Temperaturen durch ^{GO}T_H verglichen mit ^{KO}T_{BK} um bis zu 150 °C. Die mit den Grt-Opx-Thermometern berechneten höheren Temperaturen der hier untersuchten Proben im Vergleich zu ^{KO}T_{BK} liegen jedoch entgegengesetzt zu dieser Tendenz (Abb. 4.1-48). Dies legt den Schluß nahe, daß die mit ^{GO}T_H und ^{GO}T_{BK} berechneten höheren Temperaturen im Vergleich zu ^{KO}T_{BK} nicht durch die Kalibrierung der Thermometer bedingt sind, sondern auf Charakteristika der Proben (z.B. Ungleichgewichte)

zurückgeführt werden können.

Die Granate einiger Proben zeigen bezüglich ihrer Fe-Mg-Gehalte chemische Zonierungen, die im Kernbereich noch eine homogene Zusammensetzung (Plateau) zeigen. Die Ursache für diese Zonierungen war eine Temperaturabnahme. Ein gut ausgebildetes Plateau im Kernbereich wird im allgemeinen als Hinweis darauf gedeutet, daß die vor der Ausbildung der Zonierung vorhandene Konzentration dort noch erhalten ist. Dies muß jedoch nicht immer der Fall sein, wie Lasaga (1983) postulierte. Er ging dabei von einem eindimensionalen diffusiven Austausch zweier Elemente zwischen zwei Phasen mit ursprünglich homogener Zusammensetzung aus. Die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit in beiden Phasen bedingt dabei unterschiedlich ausgebildete Zonierungsmuster. Die Konzentration im Kernbereich des Minerals mit der höheren Diffusionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Abkühlungsrate stets nahezu homogen, wobei sich jedoch bei geringen Abkühlungsraten die Konzentration im Kern gegenüber der ursprünglichen Konzentration leicht verändert. Das Mineral mit der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit zeigt lediglich bei sehr geringen Abkühlungsraten eine nahezu konstante Konzentration im Kernbereich, wobei sich dort jedoch die ursprüngliche Konzentration sehr deutlich verringert hat. Insgesamt deuten die Ergebnisse, die sich aus diesem Modell ergeben, darauf hin, daß eine scheinbar konstante Konzentration im Kernbereich eines Minerals nicht notwendigerweise impliziert, daß diese gegenüber der ursprünglichen Konzentration unverändert ist. Der eindimensionale Ansatz dieses Modells kann jedoch vor allem bei längeren Zeiträumen der Diffusion aufgrund der nicht berücksichtigten Volumenverhältnisse der beiden austauschenden Mineralkörner zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Ebenso ist nicht nachvollziehbar, aus welchem Grund die Zonierungen in Mineralkörnern mit dem geringeren Diffusionskoeffizienten eine sehr deutliche Änderung der Kernkonzentration zeigen können im Vergleich zu Mineralkörnern mit höheren Diffusionskoeffizienten, die durch nahezu gleichbleibende Kernkonzentrationen charakterisiert sind. Die Diffusionsmodellierungen von Ganguly et al. (2000) stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen von Lasaga (1983). Die chemischen Zonierungen von Fe und Mg in natürlichem Grt wurden durch numerische Modellierungen nachvollzogen, wobei die Anpassung des berechneten Profils an die gemessene Zonierung durch die Variation zweier Parameter bewerkstelligt wurde. Grundlage der Anpassung war die Methode der kleinsten Quadrate bezogen auf das gemessene und das berechnete Profil. Obwohl die ursprüngliche Kernkonzentration einer der beiden frei wählbaren Parameter war, zeigten die gewonnenen Ergebnisse nur eine sehr geringfügige Änderung der Konzentration im Kernbereich des Granats.

Dies impliziert zumindest für die von Ganguly et al. (2000) untersuchten Proben einen Erhalt der ursprünglichen Kernkonzentration.

Aus den obigen Untersuchungen ist zu schließen, daß die Form der Zonierung alleine kein hinreichendes Kriterium für den Erhalt der ursprünglichen Kernkonzentration sein muß. Sind jedoch die Konzentrationen im Kernbereich der gemessenen Profile homogen und stimmen zusätzlich diese Konzentrationen für verschiedene Korngrößen überein, so ist dies ein ausreichender Beleg für noch unveränderte Kernkonzentrationen. Beides trifft auf die hier untersuchten Granate zu und belegt damit den Erhalt der ursprünglichen Fe- und Mg-Gehalte und damit auch des Fe/Mg-Verhältnisses im Kernbereich der Granate, welche folglich der Temperatur vor der Abkühlung entspricht.

Die Orthopyroxene zeigen hinsichtlich X_{Mg} bzw. des Fe/Mg-Verhältnisses keine durch Abkühlung verursachten Zonierungen. Dies könnte bedeuten, daß die durch die Abkühlung verursachten Zonierungen in Opx bereits vollständig homogenisiert wurden. Die geringeren Diffusionsgeschwindigkeiten von Fe und Mg in Opx verglichen mit Grt (siehe Kap. 4.1.6 und dortige Referenzen) sprechen trotz der geringeren Korngrößen von Opx aufgrund der in den Granaten noch erhaltenen Zonierungen gegen diese Hypothese. Die mit den Cpx-Entmischungen in Opx verbundenen Phasengrenzen sowie die hohe Zahl von Dislokationen, welche die undulöse Auslöschung verursachen (siehe Kap. 4.1.2), führen jedoch zu einer erheblichen Verkürzung der effektiven Diffusionswege im Opx, was zu einer schnellen Homogenisierung der Fe- und Mg-Konzentrationen in Opx geführt haben könnte. Alternativ wäre es möglich, daß sich die Konzentrationen der relevanten Elemente Fe und Mg und damit das Fe/Mg-Verhältnis in Opx aufgrund der Abkühlung nur sehr geringfügig ändert.

Um diese Möglichkeit zu überprüfen, wurde die Änderung des Fe/Mg-Verhältnisses in koexistierendem Grt, Opx und Cpx in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet. In diesen Berechnungen werden die relativen Änderungen der Fe/Mg-Verhältnisse in den drei Phasen durch die auf dem Fe-Mg-Austausch zwischen Grt-Opx, Grt-Cpx und Opx-Cpx beruhenden Thermometergleichungen kontrolliert. Sind zusätzlich die modalen Anteile der Phasen, ihre Dichten sowie das Fe/Mg-Verhältnis des Gesamtgesteins bekannt, so lassen sich die absoluten Fe/Mg-Verhältnisse in Grt, Opx und Cpx in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen. Zur Berechnung wurden abgeschätzte Volumenanteile von Granat (35 %), Klinopyroxen (40 %) und Orthopyroxen (25 %) sowie die Dichten der entsprechenden Mg-Endglieder (Pyrop: 3.582 g/cm³, Diopsid: 3.22 g/cm³, Enstatit: 3.21 g/cm³) und ein Fe/Mg-Verhältnis des Ge-
samtgesteins von Fe/Mg = 0.2 verwendet. Aufgrund der leicht variierenden Temperaturabhängigkeit der unterschiedlichen Kalibrierungen eines Thermometers führt die Kombination verschiedener Kalibrierungen der drei benötigten Thermometergleichungen zu leicht unterschiedlichen Ergebnissen. Für den Fe-Mg-Austausch zwischen Grt und Cpx wurde die Kalibrierung von Krogh (1988) benutzt, da diese im Vergleich zu Krogh Ravna (2000) deutlich geringere Unsicherheiten der Kalibrierung zeigt. Für den Fe-Mg-Austausch zwischen Opx und Cpx existiert nur das Thermometer von Brey & Köhler (1990b). Für die Beschreibung des Fe-Mg-Austausches zwischen Grt und Opx wurden die Kalibrierungen von Harley (1984) sowie von Brey & Köhler (1990b) verwendet. Beide ergeben in einem Temperaturbereich von ca. 800-1000 °C relativ gut übereinstimmende Temperaturen (Smith 1999).



Abb. 4.1-50 Die Änderung des Fe/Mg-Verhältnisses in Grt und Opx in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Berechnungen erfolgten für eine Paragenese aus 35 Vol% Grt, 25 Vol% Opx und 40 Vol% Cpx für ein Fe/Mg-Verhältnis des Gesamtgesteins von 0.2 und sind für Temperaturschritte von 50 °C (700-1300 °C) dargestellt. (a) Die Änderung der Fe/Mg-Verhältnisse in Grt und Opx unter Nutzung von ${}^{GO}T_{BK}$, ${}^{GK}T_{K1}$ und ${}^{KO}T_{BK}$. (b) Die Änderung der Fe/Mg-Verhältnisse in Grt und Opx unter Nutzung von ${}^{GO}T_{H}$, ${}^{GK}T_{K1}$ und ${}^{KO}T_{BK}$. Das Fe/Mg-Verhältnis in Grt wird mit abnehmender Temperatur deutlich höher, während sich das Fe/Mg-Verhältnis in Opx mit abnehmender Temperatur nur geringfügig verringert. Wird das Grt-Opx-Thermometer ${}^{GO}T_{H}$ (Abb. 4.1-50b) benutzt, so ist die Änderung des Fe/Mg-Verhältnisses in Opx zwar etwas höher im Vergleich zu Abb. 4.1-50a, aber immer noch klein im Vergleich zur Änderung des Fe/Mg-Verhältnisses in Grt. Dies impliziert, daß K_D und damit die berechnete Temperatur im wesentlichen vom Fe/Mg-Verhältnis im Grt bestimmt wird.

Abb. 4.1-50 zeigt die so berechnete Änderung des Fe/Mg-Verhältnisses in Grt und Opx. Abb. 4.1-50a beruht auf der Kombination des Grt-Opx-Thermometers $^{GO}T_{BK}$, des Grt-Cpx-Thermometers $^{GK}T_{K1}$ und des Pyroxen-Thermometers $^{KO}T_{BK}$, während der Abb. 4.1-50b die Kombination von $^{GO}T_{H}$ mit $^{GK}T_{K1}$ und $^{KO}T_{BK}$ zugrunde liegt. Da eine leichte Änderung der Parameter lediglich Einfluß auf die absoluten Fe/Mg-Verhältnisse hat, die qualitativen Ergebnisse jedoch erhalten bleiben, ist Abb. 4.1-50 eine repräsentative Darstellung der Änderung der Fe/Mg-Verhältnisse in Granat und Orthopyroxen. Die sehr geringe Änderung von Fe/Mg in Opx mit sich ändernder Temperatur ist vor allem für die Variante a ($^{GO}T_{BK}$, $^{GK}T_{K1}$ und $^{KO}T_{BK}$) deutlich zu erkennen. Dies wird durch die experimentellen Ergebnisse von Brey & Köhler (1990a) bestätigt, die nur eine geringfügige Änderung des Fe/Mg-Verhältnisses in Orthopyroxen im Temperaturbereich ihrer Experimente nachwiesen. Die Änderung des Fe/Mg-Verhältnisses in Opx in der Variante b ($^{GO}T_{H}$, $^{GK}T_{K1}$ und $^{KO}T_{BK}$) ist etwas stärker, im Vergleich zu der Änderung in Grt jedoch immer noch deutlich geringer. Das Fe/Mg-Verhältnis in den Orthopyroxenen spiegelt folglich aufgrund der nur sehr geringen Änderung mit der Temperatur sowie aufgrund der beschleunigten Äquilibrierung (s.o.) bereits die Temperatur nach der Abkühlung wider. Abb. 4.1-50 zeigt ebenfalls, daß K_D und damit die aus den Grt-Opx-Thermometern berechneten Temperaturen im wesentlichen durch die Änderung des Fe/Mg-Verhältnisses im Granat bestimmt werden.

Die Kernkonzentration von Fe und Mg im Granat entspricht, wie oben gezeigt, noch den Temperaturbedingungen vor der Abkühlung, während die Fe- und Mg-Gehalte in Opx aufgrund der verkürzten Diffusionswege und der damit verursachten beschleunigten Diffusion sowie aufgrund der im Vergleich zu Grt geringeren Korngrößen bereits an die Temperaturbedingungen nach der Abkühlung angepaßt sind. Da sich das Fe/Mg-Verhältnis in Opx bei einer Temperaturänderung nur wenig ändert, wird die Berechnung der Temperatur mit Hilfe der Grt-Opx-Thermometer hauptsächlich durch die Änderung des Fe/Mg-Verhältnisses im Grt bestimmt. Die Temperaturen, welche aus der Fe-Mg-Verteilung zwischen Granat und Orthopyroxen berechnet werden, geben folglich im wesentlichen die Temperatur vor der Abkühlung an. Hierbei kann ein bereits an die niedrigeren Temperaturen angepaßtes Fe/Mg-Verhältnis in Opx zu einer geringfügigen Unterschätzung der vor der Abkühlung herrschenden Temperatur führen.

Grt-Cpx-Thermometer

Der Thermometervergleich von Smith (1999) anhand von natürlichen peridotitischen Xenolithen zeigte eine Abweichung der mit ${}^{GK}T_{K1}$ berechneten Temperaturen im Vergleich mit den nach ${}^{KO}T_{BK}$ berechneten Werten von bis zu 200 °C. Brey & Köhler (1990b) erhielten eine Abweichung von ca. 80 °C zwischen den mit ${}^{GK}T_{K1}$ berechneten Temperaturen und den experimentellen Temperaturen. In beiden Fällen scheint es sich im gesamten Temperaturbereich (Smith 1999) bzw. für T < 1200 °C (Brey & Köhler 1990b) um eine Unterschätzung der Temperatur durch ${}^{GK}T_{K1}$ relativ zu ${}^{KO}T_{BK}$ zu handeln. Dies würde, wie im Fall der Grt-OpxThermometer, den nach ${}^{GK}T_{K1}$ berechneten teilweise höheren Temperaturen im Vergleich zu den mit ${}^{KO}T_{BK}$ berechneten Ergebnissen widersprechen.

In Abb. 4.1-51 ist die Änderung der Fe/Mg-Verhältnisse in Granat und Klinopyroxen für die weiter oben angegebenen Bedingungen dargestellt. Sowohl Granat als auch Klinopyroxen zeigen bei einer Temperaturänderung deutliche Änderungen des Fe/Mg-Verhältnisses. Dies bedeutet, daß die berechnete Temperatur von den Fe/Mg-Verhältnissen beider Minerale stark beeinflußt wird. Die Klinopyroxene zeigen wie die Orthopyroxene keine oder nur noch sehr schwache Zonierungen im Fe/Mg-Verhältnis. Dies läßt sich wiederum auf die beschleunigten Diffusionsgeschwindigkeiten im Zusammenhang mit den zahlreichen Dislokationen und den Phasengrenzen zwischenCpx und den darin entmischten Opx-Lamellen sowie auf die im Vergleich zu Grt geringeren Korngrößen zurückführen. Da in den Granat-Kernen, wie oben erläutert, noch die Fe/Mg-Verhältnisse entsprechend der Temperatur vor der Abkühlung erhalten sind, sich diese im Klinopyroxen jedoch bereits im wesentlichen der niedrigeren Temperatur nach der Abkühlung angepaßt haben, entsprechen die mit ^{GK}T_{K1} aus den Kernzusammensetzungen berechneten Temperaturen aufgrund des vergleichbaren Einflusses des Fe/Mg-Verhältnisses beider Phasen auf die Temperaturberechnung keinen realen Werten. Sie sind damit für die Bestimmung der Temperaturen vor und nach der Abkühlung nicht nutzbar.



Abb. 4.1-51 Die Änderung der Fe/Mg-Verhältnisse in Cpx und Grt in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Berechnung erfolgt für eine Paragenese aus 35 Vol% Grt, 25 Vol% Opx und 40 Vol% Cpx für ein Fe/Mg-Verhältnis des Gesamtgesteins von 0.2 und sind für Temperaturschritte von 50 °C (700-1300 °C) dargestellt. (a) Die Änderung der Fe/Mg-Verhältnisse in Grt und Cpx unter Nutzung von ${}^{GO}T_{BK}$, ${}^{GK}T_{K1}$ und ${}^{KO}T_{BK}$. (b) Die Änderung der Fe/Mg-Verhältnisse in Grt und Cpx unter Nutzung von ${}^{GO}T_{H}$, ${}^{GK}T_{K1}$ und ${}^{KO}T_{BK}$. Die Wahl des Grt-Opx-Thermometers hat nur einen geringfügigen Einfluß auf die Änderung des Fe/Mg-Verhältnisses in Cpx. Das Fe/Mg-Verhältnis sowohl in Grt als auch in Cpx ändert sich deutlich mit abnehmender Temperatur.

2-Pyroxen-Thermometer / Ca-in-Opx-Thermometer

Der Vergleich zwischen ^{KO}T_{BK} und ^OT_{BK} von Smith (1999) anhand von natürlichen peridotitischen Xenolithen zeigt, daß ^OT_{BK} im Bereich < 900 °C bis zu 150 °C höhere Temperaturen im Vergleich zu ^{KO}T_{BK} ergibt, während im Bereich >1000 °C ^{KO}T_{BK} bis zu 150 °C höhere Temperaturen verglichen mit ^OT_{BK} anzeigt. Zwischen 900 und 1000 °C stimmen die mit beiden Thermometern berechneten Ergebnisse gut überein. Brey & Köhler (1990b) testeten beide Thermometer an granat-peridotitischen Xenolithen und fanden für diese dieselben Abweichungen, wobei sie als Erklärung für die unterschiedlichen Temperaturen den Einfluß von Na auf den Ca-Gehalt in Orthopyroxen in Betracht ziehen. Die in Abb. 4.1-49 sichtbaren Unterschiede zwischen ^{KO}T_{BK} und ^OT_{BK} der hier untersuchten Proben sind gering (~ 50 °C), entsprechen aber qualitativ den oben erläuterten Abweichungen.

Die mit ^{KO}T_{BK} und ^OT_{BK} berechneten Kerntemperaturen zeigen untereinander eine gute Übereinstimmung, liegen jedoch deutlich niedriger als die mit ^{GO}T_{BK} und ^{GO}T_H berechneten Kerntemperaturen. Wie bereits gezeigt wurde, entsprechen die mit den Grt-Opx-Thermometern berechneten Temperaturen nahezu den ursprünglichen Temperaturen vor der Abkühlung. Die Pyroxene zeigen teilweise bezüglich ihres Ca-Gehaltes und Ca*-Wertes Zonierungen, die durch eine Abkühlung verursacht worden sind. In den meisten Fällen sind jedoch keine Zonierungen von Ca in Opx bzw. Ca* in Cpx zu erkennen. Eine Ausnahme bildet die Probe 1958/2, in deren Pyroxenen die Zonierung des Ca-Gehaltes eine Aufheizung dokumentiert.

Die Pyroxene zeigen Entmischungslamellen von Opx in Cpx und z.T. auch umgekehrt, die durch eine Abkühlung entstanden sind. Eine Quantifizierung des Lamellen-Volumens ist aufgrund des 2-dimensionalen Anschnitts, der unregelmäßigen Form der Lamellen und ihrer Konzentration in einem schlecht definierten Kernbereich nicht möglich. Damit ist eine direkte Berechnung der integrierten chemischen Zusammensetzung von Cpx und auch die Berechnung der vor der Entmischung herrschenden Temperatur nicht möglich. Trotz dieser Schwierigkeiten läßt sich jedoch abschätzen, ob die Zusammensetzung von Cpx nach der Rückintegration der Opx-Lamellen mit den durch die Grt-Opx-Thermometer bestimmten hohen Temperaturen in Übereinstimmung zu bringen ist. Um dies zu überprüfen, wurden mit Hilfe von hypothetischen Volumenanteilen die gemessenen chemischen Zusammensetzungen von Cpx und dem entmischten Opx zur Berechnung einer integrierten chemischen Zusammensetzung des Cpx benutzt. Diese Zusammensetzung wurde für thermobarometrische Berechnungen mit Hilfe von $^{KO}T_{BK}$ verwendet, deren Ergebnisse mit denen der Grt-Opx-Thermometer verglichen wurden. Mit einer sukzessiven Erhöhung des Volumenanteils der Opx-Lamellen erniedrigt sich der Ca-Gehalt des integrierten Cpx und erhöht sich entsprechend die daraus berechnete Temperatur. Die beispielhafte Durchführung dieser Berechnungen für die Probe 1960/5 zeigt, daß mit einem Volumenanteil von ca. 93 % Cpx und ca. 7 % Opx-Lamellen eine chemische Zusammensetzung des integrierten Cpx erreicht wird, für den die mit $^{KO}T_{BK}$ (Ca-Verteilung zwischen Opx und Cpx) berechneten Temperaturen eine gute Übereinstimmung mit den mit $^{GO}T_{BK}$ (Fe-Mg-Verteilung zwischen Grt und Opx) berechneten Werten zeigen. Obwohl die genauen Volumenverhältnisse nicht sicher festgestellt werden können, entspricht dieses Ergebnis jedoch verhältnismäßig gut den abgeschätzten Volumenanteilen von Cpx und Opx-Lamellen. Dies würde darauf hinweisen, daß die Abkühlung, die in den Fe-Mg-Zonierungen der Granate dokumentiert ist, mit der durch die Entmischungs-Lamellen von Opx in Cpx (und umgekehrt) belegten Abkühlung identisch ist.

Übergangsmetall-Thermometer

Die gute Übereinstimmung der aus den Randzusammensetzungen berechneten Temperaturen nach ^{Sc}T_{SAL}, ^VT_{SAL}, ^{GO}T_{BK} und ^{KO}T_{BK} belegt wiederum eine gute Anpassung der Randkonzentrationen aller untersuchten Elemente an die herrschenden P-T-Bedingungen. Die Unterschätzung der Kerntemperaturen von ^{Sc}T_{SAL} und ^VT_{SAL} gegenüber ^{GO}T_{BK} wird durch die bessere Äquilibrierung der Pyroxene an die niedrigen Temperaturen relativ zu Grt verursacht. Die gute Übereinstimmung von ${}^{V}T_{SAL}$ mit ${}^{KO}T_{BK}$ verglichen mit der von ${}^{Sc}T_{SAL}$ mit ${}^{KO}T_{BK}$ könnte durch eine fortgeschrittenere Äquilibrierung von V gegenüber Sc aufgrund einer schnelleren Diffusionsgeschwindigkeit verursacht sein. Die systematische Überschätzung der Temperaturen durch ^{Ni}T_{OG} ist dagegen offensichtlich eine Folge der empirischen Kalibrierung von O'Reilly & Griffin (1995). Die Druckbedingungen der zur Kalibrierung des Ni-Thermometers verwendeten Proben liegen zum größten Teil im Bereich von 4.5-7.0 GPa und damit deutlich höher im Vergleich zu den hier untersuchten Proben. Da der Einfluß des Drucks bei der Kalibrierung nicht berücksichtigt wurde, verursacht dies möglicherweise die überhöhten Temperaturen, welche ^{Ni}T_{OG} liefert. Abgesehen vom vernachlässigten Druckeinfluß ergibt die zur Kalibrierung durchgeführte Regression lediglich ein sehr niedriges $r^2 = 0.545$. Beides deutet darauf hin, daß die Anwendung dieses Thermometers mit großen Unsicherheiten belastet ist und die deutlich überhöhten Temperaturen, welche dieses Thermometer liefert, auf die ungenügende Kalibrierung zurückzuführen sind. Die für die Kerne und auch für einen Teil der Ränder aus den Co-Gehalten bestimmten Temperaturen (^{Co}T_{SAL}), welche relativ zu ^{KO}T_{BK} zu hoch sind, stellen ebenso ein Problem dar. Die Kalibrierung dieses Thermometers ergab bei der Regression ein hohes r^2 von 0.95. Ebenso zeigten Seitz et al. (1999), daß die Unterschiede zwischen ^{Co}T_{SAL} und ^{KO}T_{BK} für die zur Kalibrierung benutzten Proben meist < 50 °C waren. Beides belegt, daß die zu hohen Temperaturen nach ^{Co}T_{SAL} nicht durch die Kalibrierung des Thermometers verursacht sein sollten. Interessant ist jedoch, daß die aus den Kern- und z.T. auch die aus den Randzusammensetzungen berechneten Temperaturen nach ^{Co}T_{SAL} und ^{GO}T_{BK} innerhalb der Fehler gut übereinstimmen. Dies weist möglicherweise auf eine unvollständige Äquilibrierung der Pyroxene in Bezug auf Co hin. Es stellt sich jedoch die Frage, warum das zweiwertige Co deutlich langsamer diffundieren sollte als diese bereits nahezu vollständig äquilibrierten Elemente. Obwohl sich für Co²⁺ im Vergleich zu Fe²⁺, Mg²⁺ und Ca²⁺ eine höhere Kristallfeldstabilisierungsenergie (Burns 1993) ergibt, sollte dieser Effekt nicht groß genug sein, um die deutlich langsamere Diffusion zu verursachen. Zusätzlich bewirkt der geringere Radius von Co²⁺ im Vergleich zu Fe²⁺, Mg²⁺ und Ca²⁺ (unter der Voraussetzung einer übereinstimmenden Platzbesetzung im Granat) (Shannon 1976) eine schnellere Diffusion dieses Ions. Dies alles bewirkt, daß im Moment für die mit ^{Co}T_{SAL} berechneten hohen Temperaturen keine zufriedenstellende Erklärung zu finden ist.

Ergebnisse der Thermobarometrie an den "primären" Mineralen

In den Proben, in denen die Fe-Mg-Zonierung in Grt_P eine Abkühlung anzeigt, geben die aus den Kernzusammensetzungen nach ^{GO}T_{BK} und ^{GO}T_H berechneten Temperaturen im wesentlichen die Temperatur vor der Abkühlung an. Die Pyroxen-Thermometer ^{KO}T_{BK} und ^OT_{BK} bestimmen für die Kernzusammensetzungen dagegen im wesentlichen die Temperatur nach der Abkühlung. Die Grt-Cpx-Thermometer ^{KO}T_{K1} und ^{KO}T_{K2} werden aufgrund der obigen Argumente, die für die aus den Kernzusammensetzungen berechneten Temperaturen eine fehlende Relevanz belegen, im weiteren nicht verwendet. Die gute Übereinstimmung aller aus den Randzusammensetzungen berechneten Temperaturen der Ränder hin. Da ^{GO}T_{BK} und ^{GO}T_H sowohl für die aus den Kern- als auch aus den Randzusammensetzungen berechneten Temperaturen sehr gut übereinstimmende Ergebnisse liefern, wird im weiteren nur ^{GO}T_{BK} verwendet. Dieses Thermometer bildet zusammen mit ^{KO}T_{BK}, ^OT_{BK} und ^{GO}P_{BK} ein intern konsistentes Set von Thermobarometern (Brey & Köhler 1990b), das zur

Bestimmung der Druck- und Temperaturbedingungen verwendet wird. Die Festlegung der P-T-Bedingungen vor und nach der Abkühlung erfolgt durch die Kombination von ${}^{GO}T_{BK}$ und ${}^{GO}P_{BK}$ sowohl für die Kern- als auch für die Randzusammensetzungen. Die damit berechneten Ergebnisse der untersuchten Proben sind in Tab. 4.1-3 aufgeführt.

Tab. 4.1-3 Ergebnisse der thermobarometrischen Untersuchungen an den Proben. Die Bestimmung der P-T-Bedingungen, die sich aus den Kern- und Randzusammensetzungen ergeben, erfolgt durch die Kombination desbFe-Mg-Thermometers ${}^{GO}T_{BK}$ (Brey & Köhler 1990b) mit dem Al-in Opx-Barometer ${}^{GO}P_{BK}$ (Brey & Köhler 1990b). Der angegebene Fehler entspricht einer 1 σ -Standardabweichung.

Probe	1958/2	1960/3	1960/4	1960/5	1960/6	771/1	771/2
T _{Kern} [°C]	970 ± 36	$1034\pm\!46$	1030 ± 55	$1066\pm\!46$	$1031\pm\!41$	926 ± 50	$926\pm\!42$
P _{Kern} [GPa]	1.41 ± 0.05	2.45 ± 0.20	2.48 ± 0.57	2.51 ± 0.19	2.45 ± 0.07	1.46 ± 0.09	2.17 ± 0.03
$T_{\text{Rand}} [^{\circ}\text{C}]$	$1066\pm\!46$	712 ± 48	$716\pm\!49$	753 ± 17	$859\pm\!20$	805 ± 57	748 ± 17
P _{Rand} [GPa]	1.29 ± 0.04	0.52 ± 0.10	0.18 ± 0.12	0.58 ± 0.22	0.93 ± 0.09	0.90 ± 0.14	0.87 ± 0.16

4.1.3.5 Thermobarometrie an den Mineralen der Reaktionszonen

In den Proben finden sich drei verschiedene Arten von Reaktionszonen (siehe Kap. 4.1.2), die jedoch nicht immer alle gleichzeitig auftreten. Die Reaktionszonen 1 um Granat entstehen durch eine Reaktion mit dem umliegenden Cpx und/oder Opx und bestehen aus variierenden Paragenesen von Opx, Spl, Pl, Cpx, Ol und Am. Unabhängig von der umliegenden Reaktionszone ist der Granat im Randbereich wahrscheinlich isochemisch in einen nach innen feinkörniger werdenden Kelyphit zerfallen. Dieser besteht aus Opx, Pl und Spl. Die zweite Reaktion (Reaktionszone 2) ist die Umwandlung von Jd-reichem Cpx in ein 2-Phasen-Gemenge aus Pl und Jd-armem Cpx.

Obwohl die Gleichgewichtseinstellung in den Reaktionszonen oft nur lokal erreicht wird, können die dort vorhandenen Minerale zur Thermobarometrie verwendet werden. Die Paragenesen der Reaktionszonen 1 und 2 ermöglichen die Nutzung des Spl-Ol-Thermometers ($^{SO}T_B$: Ballhaus et al. 1991, $^{SO}T_J$: Jianping et al. 1995), des Jd-Ab-Qtz-Barometers ($^{JAQ}P_H$: Holland 1980) und des Spl-Barometers ($^{SP}C_W$: Carroll Webb & Wood 1986). In Tabelle 4.1-4 sind die berechneten Temperaturen (für P = 1.0 GPa) und Drücke aufgeführt.

Die mit dem Opx-Thermometer ${}^{O}T_{BK}$ für die Kernzusammensetzungen berechneten Ergebnisse liegen für die Proben 1958/2, 1960/4, 1960/5 und 771/2 im Bereich der aus den Randzusammensetzungen der primären Minerale berechneten Temperaturen. Die Probe 1958/2 zeigt dabei in Übereinstimmung mit der durch die Zonierungen dokumentierten Aufheizung hohe Temperaturen für die Bildung der Reaktionszonen. Für die übrigen Proben sind die berechneten Temperaturen jedoch im Einklang mit den aus den Randzusammensetzungen erhaltenen Daten sehr niedrig. Aufgrund der nur sehr geringen Änderung der Temperatur des Übergangs vom Spinell-Peridotit- zum Granat-Peridotit-Stabilitätsfeld in einem Temperaturbereich von ca. 700-900 °C (Carroll Webb & Wood 1986) deutet dies trotz der in den Zonierungen um die Lamellen belegten Aufheizung (siehe unten) eher auf eine Dekompression als Ursache der Bildung dieser Reaktionszonen hin.

Tab. 4.1-4 Ergebnisse der Thermobarometrie an den Mineralen (Kernzusammensetzungen) in den Reaktionszonen um Grt_P. Die angegebenen Temperaturen wurden für einen Druck von 1.0 GPa berechnet. Für die Druckberechnung wurden Temperaturen von 700 (${}^{S}P_{CW}$) bzw. 700 und 1100 °C (${}^{JAQ}P_{H}$) vorgegeben. ${}^{so}T_{B}$: Ballhaus et al. (1991) , ${}^{so}T_{J}$: Jianping et al. (1995), ${}^{JAQ}P_{H}$: Holland (1980), ${}^{S}P_{CW}$: Carroll Webb & Wood (1986).

Probe	^{so} T _B [°C]	^{so} T _J [°C]	^{ко} Т _{вк} [°С]	^о Т _{вк} [°С]	^s P _{Cw} [GPa]	^{JAQ} P _H [GPa]	^{JAQ} P _H [GPa]
					700 °C	700 °C	1100 °C
1958/2			1028 ± 5	$963\ \pm 10$	1.41 ± 0.02		
1960/3	$997\ \pm 45$	$1070\ \pm 36$				$0.31 \ \pm 0.07$	$0.22 \ \pm 0.10$
1960/4			$748\ \pm 40$	$767\ \pm 32$	$1.36\ \pm 0.01$		
1960/5			$1064\ \pm 82$	$730\ \pm 28$	1.42 ± 0.01	$0.92 \ \pm 0.03$	$1.06 \ \pm 0.04$
771/1						$0.75 \ \pm 0.08$	0.83 ± 0.12
771/2			$720\ \pm 21$	$745~\pm~9$	$1.48\ \pm 0.02$		

Die randlich aus dem primären Klinopyroxen gebildeten Pl-Cpx-Gemenge erlauben die Nutzung eines weiteren Barometers, welches auf dem Gleichgewicht zwischen koexistierendem Jadeit, Albit und Quarz beruht. Da in den hier untersuchten Proben kein Quarz vorhanden ist, handelt es sich bei den berechneten Drücken immer nur um maximale Druckwerte. Das Jd-Ab-Qtz-Barometer ^{JAQ}P_H liefert Maximaldrücke, die sehr ähnlich zu den aus den Randzusammensetzungen der "primären" Minerale berechneten Drücken sind (Tab. 4.1-4). Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß es sich bei der Bildung dieser Cpx-Pl-Gemenge um ein relativ spätes Ereignis handelt. Problematisch ist lediglich die zur Ausführung der Reaktion notwendige Zufuhr von freiem SiO₂, welches ursprünglich nicht in der Probe vorhanden ist. Mögliche Lieferanten dieser Komponente sind infiltrierende Fluide oder Schmelzen (Harley 1989), deren Existenz anhand von sekundären Fluideinschlüssen in den Mineralen und Gläsern entlang der Korngrenzen nachgewiesen werden kann.

4.1.3.6 Thermobarometrie an den Pyroxen-Entmischungs-Systemen

In den meisten Proben finden sich Opx-Entmischungen in Cpx; seltener sind auch Cpx-Entmischungen in Opx zu erkennen (siehe Kap. 4.1.2). Aufgrund der starken Temperatur- und geringen Druckabhängigkeit des Pyroxen-Solvus ist für diese Entmischungen, wie auch für die Zonierungen von X_{Mg} in Granat, eine Temperaturabnahme verantwortlich. Die Ca-Zonierungen, die im primären Cpx im Kontakt zu den Entmischungslamellen ausgebildet sind, deuten in einigen Proben dagegen auf eine kurzfristige Aufheizung hin. In Tab. 4.1-5 sind die aus den Randzusammensetzungen der Lamellen und des umgebenden Wirtskristalls berechneten Temperaturen aufgelistet. Vergleicht man diese mit den aus den Randzusammensetzungen der primären Minerale nach KOTBK berechneten Temperaturen (KOTBK-R), so zeigt sich, daß die aus den Lamellen berechneten Temperaturen mit Ausnahme der Proben 771/1 und 771/2 gut übereinstimmen. Dies deutet darauf hin, daß die Aufheizung bereits den Ca-Gehalt der Px-Lamellen sowie der Cpx_P-Körner im Kontakt zu den Lamellen und die äußersten Randbereiche der Cpx_P-Körner modifiziert hat. Dies zeigt sich z.B. in der Ca-Zonierung eines Cpx_P-Korns der Probe 1958/2, dessen beide Randpunkte im Vergleich zum restlichen Korn deutlich geringere Ca-Gehalte aufweisen (Abb. 4.1-37). Dies würde implizieren, daß die aus den Pyroxen-Randzusammensetzungen berechneten Temperaturen nicht den Temperaturwerten nach der Abkühlung entsprechen, sondern diese leicht überschätzen.

Tab. 4.1-5 Ergebnisse der thermobarometrischen Berechnungen für die Px-Entmischungen. Die Temperaturen wurden für angenommene Drücke von 1.0 und 2.0 GPa berechnet. Das 2-Pyroxen-Thermometer ${}^{KO}T_{BK}$ und das Opx-Thermometer ${}^{O}T_{BK}$ (Brey & Köhler 1990b) liefern übereinstimmende Ergebnisse und stimmen mit Ausnahme der Proben 771/1 und 771/2 mit den berechneten Randtemperaturen (${}^{KO}T_{BK-R}$) überein.

Probe	$^{KO}T_{BK-R}$ [°C]	P [GPa]	$^{KO}T_{BK}$ [°C]	$^{O}T_{BK}$ [°C]	P [GPa]	^{ко} Т _{вк} [°С]	^о Т _{вк} [°С]
1960/3	781 ± 66	2.0	831 ± 7	904 ± 20	1.0	815 ± 7	859 ± 20
1960/4	$724~\pm~54$	2.0	800 ± 5	$857~\pm~38$	1.0	784 ± 5	814 ± 37
1960/5	$852\ \pm\ 137$	2.0	$882~\pm~37$	$966~\pm~62$	1.0	$864~\pm~36$	919 ± 59
1960/6	$880~\pm~41$	2.0	$926~\pm~26$	$999~\pm~28$	1.0	$909~\pm~26$	951 ± 27
771/1	$758~\pm~33$	2.0	$883\ \pm 127$	$886~\pm~56$	1.0	$862 \hspace{0.1in} \pm \hspace{0.1in} 125$	842 ± 53
771/2	739 ± 51	2.0	844 ± 41	874 ± 12	1.0	$827~\pm~40$	830 ± 12

4.1.3.7 Zusammenfassung der P-T-Geschichte

Übereinstimmendes Merkmal aller Proben mit Ausnahme der Probe 1958/2, welche eine Aufheizung anzeigt, ist eine frühe Temperaturabnahme, die anhand der Zonierungen von X_{Mg} in Granat sowie der Entmischungen in den primären Pyroxenen dokumentiert wird. Gegen Ende oder möglicherweise auch erst nach der Abkühlung setzte eine Dekompression ein. Diese wird im wesentlichen durch die Zonierungen des Al-Gehaltes in den Pyroxenen sowie möglicherweise ebenfalls durch die Ti-Zonierungen in den Granaten belegt. Die Bildung der Reaktionszonen um die Granate ist ebenso die Folge dieser Druckentlastung. Dies zeigt sich in den niedrigen Temperaturen, die aus den Mineralzusammensetzungen der dort vorhandenen Phasen berechnet werden, sowie in der Anwesenheit von Pl in der Reaktionszone, in den geringen Korngrößen der Phasen in der Reaktionszone und in der insgesamt sehr unvollständig abgelaufenen Reaktion. Das letzte in den Proben dokumentierte thermische Ereignis ist eine kurzfristige Aufheizung. Diese hat bereits die äußersten Ränder der primären Pyroxene beeinflußt, so daß für die relevanten Proben die aus den Lamellen und den Randzusammensetzungen berechneten Temperaturen eine gute Übereinstimmung zeigen.

Möglicherweise handelt es sich hierbei um dasselbe thermische Ereignis, welches die erhöhten, aus den Randzusammensetzungen berechneten Temperaturen der Probe 1958/2 verursacht hat. Die vermutlich isochemische Bildung der Kelyphite um die Granate (Henjes-Kunst & Altherr 1992), die nach den Reaktionszonen entstanden sind, steht vermutlich in Zusammenhang mit dem Transport der Xenolithe im Wirtsmagma an die Oberfläche.

4.1.4 Verteilung von Sc, V, Co, Ni, Cr und Ti zwischen Grt, Cpx und Opx

4.1.4.1 Einführung

Der Verteilungskoeffizient *D* eines Spurenelementes M (bzw. des Oxids MO) der Konzentration *C* zwischen zwei Phasen α und β ist definiert als (Beattie et al. 1993)

$${}^{\alpha-\beta}D_M = \frac{C_{MO}^{\alpha}}{C_{MO}^{\beta}}.$$
(4.1-1)

Wird die Konzentration in molaren Einheiten angegeben, so ergibt sich der molare Verteilungskoeffizient

$${}^{\alpha-\beta}D_{M^*} = \frac{C^{\alpha}_{M^{O^*}}}{C^{\beta}_{M^{O^*}}}.$$
(4.1-2)

Wird der Verteilungskoeffizient bezüglich eines Referenzkations N normiert, so erhält man den Austauschkoeffizienten

Der Verteilungs- bzw. Austauschkoeffizient hängt von Druck und Temperatur sowie von der chemischen Zusammensetzung beider Phasen ab. Dies wurde bereits in einigen Untersuchungen empirisch bestätigt. Shimizu & Allègre (1978) konnten in Granat-Peridotiten eine Abnahme von ^{G-K} K_D ^{Mn} sowie eine Zunahme von ^{G-K} K_D ^V mit zunehmendem X_{Ca}^{Cpx} nachweisen. Die Ni-Verteilung zwischen Granat und Olivin wurde sowohl empirisch (Griffin et al. 1989, Ryan et al. 1996) als auch experimentell (Canil 1994, 1996, 1999) aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit als Thermometer kalibriert. O'Reilly & Griffin (1995) fanden in Mantel-Eklogiten und -Pyroxeniten Abhängigkeiten des Verteilungskoeffizienten verschiedener Spurenelemente zwischen Cpx und Grt von der Temperatur (Ni, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Ti), dem Druck (Ga, Ti) sowie von X_{Mg}^{Cpx} (Ni), X_{Ca}^{Grt} (Sr, Y, Zr) und X_{Jd}^{Cpx} (Ga, Zr, Ti). Harte & Kirkley (1997) untersuchten ebenfalls Eklogit-Xenolithe und fanden dabei eine Abnahme von ^{K-G}D für die Seltenen Erden, Y und Sr mit zunehmendem X_{Ca}^{Grt} und X_{Ca}^{Cpx} . Seitz et al. (1999) konnten aufgrund der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Verteilung von Sc, V, Co, Cr und Mn zwischen Cpx und Opx neue Spurenelementthermometer kalibrieren (siehe Kap. 3.1).

In Grt, Cpx und Opx der hier untersuchten Proben wurden die Übergangsmetalle mit der EPMA (Ti, Cr und Mn) bzw. der SIMS (Sc, V, Co und Ni) gemessen. Einzelpunktmessungen im Kern und am Rand zeigen z.T. deutlich unterschiedliche Konzentrationen dieser Elemente, was an Profilmessungen bestätigt werden konnte (s. Kap. 4.1.3). Die gute Übereinstimmung der aus den Randzusammensetzungen berechneten Temperaturen für nahezu alle Thermometer (siehe Kap. 4.1.3) deutet darauf hin, daß die Ränder der Minerale im Gleichgewicht waren. Die aus den Kernzusammensetzungen berechneten Temperaturen zeigen jedoch deutliche Unterschiede zwischen den Grt-Px-Thermometern und den Px-Thermometern (siehe Kap. 4.1.3). Zusammen mit den im Granat und in den Pyroxenen ausgebildeten chemischen Zonierungen deutet dies darauf hin, daß die Kerne bezüglich der entsprechenden Elemente höchstwahrscheinlich nicht im Gleichgewicht waren. Wie jedoch für das Beispiel der Fe-Mg-Verteilung zwischen Grt und Opx gezeigt wurde, entspricht die Verteilung dieser Elemente aufgrund der sehr geringen Änderungen des Fe/Mg-Verhältnisse im Opx mit der Temperatur und den noch erhaltenen ursprünglichen Fe- und Mg-Konzentrationen im Kernbereich der Granate im wesentlichen noch der Gleichgewichtsverteilung vor der Abkühlung (siehe Kap. 4.1.3). Dies trifft möglicherweise auch auf die Verteilung anderer Elemente zwischen den koexistierenden Phasen zu. Aus diesem Grund werden die Verteilungskoeffizienten nach Gl. 4.1-1 zwischen Cpx und Grt, Opx und Grt sowie Opx und Cpx sowohl für die Kern- als auch für die Randzusammensetzungen berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab. 4.1-6 a,b,c aufgelistet.

Es ist zu erkennen, daß es sowohl Unterschiede zwischen den für den Rand und den Kern berechneten Verteilungskoeffizienten einer Probe gibt, als auch Variationen zwischen verschiedenen Proben. Da es sich um unvollständig äquilibrierte Proben handelt, kann dies durch eine Änderung der Temperatur, des Druckes oder der chemischen Zusammensetzung der Minerale verursacht werden. Da jedoch die mineralchemischen Parameter X_{Mg}^{Cpx} , X_{Ca}^{Cpx} , X_{Jd}^{Cpx} , X_{Mg}^{Grt} und X_{Ca}^{Grt} , welche die Verteilungskoeffizienten maßgeblich beeinflussen (O'Reilly & Griffin 1995, Harte & Kirkley 1997, Shimizu & Allègre 1978), in den hier untersuchten Gesteinen nur geringe Variationen sowohl innerhalb als auch zwischen den Proben zeigen, sind P und T unter der Annahme eines Gleichgewichtszustandes die einzigen möglichen Ursachen für die Unterschiede der berechneten Verteilungskoeffizienten. Die Druck- und Temperaturbedingungen, die

K G
Tab. 4.1-6a Nach Gl. 4.1-1 berechnete molare Verteilungskoeffizienten ${}^{KO}D_{M^*}$ der Ubergangsmetalle zwischen
Cpx und Grt. Die Ergebnisse sind nach gemessenen Rand- und Kernzusammensetzungen getrennt. Der angeführte
Fehler ΔD_{M^*} entspricht einer 1 σ -Standardabweichung.

Probe	$^{\text{K-G}}D_{\text{Sc}^*}$	ΔD_{Sc^*}	$^{\text{K-G}}D_{\text{V*}}$	ΔD_{V^*}	$^{\text{K-G}}D_{\text{Co}^*}$	ΔD_{Co^*}	$^{\text{K-G}}D_{\text{Ni}^*}$	$\Delta D_{ m Ni^*}$	$^{\text{K-G}}D_{\text{Ti}^*}$	ΔD_{Ti^*}	$^{\text{K-G}}D_{\text{Cr}^*}$	ΔD_{Cr^*}	^{K-G} D _{Mn*}	ΔD_{Mn^*}
Rand														
1958/2	0.27	0.01	4.32	0.24	0.57	0.05	3.55	0.27	3.20	1.39	0.86	0.43	0.13	0.04
1960/3	0.50	0.01	11.5	2.88	0.65	0.25	8.06	2.19	3.61	2.49	0.64	0.12	0.08	0.04
1960/4	0.70	0.30	6.71	3.97	1.28	0.94	3.01	1.47	7.64	4.94	0.51	0.10	0.08	0.04
1960/5	0.54	-	11.2	-	0.52	-	5.50	-	5.13	3.07	0.63	0.17	0.07	0.04
1960/6	0.48	-	10.0	-	0.49	-	7.01	-	11.2	5.74	0.71	0.11	0.08	0.02
711/1	0.54	-	6.87	-	0.31	-	10.7	-	9.01	5.64	0.86	0.32	0.07	0.04
711/2	-	-	-	-	-	-	-	-	13.5	8.68	0.95	0.26	0.05	0.04
Kern														
1958/2	0.53	0.04	3.34	0.14	0.65	0.06	5.35	2.00	2.08	0.61	0.99	0.43	0.11	0.04
1960/3	0.44	0.07	2.63	0.35	0.55	0.07	5.61	0.76	1.58	0.15	0.47	0.07	0.11	0.05
1960/4	0.35	0.05	3.89	0.70	0.65	0.07	3.50	0.96	2.44	0.90	0.42	0.04	0.09	0.03
1960/5	0.58	0.03	3.40	0.14	0.56	0.03	4.86	0.43	2.15	0.68	0.49	0.21	0.12	0.04
1960/6	0.51	0.04	3.93	0.11	0.54	0.04	6.78	1.27	2.69	1.21	0.50	0.11	0.08	0.02
711/1	0.53	0.04	5.80	0.48	0.57	0.03	6.41	0.53	2.53	0.84	0.60	0.18	0.10	0.05
711/2	0.43	0.06	6.14	0.63	0.60	0.05	9.62	1.23	4.04	2.14	0.64	0.23	0.07	0.04

Tab. 4.1-6b Aus den Kern- und Randzusammensetzungen berechnete molare Verteilungskoeffizienten ${}^{O-G}D_{M^*}$ der Übergangsmetalle zwischen Opx und Grt. Die angegebenen Fehler ΔD_{M^*} entsprechen einer 1 σ -Standardabweichung.

Probe	$^{\text{K-G}}D_{\text{Sc}^*}$	$\Delta D_{\rm Sc^*}$	$^{\text{K-G}}D_{\text{V*}}$	ΔD_{V^*}	^{K-G} D _{Co*}	ΔD_{Co^*}	^{K-G} D _{Ni*}	$\Delta D_{ m Ni^*}$	$^{\text{K-G}}D_{\text{Ti}^*}$	ΔD_{Ti^*}	$^{\text{K-G}}D_{\text{Cr}^*}$	ΔD_{Cr^*}	^{K-G} D _{Mn*}	ΔD_{Mn^*}
Rand														
1958/2	0.09	0.03	1.64	0.48	1.52	0.44	10.21	2.84	0.61	0.31	0.41	0.21	0.18	0.05
1960/3	0.07	0.01	2.94	0.08	2.09	0.34	22.2	18.57	0.42	0.31	0.23	0.07	0.14	0.04
1960/4	0.07	-	1.61	-	1.25	-	26.0	-	0.63	0.51	0.18	0.06	0.14	0.04
1960/5	0.07	0.01	2.13	0.41	1.54	0.12	21.7	5.60	0.47	0.35	0.23	0.08	0.16	0.09
1960/6	0.08	0.02	2.77	0.33	1.99	0.05	7.18	4.52	1.28	0.71	0.26	0.07	0.15	0.03
711/1	0.11	-	3.57	-	2.09	-	31.4	-	1.05	0.71	0.36	0.18	0.14	0.04
711/2	0.05	0.02	2.85	0.46	1.42	0.09	26.3	1.96	1.43	1.12	0.31	0.08	0.10	0.04
Kern														
1958/2	0.10	0.01	1.01	0.07	1.54	0.13	11.9	4.19	0.33	0.12	0.44	0.20	0.15	0.04
1960/3	0.05	0.002	0.46	0.02	1.39	0.04	13.3	1.44	0.28	0.07	0.13	0.03	0.20	0.07
1960/4	0.05	0.01	0.69	0.18	1.46	0.11	6.94	1.55	0.34	0.17	0.13	0.04	0.20	0.05
1960/5	0.07	0.01	0.53	0.06	1.46	0.09	12.8	0.95	0.30	0.13	0.13	0.08	0.16	0.05
1960/6	0.07	0.01	0.85	0.15	1.68	0.32	12.1	3.02	0.35	0.19	0.18	0.04	0.14	0.03
711/1	0.10	0.01	1.13	0.08	1.64	0.03	18.7	0.95	0.27	0.13	0.22	0.09	0.19	0.04
711/2	0.08	0.03	0.91	0.09	1.51	0.06	23.0	1.67	0.64	0.40	0.16	0.06	0.15	0.06

Tab. 4.1-6c Die molaren Verteilungskoeffizienten ${}^{O-K}D_{M^*}$ der Übergangsmetalle zwischen Opx und Cpx. Die Berechnung erfolgte sowohl für Kern- als auch für Randzusammensetzungen. Ein 1 σ -Fehler (ΔD_{M^*}) ist angegeben.

Probe	$^{\text{K-G}}D_{\text{Sc}^*}$	$\Delta D_{ m Sc^*}$	$^{\text{K-G}}D_{\text{V*}}$	ΔD_{V^*}	$^{\text{K-G}}D_{\text{Co}^*}$	ΔD_{Co^*}	$^{\text{K-G}}D_{\text{Ni}^*}$	$\Delta D_{ m Ni^*}$	$^{\text{K-G}}D_{\text{Ti}^*}$	ΔD_{Ti^*}	$^{\text{K-G}}D_{\text{Cr}^*}$	ΔD_{Cr^*}	^{K-G} D _{Mn*}	ΔD_{Mn^*}
Rand	0.23	0.01	0.21	0.02	2 20	0.27	1 11	0.32	0.10	0.07	0.47	0.26	1 49	0.50
1958/2 1960/3	0.25	0.01	0.51	0.02	2.29	0.27	2.22	0.32	0.19	0.07	0.47	0.20	1.48	1.00
1960/4 1960/5	0.12 0.10	0.02 0.02	$0.24 \\ 0.20$	0.04 0.03	2.80 3.11	0.12 0.04	2.47 2.89	$\begin{array}{c} 0.04 \\ 0.29 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.08 \\ 0.09 \end{array}$	$0.05 \\ 0.05$	0.35 0.37	0.12 0.11	1.83 2.10	1.04 1.61
1960/6 711/1	0.12	0.04	0.21	0.04	3.63 3.66	0.03	1.42	0.19 0.27	$0.11 \\ 0.12$	$0.04 \\ 0.05$	$0.37 \\ 0.41$	$0.09 \\ 0.17$	1.83 2.06	$0.48 \\ 1.41$
711/2	0.09	0.03	0.17	0.03	3.09	0.19	2.62	0.13	0.12	0.06	0.32	0.10	1.92	1.38

Probe	$^{\text{K-G}}D_{\text{Sc}^*}$	$\Delta D_{\rm Sc^*}$	$^{\text{K-G}}D_{\text{V*}}$	ΔD_{V^*}	K-GD _{Co*}	ΔD_{Co^*}	$^{\text{K-G}}D_{\text{Ni}^*}$	$\Delta D_{ m Ni^*}$	$^{\text{K-G}}D_{\text{Ti}^*}$	ΔD_{Ti^*}	$^{\text{K-G}}D_{\text{Cr}^*}$	ΔD_{Cr^*}	K-GD _{Mn*}	ΔD_{Mn^*}
Kern														
1958/2	0.19	0.002	0.31	0.01	2.30	0.10	2.24	0.26	0.16	0.04	0.45	0.23	1.46	0.69
1960/3	0.10	0.02	0.17	0.03	2.57	0.24	2.47	0.24	0.18	0.04	0.28	0.07	1.80	0.95
1960/4	0.14	0.03	0.17	0.04	2.40	0.11	2.16	0.16	0.14	0.05	0.31	0.10	2.25	0.99
1960/5	0.16	0.04	0.14	0.02	2.60	0.10	2.45	0.17	0.14	0.06	0.27	0.13	1.35	0.56
1960/6	0.14	0.02	0.23	0.04	3.33	0.52	2.06	0.55	0.13	0.04	0.35	0.08	1.83	0.56
711/1	0.17	0.02	0.19	0.05	2.83	0.26	2.70	0.10	0.11	0.04	0.36	0.14	1.98	1.10
711/2	0.16	0.04	0.16	0.03	2.58	0.17	2.49	0.26	0.16	0.06	0.25	0.06	2.06	1.15

Fortsetzung Tab. 4.1-6c

den für die Kerne und Ränder berechneten Verteilungskoeffizienten zugeordnet werden, sind mit Hilfe der Thermobarometrie bestimmt worden (siehe Kap. 4.1.3) und in Tab. 4.1-5 aufgelistet. Im folgenden sollen die möglichen Zusammenhänge zwischen P, T und ^{K-G}D, ^{O-G}D sowie ^{O-K}D untersucht werden.

4.1.4.2 Verteilung von Sc, V, Co, Ni, Cr und Ti zwischen Grt und Cpx

Abb. 4.1-52 zeigt die für die untersuchten Proben berechneten Verteilungskoeffizienten zwischen Grt und Cpx zusammen mit aus der Literatur entnommenen Daten (Mazzucchelli et al. 1992, Loock et al. 1990, Bocchio et al. 2000, O'Reilly & Griffin 1995) in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und X_{Ca}^{Grt} . Mazzucchelli et al. (1992) untersuchten die Verteilung von Spurenelementen zwischen Cpx und Grt in krustalen Gabbros. Loock et al. (1990) bestimmten Spurenelemente in mafischen Granuliten der Eifel, während Bocchio et al. (2000) die Spurenelementverteilung zwischen Cpx und Grt in Eklogiten studierten. O'Reilly & Griffin (1995) untersuchten Mantel-Pyroxenite und -Eklogite bezüglich der Verteilung von Spurenelementen zwischen Grt und Cpx. Die im Rahmen dieser Studie berechneten Verteilungskoeffizienten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den oben genannten Literaturdaten. Insgesamt ist jedoch eine Korrelation von ln *D* mit der Temperatur, dem Druck oder X_{Ca}^{Grt} nicht eindeutig zu erkennen (Abb. 4.1-52). Einzige Ausnahme hiervon ist die Ti-Verteilung, die eine Zunahme von ^{K-G} D_{Ti} bei abnehmender Temperatur und abnehmendem Druck zeigt. Vernachlässigt man bei der V-Verteilung die Daten von Mazzucchelli et al. (1992), so zeigt sich dort ebenfalls eine Zunahme von ^{K-G} D_V bei abnehmender Temperatur und abnehmendem Druck.

Um eine Abhängigkeit der ln ^{K-G} D_{M^*} -Werte von *T* oder *P* zu bestimmen, wurden diese in Abb. 4.1-53 ohne die Literaturdaten sowohl für die Kern- als auch für die Randzusammensetzungen dargestellt. Wie oben erläutert wurde, stellen die aus den Kernzusammensetzungen



berechneten Verteilungskoeffizienten höchst wahrscheinlich keinen Gleichgewichtszustand mehr dar.

Abb. 4.1-52 Verteilungskoeffizienten von Sc, V, Co, Ni, Cr und Ti zwischen Cpx und Grt in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und X_{Ca}^{Grt} (= Ca / (Ca + Mg + Fe + Mn)) für die untersuchten Proben (schwarze Quadrate) und für Literaturdaten. Gelbe Rauten: Mazzucchelli et al. (1992), blaue Dreiecke: O'Reilly & Griffin (1995), grüne Kreise: Loock et al. (1990), rote Dreiecke: Bocchio et al. (2000).



Abb. 4.1-53 Molare Verteilungskoeffizienten ^{K-G} D_{M^*} von Sc, V, Co und Ni zwischen Cpx und Grt. Die roten Symbole geben die aus den Kernzusammensetzungen berechneten Verteilungskoeffizienten an, die grünen Symbole stellen die aus den Randzusammensetzungen berechneten Verteilungskoeffizienten dar. Die Fehlerbalken entsprechen einem 1 σ -Fehler.

Für ${}^{K-G}D_{Sc^*}$ und ${}^{K-G}D_{V^*}$ zeigt sich eine recht gute Korrelation sowohl der aus den Kern- als auch aus den Randzusammensetzungen berechneten Daten mit der Temperatur, wobei der Verteilungskoeffizient mit abnehmender Temperatur zunimmt (Abb. 4.1-53). Berücksichtigt man für ${}^{K-G}D_{Ni^*}$, ${}^{K-G}D_{Co^*}$ und ${}^{K-G}D_{Ti^*}$ sowohl die aus den Kern- als auch aus den Randzusammensetzungen erhaltenen Werte, so ist keine Korrelation mit P oder T zu beobachten. Dagegen zeigt sich für die aus den Randzusammensetzungen berechneten Verteilungskoeffizienten eine Abhängigkeit von T, wobei ^{K-G} D_{Ni^*} und ^{K-G} D_{Ti^*} mit abnehmender Temperatur abnehmen, während K-GD_{Co*} zunimmt. O'Reilly & Griffin (1995) fanden für K-GD_{Ti} dagegen eine Zunahme bei abnehmendem Druck sowie möglicherweise bei abnehmender Temperatur. K-GD_{Mn*} zeigt keine Abhängigkeit von der Temperatur oder dem Druck. Die Verteilungskoeffizienten der übrigen Elemente variieren unsystematisch, zeigen jedoch keine Abhängigkeit von der Temperatur oder dem Druck und wurden deshalb in Abb. 4.1-53 nicht dargestellt. Das unterschiedliche Verhalten von K-GD_{Sc*} und K-GD_{V*} auf der einen und K-GD_{Ni*} und K-GD_{Co*} auf der anderen Seite liegt vermutlich an einer unterschiedlich fortgeschrittenen Äquilibrierung dieser Elemente bei den niedrigeren P-T-Bedingungen nach der Abkühlung und der Dekompression. Die Verteilung der dreiwertigen Ionen Sc und V entspricht wenigstens für einen Teil der Proben noch den ursprünglichen P-T-Bedingungen, während sich die zweiwertigen Ionen Co und Ni bereits stärker an die veränderten Parameter angepaßt haben. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den in den Granaten gemessenen Zonierungen dieser Elemente. Während Sc und V sehr häufig starke Zonierungen zeigen, sind die Gehalte von Co und Ni meist stärker bzw. nahezu vollständig homogenisiert (Abb. 4.1-27, -33, -40, -42, -45, -46).

4.1.4.3 Verteilung von Sc, V, Co, Ni, Cr und Ti zwischen Grt und Opx

Die berechneten molaren Verteilungskoeffizienten der Übergangsmetalle zwischen Opx und Grt sind in Abb. 4.1-54 in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck dargestellt. Für die Verteilung von Spurenelementen zwischen Opx und Grt stehen leider keine Daten aus der Literatur zum Vergleich zur Verfügung. Von den hier berechneten Verteilungskoeffizienten zeigt $^{O-G}D_{V^*}$ die deutlichsten Änderungen mit einer Verringerung bei abnehmender Temperatur und abnehmendem Druck (Abb. 4.1-54). Fraglich ist jedoch auch hier wieder, ob die Verteilung von V zwischen Opx und Grt für die Kernzusammensetzungen noch einem Gleichgewichtszustand entspricht. $^{O-G}D_{Mn^*}$ zeigt eine sehr geringe Abnahme bei geringer werdender Temperatur.



Abb. 4.1-54 Die molaren Verteilungskoeffizienten ${}^{O-G}D_{M^*}$ von Sc, V, Co, Ni und Mn zwischen Opx und Grt. Die roten Symbole geben die aus den Kernzusammensetzungen berechneten molaren Verteilungskoeffizienten an, die grünen Symbole stellen die aus den Randzusammensetzungen berechneten molaren Verteilungskoeffizienten dar. Die Fehlerbalken entsprechen einem 1 σ -Fehler.

konstant zu sein. ^{O-G} D_{Sc^*} , ^{O-G} D_{Cr^*} und ^{O-G} D_{Ni^*} zeigen dagegen keine systematischen Variationen. Berücksichtigt man nur die aus den Randzusammensetzungen berechneten Verteilungskoeffizienten, so lassen sich außer einer möglichen Zunahme von ^{O-G} D_{V^*} mit zunehmendem Druck keine Regelmäßigkeiten feststellen.

4.1.4.4 Verteilung von Sc, V, Co, Ni, Cr und Ti zwischen Opx und Cpx

Abb. 4.1-55 stellt die Verteilung der Übergangsmetalle zwischen Opx und Cpx in den hier untersuchten Proben sowie nach Seitz et al. (1999) dar. Die molaren Verteilungskoeffizienten der zweiwertigen Kationen Mn, Co und Ni stimmen innerhalb der angegebenen Fehler für die Rand- und für die Kernzusammensetzungen gut überein. Die Ionenradien von Mn (0.81 Å, low spin), Co (0.79 Å, low spin) und Ni (0.83 Å) sind sehr ähnlich denen von Fe²⁺ (0.75 Å) und Mg (0.86 Å) in 8-facher Koordination (Shannon 1976). Vernachlässigt man den Effekt der Kristallfeldenergie (CFSE), so impliziert die ähnliche Größe und die gleiche Ladung dieser Ionen ähnliche Diffusionskoeffizienten aller dieser Ionen. Mn, Co und Ni zeigen ebenso wie X_{Mg} meist keine oder sehr selten schwache Zonierungen (Abb. 4.1-24, -26, -43, -47). In Kap. 4.1.3 wurde gezeigt, daß die schnellere Diffusion von Fe und Mg aufgrund der Bildung von Hochgeschwindigkeitsdiffusionswegen entlang der durch die Deformation erzeugten Dislokationen und entlang der durch die Lamellen in den Wirtspyroxenen gebildeten Phasengrenzen zu einer nahezu vollständigen Äquilibrierung dieser Elemente geführt hat. Derselbe Effekt ermöglicht eine nahezu vollständige Äquilibrierung der zweiwertigen Ionen Mn, Co und Ni und erklärt damit die gute Übereinstimmung der aus den Rand- und Kernzusammensetzungen berechneten molaren Verteilungskoeffizienten dieser Elemente. Ebenso stimmen die für die Randzusammensetzungen berechneten ^{O-K}D_{M*} verhältnismäßig gut mit der von Seitz et al. (1999) vorgegebenen Gleichgewichtsverteilung überein.

Die aus den Randzusammensetzungen berechneten Verteilungskoeffizienten von Sc, V und Ti zeigen ebenso innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen eine Übereinstimmung mit den Daten von Seitz et al. (1999), während die aus den Kernzusammensetzungen bestimmten Verteilungskoeffizienten für die angenommenen Temperaturen relativ zu der von Seitz et al. (1999) bestimmten Trendlinie zu niedrig sind, d. h. scheinbar zu niedrige Temperaturen anzeigen (Abb. 4.1-55). Dies wird höchst wahrscheinlich durch die fehlende Gleichgewichtseinstellung der Konzentrationen dieser Elemente im Kernbereich im Vergleich zum Randbereich verursacht. Dafür sprechen auch die meist deutlichen Zonierungen dieser Elemente in den Granaten



Abb. 4.1-55 Molare Verteilungskoeffizienten $^{O-K}D_{M^*}$ von Sc, V, Cr, Ti, Ni, Co und Mn zwischen Opx und Cpx in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck. Zusätzlich zu den aus den Kernananlysen (rote Rauten) und den aus den Randzusammensetzungen (grüne Rauten) berechneten sind die Verteilungskoeffizienten nach Seitz et al. (1999) (gelbe Rauten) dargestellt.

(z.B. Abb. 4.1-27, 4.1-40, 4.1-42). Die Cr-Verteilung zwischen Opx und Cpx in den hier untersuchten Proben zeigt innerhalb der Fehler keine Abhängigkeit von Druck oder Temperatur. Ebenso weicht sie von der durch Seitz et al. (1999) bestimmten Trendlinie sowohl für die aus den Kern- als auch aus den Randzusammensetzungen berechneten Verteilungskoeffizienten ab. Obwohl für die Cr-Diffusion in den Pyroxenen keine Daten zur Verfügung stehen, sind die scheinbar zu hohen, aus den Randzusammensetzungen berechneten Verteilungskoeffizienten von Cr zwischen Opx und Cpx möglicherweise die Folge einer im Vergleich zu den anderen Elementen höheren Schließungstemperatur.

4.1.4.5 Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Druck und Temperatur

Die sehr ähnliche chemische Zusammensetzung der verschiedenen Proben führt dazu, daß die Variationen der Verteilungskoeffizienten allein den Druck- und Temperaturänderungen zugeschrieben werden können. Trotz der offensichtlichen Probleme bezüglich der Gleichgewichtseinstellung der in den Kernen gemessenen Konzentrationen soll versucht werden, die Nutzbarkeit der untersuchten Übergangsmetallverteilungen als Thermometer oder Barometer einzuschätzen. Die aus den Kernzusammensetzungen berechneten Verteilungskoeffizienten werden aufgrund der Ungleichgewichte zwischen den Phasen eine mögliche Korrelation mit der Temperatur oder dem Druck verfälschen. Da die hier durchgeführten Berechnungen jedoch nicht dazu dienen sollen, eine tatsächliche Kalibrierung durchzuführen, sondern lediglich Hinweise auf weitere Forschungsmöglichkeiten geben sollen, wird dieser Effekt im weiteren vernachlässigt.

Die molaren Verteilungskoeffizienten aller gemessenen Übergangsmetalle wurden mittels einer multiplen linearen Regression an eine leicht modifizierte Form der Gl. 3.1-3 (Kap. 3.1) angepaßt:

$$-\ln D_* = a \frac{1}{T[K]} + b \frac{P[kbar]}{T[K]} + c$$
(4.1-4)

wobei *a*, *b*, und *c* Fit-Parameter darstellen. Die besten Ergebnisse ergeben sich für ^{O-G} D_{V^*} ($r^2 = 0.71$), ^{O-K} D_{Cr^*} ($r^2 = 0.63$), ^{O-K} D_{Ti^*} ($r^2 = 0.62$), ^{O-G} D_{Cr^*} ($r^2 = 0.55$), ^{O-K} D_{Sc^*} ($r^2 = 0.55$), ^{K-G} D_{Mn^*} ($r^2 = 0.50$), ^{O-K} D_{V^*} ($r^2 = 0.48$), ^{O-G} D_{Ni^*} ($r^2 = 0.47$) und ^{K-G} D_{Ti^*} ($r^2 = 0.46$). Die Parameter *a*, *b* und *c* für die entsprechenden Verteilungskoeffizienten sowie deren Fehler (1 σ -Abweichung) sind in Tabelle 4.1-7 aufgeführt. Aufgrund der unvollständigen Äquilibrierung der Proben ist die Zuordnung von Druck- und Temperaturdaten zu den Verteilungskoeffizienten ten der Kerne und Ränder möglicherweise nicht immer exakt (s.o.).

Vor allem für die Verteilung von V zwischen Orthopyroxen und Granat zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur und damit die Möglichkeit, diese Verteilung als Thermometer bzw. Barometer zu kalibrieren. Die Abhängigkeit der Verteilung von Übergangsmetallen zwischen Opx und Cpx von P und T, die sich durch eine verhältnismäßig gute Korrelation auszeichnet (Tab. 4.1-7), wurde bereits von Seitz et al. (1999) untersucht und für die Kalibrierung von Thermometern benutzt. Weitere mögliche Thermometer oder Barometer sind die Cr- und Ni -Verteilung zwischen Opx und Grt sowie die Mn- und Ti-

Verteilung zwischen Cpx und Grt (siehe auch O'Reilly & Griffin 1995). Die bereits hier in den z.T. unvollständig äquilibrierten Proben gefundene gute Korrelation dieser Verteilungskoeffizienten mit *T* und *P* ist für eine sinnvolle Kalibrierung als Thermometer oder Barometer noch nicht ausreichend. Sie kann aber als Grundlage für weitere Untersuchungen vor allem an äquilibrierten Gesteinen oder an experimentellen Phasen dienen, um diese Zusammenhänge genauer zu quantifizieren und daraus zusätzliche Thermobarometer zu kalibrieren.

Tab. 4.1-7 Ergebnisse der multiplen linearen Regression der molaren Verteilungskoeffizienten. Angegeben sind die nach Gl. 4.1-4 bestimmten Parameter *a*, *b* und *c* mit den entprechenden Fehlern Δa , Δb und Δc sowie der Korrelations-Koeffizient r^2 .

D	а	Δa	b	Δb	С	Δc	r^2
$^{ m O-G}D_{ m V^*}$	-979	2180	81	35	-0.42	2.24	0.713
$^{ m O-K}D_{ m Cr^*}$	1196	386	46	11	-0.82	0.55	0.633
$^{ m O-K}D_{ m Ti^*}$	1178	527	1	15	0.72	0.75	0.616
$^{\text{O-G}}D_{\text{Cr}^*}$	2340	972	95	27	-2.24	1.38	0.550
$^{\text{O-K}}D_{\text{V*}}$	2780	964	53	16	-1.39	0.99	0.511
$^{ m O-K}D_{ m Sc^*}$	3488	1188	32	19	-1.36	1.22	0.509
$^{\text{K-G}}D_{\text{Mn}^*}$	1639	592	24	17	0.34	0.84	0.497
$^{ m O-G}D_{ m Ni^*}$	-4869	2146	-29	35	1.77	2.20	0.469
$^{ ext{K-G}}D_{ ext{Ti}^*}$	-948	1752	53	49	-0.95	2.49	0.459

_

4.1.5 Verteilung von Li zwischen Grt, Opx und Cpx

4.1.5.1 Li-Gehalte in Grt, Opx und Cpx

Die Li-Verteilung zwischen Grt und Cpx bzw. zwischen Opx, Cpx und Ol in mafischen und ultramafischen Stoffsystemen ist unabhängig von der Temperatur, dem Druck und der chemischen Zusammensetzung des Gesamtgesteins und damit ein guter Indikator geochemischer Prozesse wie z.B. partielles Schmelzen, Kristall-Fraktionierung oder Fluid- und Schmelzinfiltration (Chan et al. 1999, Seitz & Woodland 2000, Woodland et al. 2001). Um diese Prozesse, welche möglicherweise die untersuchten Xenolithe beeinflußt haben, sichtbar zu machen, wurden Einzelpunkt- und Profilmessungen der Li-Gehalte in den drei Hauptphasen der untersuch-Granat-Websterite und Granat-Klinopyroxenits mittels Sekundärionenten des Massenspektrometrie (SIMS) durchgeführt. Tab. 4.1-8 zeigt eine Auflistung der in Grt, Opx und Cpx gemessenen Li-Gehalte.

Tab. 4.1-8 Die Li-Gehalte $[\mu g/g]$ in den verschiedenen Phasen der untersuchten Xenolith-Proben. Im allgemeinen sind die Li-Gehalte in Cpx am höchsten und in Grt am niedrigsten. Eine Ausnahme bildet die Probe 1960/4, in welcher Opx die höchsten Li-Gehalte zeigt. In dieser Probe treten auch sehr hohe Li-Gehalte in den Granaten auf.

	1958/2	1960/3	1960/4	1960/5	1960/6	771/1	771/2
Grt	0.113-0.346	0.260-0.583	0.270-1.34	0.324-0.974	0.120-0.220	0.123-0.302	0.266-0.561
Opx	1.07-1.45	0.590-1.04	0.794-1.77	1.04-2.18	0.731-1.24	0.719-1.55	0.866-1.37
Срх	1.33-1.52	0.850-1.41	0.676-1.12	1.40-2.08	0.851-1.53	1.34-1.62	1.62-2.71

Die Li-Gehalte in den hier untersuchten Proben liegen bei 0.6-2.2 (Opx), 0.7-2.8 (Cpx) und 0.1-1.3 μ g/g (Grt). Die in den Pyroxenen gemessenen Li-Konzentrationen stimmen gut mit den von Seitz & Woodland (2000) bestimmten Gehalten in Opx und Cpx von äquilibrierten Pyroxeniten (1-3 μ g/g) überein, während die Li-Gehalte in den Granaten z.T. deutlich über dem von Seitz & Woodland (2001) gemessenen maximalem Gehalt von 0.120 μ g/g liegen. Die hier gemessenen Li-Gehalte in Grt zeigen jedoch sehr ähnliche Werte verglichen mit den von Woodland et al. (2001) bestimmten Li-Konzentrationen in Granaten von Eklogiten und pyroxenitischen Xenolithen. Die Li-Gehalte der hier untersuchten Klinopyroxene entsprechen der "low-Li group" von Woodland et al. (2001).

Im allgemeinen nehmen die Li-Gehalte in den drei Phasen in der folgenden Reihenfolge ab: Cpx > Opx > Grt. Dies steht in Übereinstimmung sowohl mit der von Woodland et al. (2001) für Eklogite und Pyroxenite bestimmten Reihenfolge Cpx >> Grt als auch mit der von Seitz & Woodland (2000) für äquilibrierte Peridotite und Pyroxenite bestimmten Reihenfolge Ol > Cpx Opx >> Grt / Spl. Eine Ausnahme bildet nur die Probe 1960/4, in der die Li-Gehalte in Opx höher sind als in Cpx. Auffällig sind dort ebenfalls die sehr hohen Li-Gehalte der Granate.

Die niedrigen Li-Gehalte $(0.59-2.10 \ \mu g/g)$ in den Pyroxenen der hier untersuchten Granat-Websterite und -Klinopyroxenite deuten darauf hin, daß es sich um ehemalige unvollständig kristallisierte basaltische Schmelzen (Kummulate) handeln könnte (Seitz & Woodland 2000, Woodland et al. 2001).

4.1.5.2 Die Zonierungen von Li in Grt, Opx und Cpx

Die Li-Gehalte in den verschiedenen Phasen sind nicht homogen, sondern zeigen häufig Zonierungen (Abb. 4.1-56, -57, -58). Die chemischen Zonierungen von Li in Cpx sind meist sehr regelmäßig ausgebildet, wobei häufig die Konzentration vom Kern zum Rand zunimmt (Abb. 4.1-56 a). Manchmal ist eine eher unregelmäßige Zonierung zu erkennen, wobei der Li-Gehalt in mehreren kleinräumigen Bereichen sowie zum Rand einen Anstieg zeigt (Abb. 4.1-56 d,e). Der Cpx der Probe 1960/6 hat eine nahezu konstante Li-Konzentration. Innerhalb der Probe 1960/3 finden sich dagegen unterschiedliche Zonierungen. Die Li-Konzentration nimmt entweder vom Kern zum Rand ab oder zeigt eine asymmetrische Ausbildung mit einem Anstieg von einem Rand zum anderen (Abb. 4.1-56 c, f).

Die Li-Konzentrationen in Opx sind bis auf kleinere Unregelmäßigkeiten meist konstant (Abb. 4.1-57 a,b,d,e). In einem Opx der Probe 1960/5 findet sich eine komplexe Li-Zonierung mit einer lokalen Abnahme des Li-Gehaltes innerhalb des Kernbereiches, während er zum Rand zunimmt (Abb. 4.1-57 c). Ein Opx der Probe 771/2 zeigt wiederum einen asymmetrischen Anstieg des Li-Gehaltes von einem Rand des Korns zum anderen (Abb. 4.1-57 f). Die erhöhten Randkonzentrationen stimmen gut mit den Konzentrationen der homogenen Orthopyroxene der Probe 1958/2 überein, während der Opx der Probe 1960/3 deutlich niedrigere Li-Konzentrationen zeigt. Diese stimmen wiederum gut mit den im Kernbereich (1960/5) bzw. am Rand (771/2) gemessenen niedrigen Li-Konzentrationen in Opx anderer Proben überein.

Die Li-Gehalte in den Granaten streuen meist sehr stark, jedoch lassen sich zwei häufig auftretende Merkmale erkennen. Zum einen handelt es sich dabei um eine meist schwache Abnahme des Li-Gehaltes vom Kern zum Rand (Abb. 4.1-58 f,g,h,j). Unabhängig von der Art der Zonierung im Kernbereich findet sich häufig im äußersten Randbereich ein deutlicher Anstieg



des Li-Gehaltes (Abb. 4.1-58 a,b,d,f,g,h,i).

Abb. 4.1-56 Die Li-Zonierungen in Cpx. Häufig zeigt sich eine meist schwach ausgebildete Zunahme des Li-Gehaltes vom Kern zum Rand, die entweder regelmäßig über das gesamte Korn verteilt ist (a) oder mehrere kleinräumige Bereiche umfaßt (d,e). Der Li-Gehalt in Cpx der Probe 1960/6 ist nahezu konstant (b). Hingegen findet sich in Cpx der Probe 1960/3 eine Abnahme des Li-Gehaltes vom Kern zum Rand (c) bzw. eine asymmetrische Zunahme von einem Rand des Korns zum anderen (f). Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen einer 1 σ -Standardabweichung vom Mittelwert.



Abb. 4.1-57 Die Li-Zonierungen in Opx. Die Li-Gehalte in Opx zeigen im Gegensatz zu den Gehalten in Cpx meist keine regelmäßigen Zonierungen (a, b, d, e). In der Probe 1960/5 wurde eine komplexe Li-Zonierung gemessen, wobei die Gehalte innerhalb des Kernbereichs leicht abnehmen und sich zum Rand erhöhen (c). Der Li-Gehalt in einem Opx der Probe 771/2 zeigt einen asymmetrischen Anstieg über das gesamte Korn hinweg (f).



Abb. 4.1-58 Die Li-Zonierungen in Grt. Trotz der meist unsystematisch variierenden Li-Gehalte ist zu erkennen, daß die Konzentrationen häufig vom Kern zum Rand abnehmen (f, g, h, j). Auffällig ist das häufige Auftreten von deutlich erhöhten Li-Gehalten in den äußersten Randbereichen (a, b, d, f, h, i, j).

4.1.5.3 Interpretation der Li-Zonierungen

Die in Grt, Opx und Cpx gemessenen Li-Zonierungen lassen sich vermutlich zwei verschiedenen Ereignissen zuschreiben. Das erste ist in den Li-Zonierungen in den Granaten der Proben 771/1, 771/2 und, wenn auch sehr schwach, in der Probe 1960/4 zu erkennen. Diese zeigen eine Abnahme des Li-Gehaltes vom Kern zum Rand. Die nur noch sehr schwachen inneren Li-Zonierungen in diesen Granaten sowie die geringeren Korngrößen der koexistierenden Pyroxene deuten darauf hin, daß mögliche durch dieses Ereignis verursachte Zonierungen in den Pyroxenen nicht mehr erhalten sind. Das zweite Ereignis wird durch die starke Erhöhung der Li-Gehalte in den äußersten Randbereichen (< 500 µm) der Granate dokumentiert. Vergleicht man die z.T. sichtbare Anreicherung von Li in den Pyroxenen, so erstrecken sich die dortigen Li-Zonierungen im wesentlichen ebenfalls über Distanzen $< 500 \ \mu\text{m}$. Die Übereinstimmung zwischen beiden Bereichen deutet darauf hin, daß die randlichen Änderungen der Li-Konzentrationen in den Granaten und die vom Kern zum Rand zunehmenden Li-Gehalte in den Pyroxenen durch dasselbe Ereignis verursacht worden sind.

Da die Li-Verteilung zwischen Grt, Opx und Cpx weder von der Temperatur, dem Druck noch der Zusammensetzung des Gesamtgesteins oder der einzelnen Phasen abhängig ist (Seitz & Woodland 2000, Woodland et al. 2001), kann auch eine Veränderung dieser Parameter nicht die Ursache für die beobachteten Zonierungen sein. Damit bleiben zwei mögliche Ursache für die Bildung der Li-Zonierungen übrig. Zum einen kann es sich um ein Überbleibsel der durch die Kristallisation verursachten Ungleichgewichte handeln, zum anderen ist möglicherweise die Reaktion mit einer Schmelze oder einem Fluid für die Änderungen der Li-Konzentrationen verantwortlich.

Li ist bezüglich der Verteilung zwischen Grt, Opx oder Cpx und einer Schmelze oder einem Fluid ein mäßig inkompatibles Element. Experimentell wurden Verteilungskoeffizienten von 0.06-0.30 ($D_{Cpx-Fluid}$), 0.10-0.25 ($D_{Cpx-Schmelze}$), 0.005-0.480 ($D_{Grt-Schmelze}$) und 0.2 ($D_{Opx-Schmelze}$) zwischen einem Mineral und einer silikatischen Schmelze bzw. 0.04-0.08 ($D_{Cpx-Schmelze}$) zwischen Cpx und einer karbonatischen Schmelze bestimmt (Blundy & Wood 1994, Blundy et al. 1998, Brenan et al. 1998a, Brenan et al. 1998b, Van Westrenen et al. 1999, Blundy & Dalton 2000).

Da sich Li bei der Kristallisation von Grt, Cpx und Opx aufgrund der oben angegebenen Verteilungskoeffizienten in einer koexistierenden Schmelze anreichert, sollte sich der Li-Gehalt in diesen Mineralen (unter der Voraussetzung eines konstanten Verteilungskoeffizienten) mit fortschreitender Kristallisation erhöhen. In den Granaten, die deutliche Zonierungen im Kernbereich zeigen, verläuft die Zonierung jedoch genau umgekehrt zu diesem Trend. Dies schließt eine mögliche post-magmatische Äquilibrierung als Ursache zumindest der inneren Grt-Zonierungen aus. Aufgrund der deutlich geringeren Korngrößen der Pyroxene im Vergleich zu den Granaten und aufgrund des wegen des geringen Ionenradius (0.88 Å, 6-fache Koordination, Shannon 1976) und der geringen Ladung erwarteten hohen Diffusions-Koeffizienten von Li erscheint es ebenso nicht als wahrscheinlich, daß die zunehmenden Li-Gehalte in Cpx noch Anzeichen einer magmatischen Kristallisation darstellen.

Die Möglichkeit, die Li-Zonierungen durch metasomatische Ereignisse zu erklären, kann

mit Hilfe der oben angegebenen Verteilungskoeffizienten überprüft werden. Die Verringerung des Li-Gehaltes im Kernbereich der Granate (Probe 771/1, 771/2 und 1960/4) könnte durch eine Reaktion mit einer eher Li-armen Schmelze verursacht worden sein. Benutzt man die oben angegebenen Verteilungskoeffizienten von 0.005-0.480, so ergeben sich hypothetische Li-Gehalte der Schmelze von 0.2-20 μ g/g. Eine weitere Möglichkeit besteht in einer partiellen Schmelzbildung innerhalb der Proben und damit verbunden mit einer Abreicherung von Li in den Granaten. Da jedoch keine petrographischen Hinweise auf eine partielle Schmelzbildung in den Proben zu erkennen ist, kann diese Theorie als mögliche Erklärung vernachlässigt werden.

Die Li-Anreicherung in den Granaten und Pyroxenen könnte durch eine Reaktion mit einer Schmelze mit einem Li-Gehalt von 0.6-140 µg/g (Granat-Anreicherung) bzw. 16-17 µg/g (Klinopyroxen-Anreicherung) erklärt werden. Die starken Variationen von D_{Grt-Schmelze} sowie die dadurch verursachte Variation des berechneten Li-Gehalts in der Schmelze verhindern eine sinnvolle Interpretation dieser Ergebnisse in Bezug auf die Grt-Zonierungen. Dagegen ergeben die aus der Li-Anreicherung in Cpx berechneten Li-Gehalte der hypothetischen Schmelze konstante Werte (16-17 µg/g), welche im oberen Bereich der für MORB typischen Li-Konzentrationen von 3.6-16.6 µg/g liegen (Woodland et al. 2001 und dortige Referenzen) bzw. mit den in Alkalibasalten typischen Gehalten von ca. 10 µg/g zufriedenstellend gut übereinstimmen. Geht man davon aus, daß die metasomatischen Schmelzen bereits geringfügig durch eine Kristallfraktionierung verändert worden sind, so scheint ein metasomatischer Ursprung eine gute Erklärung für die Li-Zonierungen in Cpx darzustellen. Auch die z.T. asymmetrischen Zonierungen in Cpx und Grt ließen sich mit einer lokalen Infiltration von Schmelze gut erklären. Aufgrund der Beschränkung dieser Li-Anreicherung auf die äußersten Randbereiche der Cpx- und Grt-Körner muss es sich hierbei um ein sehr junges Ereignis handeln. Möglicherweise wurde damit diese metasomatische Überprägung durch die Reaktion der Granat-Websterite und -Klinopyroxenite mit dem alkalibasaltischen Wirtsmagma während des Transports zur Erdoberfläche verursacht.

4.1.5.4 Die Verteilung von Li zwischen Opx und Cpx

Abb. 4.1-59 zeigt die Li-Verteilung zwischen Opx und Cpx in den untersuchten Proben. In der Abbildung ist zusätzlich die Gleichgewichtsverteilung von Li zwischen beiden Phasen sowie der Bereich angegeben, dessen Li-Konzentrationen einem normalen Mantel entsprechen (Seitz & Woodland 2000). Die Li-Verteilung zwischen Opx und Cpx der Probe 1960/4 stimmt gut mit der Gleichgewichtskurve überein, ebenso zeigt die Probe 1958/2 nur sehr geringe Abweichungen von der Gleichgewichtsverteilung. Alle anderen Proben zeigen dagegen deutliche Abweichungen von der Gleichgewichts-Verteilung, wobei die Li-Gehalte in Cpx für vorgegebene Opx-Gehalte relativ zu den Gleichgewichtskonzentrationen erhöht sind.



Abb. 4.1-59 Die Li-Verteilung zwischen Opx und Cpx. Der hellgrau unterlegte Balken gibt die Lage der Gleichgewichtsverteilung zwischen beiden Phasen an (Seitz & Woodland 2000). Das mittelgraue Rechteck markiert die in (normalem) Mantel vorhandenen Li-Gehalte (Seitz & Woodland 2000). Die dreieckigen Symbole zeigen die Li-Konzentrationen in den Kernen der Mineralkörner an, die quadratischen Symbole entsprechen den Li-Konzentrationen der Ränder. Die dargestellten Pfeile verbinden die Zusammensetzungen aus den Kernen und Rändern derselben Körner. Die angegebenen Fehler entsprechen einer 1σ-Standardabweichung vom Mittelwert.

Der im Vergleich zu der Gleichgewichtsgeraden erhöhte Li-Gehalt der Klinopyroxene führt dazu, daß die Datenpunkte außerhalb des für einen normalen Mantel repräsentativen Bereichs zu liegen kommen. Seitz & Woodland (2000) deuten einen möglichen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der infiltrierenden Schmelzen und der daraus resultierenden Anreicherung von Li in bestimmten Phasen an. Dabei führt die Metasomatose durch eine mafische Silikatschmelze zu einer selektiven Erhöhung der Li-Gehalte im Cpx. Die hier zu beobachtenden Erhöhungen der Li-Gehalte sind im Vergleich zu den von Seitz & Woodland (2000) in den metasomatisch überprägten Proben gemessenen Gehalten deutlich geringer. Aufgrund der beobachteten Schmelzintrusionen in den Proben besteht jedoch zumindest die Möglichkeit, daß diese für die zu hohen Li-Gehalte der Klinopyroxene verantwortlich sind. Dies steht auch in Übereinstimmung mit der für die Zonierungen gefundenen Erklärung einer Reaktion mit einer infiltrierten Schmelze.

4.1.6 Diffusionsmodellierungen

Die untersuchten Xenolith-Proben des Marsabit-Schildvulkans dokumentieren eine dreiphasige thermo-barische Entwicklung. Die Abkühlung (Phase 1a) stellt das älteste thermische Ereignis dar und wurde hauptsächlich durch die Fe-Mg-Zonierungen in den Granaten belegt. Die Dekompression (Phase 1b), die mit Hilfe der Al-Zonierungen in den Pyroxenen nachgewiesen wurde, folgt im wesentlichen gegen Ende oder auch nach Beendigung der Abkühlung. Die Aufheizung, die sich in den Ca-Zonierungen in und in der Nähe der Opx-Entmischungslamellen in Cpx_P zeigt, stellte das jüngste thermische Ereignis (Phase 2) dar. Jede dieser drei aufgeführten Zonierungen ist für Diffusionsmodellierungen gut geeignet.

Diffusionsmodellierungen von chemischen Zonierungen in Mineralen werden hauptsächlich deshalb durchgeführt, um die zeitliche Änderung der Temperatur oder die Zeitdauer des thermischen oder druckbedingten Ereignisses zu bestimmen und damit Aussagen über die Ursachen dieser P-T-Änderungen in ihrem tektonischen Zusammenhang treffen zu können. Unabhängig von der Wahl des Modelles sind die in die Berechnungen einfließenden Diffusionskoeffizienten maßgeblich für die Ergebnisse verantwortlich. Daher werden zunächst die in der Literatur vorhandenen Diffusionskoeffizienten für Grt, Cpx und Opx vorgestellt und verglichen. Danach sollen zuerst die Ca*-Zonierungen $[Ca^* = Ca / (1 - Na)]$ in Cpx in Richtung der Opx-Entmischunglamellen (siehe 4.1.3) verwendet werden, um mit Hilfe eines einfachen, aus der Literatur entnommenen Diffusionsmodells die Zeitdauer der offensichtlich kurzfristigen Aufheizung (Phase 2) zu bestimmen. Als nächstes werden die Al_{Ts}-Zonierungen in Opx und Cpx in Richtung auf Granat benutzt, um die darin dokumentierte Dekompression (Phase 1b) zeitlich einzugrenzen. Die darauf folgende Modellierung der Fe- und Mg-Zonierungen in Granat, welche die Abkühlung (Phase 1a) anzeigen, erfolgen mit Hilfe des in Kap. 3.2 vorgestellten komplexeren Diffusionsmodells. Ziel dieser Berechnungen ist die Bestimmung der Abkühlungsrate und der Zeitdauer dieser Temperaturverringerung. Abschließend werden die vorher berechneten Abkühlungsraten genutzt, um die Diffusionskoeffizienten verschiedener Übergangsmetalle zu bestimmen.

4.1.6.1 Diffusionskoeffizienten

Granat

Granat ist aufgrund seiner kubischen Struktur und der damit verbundenen isotropen Diffusion sehr gut zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten geeignet. Dementsprechend existiert in der Literatur eine verhältnismäßig große Anzahl von experimentellen Untersuchungen zu diesem Thema. Die experimentelle Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erfolgt nach zwei Methoden. Die erste Methode benutzt Diffusionspaare, d.h. zwei Granate mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, die in direkten Kontakt zueinander gebracht werden und dann aufgrund der Konzentrationsgradienten diffusiv Elemente austauschen. Diese Methode liefert Selbstdiffusions- (D(I)) und/oder Interdiffusionskoeffizienten (D(I-J)) bzw. "effective binary diffusion coefficients" ($D_I(EB)$) mehrerer Elemente (z.B. Chakraborty & Ganguly 1992) (siehe Kap. 3.2). Bei der zweiten Methode wird auf einen Granat mit bekannter Zusammensetzung eine mit dem Oxid des zu messenden Isotops (z.B. ²⁶MgO) angereicherte HCI-Lösung aufgetragen. Aufgrund des Konzentrationsunterschiedes diffundiert dieses Isotop in den Granat hinein. Aus dem Diffusionsprofil wird der Tracerdiffusionskoeffizient D^*_{I} bestimmt (z.B. Chakraborty & Rubie 1996).

Elphick et al. (1985) untersuchten Spessartin-Almandin- und Pyrop-Almandin-Diffusionspaare bei 3.0-4.0 GPa und 1300-1500 °C und bestimmten Fe-Mn Interdiffusionskoeffizienten. Loomis et al. (1985) führten an diesen Daten numerische Modellierungen von Multikomponenten-Diffusionsprofilen durch und erhielten dadurch die Selbstdiffusionskoeffizienten von Fe, Mg und Mn in Spessartin-Almandin- und Pyrop-Almandin-Diffusionspaaren. D(Mg) zeigt dabei keine Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Granate, während D(Fe) in dem Spessartin-Almandin-Paar ungefähr um eine Größenordnung höher liegt als in dem Pyrop-Almandin-Paar. Cygan & Lasaga (1985) bestimmten die Tracerdiffusionskoeffizienten von ²⁵Mg bei 0.2 GPa, 750-950 °C und f_{O_2} im Bereich des HM-Puffers in einem Pyrop-reichen (Pyr₇₄Alm₁₅Gr₁₀Uv₁) natürlichen Granat. Chakraborty & Ganguly (1992) untersuchten natürliche Spessartin-Almandin-Diffusionspaare bei 1.4-3.5 GPa, 1100-1200 °C und f_{O_2} im Bereich des Graphit-O₂-Puffers und bestimmten unter Einbeziehung der Daten von Loomis et al. (1985) die Selbstdiffusionskoeffizienten von Fe, Mn und Mg. D(Mn) ist ungefähr eine Größenordnung höher als die nahezu übereinstimmenden D(Mg) und D(Fe). Zusätzlich postulieren Chakraborty & Ganguly (1991) eine Abhängigkeit der Diffusi-

onskoeffizienten von $(f_{O_2})^{1/6}$ in FeO-haltigen Granaten (siehe Kap. 3.2, Gl. 3.2-34). Normiert man die Daten von Cygan & Lasaga (1985) und Chakraborty & Ganguly (1991) auf einen Druck von 1 GPa und führt für die ersteren zusätzlich eine Normierung auf eine Sauerstoffugazität entsprechend des Graphit-O₂-Puffers durch, so zeigt sich zwischen den Ergebnissen beider Arbeiten eine gute Übereinstimmung. Dies weist darauf hin, daß es in dem Temperaturbereich von 750-1500 °C, über den sich die beiden Versuchsreihen erstrecken, keine Änderung des Diffusionsmechanismus gibt. Schwandt et al. (1995, 1996) bestimmten die Tracerdiffusionskoeffizienten von ²⁵Mg (in Pyr₆₆₋₇₂Alm₁₅₋₁₈Gr₁₁₋₁₄Spe₀₋₂) und ⁴⁴Ca (in Grossular) bei 1atm, 800-1000 °C und f_{O_2} entsprechend dem QFM-Puffer. Ihre Daten zeigen geringere Diffusionskoeffizienten für Ca im Gegensatz zu Mg im Einklang mit dessen größerem Ionenradius. Chakraborty & Rubie (1996) bestimmten die Tracerdiffusionskoeffizienten von ²⁶Mg bei 1 bar, 750-850 °C, f_{O2} (10-17.5) bzw. 8.5 GPa, 1300 °C in natürlichen Granaten (Pyr₅₀Alm₃₈Gr₁₀Sp₂, Pyr₂₁Alm₇₃Gr₅Sp₁). Ihre Daten zeigen einen möglichen leichten Anstieg von D_{Mg}^* mit ansteigendem Fe-Gehalt und bestätigen, daß es im Bereich von 750-1500 °C keine Änderung der Aktivierungsenergie und damit des Diffusionsmechanismus gibt. Ganguly et al. (1998) untersuchten Pyrop-Almandin-Diffusionspaare bei 2.2-4.0 GPa, 1057-1400 °C und f_{O_2} im Bereich des Graphit-O₂-Puffers und bestimmten die Selbstdiffusionskoeffizienten von Fe und Mg. Der Vergleich mit den Daten von Chakraborty & Ganguly (1992) zeigt eine deutliche Zunahme der Selbstdiffusionskoeffizienten von Fe (~ eine Größenordnung) und Mn (~ zwei Größenordnungen) von den Pyrop-Almandin-Diffusionspaaren (Chakraborty & Ganguly 1992) zu den Spessartin-Almandin-Diffusionspaaren (Ganguly et al. 1998). Freer & Edwards (1999) bestimmten den Interdiffusionskoeffizienten D(Ca-Fe,Mg) in Grossular-Almandin-Diffusionspaaren (Pyr₅Alm₇Gr₈₈, Pyr₁₄Alm₇₅Gr₇Sp₄ bzw. Pyr₁₂Alm₇₃Gr₁₅) bei 3.0 GPa, 900-1100 °C bzw. 1.5-3.25 GPa, 1000 °C.

Klinopyroxen

Brady & McCallister (1983) führten Experimente zur Homogenisierung von Pigeonit-Lamellen in einem natürlichen Diopsid durch und bestimmten damit in einem Temperaturbereich von 1150-1250 °C (P = 2.5 GPa) einen gemittelten Ca-Mg-Interdiffusionskoeffizienten. Dimanov & Ingrin (1995) untersuchten die Diffusion von ⁴⁴Ca in synthetischem Fe-freien Diopsid entlang der b-Achse mittels Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie für T = 1000-1380 °C. Ihre Untersuchungen zeigen, daß sich der Diffusionsmechanismus im Hochtemperaturbereich aufgrund einer verstärkten Bildung von Frenkel-Defekten ändert, wodurch es dort zu einer stark erhöhten Aktivierungsenergie der Diffusion kommt. Die Untersuchung der Diffusion von ⁴⁴Ca in natürlichem Fe-haltigen Diopsid (Dimanov et al. 1996) für T = 1000-1250 °C bestätigt die Existenz zweier Diffusions-Bereiche ober- und unterhalb von 1150 °C. Unterhalb dieser Grenze ist der Diffusionskoeffizient proportional zu dem Sauerstoffparitaldruck $p_{O_2}^{-0.14}$, für Temperaturen oberhalb dieser Grenze ist die Diffusion dagegen unabhängig von p_{O_2} . Die Diffusion von ⁴⁴Ca entlang der b- und c-Achse ist gleich schnell. Zusammen mit den Daten von Dimanov & Ingrin (1995) konnte eine Vergrößerung von D_0 mit steigendem Fe-Gehalt belegt werden. Dimanov & Jaoul (1998) erweiterten die Untersuchungen von Dimanov et al. (1996) zu Temperaturen bis zu 1320 °C ($p_{O_2} = 10^{-5} - 10^{-17}$ atm). Eine Analyse der vereinten Daten ergibt eine Einteilung der Ca-Diffusion in einen intrinsischen Bereich oberhalb von T = 1231 °C sowie einen extrinsischen Bereich unterhalb dieser Temperatur. Dimanov & Sautter (2000) bestimmten anhand von Diffusions-Paaren den (Fe, Mn)-Mg-Interdiffusionskoeffizient in natürlichem bei $p_{O_2} = 10^{-13} \cdot 10^{-18}$ atm Diopsid. Die experimentellen Bedingungen lagen und T = 900-1240 °C. Sautter et al. (1988) bestimmten mit Hilfe des "proton energy scanning" der Reaktion 27 Al(p, γ) 28 Si den Diffusionskoeffizient von Al in natürlichem Diopsid bei 1180 °C und 1 atm. Sautter & Harte (1990) führten Diffusionsmodellierungen an Cpx aus Eklogiten durch, die Entmischungen von Granat zeigen. Aus den Al-Zonierungen, die sich im Cpx in Richtung der Grt-Lamellen gebildet haben, bestimmten sie einen maximalen und minimalen Al-Diffusionskoeffizienten für T = 1200 °C, der das Ergebnis von Sautter & Harte (1990) umgrenzt. Da für die Al-Diffusion in Cpx weder die Aktivierungsenergie Q noch die Häufigkeitskonstante D_0 bekannt ist, ist eine Extrapolation auf andere Temperaturen nicht möglich. Überträgt man jedoch die für tetraedrisch koordinierte Ionen bestimmte Aktivierungsenergie von ca. 377 kJ/mol (90 kcal/mol) auf die Diffusion von Al in Cpx (Sautter et al. 1988), so lassen sich die oben genannten Daten der Al-Diffusion näherungsweise zu niedrigeren Temperaturen extrapolieren.

Orthopyroxen

Die Diffusion in Opx ist nur sehr ungenügend experimentell untersucht. Ganguly & Tazzoli (1994) bestimmten den Fe-Mg-Interdiffusionskoeffizient in Opx aus der Fraktionierung dieser Elemente zwischen den M1- und M2-Plätzen. Sie fanden dabei eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit ansteigendem Fe-Gehalt. Schwandt et al. (1998) bestimmten den Tracerdif-

fusionskoeffizient von ²⁵Mg in einem natürlichen Enstatit ($En_{88}Fs_{12}$) entlang der drei kristallographischen Achsen für T = 750-900 °C, P = 1 atm und f_{O_2} entsprechend dem IW-Puffer. Die Diffusion entlang der c-Achse ist geringfügig niedriger im Vergleich zur b- und a-Achse. Smith & Barron (1991) leiteten aus den Diffusionsmodellierungen von Al-Zonierungen in Opx einen minimalen Diffusionskoeffizienten für einen Druck von 1.8 bzw. 2.0 GPa und einer Temperatur von 745 bzw. 812 °C ab. Zur Extrapolation dieser Ergebnisse schlagen sie eine Aktivierungsenergie von 400 kJ/mol vor, welche in etwa dem von Sautter et al. (1988) verwendeten Wert von 377 kJ/mol entspricht.

Vergleich der Diffusionskoeffizienten

Abb. 4.1-60 zeigt in einem Arrhenius-Diagramm die Ergebnisse der oben genannten Untersuchungen. Die Daten wurden für einen gemeinsamen Druck von 1 bar berechnet, dagegen wurden keine Korrekturen bezüglich den f_{O_2} -Bedingungen durchgeführt. Eine Ausnahme bilden die Daten von Brady & McCallister (1983) und Smith & Barron (1991), die aufgrund der unbekannten Druckabhängigkeit nicht auf 1 bar normiert werden konnten. Die Darstellung der verschiedenen Diffusionskoeffizienten beschränkt sich auf die Temperaturbereiche, welche zur meist experimentellen Bestimmung der Diffusionskoeffizienten verwendet worden sind. Im Temperaturbereich von ca. 700-1200 °C scheint die Fe-Mg-Interdiffusion in Opx und Grt ähnlich schnell zu verlaufen, wobei diese in beiden Phasen mit ansteigendem Fe-Gehalt schneller wird. Im Cpx verläuft die Fe-Mg-Diffusion im Vergleich zu Opx und Grt dagegen langsamer. Das einzelne Datum zur Al-Diffusion in Cpx (Sautter et al. 1988) zeigt im Vergleich zur Ca-Diffusion ähnliche und zur Fe-Mg-Diffusion einen niedrigeren Diffusionskoeffizient. Der Datenpunkt zur Al-Diffusion in Opx (Smith & Barron 1991) liegt ebenfalls bei einem deutlich niedrigeren Diffusionskoeffizient im Vergleich zur Fe-Mg-Diffusion in diesem Mineral. Die zum Vergleich ebenfalls dargestellten Daten für die Diffusion in Olivin (Chakraborty 1997) zeigen, daß die Fe-Mg-Diffusion in diesem Mineral im Vergleich zu Opx, Grt und Cpx am schnellsten ist.

Die für die verschiedenen Elemente experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten in Granat variieren über mehrere Größenordnungen und erzwingen aus diesem Grund eine sorgfältige Auswahl der für die Diffusionsmodellierungen zu nutzenden Daten. Für die Modellierung der Granate werden aufgrund der folgenden Überlegungen die Daten von Ganguly et al. (1998) verwendet. Die chemische Zusammensetzung der Granate in den untersuchten Xenolithen ist ähnlich der in den Experimenten verwendeten chemischen Zusammensetzung der Granate, wodurch der Einfluß der Mineralzusammensetzung auf die Diffusionskoeffizienten minimiert wird. Desweiteren zeigt die gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von Ganguly et al. (1998) und Chakraborty & Rubie (1996), daß eine Extrapolation der Daten zu Temperaturen außerhalb des eigentlichen experimentellen Temperaturbereiches ohne große Fehler möglich ist. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Verfügbarkeit sowohl von Fe- als auch Mg-Diffusionskoeffizienten, welche die Berechnung eines Interdiffusionskoeffizienten aus diesen Daten ermöglicht. Zusätzlich kann aufgrund der ebenfalls bestimmten Druckabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten der Druck bei den Berechnungen berücksichtigt werden.



Abb. 4.1-60 Arrhenius-Diagramm der im Text vorgestellten Tracer-, Selbst- und Interdiffusionskoeffizienten in Grt, Opx, Cpx und Ol. Die Temperaturbereiche entsprechen den experimentellen Bedingungen. Die Berechnung erfolgt mit Ausnahme der Daten von Brady & McCallister (1983) sowie Smith & Barron (1991), für die keine Druckabhängigkeit angegeben ist, bei einem Druck von 1 bar. Korrekturen bezüglich der Sauerstoffugazität wurden dagegen nicht durchgeführt. C & G (Chakraborty & Ganguly 1992), G (Ganguly et al. 1998), F & E (Freer & Edwards 1999), S_{1,2,3} (Schwandt et al. 1995, 1996, 1998), C & R (Chakrabortie & Rubie 1996), G & T (Ganguly & Tazzoli 1994), S & B (Smith & Barron 1991), D & S (Dimanov & Sautter 2000), D & J (Dimanov & Jaoul 1998), B & M (Brady & McAllister 1983), C (Chakraborty 1997), S (Sautter et al. 1988).

4.1.6.2 Modellierung der Zonierungen von Ca und Al in den Pyroxenen

Da die primären Pyroxene im Gegensatz zu Granat keine sphärischen Körner ausbilden, ist die Modellierung der über das ganze Korn reichenden Diffusionsprofile mit Hilfe des in Kap. 3.2 entwickelten Modells nicht sinnvoll. Es gibt jedoch in den Pyroxenen zwei Arten von Zonie-
rungen, die dennoch eine Diffusionsmodellierung erlauben. Die untersuchten Proben zeigen Entmischungen von Opx in Cpx und teilweise auch umgekehrt. Obwohl die Entmischungen selbst aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des Pyroxen-Solvus eine Abkühlung anzeigen, finden sich häufig chemische Zonierungen, vor allem von Ca, im Wirtskristall in Richtung der Entmischungs-Lamellen bzw. z.T. auch innerhalb der Lamellen, die aufgrund ihrer Ausbildung auf eine Aufheizung hindeuten (siehe Kap. 4.1.3). Weiterhin zeigt der Al-Gehalt in den Pyroxenen mit direktem Kontakt zu Granat einen auf den Randbereich ($\approx 100 \ \mu m$) begrenzten starken Anstieg, der hauptsächlich durch eine Dekompression zustande kommt. Da beide Zonierungen im wesentlichen auf Bereiche beschränkt sind, die relativ zum Kornradius klein sind, lassen sich diese durch ein eindimensionales, semi-infinites Diffusionsmodell darstellen. Die Diffusionsgleichung $c / t = D \cdot {}^2c / x^2$ liefert für die Randbedingungen $c = c_0$ für x > 0, t = 0 und $c = c_1$ für x = 0, t > 0 die folgende Lösung

$$\frac{c - c_1}{c_0 - c_1} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$
(4.1-5)

mit der Konzentration c, der initialen Konzentration c_0 , der Konzentration an der Grenzfläche (= Korngrenze bzw. Lamellengrenze) c_1 , dem Abstand x von der Grenzfläche, dem Diffusionskoeffizienten D und der Zeit t (Crank 1975). Die Werte von erf, die zur Berechnung der Lösung benötigt werden, sind in mathematischen Standardwerken tabelliert. Für die Stelle $x = x_{0.5}$, an der die Konzentrations-Differenz $c - c_1$ der halben ursprünglichen Konzentrations-Differenz $c_0 - c_1$ entspricht ($c - c_1 = 0.5$ ($c_0 - c_1$)) (Abb. 4.1-61), gilt

$$\operatorname{erf} \frac{x_{0.5}}{2\sqrt{Dt}} = 0.5. \tag{4.1-6}$$

Da erf $0.5 \approx 0.5$, läßt sich diese Gleichung nach *t* auflösen und ermöglicht damit die Berechnung der Zeitdauer nach

$$t \approx \frac{x_{0.5}^2}{D}.$$
 (4.1-7)

Für die Randbedingungen $c = c_1$ für x > 0, t = 0 und $c = c_0$ für x = 0, t > 0, welche für die Al-Zonierungen verwendet werden, kann ebenso Gl. 4.1-7 als Abschätzung für die Zeitdauer der Diffusion verwendet werden. Diese Gleichung soll im folgenden dazu benutzt werden, die Zeitdauer der Aufheizung und der Dekompression zu bestimmen, die in den Ca-Zonierungen in Richtung der Entmischungslamellen und in den randlichen Al_{Ts} -Zonierungen der Pyroxene zu erkennen sind.



Abb. 4.1-61 Schematische Darstellung der Bestimmung von $x_{0.5}$. Die Kernkonzentration c_0 sowie die Randkonzentration c_1 werden aus dem gemessenen Profil bestimmt. Die Stelle, an der die Differenz zwischen der Konzentration c und c_1 der halben ursprünglichen Konzentrationsdifferenz zwischen c_0 und c_1 entspricht ($c - c_1 = 0.5$ ($c_0 - c_1$)), bestimmt die gesuchte Strecke $x_{0.5}$.

Zeitdauer der Aufheizung (Phase 2)

Die Entmischung von Opx in einem Cpx-Wirtskristall erfordert eine Diffusion von Mg und Fe²⁺ zu der Lamelle bzw. zum Nukleationskeim, während Ca von der Lamelle wegdiffundieren muß. Sind die Ca-Gehalte in den Wirtskristallen nach der Entmischung noch nicht homogenisiert, so müßten die Ca-Gehalte in Cpx angrenzend an die Opx-Lamellen erhöht sein. Die abnehmenden Ca-Gehalte in Cpx in Richtung der Opx-Lamellen sowie die zunehmenden Ca-Gehalte in Opx in Richtung der Cpx-Lamellen, die in einigen Proben zu beobachten sind (siehe Kap. 4.1.3), belegen jedoch, daß die Ca-Zonierungen durch eine spätere Temperaturänderung und der damit verbundenen Änderung der Ca-Löslichkeit in den bereits entmischten Pyroxensystemen der koexistierenden Pyroxenen induziert wurden.

Tab. 4.1-9 stellt die nach Gl. 4.1-7 aus den Ca-Zonierungen (Abb. 4.1-62) berechneten Zeitdauern der Aufheizung (Phase 2) dar. Dabei wird vorausgesetzt, daß vor Beginn der Aufheizung der Ca-Gehalt zwischen den Lamellen homogen war. Die Temperatur, mit welcher der Diffusionskoeffizient D (T) berechnet wird, ergibt sich mit dem 2-Pyroxen-Thermometer ^{KO}T_{BK} von Brey & Köhler (1990b) aus den randlichen Zusammensetzungen der Entmischungslamellen und dem direkt angrenzenden Wirtskristall. Die sehr kleinräumigen Zonierungen, welche die Aufheizung repräsentieren, implizieren eine sehr kurze Zeitdauer dieses thermischen Ereignisses. Vermutlich fand die Aufheizung erst gegen Ende bzw. nach Beendigung der Dekompression statt. Aus diesem Grund wurden die Berechnungen für einen Druck von 2.0 und 1.0 GPa durchgeführt. Die so erhaltenen Zeiten der Aufheizung sollten die tatsächliche Zeitdauer hinreichend gut eingrenzen. Die zur Berechnung verwendeten Ca-Diffusionskoeffizienten sind der Arbeit von Dimanov & Jaoul (1998) entnommen.

Tab. 4.1-9 Berechnete Zeitdauer für die Ausbildung der Ca-Zonierung in Cpx zwischen den Opx-Lamellen. Die angegebenen Temperaturen sind mit dem 2-Pyroxen-Thermometer ${}^{KO}T_{BK}$ von Brey & Köhler (1990b) aus den Opx-Lamellen und dem direkt angrenzenden Cpx-Wirtskristall für einen Druck von 2.0 bzw. 1.0 GPa berechnet. Die Daten der für die Berechnungen verwendeten Ca-Diffusion in Cpx stammen von Dimanov & Jaoul (1998). Die für die Modellierungen verwendeten Ca-Zonierungen sind in Abb. 4.1-62 dargestellt.

Probe	x _{0.5} [μm]	P [GPa]	<i>Т</i> [°С]	D $[cm^2/s]$	t _e [ka]	P [GPa]	<i>Т</i> [°С]	D $[cm^2/s]$	t _e [ka]
1960/4	2	2.0	800	$7.53 \cdot 10^{-21}$	170	1.0	785	$4.80 \cdot 10^{-21}$	260
1960/5	2	2.0	882	$7.21 \cdot 10^{-20}$	16	1.0	865	$4.64 \cdot 10^{-20}$	27
1960/6	4	2.0	926	$2.13 \cdot 10^{-19}$	24	1.0	909	$1.42 \cdot 10^{-19}$	36



Abb. 4.1-62 Die für die Diffusionsmodellierungen verwendeten Ca-Zonierungen in Cpx_P (schwarz) im Bereich der Opx-Entmischungslamellen (rot). Der abnehmende Ca-Gehalt in Cpx_P in Richtung der Entmischungslamellen sowie die Zunahme des Ca-Gehaltes in Opx_E in Richtung des Wirtskristalls belegen eine kurzfristige Aufheizung (Phase 2). Die Ergebnisse dieser Modellierungen sind in Tab. 4.1-9 aufgelistet.

Die Berechnung der für die Ausbildung der Ca-Zonierungen benötigten Zeitdauer ist mit einem großen relativen Fehler von ca. 25-50 % behaftet. Dies ist vor allem durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung von $x_{0.5}$ bedingt, welche wiederum durch die sehr kleinräumige Ausbildung der Profile über wenige µm verursacht wird. Zusätzlich ist es möglich, daß aufgrund der steilen Konzentrationsgradienten des Ca-Gehaltes in Cpx in Richtung auf die Opx-Entmischungslamellen die tatsächliche Randkonzentration überschätzt und die Temperatur damit unterschätzt wird. Insgesamt zeigt sich jedoch, daß die durch die Aufheizung gebildeten Ca-Zonierungen in Cpx in Richtung der Opx-Lamellen in einem Zeitraum von 16-260 ka entstanden sind. Dieser Zeitraum ist deutlich zu groß, um mit dem Transport zur Oberfläche im Wirtsmagma in Zusammenhang zu stehen. Eine kurzfristige kontaktmetamorphe Überprägung vor der Beprobung durch das spätere Wirtsmagma, wie z.B. durch eine nahegelegene Schmelzintrusion, könnte jedoch für diese Aufheizung verantwortlich sein.

Zeitdauer der Dekompression (Phase 1b)

Orthopyroxen und Klinopyroxen zeigen im direkten Kontakt zu Granat häufig einen räumlich eng begrenzten Anstieg des Al- bzw. Al_{Ts}-Gehaltes in Richtung Granat (siehe Kap. 4.1.3). Unter der Voraussetzung, daß es sich dabei um Diffusionszonierungen handelt, läßt sich daraus wiederum mit Hilfe der Gleichung 4.1-7 die Zeitdauer bestimmen, in der sich diese Zonierungen ausgebildet haben. Problematisch ist im Fall der Al-Diffusion in Opx und Cpx jedoch der zur Berechnung benötigte Diffusionskoeffizient. Sowohl für Opx als auch für Cpx ist dieser nur für eine Temperatur bestimmt, wobei weder eine Druckabhängigkeit noch die Aktivierungsenergie Q und die Häufigkeitskonstante D_0 bestimmt sind (Sautter & Harte 1988, Smith & Barron 1991). Benutzt man jedoch die von Sautter & Harte (1988) oder Smith & Barron (1991) vorgeschlagenen Werte für die Aktivierungsenergie Q der Al-Diffusion in Pyroxenen von 377 bzw. 400 kJ/mol, so läßt sich aus den einzelnen Datenpunkten ein D_0 berechnen. Damit besteht die Möglichkeit, den Diffusionskoeffizienten von Al zu höheren bzw. niedrigeren Temperaturen zu extrapolieren. Die Berechnung der Zeitdauer erfolgt sowohl für die in Kap. 4.1.3 berechnete Anfangstemperatur T_a als auch für die Endtemperatur T_e . Die für die Berechnungen verwendeten Al-Zonierungen sind in Abb. 4.1-63 und 4.1-64 dargestellt. Die Ergebnisse sowie die zur Berechnung verwendeten Parameter sind in Tab. 4.1-10 aufgeführt.

Die für die Endtemperaturen T_e nach der Abkühlung (Phase 1a) berechneten Zeitdauern der Dekompression variieren sehr stark. Dies zeigt sich sowohl zwischen den einzelnen Proben als auch innerhalb der Proben zwischen den für die Al-Zonierungen in Opx und Cpx berechneten Ergebnissen. Besonders auffällig sind die extrem hohen, geologisch nicht sinnvollen Zeiten, die für die Al-Zonierungen der Cpx-Körner in der Probe 771/1 für die Endtemperatur T_e

Tab. 4.1-10 Ergebnisse der Diffusionsmodellierung der Al-Zonierungen in Opx und Cpx mit direktem Grt-Kontakt (Abb. 4.1-63, -64). Die Diffusionskoeffizienten sind aus den Daten von a), b) Smith & Barron (1991) bzw. c), d) Sautter & Harte (1988) unter der Annahme einer Aktivierungsenergie von 400 bzw. 377 kJ/mol berechnet.

a) Al-Zonierungen in Opx. $D_0 = 1.1 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$, Q = 400 kJ/mol.

Probe	x _{0.5} [μm]	T_{a} [°C]	D $[cm^2/s]$	t _e [Ma]	T_{e} [°C]	D $[cm^2/s]$	t _e [Ma]
1960/4.p12 1960/6.p15	150 180	1030 1031	$\frac{1.0 \cdot 10^{-17}}{1.0 \cdot 10^{-17}}$	$\begin{array}{c} 0.7 \\ 1.0 \end{array}$	836 936	$\frac{1.6 \cdot 10^{-20}}{5.7 \cdot 10^{-19}}$	454 18

b) Al-Zonierungen in Opx. $D_0 = 8.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}, Q = 377 \text{ kJ/mol}.$

Probe	x _{0.5} [μm]	T_{a} [°C]	D $[cm^2/s]$	t _e [Ma]	<i>T</i> _e [°C]	D $[cm^2/s]$	t _e [Ma]
1960/4.p12	150	1030	6.5·10 ⁻¹⁸	1.1	836	$\frac{1.6 \cdot 10^{-20}}{4.4 \cdot 10^{-19}}$	480
1960/6.p15	180	1031	6.7·10 ⁻¹⁸	1.5	936		23.3

c) Al-Zonierungen in Cpx. $D_0 = 7.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, Q = 400 kJ/mol.

Probe	$x_{0.5}$	T_{a}	D [cm ² /s]	t _e [Ma]	$T_{\rm e}$	D [cm ² /s]	t _e [Ma]
11000	լաույ			[wia]			[wia]
771/1a.p3	75	926	$2.9 \cdot 10^{-20}$	61.5	805	$3.2 \cdot 10^{-22}$	5500
771/1b.p7	70	926	$2.9 \cdot 10^{-20}$	54.0	805	$3.2 \cdot 10^{-22}$	4871
771/1a.p3	75	1030	$7.1 \cdot 10^{-19}$	2.5	-	-	-
771/1b.p7	70	1030	$7.1 \cdot 10^{-19}$	2.2	-	-	-
1960/3.p4	19	1034	$7.9 \cdot 10^{-19}$	0.1	712	$1.7 \cdot 10^{-24}$	24201
1960/4.p2	20	1030	$7.1 \cdot 10^{-19}$	0.2	836	$1.1 \cdot 10^{-21}$	114
1960/6.p3	25	1031	$7.3 \cdot 10^{-19}$	0.3	936	$4.0 \cdot 10^{-20}$	4.9

d) Al-Zonierungen in Cpx. $D_0 = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, Q = 377 kJ/mol.

Probe	x _{0.5} [μm]	T_{a} [°C]	D [cm ² /s]	t _e [Ma]	T_{e} [°C]	D $[cm^2/s]$	t _e [Ma]
771/1a.p3	75	926	$4.3 \cdot 10^{-20}$	41.5	805	6.0·10 ⁻²²	3000
771/1b.p7	70	926	$4.3 \cdot 10^{-20}$	36.1	805	$6.0 \cdot 10^{-22}$	2510
771/1a.p3	75	1030	$8.8 \cdot 10^{-19}$	2.0	-	-	-
771/1b.p7	70	1030	$8.8 \cdot 10^{-19}$	1.8	-	-	-
1960/3.p4	19	1034	$9.8 \cdot 10^{-19}$	0.1	712	$1.2 \cdot 10^{-23}$	9784
1960/4.p2	20	1030	$8.8 \cdot 10^{-19}$	0.1	836	$2.0 \cdot 10^{-21}$	63.1
1960/6.p3	25	1031	$9.1 \cdot 10^{-19}$	0.2	936	$5.9 \cdot 10^{-20}$	3.4

berechnet werden. Betrachtet man jedoch die mit der Anfangstemperatur T_a berechneten Ergebnisse, so zeigt sich eine zufriedenstellend gute Übereinstimmung für die Proben 1960/3, 1960/4 und 1960/6. Die berechneten Zeitdauern der Dekompression liegen dabei zwischen 0.1 und 1.5 Ma. Lediglich die Probe 771/1 liefert wiederum deutlich höhere Ergebnisse von 36.1-61.5 Ma. Legt man den Berechnungen für diese Probe formal dieselbe Temperatur zugrunde, die auch für die Proben 1960/3, 1960/4 und 1960/6 berechnet wurde (ca. 1030 °C), so ergeben sich für die Probe 771/1 sehr ähnliche Ergebnisse von 1.8-2.5 Ma im Vergleich zu den restlichen Proben. Dies deutet möglicherweise darauf hin, daß die Anfangstemperatur T_a dieser Probe durch die thermobarometrischen Berechnungen unterschätzt und dementsprechend die berechneten Zeitdauern der Dekompression überschätzt werden. Aufgrund der Extrapolation der Al-Diffusionskoeffizienten mit Hilfe einer willkürlich gewählten Aktivierungsenergie Q entspricht die Zuordnung eines bestimmten Diffusionskoeffizienten zu einer ausgewählten Temperatur aufgrund der willkürlich gewählten Aktivierungsenergie Q eventuell nicht ganz den tatsächlichen Al-Diffusionskoeffizienten. Die gut übereinstimmenden Ergebnisse belegen jedoch, daß es sich bei allen Proben um dieselbe Druckentlastung handelt. Die nachfolgende Modellierung der Fe-Mg-Zonierungen in den Granaten, welche die im wesentlichen vor der Dekompression (Phase 1b) stattfindende Abkühlung (Phase 1a) dokumentieren, können jedoch eine eventuelle Beurteilung der extrapolierten Al-Diffusionskoeffizienten ermöglichen.



Abb. 4.1-63 Die für die Diffusionsmodellierungen verwendeten Al-Zonierungen in Opx_P . Der Anstieg des Al-Gehaltes zeigt sich vor allem bei direktem Kontakt zu Grt. Die Ergebnisse dieser Modellierungen sind in Tab. 4.1-10 a, b dargestellt.



Abb. 4.1-64 Die für die Diffusionsmodellierungen verwendeten Al-Zonierungen in Cpx_P . Der Anstieg des Al-Gehaltes, welcher hauptsächlich im direkten Kontakt zu Granat zu beobachten ist, belegt aufgrund der konstanten Ca-Gehalte (nicht dargestellt) eine Dekompression (Phase 1b). Die Ergebnisse dieser Modellierungen sind in Tab. 4.1-10 b, c zusammengefaßt.

4.1.6.3 Modellierung der chemischen Zonierungen von Fe und Mg in Granat

Einführung

Die Änderung der Temperatur mit der Zeit hängt vom tektonischen Regime ab, in dem sich die Probe befindet. So wird z.B. eine Intrusion im Nebengestein zuerst eine Aufheizung und nachfolgend eine Abkühlung verursachen. Dabei ist der genaue Temperaturverlauf unter anderem von der Entfernung zur Intrusion und dem anfänglichen Temperaturunterschied zwischen der intrudierenden Schmelze und dem Nebengestein abhängig. Gesteine, die innerhalb der Intrusion durch magmatische Kristallisation gebildet werden, erfahren dagegen lediglich eine Abkühlung. Ein weiteres Beispiel einer Temperaturentwicklung in der Lithosphäre findet sich in den Änderungen der P-T-Bedingungen im Bereich eines Rifts. Durch Extension im lithosphärischen Mantelbereich kommt es dort zu einer Anhebung der Isothermen (\Rightarrow eventuell isotherme Dekompression) und in der Post-Rift-Phase zu einer isobaren Abkühlung auf ambivalente Temperaturen (McKenzie 1978). Wenn es nun möglich ist, die thermische Entwicklung einer Probe, d.h. die Abkühlungs- oder Aufheizungsrate und die Zeitdauer der Temperaturänderung, zu berechnen, so ist es weiterhin möglich, daraus Rückschlüsse auf das tektonische Ereignis zu ziehen, welches Ursache für diese Temperaturänderung war.

Die Granate in den untersuchten Proben zeigen häufig eine Abnahme des Mg-Gehaltes und eine Zunahme des Fe-Gehaltes vom Kern zum Rand. Die dadurch verursachte Abnahme von X_{Mg} in dieser Richtung weist auf eine Abkühlung hin (siehe Kap. 4.1.3). Die Zonierungen von Fe und Mg in den Granatkörnern der Proben 1960/4, 1960/5, 1960/6, 771/1 und 771/2 sollen im folgenden verwendet werden, um die Rate und Zeitdauer der Abkühlung zu bestimmen und damit Hinweise auf die Ursache dieser Abkühlung zu erlangen. Hierzu werden ausschließlich die Fe- und Mg-Selbstdiffusionskoeffizienten von Ganguly et al. (1998) verwendet, aus denen mit Hilfe der Konzentrationen von Fe und Mg die Interdiffusionskoeffizienten berechnet werden (siehe Kap. 3.2, Gl. 3.2-28).

Das angewandte Diffusionsmodell geht von einer dreidimensionalen, isotropen, zeitabhängigen Diffusion aus, ohne dabei bestimmte Austauschpartner vorauszusetzen. Die theoretischen Grundlagen und die angewandten Rechenmethoden sind in Kap. 3.2 beschrieben worden. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Diffusion im Granat der reaktionskontrollierende Faktor des diffusiven Element-Austausches ist, d.h., daß der Transport von und zu der Granatoberfläche deutlich schneller als der Transport innerhalb des Granatkorns abläuft (Eiler et al. 1992). Die Randkonzentration wird als variabel angenommen, wobei die zeitliche Änderung entsprechend Gl. 3.2-24 berechnet wird. Um die Abkühlungsraten bestimmen zu können, müssen die folgenden Parameter bekannt sein: (1) Der Kornradius $r_{\rm K}$, (2) der Interdiffusionskoeffizient D(Fe-Mg), (3) die Druck- und Temperaturbedingungen ($T_{\rm a}$, $T_{\rm e}$, $P_{\rm a}$, $P_{\rm e}$) vor und nach der Abkühlung und (4) die Kern- und Randkonzentration $c_{\rm Kern}$ und $c_{\rm Rand}$. Bevor die Ergebnisse der Modellierungen für die einzelnen Proben vorgestellt werden, soll zunächst der Einfluß der verschiedenen Parameter auf die Berechnungen vorgestellt werden.

Einfluß des Kornradius

Der Kornradius $r_{\rm K}$ beeinflußt die Diffusionsmodellierungen insofern, als daß er die maximale Diffusionsdistanz bestimmt. Je größer beispielsweise ein Korn ist, desto länger dauert es bei ansonsten gleichen Parametern, bis sich durch die Diffusion die Konzentration im Kornmittelpunkt verändert und damit nicht mehr der initialen Kernkonzentration entspricht. Der Kornradius kann im Dünnschliff gemessen werden und entspricht im Falle eines isometrischen Korns einfach der Hälfte des Durchmessers. Ist das gemessene Profil jedoch z.B. aufgrund von Schnitteffekten asymmetrisch, so muß für die Diffusionsmodellierungen ein effektiver Radius bestimmt werden. Dies soll am Beispiel des Profils 1960/4.p6 erläutert werden. Abb. 4.1-65 zeigt die deutlich asymmetrische Fe-Zonierung dieses Profils. Der Konzentrationsgradient auf der linken Seite des Profils ist deutlich höher im Vergleich zur rechten Seite. Dies kann entweder primär durch eine asymmetrische Diffusion aufgrund einer eingeschränkten Korngrenzendiffusion verursacht worden sein oder sekundär durch einen Schnitteffekt. Handelt es sich um einen Schnitteffekt, so stellt die Seite des Profils mit dem höheren Konzentrationsgradienten den weniger veränderten Teil der Zonierung dar und sollte dementsprechend für die Modellierung verwendet werden. Für die erste Berechnung, deren Ergebnis in Abb. 4.1-65a zu sehen ist,



Abb. 4.1-65 Der Einfluß des gewählten Radius auf die Diffusionsmodellierung am Beispiel des Profils 1960/4.p6. Die schwarzen Punkte sind die mit der EPMA gemessenen Daten, während die grüne Kurve das Ergebnis der Diffusionsmodellierung darstellt. Teil a) zeigt das Ergebnis für einen Radius $r_{K1} = 0.5 \cdot d$. Teil b) zeigt das Ergebnis für einen effektiven Radius $r_{K2} < r_{K1}$, wobei der fiktive Kornmittelpunkt im Bereich des noch schwach erkennbaren Plateaus liegt. Die berechnete Abkühlungsrate und Zeitdauer ist für beide Modellierungen gleich, die Form des gemessenen Profils läßt sich jedoch mit der Variante $r_K = r_{K2} < r_{K1}$ geringfügig besser nachvollziehen.

wird der in der Modellierung verwendete Radius r_{K1} als die Hälfte des gemessenen Durchmessers definiert. Die zweite Modellierung, die in Abb. 4.1-65b dargestellt ist, wird dagegen für

einen effektiven Radius $r_{K2} < r_{K1}$ durchgeführt. Dieser wird dadurch bestimmt, daß der effektive Mittelpunkt des Korns in den Bereich gelegt wird, der noch schwach erkennbar ein "Plateau" zeigt.

Die Ergebnisse der Diffusionsmodellierung, d.h. die berechnete Abkühlungsrate und Zeitdauer, sind für beide Varianten in diesem Fall gleich. Wie jedoch in Abb. 4.1-65 zu erkennen ist, läßt sich die Form des gemessenen Profils mit der zweiten Möglichkeit ($r_{\rm K} = r_{\rm K2} < r_{\rm K1}$) deutlich besser nachvollziehen. Ist also das gemessene Profil asymmetrisch ausgebildet, so muß ein effektiver Radius bestimmt werden, der als Parameter in die Diffusionsmodellierung eingeht.

Einfluß des Fe-Mg-Interdiffusionskoeffizienten D(Fe-Mg)

Die Zonierungen in den untersuchten Granaten beschränken sich hauptsächlich auf die Elemente Fe und Mg. Dies ermöglicht es, die somit binäre Diffusion anhand eines Fe-Mg-Interdiffusionskoeffizienten darzustellen. Der Interdiffusionskoeffizient D(Fe-Mg) hängt nur von den Selbstdiffusionskoeffizienten von Fe und Mg sowie von deren Konzentration ab und wird nach Gleichung (3.2-28) unter Vernachlässigung des thermodynamischen Faktors aus den Diffusionsdaten von Ganguly et al. (1998) berechnet. Da sich die Konzentration von Fe und Mg aufgrund der Zonierungen vom Kern zum Rand ändert, variiert auch der berechnete Interdiffusionskoeffizient. Tab. 4.1-11 zeigt exemplarisch die berechnete Aktivierungsenergie $Q^{D(Fe-Mg)}$ und die Häufigkeitskonstante $D_0^{D(Fe-Mg)}$ des Fe-Mg-Interdiffusionskoeffizienten für die Kern- und Randzusammensetzung des Profils 1960/5.p2 bei einem Druck von 1 bzw. 2 GPa.

Tab. 4.1-11 Berechnete Parameter Q und D_0 des Interdiffusionskoeffizienten D(Fe-Mg) für die Kern- und Randzusammensetzung des Profils 1960/5.p2. Die Berechnung erfolgt für P = 1 bzw. 2 GPa. Die Änderungen von D(Fe-Mg) aufgrund der Konzentrationsänderungen von Fe und Mg innerhalb einer Zonierung sind so gering, daß sie für die Modellierungen vernachlässigt werden können. $X_{Fe} = Fe / (Fe + Mg); X_{Mg} = Mg / (Fe + Mg)$.

	P [GPa]	$X_{\rm Mg}$	$X_{\rm Fe}$	$Q^{\mathrm{D(Fe-Mg)}}$ [kJ/mol]	$D_0^{\rm D(Fe-Mg)} [\rm cm^2/s]$
Kern	2.0	0.80	0.20	284.69	$4.05 \cdot 10^{-5}$
Rand	2.0	0.76	0.24	284.56	$4.18 \cdot 10^{-5}$
Kern	1.0	0.80	0.20	279.09	$4.05 \cdot 10^{-5}$
Rand	1.0	0.76	0.24	278.96	$4.18 \cdot 10^{-5}$

Die Änderungen von X_{Fe} (= Fe / (Fe + Mg)) und X_{Mg} (= Mg / (Fe + Mg)) vom Kern zum Rand sind so gering, daß die daraus entstehenden Unterschiede des berechneten Interdiffusionskoeffizienten D(Fe-Mg), besonders im Vergleich zu anderen Fehlern, vernachlässigbar klein sind. Damit ist es möglich, die Fe- und Mg-Zonierungen unabhängig von der Änderung der Konzentrationen mit dem für eine einzige Konzentration bestimmten Interdiffusionskoeffizienten zu modellieren. Zur Berechnung von D(Fe-Mg) werden dementsprechend für alle Modellierungen die Kernkonzentrationen von Fe und Mg verwendet.

Einfluß der Endtemperatur T_{e}

Der Schnittpunkt des Grt-Opx-Thermometers ^{GO}T_{BK} und des Grt-Opx-Barometers ^{GO}P_{BK} (Brey & Köhler 1990b) bestimmt sowohl die P-T-Bedingungen vor als auch nach der Abkühlung (siehe Kap. 4.1.3). Die Anfangstemperatur T_a vor der Abkühlung sowie der Anfangsdruck P_a vor der Dekompression werden aus den Zusammensetzungen der Mineralkornkerne berechnet. Da der relative zeitliche Ablauf von Abkühlung und Dekompression nicht eindeutig zu bestimmen ist, kann die Endtemperatur mit dem druckabhängigen Grt-Opx-Thermometer ^{GO}T_{BK} nicht eindeutig festgelegt werden. Aus diesem Grund werden die aus den Randanalysen berechneten Endtemperaturen T_e für unterschiedliche Drücke berechnet ($P = P_a$, P = 2 GPa, P= 1.5 GPa, P = 1.0 GPa), um den Einfluß von T_e auf die Ergebnisse der Diffusionsmodellierung zu überprüfen.

Tab. 4.1-12 Die Änderung der berechneten Abkühlungsraten *s* und Zeitdauern t_e in Abhängigkeit von *P* und T_e am Beispiel des Profils 1960/5.p2c. Die Endtemperatur T_e berechnet sich bei den angegebenen Drücken aus ${}^{GO}T_{BK}$ unter Nutzung der Randanalysen.

$T_{\rm a} [^{\circ}{\rm C}]$	P [GPa]	$T_{\rm e} [^{\circ}{\rm C}]$	s [°C/Ma]	<i>t</i> _e [Ma]
1066	2.5	882	-25	7.4
1066	2.0	848	-29	7.5
1066	1.5	815	-31	8.1

In Tabelle 4.1-12 sind die anhand verschiedener Drücke und der damit bestimmten Endtemperaturen T_e berechneten Abkühlungsraten *s* und Zeitdauern t_e exemplarisch für das Profil 1960/5.p2c dargestellt. Mit abnehmendem Druck und der damit verbundenen zunehmenden Differenz zwischen T_a und T_e nehmen sowohl die berechnete Abkühlungsrate als auch die Zeitdauer zu. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, ändern sich diese bei einer Verringerung von T_e jedoch nur geringfügig. Dies bedeutet, daß geringe Variationen der Endtemperatur nur einen geringen Einfluß auf das Ergebnis der Diffusionsmodellierung haben. Dies wird im wesentlichen durch die schnelle Verringerung der Diffusionskoeffizienten bei abnehmender Temperatur verursacht, was dazu führt, daß der größte Anteil der Diffusion im Hochtemperaturbereich stattfindet.

Einfluß der Randkonzentration

Die Messung der exakten Randkonzentration ist aufgrund der oftmals hohen Konzentrationsgradienten im Randbereich stark abhängig von der Lage des Meßpunktes. Dabei können bereits geringe Abweichungen vom tatsächlichen Rand des Korns, die durch meßanalytische Notwendigkeiten verursacht werden, die tatsächliche Randkonzentration deutlich über- oder unterschätzen. Die gemessenen Fe- und Mg-Zonierungen zeigen häufig eine symmetrische Ausbildung, wobei die auf beiden Seiten des Profils gemessenen Randkonzentrationen geringe Unterschiede aufweisen können. Sind die Unterschiede zwischen den auf beiden Seiten des Profils gemessenen Randkonzentrationen nur gering, so ist es naheliegend anzunehmen, daß dies auf die Lage der beiden Meßpunkte relativ zum Kornrand und nicht auf tatsächliche Konzentrationsunterschiede zurückzuführen ist. Ist jedoch die Zonierung eines Elements deutlich asymmetrisch ausgebildet und zeigt zusätzlich dazu stark unterschiedliche Randkonzentrationen, so muß bei der Modellierung berücksichtigt werden, daß es sich entweder aufgrund einer stark reduzierten Korngrenzendiffusion um eine lediglich vom direkt angrenzenden Austauschpartner beeinflußte Diffusion handelt oder daß Schnitteffekte eine Rolle spielen.

Abb. 4.1-66 illustriert den Fall einer symmetrischen Zonierung mit leicht unterschiedlichen Randkonzentrationen für das Fe-Profil 1960/4.p6. Das Profil zeigt im rechten Randbereich höhere Randkonzentrationen (0.65 cpfu) verglichen mit dem linken Randbereich (0.63 cpfu). Der für die Diffusionsmodellierung verwendete Kornradius entspricht für diese Zonierung einem effektiven Radius $r_{K2} < r_K = 0.5 \cdot d$ (siehe 4.1-7.1). Die Modellierung wurde für die linke Seite zum einen mit der dort gemessenen Randkonzentration c_{Rand}^{-1} (0.63 cpfu) durchgeführt, zum anderen mit der höheren, auf der rechten Profilseite gemessenen Randkonzentration c_{Rand}^{-2} (0.65 cpfu). Beide Varianten ermöglichen eine gute Reproduktion der gemessenen Fe-Zonierung. Sie liefern leicht unterschiedliche Abkühlungsraten und Zeiten (Tab. 4.1-13), die jedoch innerhalb eines angenommenen Fehlers von 10 % übereinstimmen. Dies bedeutet, daß es im Fall von gering unterschiedlichen Randkonzentrationen möglich ist, beide Seiten eines symmetrischen Profils mit der höchsten (für zunehmende Konzentrationen vom Kern zum Rand) bzw. niedrigsten (für abnehmende Konzentrationen vom Kern zum Rand) gemessenen Randkonzentration zu modellieren, da sich die Unterschiede mit hoher Wahrscheinlichkeit nur aus der Lage der Meßpunkte relativ zum Rand ergeben.



Abb. 4.1-66 Der Einfluß der gewählten Randkonzentration c_{Rand} auf die Diffusionsmodellierung am Beispiel des Profils 1960/4.p6. In Teil a) ist die Modellierung der linken Profil-Seite für die dort gemessene Randkonzentration dargestellt. Teil b) zeigt die Modellierung derselben Seite mit der auf der rechten Profilseite gemessenen Randkonzentration. Für die Modellierungen wird ein effektiver Radius $r_{K2} < r_K = 0.5 \cdot d$ verwendet (siehe 4.1-7.1). Beide Varianten liefern eine gute Reproduktion der gemessenen Fe-Zonierung.

Tab. 4.1-13 Die berechnete Abkühlungsrate *s* und Zeit t_e für die Randkonzentration $c_{\text{Rand}}^{-1} = 0.63$ cpfu (s_1, t_{e1}) und $c_{\text{Rand}}^2 = 0.65$ cpfu (s_2, t_{e2}) . S_1 und s_2 zeigen ebenso wie t_{e1} und t_{e2} mit abnehmender Endtemperatur T_e größer werdende Differenzen , sie stimmen jedoch innerhalb eines angenommenen Fehlers von 10 % überein.

<i>r</i> _K [mm]	$T_{\rm a} [^{\circ}{\rm C}]$	$T_{\rm e} [^{\circ}{\rm C}]$	P [GPa]	s_1 [°C/Ma]	<i>t</i> _{e1} [Ma]	s_2 [°C/Ma]	t_{e2} [Ma]
1.94	1030	868	2.48	-48	3.4	-48	3.4
1.94	1030	836	2.00	-49	4.0	-51	3.8
1.94	1030	803	1.50	-55	4.1	-61	3.7
1.94	1030	770	1.00	-56	4.6	-65	4.0

Ergebnisse der Diffusionsmodellierungen

Probe 1960/4

Die Lage des gemessenen Profils 1960/4.p6 im Granat ist in Abb. 4.1-67 zu sehen, während Abb. 4.1-68 a,b,c die gemessene Zonierung zusammen mit den mit unterschiedlichen Parametern berechneten Diffusionsprofilen darstellt. Die Unregelmäßigkeiten der Mg-Zonierung in den gemessene Profilen lassen sich mit der Lage von Kelyphit, der sich entlang der Risse gebildet hat, korrelieren (siehe Abb. 4.1-67). Die Fe- und Mg-Zonierungen dieses Profils sind asymmetrisch ausgebildet, was vermutlich auf einen Schnitteffekt durch ein nicht ideal kugelförmiges Granatkorn zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wird die linke Seite des Profils, welche den höheren Konzentrationsgradienten aufweist, sowohl mit einem Kornradius $r_{\rm K} = 0.5 \cdot d = 2.11$ mm entsprechend dem halben Durchmesser als auch mit einem Mittelpunkt im Plateaubereich ($r_{\rm K} = r_{\rm K}^{\rm eff} = 1.94 \text{ mm}$) des Profils modelliert. Für $r_{\rm K} = r_{\rm K}^{\rm eff}$ werden weiterhin zwei Varianten der Randkonzentration benutzt. Zum einen wird das Profil mit der dort gemessenen Randkonzentration $c_{\rm Rand}^{-1} = 0.63$ cpfu modelliert, zum zweiten mit der höheren Randkonzentration $c_{\rm Rand}^{-2} = 0.65$ cpfu der rechten Profilseite. Die zur Modellierung benutzten Parameter sowie die berechneten Abkühlungsraten *s* und Zeiten *t*_e sind in Tab. 4.1-14 aufgeführt.



Abb. 4.1-67 Fotografische Aufnahme eines Granats der Probe 1960/4 mit der Lage des Profils 1960/4.p6. Die Länge des Profils beträgt ca. 5 mm. Die Länge der horizontalen Bildkante beträgt ca. 8 mm.

Tab. 4.1-14 Zusammenstellung der für die Modellierung des Profils 1960/4.p6 verwendeten Parameter sowie die berechneten Abkühlungsraten und Zeitdauern für $r_{\rm K} = 0.5 \cdot d = 2.44$ mm und $r_{\rm K}^{\rm eff} = 1.94$ mm. Die Anfangsund Endtemperatur $T_{\rm a}$ und $T_{\rm e}$ wurden für die angegebenen Drücke mit dem Grt-Opx-Thermometer ^{GO}T_{BK} (Brey & Köhler 1990b) bestimmt. D_0 und Q des Interdiffusionskoeffizienten D(Fe-Mg) wurden aus den gemessenen Kernkonzentrationen von Fe und Mg sowie den Fe- und Mg-Selbstdiffusionskoeffizienten von Ganguly et al. (1998) berechnet.

$r_{\rm K}$ [mm]	c [cpfu]	$T_{\rm a}[^{\circ}{\rm C}]$	$T_{\rm e}[^{\circ}{\rm C}]$	P [GPa]	$D_0 [\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}]$	Q [kJ/mol]	s [°C/Ma]	$t_{\rm e}[{\rm Ma}]$
2.44	0.65	1030	868	2.48	$4.06 \cdot 10^{-5}$	287.4	-48	3.4
2.44	0.65	1030	836	2.00	$4.05 \cdot 10^{-5}$	284.7	-51	3.8
2.44	0.65	1030	803	1.50	$4.05 \cdot 10^{-5}$	281.9	-61	3.7
2.44	0.65	1030	770	1.00	$4.05 \cdot 10^{-5}$	279.1	-65	4.0
1.94	0.65	1030	868	2.48	4.06.10-5	287.4	-48	3.4
1.94	0.65	1030	836	2.00	$4.05 \cdot 10^{-5}$	284.7	-51	3.8
1.94	0.65	1030	803	1.50	$4.05 \cdot 10^{-5}$	281.9	-61	3.7
1.94	0.65	1030	770	1.00	$4.05 \cdot 10^{-5}$	279.1	-65	4.0
1.94	0.63	1030	868	2.48	$4.06 \cdot 10^{-6}$	287.4	-48	3.4
1.94	0.63	1030	836	2.00	$4.05 \cdot 10^{-5}$	284.7	-49	4.0
1.94	0.63	1030	803	1.50	$4.05 \cdot 10^{-5}$	281.9	-55	4.1
1.94	0.63	1030	770	1.00	$4.05 \cdot 10^{-5}$	279.1	-56	4.6



Abb. 4.1-68 Die Modellierung der Fe- und Mg-Zonierungen des Profils 1960/4.p6. Die schwarzen Punkte sind die mit der EPMA gemessenen Gehalte, während die grünen Kurven die Ergebnisse der Diffusionsmodellierungen darstellen. Die verwendeten Parameter lauten: a) $r_{\rm K} = r_{\rm K}^{\rm eff} = 1.94$ mm, $c_{\rm Rand}^{-1} = 0.63$ cpfu (Fe) bzw. 1.95 cpfu (Mg), b) $r_{\rm K} = r_{\rm K}^{\rm eff} = 1.94$ mm, $c_{\rm Rand}^{-2} = 0.65$ cpfu (Fe) bzw. 1.90 cpfu (Mg), c) $r_{\rm K} = 0.5 \cdot d$, $c_{\rm Rand}^{-2} = 0.65$ cpfu (Fe) bzw. 1.90 cpfu (Mg). Die Varianten a) und b) mit $r_{\rm K}^{\rm eff}$ reproduzieren die gemessenen Fe-Profile besser im Vergleich zur Variante c) mit $r_{\rm K} = 0.5 \cdot d$. Dies trifft auch auf die unregelmäßig ausgebildete Mg-Zonierung zu.

Wird in der Modellierung die Randkonzentration c_{Rand}^2 kombiniert mit $r_K = r_K^{eff}$ bzw. $r_K = 0.5 \cdot d$ verwendet, so ergeben sich übereinstimmende Ergebnisse (Tab. 4.1-14). Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich für die beiden Fälle $r_K = 0.5 \cdot d$ und $r_K = r_K^{eff}$ der Mittelpunkt des modellierten Profils noch im Plateaubereich befindet (Abb. 4.1-68 a,b,c), d.h. die Änderung des effektiven Radius beeinflußt nicht die Form der Zonierung im Randbereich. Die Kombination c_{Rand}^1 mit $r_K = r_K^{eff}$ führt dagegen zu leicht niedrigeren Abkühlungsraten verglichen mit c_{Rand}^2 und $r_K = r_K^{eff}$. Insgesamt stimmen die Ergebnisse aller drei Modellierungen gut überein, wobei jedoch die Reproduktion der gemessenen Zonierung anhand der berechneten Diffusions-Profile für $r_K = r_K^{eff}$ besser ist (Abb. 4.1-68 a,b). Da die geringfügigen Unterschiede der Randkonzentrationen aufgrund der hohen Konzentrationsgradienten durch unterschiedlichen Abstand der beiden Meßpunkte vom Kornrand erklärt werden können, liefert die Diffusionsmodellierung mit $r_{\rm K}^{\rm eff}$ und der höheren Randkonzentration $c_{\rm Rand}^2$ aufgrund der besseren Übereinstimmung mit dem gemessenen Profil das beste Ergebnis und wird im weiteren deshalb als repräsentativ für diese Probe angesehen.

Probe 1960/5

Die Lage der beiden gemessenen Profile 1960/5.p2 und 1960/5.p2c ist in Abb. 4.1-69 dargestellt, die eine fotografische Aufnahme des Granats zeigt. Abb. 4.1-70 zeigt die für beide Profile gemessenen Zonierungen zusammen mit den modellierten Profilen. Beide Profile sind symmetrisch ausgebildet, wobei die Mg-Zonierungen deutlich unregelmäßiger ausgebildet sind als die Fe-Zonierungen. Dies steht wiederum im Zusammenhang mit der Ausbildung des Kelyphits entlang von Rissen, die den Granat durchqueren, welche selektiv vor allem den Mg-Gehalt des Granats modifizieren. Die Übereinstimmung der modellierten Profile mit den gemessenen Zonierungen ist jedoch sowohl für Fe als auch für Mg gut. Tab. 4.1-15 zeigt eine Zusammenstellung der benutzten Parameter und der Ergebnisse der Modellierung.



Abb. 4.1-69 Fotografische Darstellung eines Granatkorns der Probe 1960/5 und die Lage der gemessenen Profile 1960/5.p2 und 1960/5.p2c. Der senkrecht zu den Rissen bzw. zum Rand gewachsene braune Kelyphit ist deutlich zu erkennen. Der Kelyphit ist für die in Abb. 4.1-70 sichtbaren Unregelmäßigkeiten vor allem des Mg-Gehaltes verantwortlich. Die Länge der Profile betragen ca. 8 (1960/5.p2) bzw. ca. 7 mm (1960/5.p2c). Die Länge der horizontalen Bildkante beträgt ca. 12.5 mm.

Die berechneten Abkühlungsraten *s* und damit auch die Zeitdauer t_e unterscheiden sich für beide Profile nur geringfügig. Geht man beispielsweise davon aus, daß die Abkühlung bei hohen



Abb. 4.1-70 Die gemessenen Fe- und Mg-Zonierungen (schwarze Punkte) der Profile 1960/5.p2 und 1960/.p2c sowie die modellierten Diffusionsprofile (grüne Kurven). Die Mg-Zonierungen sind aufgrund der Kelyphitbildung entlang von Rissen deutlich unregelmäßiger als die Fe-Zonierungen ausgebildet. Die Profile sind symmetrisch und zeigen nahezu identische Randkonzentrationen auf beiden Seiten, was die gleichzeitige Modellierung beider Profilseiten ermöglicht.

Tab. 4.1-15 Zusammenstellung der für die Modellierung der Profile 1960/5.p2 und 1960/5.p2c verwendeten Parameter sowie die berechneten Abkühlungsraten und Zeitdauern. Die Anfangs- und Endtemperaturen T_a und T_e wurden für die angegebenen Drücke mit dem Grt-Opx-Thermometer ^{GO}T_{BK} (Brey & Köhler 1990b) bestimmt. D_0 und Q des Interdiffusionskoeffizienten D(Fe-Mg) wurden aus den gemessenen Kernkonzentrationen von Fe und Mg sowie den Fe- und Mg-Selbstdiffusionskoeffizienten von Ganguly et al. (1998) berechnet.

<i>r</i> _K [mm]	$T_{\rm a} [^{\circ}{\rm C}]$	$T_{\rm e} [^{\circ}{\rm C}]$	P [GPa]	$D_0 [\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}]$	Q [kJ/mol]	s [°C/Ma]	$t_{\rm e}$ [Ma]
3.61	1066	882	2.5	4.06.10-5	287.6	-25	7.4
3.61	1066	848	2.0	$4.05 \cdot 10^{-5}$	284.7	-29	7.5
3.61	1066	815	1.5	$4.05 \cdot 10^{-5}$	281.9	-31	8.1
4.09	1066	882	2.5	$4.06 \cdot 10^{-5}$	287.6	-20	9.2
4.09	1066	848	2.0	$4.05 \cdot 10^{-5}$	284.7	-22	9.9
4.09	1066	815	1.5	$4.05 \cdot 10^{-5}$	281.9	-20	12.6
	$r_{\rm K} \text{ [mm]}$ 3.61 3.61 3.61 4.09 4.09 4.09	$r_{\rm K}$ [mm] $T_{\rm a}$ [°C]3.6110663.6110663.6110664.0910664.0910664.091066	$r_{\rm K}$ [mm] $T_{\rm a}$ [°C] $T_{\rm e}$ [°C]3.6110668823.6110668483.6110668154.0910668484.0910668454.091066815	$r_{\rm K}$ [mm] $T_{\rm a}$ [°C] $T_{\rm e}$ [°C] P [GPa]3.6110668822.53.6110668482.03.6110668151.54.0910668822.54.0910668482.04.0910668151.5	$r_{\rm K}$ [mm] $T_{\rm a}$ [°C] $T_{\rm e}$ [°C] P [GPa] D_0 [cm²/s]3.6110668822.5 $4.06 \cdot 10^{-5}$ 3.6110668482.0 $4.05 \cdot 10^{-5}$ 3.6110668151.5 $4.05 \cdot 10^{-5}$ 4.0910668822.5 $4.06 \cdot 10^{-5}$ 4.0910668482.0 $4.05 \cdot 10^{-5}$ 4.0910668451.5 $4.05 \cdot 10^{-5}$	$r_{\rm K}$ [mm] $T_{\rm a}$ [°C] $T_{\rm e}$ [°C] P [GPa] D_0 [cm²/s] Q [kJ/mol]3.6110668822.5 $4.06 \cdot 10^{-5}$ 287.63.6110668482.0 $4.05 \cdot 10^{-5}$ 284.73.6110668151.5 $4.05 \cdot 10^{-5}$ 281.94.0910668822.5 $4.06 \cdot 10^{-5}$ 287.64.0910668482.0 $4.05 \cdot 10^{-5}$ 284.74.0910668451.5 $4.05 \cdot 10^{-5}$ 284.7	$r_{\rm K}$ [mm] $T_{\rm a}$ [°C] $T_{\rm e}$ [°C] P [GPa] D_0 [cm²/s] Q [kJ/mol] s [°C/Ma]3.6110668822.5 $4.06 \cdot 10^{-5}$ 287.6-253.6110668482.0 $4.05 \cdot 10^{-5}$ 284.7-293.6110668151.5 $4.05 \cdot 10^{-5}$ 281.9-314.0910668822.5 $4.06 \cdot 10^{-5}$ 287.6-204.0910668482.0 $4.05 \cdot 10^{-5}$ 284.7-224.0910668151.5 $4.05 \cdot 10^{-5}$ 281.9-20

Drücken von 2.5 GPa, d.h. vor der Dekompression stattgefunden hat, so ergibt sich eine Abkühlungsrate von -25 °C/Ma (1960/5.p2c) bzw. von -20 °C/Ma (1960/5.p2) sowie eine Zeitdauer von 7.4 Ma (1960/5.p2c) bzw. 9.2 Ma (1960/5). Für niedrigere Drücke werden die Unterschiede der berechneten Ergebnisse noch etwas größer. Berücksichtigt man jedoch die Unsicherheiten der in die Berechnungen eingehenden Parameter, die allein für den Diffusionskoeffizienten im Bereich einer Größenordnung liegen, so zeigen die Modellierungen beider Profile im Rahmen der Fehler übereinstimmende Ergebnisse.

Probe 1960/6

In Abb. 4.1-71 ist die Lage des gemessenen Profils 1960/6.p1 in einer fotografischen Aufnahme des Granats abgebildet. Abb. 4.1-72 zeigt die gemessenen Fe- und Mg-Zonierungen zusammen mit dem modellierten Diffusionsprofil. Die Mg-Daten zeigen stellenweise deutliche Unregelmäßigkeiten, die durch die Kelyphit-Bildung verursacht wurden und eine Anpassung des modellierten Profils erschweren. Das Fe-Profil ist leicht asymmetrisch mit einer niedrigeren Randkonzentration auf der linken Seite. Aus diesem Grund wurden Diffusionsmodellierungen sowohl für einen Radius von $r_{\rm K} = 0.5 \cdot d = 3.28$, $c_{\rm Rand}^{-1} = 0.56$ cpfu (Variante a)) durchgeführt als auch für einen effektiven Radius $r_{\rm K} = r_{\rm K}^{\rm eff} = 3.48$, $c_{\rm Rand}^{\rm 1} = 0.59$ cpfu (Variante b)). Die Ergebnisse beider Modellierungen sowie die benutzten Parameter sind in Tab. 4.1-16 aufgelistet. Eine hinreichend genaue Modellierung des Mg-Profils ist für Variante a) nicht möglich, während die linke Seite des Fe-Profils mit diesen Parametern durch eine Diffusionsmodellierung nachvollzogen werden kann (Abb. 4.1-72 a). Die Variante b) ermöglicht eine gute Übereinstimmung der Diffusionsmodellierung mit beiden Seiten der gemessenen Fe-Zonierung. Ebenso ist die Mg-Zonierung trotz der Unregelmäßigkeiten zumindest im rechten Teil des Profils gut mit dem modellierten Profil nachvollziehbar (Abb. 4.1-72 b). Diese Variante impliziert jedoch, daß der Granat auf der linken Seite nach der Ausbildung der Zonierung randlich um ca. 200 µm resorbiert wurde. Wie in Abb. 4.1-71 zu erkennen ist, zeigt der Granat in diesem Bereich deutliche Anzeichen für eine Resorption sowie eine Neubildung von kleinen Pyroxenkör-



Abb. 4.1-71 Lage des Profils 1960/6.p1 in einem Granat der Probe 1960/6. Die Lage der Risse, vor allem in der Mitte des Profils, spiegelt sich in Unregelmäßigkeiten der Fe- und Mg-Zonierung wieder (siehe Abb. 4.1-72). Die Länge des Profils beträgt ca. 6.5 mm. Die Länge der horizontalen Bildkante beträgt ca. 8 mm.

nern, wodurch die Variante b) zumindest nicht ausgeschlossen werden kann. Die insgesamt deutlich bessere Übereinstimmung der mit Variante b) durchgeführten Diffusionsmodellierungen mit der gemessenen Fe- und Mg-Zonierung sowie die Möglichkeit einer späten Reduzierung der Korngröße, die durch petrographische Hinweise belegt ist, deutet darauf hin, daß Variante b) die tatsächlichen Bedingungen besser beschreibt als Variante a).



Abb. 4.1-72 Diffusionsmodellierung eines Granatprofils der Probe 1960/6. Die Fe-Zonierung des Profils 1960/5.p1 ist leicht asymmetrisch und zeigt unterschiedliche Randkonzentrationen auf beiden Seiten der Zonierung. Die Mg-Zonierung zeigt aufgrund des entlang von Rissen gebildeten Kelyphits deutliche Modifikationen des ursprünglichen Diffusionsprofils. Abb. a) zeigt die Ergebnisse der Modellierung (grüne Kurve) für $r_{\rm K} = 0.5 \cdot d$ = 3.28, $c_{\rm Rand}^{-1} = 0.56$ cpfu (Variante a)), während Abb. b) das mit $r_{\rm K} = r_{\rm K}^{\rm eff} = 3.48$, $c_{\rm Rand}^{-1} = 0.59$ cpfu berechnete Diffusionsprofil zusammen mit den EPMA-Daten darstellt. Die Übereinstimmung zwischen gemessenen Daten und berechnetem Profil ist für die Variante b) deutlich besser. Die implizierte Resorption des Granats um ca. 200 µm an dieser Stelle nach Ausbildung der Zonierung wird von petrographischen Hinweisen unterstützt.

Tab. 4.1-16 Benutzte Parameter und Ergebnisse der Modellierung der Fe- und Mg-Zonierung des Profils 1960/6.p1. Die Modellierung erfolgt für $r_{\rm K} = 0.5 \cdot d = 3.28$, $c_{\rm Rand}^{-1} = 0.56$ cpfu sowie für $r_{\rm K} = r_{\rm K}^{\rm eff} = 3.48$, $c_{\rm Rand}^{-1} = 0.59$ cpfu. Die Anfangs- und Endtemperatur $T_{\rm a}$ und $T_{\rm e}$ wurden für die angegebenen Drücke mit dem Grt-Opx-Thermometer ^{GO}T_{BK} (Brey & Köhler 1990b) bestimmt. D_0 und Q des Interdiffusionskoeffizienten D(Fe-Mg) wurden aus den gemessenen Kernkonzentrationen von Fe und Mg sowie den Fe- und Mg-Selbstdiffusionskoeffizienten von Ganguly et al. (1998) berechnet.

<i>r</i> _K [mm]	c [cpfu]	$T_{\rm a} [^{\circ}{\rm C}]$	$T_{\rm e} [^{\circ}{\rm C}]$	P [GPa]	$D_0 [\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}]$	Q [kJ/mol]	s [°C/Ma]	$t_{\rm e}$ [Ma]
3.28	0.56	1031	969	2.5	$4.02 \cdot 10^{-5}$	287.3	-35	1.8
3.28	0.56	1031	936	2.0	$4.02 \cdot 10^{-5}$	284.7	-35	2.7
3.28	0.56	1031	900	1.5	$4.02 \cdot 10^{-5}$	281.9	-36	3.6
3.28	0.56	1031	864	1.0	$4.02 \cdot 10^{-5}$	279.1	-37	4.5
3.48	0.59	1031	969	2.5	$4.02 \cdot 10^{-5}$	287.3	-18	3.4
3.48	0.59	1031	936	2.0	$4.02 \cdot 10^{-5}$	284.7	-18	5.3
3.48	0.59	1031	900	1.5	$4.02 \cdot 10^{-5}$	281.9	-27	4.9
3.48	0.59	1031	864	1.0	$4.02 \cdot 10^{-5}$	279.1	-25	6.7

Probe 771/1

Die Lage des gemessenen Profils (771/1b.p1) im Granat ist in Abb. 4.1-73 dargestellt. Sowohl die Fe- als auch die Mg-Zonierungen sind nahezu symmetrisch ausgebildet, und auch die Randkonzentrationen zeigen nur geringe Unterschiede zwischen beiden Seiten des Profils. Dies ermöglicht es, die gemessenen Profile anhand eines vorgegebenen Radius $r_{\rm K} = 0.5 \cdot d$ und einer vorgegebenen Randkonzentration $c_{\rm Rand}$ (= höchste Fe- bzw. niedrigste Mg-Randkonzentration) zu modellieren. Abb. 4.1-74 zeigt die berechneten Diffusionsprofile für Fe und Mg (grüne Kurven) zusammen mit den Mikrosondenanalysen (schwarze Punkte). Das gemessene Fe-Profil zeigt eine stärkere Streuung der Daten verglichen mit dem Mg-Profil. Für beide Elemente



Abb. 4.1-73 Fotografische Darstellung eines Granats der Probe 771/1 und die Lage des gemessenen Profils 771/1a.p1. Die Länge des Profils beträgt ca. 5 mm. Die Länge der horizontalen Bildkante beträgt ca. 6 mm.



Abb. 4.1-74 Diffusionsmodellierung der Fe- und Mg-Zonierung des Profils 771/1b.p1. Die grüne Kurve stellt das berechnete Profil dar, während die schwarzen Kreise den EPMA-Analysen entsprechen. Die Fe-Gehalte zeigen eine etwas größere Streuung der Daten im Vergleich zu den Mg-Daten. Die Zonierung beider Elemente ist symmetrisch, wobei die Unterschiede der Randkonzentrationen auf beiden Seiten des Profils nur gering sind. Die Modellierung kann damit für einen Radius $r_{\rm K} = 0.5 \cdot d$ und eine Randkonzentration entsprechend dem höchsten Fe- und niedrigsten Mg-Gehalt durchgeführt werden.

stimmt jedoch das gemessene und das berechnete Profil auf beiden Seiten des Kornmittelpunktes gut überein. In Tab. 4.1-17 sind die für die Diffusionsmodellierung verwendeten Parameter sowie die berechneten Abkühlungsraten *s* und Zeitdauern t_e aufgeführt. Die berechnete Abkühlungsrate ist mit ca. -5 °C/Ma deutlich geringer im Vergleich zu den modellierten Zonierungen der vorherigen Proben. Dementsprechend liegt die berechnete Zeitdauer mit ca. 20 Ma deutlich höher als bei den vorherigen Proben.

Tab. 4.1-17 Berechnete Abkühlungsraten und Zeitdauern des Profils 711/1b.p1. Die für die Modellierung verwendeten Parameter T_a , T_e , r_K , P, $D_0^{(\text{fe-Mg})}$ und $Q^{(\text{fe-Mg})}$ sind ebenfalls aufgeführt. Die Anfangs- und Endtemperatur T_a und T_e wurden für die angegebenen Drücke mit dem Grt-Opx-Thermometer ${}^{\text{GO}}T_{\text{BK}}$ (Brey & Köhler 1990b) bestimmt. D_0 und Q des Interdiffusionskoeffizienten D (Fe-Mg) wurden aus den gemessenen Kernkonzentrationen von Fe und Mg sowie den Fe- und Mg-Selbstdiffusionskoeffizienten von Ganguly et al. (1998) berechnet.

<i>r</i> _K [mm]	$T_{\rm a} [^{\circ}{\rm C}]$	$T_{\rm e} [^{\circ}{\rm C}]$	P [GPa]	$D_0 [\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}]$	Q [kJ/mol]	<i>s</i> [°C/M]]	$t_{\rm e}$ [Ma]
2.47	926	843	1.46	4.45·10 ⁻⁵	281.3	-4.5	18.4
2.47	926	812	1.00	$4.44 \cdot 10^{-5}$	278.7	-5.0	22.8

Probe 771/2

Abb. 4.1-75 zeigt eine fotografische Aufnahme des Granatkorns, in dem das Profil 771/2a.p1 gemessen wurde. Abb. 4.1-76 zeigt die gemessene Fe- und Mg-Zonierung zusammen mit den Ergebnissen der Diffusionsmodellierungen. Die Fe- und Mg-Zonierungen sind stark asymmetrisch und haben auf beiden Seiten des Profils stark unterschiedliche Randzusammensetzungen.



Abb. 4.1-75 Fotografische Darstellung eines Granats der Probe 771/2a und die Lage des gemessenen Profils 771/2a.p1. Die Länge des Profils beträgt ca. 3 mm. Die Länge der horizontalen Bildkante beträgt ca. 4 mm.



Abb. 4.1-76 Diffusionsmodellierung der Fe- und Mg-Zonierung des Profils 771/2a.p1. Die Zonierungen sind stark asymmetrisch und zeigen deutlich unterschiedliche Randkonzentrationen. Es ist nicht möglich, anhand einer Diffusionsmodellierung die gemessenen Zonierungen nachzuvollziehen. Die starke Asymmetrie läßt sich auf eine verminderte Korngrenzendiffusion aufgrund der Abwesenheit einer Fluid- oder Schmelzphase entlang der Korngrenzen zurückführen, die einen diffusiven Austausch nur mit einem direkt angrenzenden Mineral zuläßt.

Wie zu erkennen ist, läßt sich dieses Profil sowohl für Fe als auch für Mg nur sehr schlecht durch eine Diffusionsmodellierung darstellen (Abb. 4.1-76). Abgesehen von der Asymmetrie der Zonierungen ist die schlechte Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Profilen möglicherweise dadurch verursacht, daß die Schnittlage, in welcher die EPMA-Messungen erfolgte, sehr weit vom tatsächlichen Kornmittelpunkt entfernt ist. Ein zusätzliches Problem ist die deutliche Asymmetrie des Profils. Diese könnte möglicherweise durch eine verringerte Korngrenzendiffusion verursacht sein, die einen diffusiven Austausch nur lokal mit einem in direktem Kontakt zu dem Granat stehenden Austauschmineral erlaubt. Die verringerte Korngrenzendiffusion wiederum ist wahrscheinlich durch das Fehlen einer Fluidphase während desZeitraumes der Diffusion bedingt. Insgesamt ist dieses Profil zur Durchführung einer Diffusionsmodellierung nur bedingt geeignet, wobei die dabei erhaltenen Ergebnisse (Tab. 4.1-18) mit Wahrscheinlichkeit stark fehlerbehaftet sind.

Tab. 4.1-18 Ergebnisse und benutzte Parameter der Diffusionsmodellierung des Profils 771/2a.p1. Die berechnete Abkühlungsrate *s* ist deutlich geringer im Vergleich zu den vorherigen Proben, während die Zeitdauer t_e entsprechend höher ist. Die Ergebnisse sind jedoch aufgrund der schlechten Anpassung des modellierten Profils an die gemessene Zonierung nur eingeschränkt zuverlässig. Die Anfangs- und Endtemperatur T_a und T_e wurden wiederum für die angegebenen Drücke mit dem Grt-Opx-Thermometer ${}^{GO}T_{BK}$ (Brey & Köhler 1990b) bestimmt. D_0 und Q des Interdiffusionskoeffizienten D (Fe-Mg) wurden aus den gemessenen Kernkonzentrationen von Fe und Mg sowie den Fe- und Mg-Selbstdiffusionskoeffizienten von Ganguly et al. (1998) berechnet.

$r_{\rm K}$ [mm]	$T_{\rm a} [^{\circ}{\rm C}]$	$T_{\rm e} [^{\circ}{\rm C}]$	P [GPa]	$D_0 [\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}]$	Q [kJ/mol]	<i>s</i> [°C/M]]	$t_{\rm e}$ [Ma]
2.39	926	852	2.17	4.11·10 ⁻⁵	285.6	-2.4	30.8
2.39	926	841	2.00	$4.11 \cdot 10^{-5}$	285.6	-2.5	34.0
2.39	926	808	1.50	$4.11 \cdot 10^{-5}$	285.6	-3.3	35.8

Diskussion der Ergebnisse

Interdiffusionskoeffizient D(Fe-Mg)

Die Ergebnisse der obigen Berechnungen zeigen, daß die untersuchten Fe- und Mg-Zonierungen, die für ein Profil gemessen wurden, für beide Elemente durch einen einzigen Interdiffusionskoeffizienten modelliert werden können. Dies belegt, daß es sich bei der Diffusion von Fe und Mg tatsächlich um einen binären Austausch handelt. Außerdem untermauert es die Annahme, daß die Diffusion von Elementen, die nur in Spurenelementkonzentrationen vorhanden sind, unabhängig von der Diffusion der Hauptelemente verläuft und diese umgekehrt durch die Bewegung der Spurenelemente nicht beeinflußt werden. Dies erleichtert die Berechnung der für die Modellierung benötigten Diffusionskoeffizienten erheblich, da für die Diffusion von zwei Hauptelementen der leicht zu berechnende Interdiffusionskoeffizient verwendet werden kann, während für die Spurenelemente der jeweilige Selbst- oder Tracerdiffusionskoeffizient zur Beschreibung der Diffusion ausreichend ist.

Abkühlungsraten

Tab. 4.1-19 zeigt eine Zusammenstellung der Ergebnisse für alle modellierten Profile. Aufgrund des relativ geringen Druckeinflusses wurden die Ergebnisse für die Proben, deren Kernanalysen hohe Temperaturen und Drücke ergeben, für einen Druck von 2.0 GPa und 1.5 GPa dargestellt. Dagegen wurde für die Proben, deren Kernanalysen niedrigere Temperaturen und Drücke anzeigen, nur ein Druck von 1.5 GPa für die Darstellung ausgewählt. Die berechneten Abkühlungsraten (-4.0 bis -51 °C/Ma) sowie die daraus bestimmten Zeitspannen (29.5-3.8 Ma) für die verschiedenen Proben unterscheiden sich um weniger als eine Größenordnung. Da die Probe 771/2 nur sehr unzuverlässige Ergebnisse liefert, wird sie in der folgenden Diskussion nur eingeschränkt berücksichtigt.

Die Probe 771/1 ergibt deutlich niedrigere Abkühlungsraten und höhere Zeitdauern im Vergleich zu den anderen Proben. Ebenso sind die aus den Kernanalysen berechneten Temperaturen und Drücke deutlich geringer im Vergleich zu den anderen Proben (Kap. 4.1.3, Tab. 4.1-3). Diese Ergebnisse implizieren zunächst eine Einteilung der Proben in 2 Gruppen. Die erste Gruppe besteht aus den Proben 1960/4, 1960/5 und 1960/6. Diese zeigen hohe Kerntemperaturen und -drücke von 1030-1066 °C und 2.45-2.51 GPa. Die Diffusionsmodellierungen ergeben Abkühlungsraten von -18 bis -51 °C/Ma und Zeiten von 3.8-7.5 Ma. Die zweite Gruppe besteht aus den Proben 771/1 und 771/2, wobei die Probe 771/2 aufgrund der schlechten Übereinstimmung zwischen den gemessenen Elementzonierungen und den modellierten Diffusionsprofilen nur stark eingeschränkt berücksichtigt werden soll. Die aus den Kernanalysen der Probe 771/1 berechnete Temperatur und der berechnete Druck von 926 °C und 1.46 GPa liegen im Vergleich zur Gruppe 1 deutlich tiefer. Die berechnete Abkühlungsrate ist mit -4.5 °C/Ma um ca. eine Größenordnung niedriger und die Zeitdauer (18.4 Ma) ca. 3-5 mal höher als die der Gruppe 1. Im folgenden soll nun diskutiert werden, ob die unterschiedlichen Ergebnisse realen Verhältnissen entsprechen oder ob sie durch eine ungeeignete Wahl der zur Diffusionsmodellierung benutzten Parameter verursacht worden sind.

Probe	P [GPa]	$T_{\rm a} [^{\circ}{\rm C}]$	$T_{\rm e} [^{\circ}{\rm C}]$	s [°C/Ma]	$t_{\rm e}$ [Ma]
1960/4	2.0	1030	836	-51	3.8
1960/5	2.0	1066	848	-29	7.5
1960/6	2.0	1031	936	-18	5.3
1960/4	1.5	1030	803	-61	3.7
1960/5	1.5	1066	815	-31	8.1
1960/6	1.5	1031	900	-27	4.9
771/1	1.5	926	843	-4.5	18.4
771/2	1.5	926	808	-4.0	29.5

Tab. 4.1-19 Ergebnisse der Diffusionsmodellierungen für einen angenommenen Druck von 2.0 und 1.5 GPa.

Schnitteffekte

Sind die Ergebnisse durch Schnitteffekte verfälscht, so wird sich das stets in einer Unterschätzung der tatsächlichen Abkühlungsrate und einer Überschätzung der tatsächlichen Zeit auswirken (siehe Kap. 3.2). Dies könnte möglicherweise die Ergebnisse der Proben 771/1 und 771/2 an die der Gruppe 1 annähern. Sind die gemessenen Profile beispielsweise um ca. 50 % des tatsächlichen Kornradius vom Mittelpunkt entfernt, so wirkt sich das, wie in Kap. 3.2 gezeigt wurde, in einer Unterschätzung der Abkühlungsrate um ca. 25 % aus (siehe Abb. 3.2-4). Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß die tatsächliche Abkühlungsrate um einen Faktor von ca 1.3 größer wäre als der berechnete Wert. Selbst für diesen großzügig bemessenen Einfluß des Schnitteffektes würde sich die Abkühlungsrate der Probe 771/1 nur auf ca. -6 °C/Ma erhöhen, was immer noch unter den Abkühlungsraten der Gruppe 1 liegt. Würden die Proben der Gruppe 1 ebenfalls bezüglich möglicher Schnitteffekte korrigiert werden, so hätte dies ebenso höhere Abkühlungsraten zur Folge. Dadurch würde sich der Unterschied zwischen den berechneten Abkühlungsraten der Gruppen 1 und 2 wiederum vergrößern. Der genaue Einfluß des Schnitteffektes kann nicht quantifiziert werden, da die tatsächlichen Korndurchmesser der untersuchten Granat-Körner nicht bekannt sind. Da jedoch im Dünnschliff stets die größten Granat-Körner ausgewählt wurden, um Profil-Messungen durchzuführen, sollte der tatsächliche Korndurchmesser nur gering unterschätzt sein. Daher scheint alles darauf hinzudeuten, daß die unterschiedlichen Abkühlungsraten der Probengruppen 1 und 2 nicht allein durch Schnitteffekte verursacht worden sind.

Diffusionskoeffizienten

Die zur Diffusionsmodellierung benutzten Fe-Mg-Interdiffusionskoeffizienten (Gl. 3.2-28) sind abhängig von den Fe- und Mg-Selbstdiffusionskoeffizienten sowie von der chemischen Zusammensetzung des Minerals, in dem die Diffusion stattfindet. Eine Änderung der Selbstdiffusionskoeffizienten von Fe und Mg würde für alle Proben die berechneten Abkühlungsraten und Zeitdauern in dieselbe Richtung ändern. Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf den Interdiffusionskoeffizienten und die damit berechneten Ergebnisse wurde weiter oben diskutiert und ist, wie dort gezeigt werden konnte, vernachlässigbar gering. Daher kommen die Diffusionskoeffizienten als mögliche Ursache für die Diskrepanz zwischen den Gruppen 1 und 2 nicht in Betracht.

Temperaturbestimmung

Die Anfangs- und Endtemperatur der Diffusionsmodellierung hat einen entscheidenden Einfluß auf das Ergebnis der Berechnungen. Wie in Kap. 3.2 gezeigt wurde, wird sich mit einer Veränderung der Anfangstemperatur T_a und/oder der Endtemperatur T_e auch die Abkühlungsrate s ändern. Bei einer Erhöhung von T_a und/oder T_e wird sich die Abkühlungsrate ebenfalls erhöhen, verringert man dagegen T_a und/oder T_e so verringert sich auch die Abkühlungsrate. Diese Änderungen können, je nach Höhe der Variationen in T_a und T_e , im Bereich einer Größenordnung liegen (siehe Kap. 3.2). Die mit dem Grt-Opx-Thermometer $^{GO}T_{BK}$ bestimmte Temperatur, welche die Anfangs- (= Kernzusammensetzung) und Endtemperatur (= Randzusammensetzung) der Abkühlung darstellt, wird weitgehend von den Fe/Mg-Verhältnissen im Granat bestimmt (s. Kap. 4.1.3). Da die Fe- und Mg-Zonierungen in den Granaten der Proben 771/1 und 771/2 im Kernbereich kein Plateau mehr anzeigen, besteht die Möglichkeit, daß das ur-

sprüngliche Fe/Mg-Verhältnis, welches vor der Abkühlung in dem Granat zu finden war, aufgrund der fortgeschrittenen Diffusion bereits modifiziert worden ist. Dies zeigt sich vor allem in den unterschiedlichen minimalen X_{Mg} , die im Kernbereich verschiedener Granate dieser beiden Proben erreicht werden (Abb. 4.1-77). Die dadurch verursachte Überschätzung des Fe/Mg-Verhältnisses im Granat führt zu einer Unterschätzung der vor der Abkühlung herrschenden Temperatur. Dies wiederum bedingt eine Unterschätzung der tatsächlichen Abkühlungsrate. Wird z.B. die Anfangstemperatur der Probe 771/1 von 926 °C auf 1000 °C erhöht, so ergibt sich eine Abkühlungsrate von -26 °C/Ma statt -4.5 °C/Ma. Dementsprechend ist es sehr wahrscheinlich, daß eine Unterschätzung der Anfangstemperatur T_a der Proben 771/1 und 771/2 für die deutlich geringeren berechneten Abkühlungsraten von -4.5 bzw. -4.0 °C/Ma im Vergleich zu denen der Proben der Gruppe 1 verantwortlich ist.



Abb. 4.1-77 Die Zonierungen von X_{Mg} in verschiedenen Granaten der Proben 771/1 und 771/2. Die rote Linie gibt das minimale, in den Proben gemessene X_{Mg} an. Die deutlichen Unterschiede von X_{Mg} in den Granaten derselben Probe belegen eine fortgeschrittene Diffusion von Fe und Mg, sich vor allem in kleinen Körnern sichtbar ist. Da für diese Proben im Kernbereich auch der größten Granate kein "Plateau" mehr vorhanden ist, besteht die Möglichkeit, daß das ursprüngliche X_{Mg} , welches die Temperatur T_a vor der Abkühlung widerspiegelt, im Kernbereich nicht mehr vorhanden ist. Dies wiederum würde eine Unterschätzung der mit den Kernkonzentrationen berechneten Temperaturen (= T_a) verursachen.

Zusammenfassung

Die berechneten Abkühlungsraten der untersuchten Proben zeigen mit Ausnahme der Proben 771/1 und 771/2 hinreichend gut übereinstimmende Ergebnisse. Die für die Probe 771/2 bestimmte Abkühlungsrate muß aufgrund der schlechten Übereinstimmung zwischen gemessenem und modelliertem Profil mit Vorsicht betrachtet werden. Wie oben gezeigt wurde, liegen die berechneten Abkühlungsraten der restlichen Proben für einen angenommenen Druck von 2.0 GPa in einem Bereich von -18 bis -61 °C/Ma. Daraus ergeben sich aufgrund der angenommenen konstanten Abkühlungsrate Zeiten von 3.8-8.1 Ma. Die Probe 771/1 liefert dagegen eine deutlich geringere Abkühlungsrate von -4.5 °C/Ma und eine längere Zeitdauer von 18.4 Ma. Eine mögliche Unterschätzung der Anfangstemperatur dieser Probe und auch der Probe 771/2 würde eine Unterschätzung der Abkühlungsrate zu Folge haben. Aufgrund der beobachteten Inhomogenitäten des minimalen X_{Mg} im Kernbereich verschiedener Granate derselben Probe ist dies höchstwahrscheinlich die Ursache für die niedrigeren Ergebnisse dieser Proben. Die Möglichkeit, daß die Proben der Gruppe 1 und die Proben 771/1 und 771/2 z.B. aufgrund verschiedener thermischer Ereignisse tatsächlich unterschiedliche Abkühlungsraten erlebt haben, kann deswegen mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

4.1.6.4 Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

Die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten erfolgt üblicherweise über die Durchführung von Diffusionsexperimenten, welche entweder Tracerisotope oder Diffusionspaare verwenden. Es ist jedoch auch möglich, die Diffusionskoeffizienten anhand von Diffusionsmodellierungen natürlicher Elementzonierungen zu bestimmen (z.B. Smith & Barron 1991). Dies erfordert jedoch eine genaue Kenntnis der P-T-Geschichte der untersuchten Probe.

Wie in Kap. 3.2 gezeigt wurde, hängt das Ergebnis einer Diffusionsmodellierung von den folgenden Parametern ab: Abkühlungsrate *s*, Aktivierungsenergie *Q*, Häufigkeitskonstante D_0 , Anfangstemperatur T_a , Endtemperatur $T_{e'}$, Radius r_K , Kernkonzentration c_{Kern} und Randkonzentration c_{Rand} . Hierbei wird unterstellt, daß die Diffusion nur durch die Änderung der Temperatur bedingt ist. Die Anfangs- und Endtemperatur einer Temperaturänderung sind externe Parameter, die für die gesamte Probe gültig sind. Sind diese also einmal mit Hilfe der Thermobarometrie bestimmt worden, können sie zur Modellierung beliebiger Elementzonierungen dieser Probe eingesetzt werden. Der Radius r_K ist charakteristisch für ein bestimmtes Korn

und damit für alle an diesem Korn gemessenen Elementzonierungen konstant. Die Kern- und Randkonzentrationen sind elementspezifisch und werden mit der EPMA oder der SIMS gemessen. Dies läßt als unbekannte Parameter die Abkühlungsrate *s* sowie die Aktivierungsenergie Q und die Häufigkeitskonstante D_0 übrig. Die aus den Fe-Mg-Zonierungen bestimmte Abkühlungsrate ist ebenso wie die Anfangs- und Endtemperatur für die gesamte Probe charakteristisch. Ist die Abkühlungsrate nun bekannt, so kann sie für alle Elementzonierungen dieser Probe, die durch dieselbe Temperaturänderung verursacht wurden, als Parameter für eine Diffusionsmodellierung eingesetzt werden. Damit bleiben lediglich die Aktivierungsenergie Q und die Häufigkeitskonstante D_0 als unbekannte Variablen übrig.

Die Diffusion von Fe und Mg mußte durch einen Interdiffusionskoeffizienten dargestellt werden, der von den Selbstdiffusionskoeffizienten der beiden Elemente sowie von ihrer Konzentration abhängig war. Da die Übergangsmetalle Sc, V, Ti und Ni, deren Zonierungen im folgenden modelliert werden sollen, nur in Spurenelementkonzentrationen vorliegen, werden sie unabhängig voneinander und von den Hauptelementen diffundieren. Dies bedeutet, daß eine Berechnung von Interdiffusionskoeffizienten oder "effective binary diffusion coefficients", wie sie für eine Mehrkomponentendiffusion durchgeführt werden muß, nicht notwendig ist. Der Diffusionskoeffizient, der die Diffusion von Sc, V, Ti und Ni beschreibt, wird entsprechend nur durch die Häufigkeitskonstante D_0 und die Aktivierungsenergie Q des jeweiligen diffundierenden Elements bestimmt und nach Gleichung 3.2-5 berechnet.

In Kap. 3.2 wurde gezeigt, daß es für eine vorgegebene Temperaturgeschichte einer Probe (z.B. die Abkühlung $T_a \Rightarrow T_e$ mit der Abkühlungsrate s) für ein Profil mit dem Radius r_K und der Kern- und Randkonzentration c_{Kern} und c_{Rand} eine unendliche Anzahl von Kombinationen von Q und D_0 gibt, die ein übereinstimmendes Ergebnis der Diffusionsmodellierung liefern und das vorgegebene Profil nachvollziehen. Der Zusammenhang zwischen Q und ln D_0 ist linear und ergibt sich aus

$$\int_{0}^{t_{e}} D(t)dt = \int_{0}^{t_{e}} D_{0} e^{-\frac{Q}{RT(t)}} dt = \int_{0}^{t_{e}} D_{0} e^{-\frac{Q}{R(T_{a}+st)}} dt = D_{char}t_{e} = k = \text{konstant.}$$
(4.1-8)

Dabei entspricht D_{char} dem Diffusionskoeffizient bei einer Temperatur T_{char} , die z.B. bei symmetrischen T-t-Pfaden durch T_{ch} [K] 0.97 T_0 [K] (T_0 = höchste Temperatur des T-t-Pfades) bestimmt ist (siehe Kap. 3.2). Wird also eine dieser Kombinationen und damit k anhand einer Diffusionsmodellierung bestimmt, so lassen sich alle anderen Kombinationen von Q und D_0 , welche die obige Gleichung erfüllen und damit dieses Profil ebenfalls nachbilden, daraus berechnen. Dies bedeutet jedoch gleichzeitig, daß es anhand dieser Methode lediglich möglich ist, die Aktivierungsenergie Q in Abhängigkeit von der Häufigkeitskonstante D_0 zu bestimmen (oder umgekehrt). Eine separate Bestimmung beider Parameter aus der Diffusionsmodellierung eines einzelnen Profils ist nicht möglich. Sobald jedoch eine Kombination von D_0 und Q bestimmt ist, mit welcher das vorgegebene Profil modelliert werden kann, ist es möglich, aus Gl. 4.1-8 D_{char} und damit aus diesem D_0 und Q die Temperatur T_{char} zu bestimmen, zu der sich D_{char} aus diesen Parametern berechnet. Dies sollte an den untersuchten Proben durchgeführt werden.

Für diejenigen gemessenen Proben, deren Abkühlungsrate anhand der Fe-Mg-Zonierungen in Granat bestimmt werden konnte und die geeignete Zonierungen der Übergangsmetalle Sc, V, Ti oder Ni in Granat aufweisen, wurden Diffusionsmodellierungen für diese Übergangsmetalle vorgenommen. Die Ergebnisse der Diffusionsmodellierung sind zusammen mit den gemessenen Elementzonierungen in Abb. 4.1-78, -79, -80 und -81 dargestellt.

Die Übereinstimmung der modellierten Profile mit den gemessenen Zonierungen der Übergangsmetalle Sc, V, Ti und Ni ist im allgemeinen etwas schlechter als bei den Fe-Mg-Zonierungen. Dies liegt hauptsächlich an der deutlich geringeren Anzahl der Meßpunkte für die mit der SIMS gemessenen Elemente, die sich aus der größeren Strahlbreite und damit der geringeren räumlichen Auflösung dieser Meßmethode ergeben. Damit haben einzelne Meßpunkte, die möglicherweise durch Mikro- oder Fluideinschlüsse verfälscht sind, einen großen Einfluß auf die Form des gemessenen Profils und können die Anpassung eines modellierten Profils deutlich erschweren. Das Sc-Profil der Probe 1960/5 sowie das V-Profil der Probe 1960/4 sind aufgrund des Einflusses der Risse auf die Zonierungen nur sehr eingeschränkt zur Diffusionsmodellierung nutzbar. Hierbei muß man zwei Entwicklungsmöglichkeiten unterscheiden. Zum einen ist es möglich, daß sich zuerst eine Zonierung ausgebildet hat, die sich über das gesamte Korn erstreckt, und diese dann später von den lokalen Änderungen der Elementgehalte aufgrund der Rißbildung überlagert worden ist. Die andere Möglichkeit besteht darin, daß die Ausbildung der Zonierung erst nach der Rißbildung einsetzte und damit die Diffusion in "Subkörnern" stattfindet, die durch die Lage der Risse definiert sind. Der Einfluß der Risse auf die Elementgehalte ist vor allem für Mg, Ca, Ni, Ti und V zu beobachten, während sich die Konzentrationen der anderen Elemente nur gering oder gar nicht ändern (siehe auch Kap.

4.1.3). Da eine eindeutige Entscheidung zugunsten einer der beiden möglichen Erklärungen nicht getroffen werden kann, sind die Ergebnisse der Diffusionsmodellierung der Probe 1960/5 und des V-Profils der Probe 1960/4 aufgrund der unzuverlässig bestimmten Diffusionsdistanz nur beschränkt aussagekräftig. Die Ergebnisse der Modellierung sollen nun im folgenden diskutiert werden.



Abb. 4.1-78 Dargestellt sind die gemessenen Ni-Zonierungen (schwarze Punkte) sowie die Ergebnisse der Diffusionsmodellierungen (grüne Kurven). Die Verringerung des Ni-Gehaltes im Kernbereich der Probe 771/1 läßt sich wiederum mit einem Riß innerhalb des Korns korrelieren (siehe Abb. 4.1-45). Die modellierten Profile zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Zonierungen.



Abb. 4.1-79 Dargestellt sind die gemessenen Zonierungen von Sc in den Proben 1960/4, 1960/5, 1960/6 und 771/2 (schwarze Punkte) sowie die mit der Diffusionsmodellierung berechneten Profile (grüne Kurven). Das Sc-Profil der Probe 1960/5 ist sehr inhomogen, wodurch nur eine sehr ungenaue Anpassung des modellierten Profils an die SIMS-Messungen möglich ist. Die Sc-Zonierungen der Proben 1960/4 und 771/2 sind nur auf einer Seite des gemessenen Profils deutlich ausgebildet, können dort aber hinreichend genau durch eine Diffusionsmodellierung nachgebildet werden. Die Sc-Gehalte im Profil der Probe 1960/6 zeigen im Kernbereich eine leichte Abnahme in Richtung des Randes, die möglicherweise auf eine zweiphasige Zonierung hindeutet.



Abb. 4.1-80 Dargestellt sind die gemessenen V-Zonierungen (schwarze Punkte) zusammen mit den Ergebnissen der Diffusionsmodellierungen (grüne Kurven). Die lokalen Verringerungen des V-Gehaltes innerhalb des Korns, die vor allem für die Proben 1960/4 und 771/1 zu erkennen sind, korrelieren mit Rissen in dem Korn (siehe Abb. 4.1-67 und 4.1-73).



Abb. 4.1-81 Dargestellt sind die Modellierungen (grüne Kurven) der Ti-Zonierungen. Diese zeigen für die Proben 1960/4 und 1960/5 eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten (schwarze Punkte). Die Streuung der Meßpunkte ist für die Probe 1960/5 deutlich höher im Vergleich zu den beiden anderen Proben, die Anpassung des modellierten Profils an die gemessenen Daten ist jedoch auch hier gut.

Die Diffusionsmodellierungen erfolgten wie die Bestimmung der Abkühlungsrate für die Drücke P_{max} , P = 2.0 GPa, P = 1.5 GPa, und P = 1.0 GPa. In Tab. 4.1-20 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen für die verschiedenen Elemente aufgeführt. Dabei wurde zur besseren Vergleichsmöglichkeit ein gemeinsamener Druck von 1.5 GPa angenommen. Da die Aktivierungsenergie Q, wie oben gezeigt, nur in Abhängigkeit der Häufigkeitskonstante D_0 bestimmt werden kann, wurde für alle Diffusionsmodellierungen der Übergangsmetalle ein willkürlich gewählter Wert von $D_0 = 0.001 \text{ cm}^2/\text{s}$ verwendet. Die Aktivierungsenergie Q als letzte freie Variable wird dann solange variiert, bis das gemessene Profil durch die Diffusionsmodellierung nachgebildet werden kann. Die dadurch bestimmte Kombination von D_0 und Q, die einer der unendlich vielen Lösungen entspricht, ermöglicht dann die Berechnung von k und daraus die Berechnung beliebiger anderer Lösungen mit vorgegebenem D_0 oder Q. Zusätzlich kann der konstante Diffusionskoeffizient D_{char}, der die vorgegebenen Zonierung ebenfalls nachbildet, nach Gleichung 4.1-8 als $D_{char} = k / t_e$ bestimmt werden. Die Temperatur T_{char} , bei welcher der aus D_0 und Q berechnete temperaturabhängige Diffusionskoeffizient D (T) dem konstanten Diffusionskoeffizient D_{char} entspricht, kann aus Gleichung 3.2-5 berechnet werden. Chakraborty & Ganguly (1991) konnten zeigen, daß für annähernd symmetrische T-t-Pfade gilt: T_{char} [K] 0.97 T_0 [K] (T_0 = maximale Temperatur). Ein Vergleich von T_{char} mit der Anfangstemperatur T_a zeigt, daß die hier durchgeführten Diffusionsmodellierungen T_{char} [K] 0.94 -0.97 T_a [K] ergeben (siehe Tab. 4.1-20). Es ist jedoch deutlich zu erkennen, daß die für die Diffusion der einzelnen Elemente bestimmten Werte von T_{char} für dieselbe Probe übereinstimmen. Der geringfügig niedrigere relative Wert von T_{char} im Vergleich zu den Ergebnissen von Chakraborty & Ganguly (1991) liegt wohl darin begründet, daß es sich hier um ein einfaches Abkühlungsereignis handelt und nicht um eine symmetrisch ausgebildete T-t-Geschichte mit einer Aufheizung und nachfolgenden Abkühlung.

Tab. 4.1-20 Zusammenstellung der zur Diffusionsmodellierung benutzten Parameter sowie die Ergebnisse der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten der Übergangsmetalle Sc, V, Ti und Ni. Die Aktivierungsenergie Q ist für eine vorgegebene Häufigkeitskonstante von 0.001 cm²/s bestimmt worden. D_{char} wird aus Gleichung 4.1-8 anhand der aus den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten berechneten Zeit t_e und dem Faktor k als $D_{char} = k / t_e$ hergeleitet. T_{char} gibt die Temperatur an, bei welcher die mit D_0 und Q berechneten Diffusionskoeffizienten von Sc, V, Ti und Ni dem konstanten D_{char} entsprechen. T_{char} beträgt ca. 94-97 % der Anfangstemperatur T_a .

Sc	$T_{\rm a}$	$T_{\rm e}$	S	t _e	D_0	\mathcal{Q}	$D_{ m char}$	$T_{\rm char}$	$T_{\rm char}$ [K]
	[°C]	[°C]	[°C/Ma]	[Ma]	$[cm^2/s]$	[kJ/mol]	$[cm^2/s]$	[°K]	/T _a [K]
771/2	926	808	-3.3	35.8	0.001	343	3.14·10 ⁻¹⁹	1155	0.96
1960/4	1030	803	-61	3.7	0.001	335	$6.52 \cdot 10^{-18}$	1234	0.95
1960/6	1031	900	-27	4.9	0.001	329	$2.19 \cdot 10^{-17}$	1254	0.96
1960/5	1066	815	-20	12.6	0.001	350	$3.56 \cdot 10^{-18}$	1265	0.95

V	$T_{\rm a}$	$T_{\rm e}$	S	t _e	D_0	Q	$D_{ m char}$	$T_{\rm char}$	$T_{\rm char}$ [K]
	[°C]	[°C]	[°C/Ma]	[Ma]	$[cm^2/s]$	[kJ/mol]	$[cm^2/s]$	[°K]	/T _a [K]
1960/6	1031	900	-27	4.9	0.001	330	$1.82 \cdot 10^{-17}$	1255	0.96
1960/4	1030	803	-61	3.7	0.001	350	$1.57 \cdot 10^{-18}$	1235	0.95
771/1	926	843	-4.5	18.4	0.001	330	$1.61 \cdot 10^{-18}$	1165	0.97
1960/5	1066	815	-20	12.6	0.001	336	$1.30 \cdot 10^{-17}$	1264	0.94
Ti	$T_{\rm a}$	$T_{\rm e}$	S	t _e	D_0	Q	$D_{ m char}$	$T_{\rm char}$	$T_{\rm char}$ [K]
	[°C]	[°C]	[°C/Ma]	[Ma]	$[cm^2/s]$	[kJ/mol]	$[cm^2/s]$	[°K]	$/T_a$ [K]
1960/4	1030	803	-61	3.7	0.001	327	$1.40 \cdot 10^{-17}$	1233	0.95
1960/5	1066	815	-20	12.6	0.001	326	$3.29 \cdot 10^{-17}$	1263	0.94
1960/6	1031	900	-27	4.9	0.001	327	$2.41 \cdot 10^{-17}$	1254	0.96
Ni	$T_{\rm a}$	$T_{\rm e}$	S	t _e	D_0	Q	$D_{ m char}$	$T_{\rm char}$	T _{char} [K]
	[°C]	[°C]	[°C/Ma]	[Ma]	$[cm^2/s]$	[kJ/mol]	$[cm^2/s]$	[°K]	$/T_a$ [K]
1960/5	1066	815	-20	12.6	0.001	322	$4.67 \cdot 10^{-17}$	1263	0.94
771/1	926	843	-4.5	18.4	0.001	324	$2.98 \cdot 10^{-18}$	1165	0.97

Fortsetzung Tab. 4.1-20

Wie oben gezeigt wurde, ist es möglich, für die modellierten Profile D_{char} sowie T_{char} zu bestimmen (siehe Tab. 4.1-20). In Abb. 4.1-82 sind die aus der Literatur bekannten Diffusionskoeffizienten von Mg, Fe, Mn und Ca (siehe Kap. 4.1-6) nochmals in einem Arrhenius-Diagramm für einen Druck von 1.5 GPa aufgetragen. Zusätzlich sind die aus den Granatzonierungen der verschiedenen Proben bestimmten D_{char} (T_{char}) von Sc, V, Ti und Ni dargestellt. Vernachlässigt man die Ergebnisse für Sc der Probe 1960/5 und für V der Probe 1960/4 (siehe oben), scheinen für den hier relevanten Temperaturbereich von ca. 900-1000 °C die folgenden relativen Diffusionskoeffizienten zu gelten:

$$Fe-Mg > Ni > Ti > Sc, V.$$

Diese Reihenfolge ist nahezu übereinstimmend mit der von Griffin et al. (1996) anhand von chemischen Zonierungen in Granaten aus Granat-Peridotit-Xenolithen bestimmten Abfolge der relativen Diffusionskoeffizienten dieser Elemente (Ni Fe > Ti > V) für eine Temperatur von 1200-1400 °C. Die Differenzen bezüglich der Einordnung von Ni ergeben sich eventuell aus der lediglich durch einen rein optischen Vergleich der Diffusionsprofile erfolgten Abschätzung der relativen Diffusionskoeffizienten durch Griffin et al. (1996). Eine weitere mögliche Erklärung liegt in den weitaus höheren Temperaturen der Granat-Peridotit-Xenolithe im Vergleich

zu den hier untersuchten Proben. Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien Q der Diffusion verschiedener Elemente verursachen entsprechend unterschiedliche Steigungen in einem Arrhenius-Plot. Zusammen mit differierenden Häufigkeitskonstanten D_0 ergeben sich damit möglicherweise in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedliche relative Diffusionskoeffizienten verschiedener Elemente.



Abb. 4.1-82 Berechnete (einzelne Datenpunkte) und experimentell bestimmte (Geraden) Diffusionskoeffizienten in Granat. C & G (Chakraborty & Ganguly 1992), G (Ganguly et al. 1998), F & E (Freer & Edwards 1999), S₁ / S₂ (Schwandt et al. 1995, 1996), C & R (Chakrabortie & Rubie 1996), Ma: der für die Modellierungen verwendete Bereich der Fe-Mg-Interdiffusionskoeffizienten. Die untere Abbildung zeigt eine vergrößerte Darstellung des oben gestrichelten Bereiches.

Die Diffusionskoeffizienten von Sc, V und Ti

V³⁺ und Sc³⁺, die im Granat die oktaedrische Y-Position besetzen (Geiger et al. 2000, Deer et al. 1992), haben in dieser 6-fachen Koordination einen Ionenradius von 0.78 Å (V3+) bzw. 0.89 Å (Sc3+), während Fe und Mg in den 8-fach koordinierten Dodekaeder-Plätzen einen Ionenradius von 1.06 Å (Fe²⁺, high-spin) bzw. 1.03 Å (Mg²⁺) aufweisen (Shannon 1976). Die höhere Ladung von Sc und V gegenüber Fe und Mg führt zu einem geringeren Diffusionskoeffizient der höherwertigen Ionen. Der größere Ionenradius von Sc bei gleicher Ladung sollte zu einer langsameren Diffusion von Sc im Vergleich zu V führen, die jedoch hier nicht eindeutig zu beobachten ist. Möglicherweise wird der Einfluß der unterschiedlichen Ionenradien durch den Effekt der Kristallfeldstabilisierungsenergie ("crystal field stabilization energy" CFSE) aufgehoben. Die Kristallfeldtheorie ist eine elektrostatische Bindungstheorie für Übergangsmetalle. Sie beruht im wesentlichen auf der Aufsplittung der ursprünglich energetisch gleichwertigen fünf 3d-Orbitale in einem nicht-sphärischen elektrostatischen Feld in verschiedene Energieniveaus. Die Art der Aufsplittung dieser degenerierten Orbitale hängt von der Art, Anzahl und räumlichen Anordnung der umliegenden Anionen ab, die das entsprechende elektrostatische Feld verursachen. In einer oktaedrischen Umgebung werden die fünf 3d-Orbitale in zwei eg-Orbitale und drei t2g-Orbitale aufgeteilt, wobei das Energieniveau der t2g-Orbitale relativ zum Energieniveau der degenerierten 3d-Orbitale abgesenkt wird und das der eg-Orbitale ansteigt. Die Energiedifferenz zwischen beiden Energieniveaus heißt crystal field splitting und wird mit Δ_0 (o = oktaedrisch) bezeichnet. Werden die gesplitteten Orbitale nun sukzessive mit Elektronen aufgefüllt, so führt dies bei der Besetzung zu einer zusätzlichen Freisetzung von Bindungsenergie, der sogenannten Kristallfeldstabilisierungsenergie (CFSE). Der Betrag dieser CFSE hängt von der Anzahl der Elektronen und der Reihenfolge der Besetzung der Orbitale ab. Sc³⁺ hat aufgrund der fehlenden Elektronen in den 3d-Orbitalen keine Kristallfeldstabilisierungsenergie. V^{3+} dagegen hat aufgrund von zwei Elektronen in den t_{2g}-Orbitalen in der oktaedrischen Koordination eine zusätzliche Bindungsenergie von 4/5 Δ_0 (Burns 1993). Die Aktivierungsenergie Q für die Diffusion eines Ions in einem Kristall entspricht dem Unterschied zwischen der Energie des Kristalls, wenn sich das Ion in einem stabilen Platz befindet, und der Energie, wenn es sich in einer Zwischenposition während der Bewegung befindet. Die zusätzliche Bindungsenergie von V^{3+} führt nun dazu, daß sich die Aktivierungsenergie Q der Diffusion von V³⁺ erhöht und verursacht dadurch möglicherweise trotz des kleineren Radius von V³⁺ im Vergleich zu Sc^{3+} ähnliche Diffusionskoeffizienten beider Ionen.

Es besteht noch immer keine Klarheit darüber, in welchem Valenzzustand Ti in den Granat eingebaut wird. Geiger et al. (2000) schlossen aus ihren spektroskopischen Untersuchungen, daß Ti in ihren experimentellen Pyropen als Ti⁴⁺ in den Oktaederplatz eingebaut wird. Die Untersuchungen von Manning & Harris (1970) an Andradit-reichen Granaten deuten dagegen auf einen Einbau als Ti³⁺ in den Oktaederplatz hin. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, daß sich Ti als Ti⁴⁺ auf dem Tetraederplatz befindet (Reid et al. 1976, Armbruster et al. 1998). Die Kristallfeldstabilisierungsenergie (CFSE) von Ti³⁺ beträgt auf dem Oktaederplatz $3/5 \Delta_0$, während Ti⁴⁺ aufgrund der leeren 3d-Orbitale keine zusätzliche CFSE hat. Befindet sich Ti³⁺ auf dem Oktaederplatz, so scheint dessen geringerer Radius (0.81 Å) im Vergleich zu Sc³⁺ (0.89) die durch die CFSE erhöhte Bindungsenergie zu kompensieren. Vergleicht man Ti³⁺ (0.81 Å) mit dem etwas kleineren V³⁺ (0.78 Å), so scheint in diesem Fall die höhere Kristallfeldstabilisierungsenergie von V³⁺ (4/5 Δ_0) im Vergleich zu Ti³⁺ (3/5 Δ_0) den größeren Einfluß auf die relativen Diffusionskoeffizienten zu haben. Wird dagegen Ti⁴⁺ (0.75 Å) auf dem Oktaederplatz eingebaut, so sollte dieses trotz des im Vergleich zu Sc^{3+} und V^{3+} geringeren Radius deutlich langsamer diffundieren im Vergleich zu den dreiwertigen Kationen, da der Einfluß der unterschiedlichen Ladungen wesentlich stärker ist als der Einfluß der unterschiedlichen Radien auf die Diffusionskoeffizienten (Dowty 1980). Die durch die Diffusionsmodellierungen erhaltenen Ergebnisse, welche eine schnellere Diffusion von Ti im Vergleich zu Sc und V anzeigen, können momentan nicht zufriedenstellend erklärt werden. Der Einbau von Ti³⁺, welcher die einzige mögliche Erklärung darstellt, ist für die auf der Erde herrschenden Sauerstoffugazitäten nicht zu erwarten.

Der Diffusionskoeffizient von Ni

Das zweiwertige Ni, welches im Granat auf dem Dodekaeder-Platz sitzt (Ross et al. 1996, Geiger et al. 2000), diffundiert schneller als die dreiwertigen Ionen Sc und V, hat jedoch einen geringeren Diffusionskoeffizient im Vergleich zu den ebenfalls zweiwertigen Ionen Fe und Mg (Abb. 4.1-82). Der Ionenradius von Ni²⁺ in 8-facher Koordination wird von Shannon (1976) nicht angegeben. Da der Ionenradius von Ni²⁺ (0.83 Å) jedoch in einer oktaedrischen Umgebung geringer ist im Vergleich zu Mg²⁺ (0.86 Å) und Fe²⁺ (0.92 Å, high spin), wird dies für die 8-fache Koordination ebenfalls zutreffen. Dies wiederum würde eine schnellere Diffusion des Ni im Vergleich zu Fe und Mg implizieren. Das "crystal field splitting" in dodekaedrischer bzw. kubischer Koordination (Δ_c) führt für Ni²⁺ zu einer Kristallfeldstabilisierungsenergie von
4/5 Δ_c (ca. 40 kJ/mol, Ross et al. 1996), während diese für Fe²⁺ 3/5 Δ_c (ca. 41-44 kJ/mol, Burns 1993) beträgt. Die nahezu übereinstimmenden Ergebnisse widerlegen die Kristallfeldstabilisierungsenergie beider Elemente als mögliche Ursache des niedrigeren Diffusionskoeffizienten von Ni im Vergleich zu den Hauptelementen Fe und Mg. Die Diffusion von Ni in Granat wurde bisher experimentell nicht untersucht, so daß keine Vergleichsmöglichkeiten mit den berechneten Diffusionskoeffizienten vorhanden sind. Morioka & Nagasawa (1991) konnten anhand ihrer Experimente jedoch zeigen, daß die Fe-Mg-Interdiffusion in Olivin bei 1200 °C ca. eine bis zwei Größenordnungen schneller ist im Vergleich zur Ni-Mg-Interdiffusion. Vergleichende Untersuchungen von Ni- und Fe-Zonierungen in Granaten natürlicher Peridotite deuten dagegen auf ähnliche Diffusionskoeffizienten von Fe und Ni hin (Griffin et al. 1996, Griffin & Ryan 1996). Der hier gefundene ca. 2-3 mal geringere Diffusionskoeffizient der Ni-Selbstdiffusion im Vergleich zur Fe-Mg-Interdiffusion stimmt mit diesen Ergebnissen einigermaßen gut überein.

4.1.7 Diskussion und geodynamische Implikationen

Die chemischen Zonierungen der Pyroxene und Granate sowie die Ergebnisse der thermobarometrischen Untersuchungen dokumentieren für fast alle Proben sowohl eine Abkühlung als auch eine Dekompression. Die Diffusionsmodellierungen der Fe-Mg-Zonierungen in Grt ergaben für die Abkühlung mit Ausnahme der Proben 771/1 und 771/2 eine Zeitdauer von ca. 4-8 Ma und eine Abkühlungsrate von ca. -20 bis -60 °C/Ma. Die Dekompression um ca. 0.3-0.8 GPa, die in den Zonierungen des Al_{Ts} -Gehaltes von Opx und Cpx vor allem in Kontakt zu Granat dokumentiert ist, entspricht einem "Aufstieg" der Proben um etwa 9-24 km. Zusätzlich ist in einem Teil der Proben eine kurzfristige (16-260 Ma) Aufheizung zu erkennen.

4.1.7.1 Abkühlung

Der zentrale und südöstliche Teil des Anza-Grabens wird seit dem Miozän durch die thermische Subsidenz aufgrund der Abkühlung der Lithosphäre nach Beendigung der Extension beeinflußt (Morley et al. 1999). Lediglich im nordwestlichen Teil des Grabens kommt es in dieser Zeit zu einer fortgesetzten Extension und damit verbundenen Ablagerung von Sedimenten. Die in den Fe-Mg-Zonierungen der Granate sichtbare Temperaturverringerung erlaubt die Berechnung von Abkühlungsraten, die zwischen ca. -20 bis -60 °C/Ma liegen, woraus sich ein Zeitraum von ca. 4-8 Ma Jahren für die Abkühlung ergibt. Die Förderung der Xenolithe liegt deutlich weniger als 2 Ma zurück, wodurch der Beginn der Abkühlung auf das späte Miozän festgelegt wird. Dieser Zeitpunkt scheint mit dem Beginn der thermischen Subsidenz gut übereinzustimmen. Damit stehen die berechneten Abkühlungsraten und Zeitdauern der Abkühlung in guter Übereinstimmung mit den bekannten thermo-barischen Vorgängen im Gebiet des Anza-Grabens.

4.1.7.2 Dekompression

Eine mögliche Ursache für die in den untersuchten Proben dokumentierte Dekompression liegt sicherlich in der Bildung des Anza-Grabens während der Kreide und des Paläogens. In der Literatur existieren eine Reihe von tektonischen Modellen für die Beschreibung der Riftbildung (z.B. Lister et al. 1991, Kusznir & Egan 1989). Diese sind im wesentlichen Kombinationen und/oder Erweiterungen zweier Grenzfälle, dem Pure-Shear-Riftmodell von McKenzie (1978) und dem Simple-Shear-Riftmodell von Wernicke (1985) (Abb. 4.1-83).



Abb. 4.1-83 Modelle zur Extension der Lithosphäre im Rahmen der Riftbildung. a) Das Pure-Shear-Riftmodell von McKenzie (1978) geht von einer plastischen Verformung der Lithosphäre aus, die zu einer Anhebung der Lithosphären-Asthenosphärengrenze und damit zu einer Anhebung der Isothermen führt. b) Das Simple-Shear-Modell von Wernicke (1985) geht dagegen von listrischen Störungssystemen in der oberen (spröden) Kruste aus, die in eine bis an die Basis der Lithosphäre reichende Scherzone übergehen. Dieses Modell führt zu einer räumlichen Versetzung des Aufstiegsbereiches der Asthenosphäre gegenüber dem eigentlichen Riftbereich.

Das Pure-Shear-Riftmodell von McKenzie (1978) beschreibt eine um die Riftachse symmetrische, gleichförmige Dehnung der Lithosphäre durch die Bildung von listrischen Störungen im spröden Krustenbereich und einer plastischen Deformation im Bereich der duktilen Kruste und des oberen Mantels. Die Ausdünnung der Lithosphäre führt zu einem Aufstieg von heißem Mantelmaterial unterhalb des Rifts und damit zu einer Anhebung der Isothermen. Das Simple-Shear-Riftmodell von Wernicke (1985) beschreibt dagegen eine asymmetrische Dehnung der Lithosphäre. Die Störungssysteme in der oberen (spröden) Kruste gehen dabei in eine Scherzone über, welche sich bis an die Basis der Lithosphäre erstreckt. Dadurch ist die Extension im Bereich des oberen Mantels und damit die Lokalität des Aufstiegs von asthenosphärischem Material gegenüber der Riftachse versetzt. Eine Kombination beider Grenzfälle stellt das "flexural cantilever"-Riftmodell dar, welches von einer Extension der oberen Kruste durch simple shear und einer Extension der unteren Kruste und des oberen Mantels durch pure shear ausgeht (Kusznir & Egan 1989, Kusznir et al. 1991, Kusznir & Ziegler 1992).

Die Untersuchung von Bohrkernen sowie seismische Messungen entlang mehrerer Profile im Bereich des Anza-Grabens dokumentieren eine Extension sowohl in der Kreide als auch für weite Teile des Grabens im Paläogen (Morley et al. 1999). Die direkt nordwestlich des Marsabit-Vulkanfeldes durchgeführten Untersuchungen belegen zusätzlich eine zeitgleich zur Bildung des Kenia-Rifts stattfindende Extension in diesem Bereich des Anza-Grabens. Anhand der Interpretation eines dieser seismischen Profile geben Morley et al. (1999) eine Extension von ca. 20 km für den Bereich direkt südöstlich des Marsabit-Vulkanfeldes an, woraus sich ein Streckungsfaktor β von ca. 1.1-1.3 ergibt. Die ursprüngliche Lithosphärenmächtigkeit im Bereich des Marsabit-Schildvulkans vor der in den Xenolith-Proben dokumentierten Dekompression lag bei ca. 110 km (Henjes-Kunst & Altherr 1991). Aus dem Rift-Modell von McKenzie (1978) erhält man für den oben angegebenen Streckungsfaktor β = 1.1-1.3 eine Anhebung der Grenze zwischen Lithosphäre und Asthenosphäre um ca. 10-25 km. Aufgrund der komplexen Teilchentrajektorien im Falle einer Extension durch Pure Shear beschreibt dieser Betrag die maximal mögliche Anhebung von Material im betroffenen Lithosphärenbereich. Dieser Betrag stimmt sehr gut mit der in den Al_{Ts}-Zonierungen in Opx und Cpx dokumentierten Dekompression um 0.3-0.8 GPa überein, welche einer Anhebung der Proben um ca. 9-24 km entspricht (siehe Kap. 4.1.3).

Es bleibt jedoch fraglich, ob diese Dekompression tatsächlich in der Kreide stattgefunden hat. Die gut erhaltenen Al_{Ts} -Zonierungen der Pyroxene im Zusammenhang mit der bereits erfolgten Homogenisierung der temperaturabhängigen Ca-, Fe- und Mg-Zonierungen implizieren, daß die Dekompression im wesentlichen erst nach der Abkühlung stattgefunden hat. Da es sich bei der Abkühlung um ein spät-miozänes bis rezentes Ereignis handelt, so kann auch die Dekompression frühestens zu diesem Zeitpunkt eingesetzt haben. Dies impliziert entweder, daß die Interpretation der seismischen Profile nicht korrekt ist, oder daß es möglicherweise ein späteres Extensionsereignis gab, welches in diesen Profilen nicht erkennbar ist. Die letztere Möglichkeit wird vor allem im nordwestlichen Bereich des Marsabit-Vulkanfeldes durch zahlreiche strukturgeologische Hinweise auf Dehnungstektonik, die auch die sehr jungen Vulkanite beeinflußt hat, bestätigt. Dies deutet darauf hin, daß es sich bei der aus den Al_{Ts} -Zonierungen bestimmten Anhebung der Proben um ca. 9-24 km um ein sehr junges Ereignis handelt, welches möglicherweise in Zusammenhang mit der Entwicklung des Kenia-Rifts steht.

Geht man davon aus, daß die Dekompression im wesentlichen erst nach der Abkühlung stattgefunden hat, so müssen für die Diffusionsmodellierungen der Al-Zonierungen in Opx und Cpx die Endtemperaturen $T_{\rm e}$ verwendet werden. Die damit berechneten, geologisch sinnvollen Zeitdauern der Druckentlastung (3.4-480 Ma) sind meist deutlich höher im Vergleich zu den berechneten Zeitdauern der Abkühlung. Lediglich die Ergebnisse der Probe 1960/6, welche eine Zeitdauer von 3-23 Ma für die Dekompression ergeben, stimmen zumindest annährungsweise mit den Zeiten der Abkühlung überein oder sind kürzer als diese. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die für die Extrapolation der Al-Diffusionskoeffizienten gewählte Aktivierungse-

nergie *Q* (377 bzw. 400 kJ/mol) mit hoher Wahrscheinlichkeit zu hoch ist. Eine genauere Diffusionsmodellierung von Al-Zonierungen in den Pyroxenen ist erst dann sinnvoll, wenn zuverlässige Diffusionskoeffizienten über einen größeren Temperaturbereich vorliegen.

4.1.7.3 Aufheizung

Das jüngste thermische Ereignis ist die kurzfristige (16-260 ka) Aufheizung, die in den Ca-Zonierungen in Cpx in Richtung der Opx-Lamellen dokumentiert ist. Die kurze Zeitdauer dieses Ereignisses vor dem Transport der Xenolithe zur Oberfläche führt zu der Vermutung, daß dieses in Zusammenhang mit dem hauptsächlich quartären Vulkanismus steht, der zur Förderung der untersuchten Xenolithe geführt hat. Mögliche Ursachen für diese Aufheizung sind somit die nahegelegene Intrusion von Schmelzen oder auch die Bildung von Magmakammern und die damit verbundene Kontaktmetamorphose des umliegenden Mantelmaterials. Die fehlenden seismischen Untersuchungen für das Gebiet des Marsabit-Schildvulkans verhindern einen direkten Nachweis möglicher Magmakammern. Für die Chyulu Hills konnten jedoch anhand von seismischen Untersuchungen Gebiete mit reduzierten P_n-Wellengeschwindigkeiten bis in eine Tiefe von ca. 90 km nachgewiesen werden, die vermutlich in Zusammenhang mit Magmakammern stehen (Ritter et al. 1995, Ritter & Kaspar 1997, Novak et al. 1997).

Die Aufheizung, welche in den aus den Randanalysen der Probe 1958/2 berechneten Temperaturen sichtbar ist, steht möglicherweise in Zusammenhang mit der in der Umgebung der im primären Cpx enthaltenen Opx-Lamellen dokumentierten Aufheizung. Handelt es sich dabei, wie vermutet, um die Folgen einer Kontaktmetamorphose, so deuten die deutlich höheren Temperaturen der Probe 1958/2 und der wesentlich stärkere Einfluß dieser Temperaturerhöhung, der sich bereits im äußersten Randbereich der Zonierungen der Pyroxene zeigt, auf einen deutlich geringeren Abstand dieser Probe zur Intrusion im Vergleich zu den anderen Proben hin.

Alternativ läßt sich die Aufheizung möglicherweise in Zusammenhang mit der Dekompression erklären. Handelt es sich hierbei tatsächlich um eine sehr junge, durch eine Extension verursachte Anhebung der Proben, so sollten entsprechend dem Riftmodell von McKenzie (1978) auch die Isothermen in diesem Bereich angehoben werden und damit eine Aufheizung verursachen. Die strukturgeologischen Daten sind momentan jedoch noch zu unvollständig, um diese Möglichkeit zu verifizieren.

4.2 Alpe Arami

Die P-T-Geschichte des Alpe-Arami-Peridotitkörpers wird momentan kontrovers diskutiert, wobei der Hauptstreitpunkt die P-T-Bedingungen der Peak-Metamorphose sind (siehe P-T-Geschichte). Die Fe-Mg-Zonierungen in den Granaten, welche eine Abkühlung anzeigen, ermöglichen die Durchführung von Diffusionsmodellierungen, die im wesentlichen Aufschluß über die Zeitdauer dieser Abkühlung geben sollten. Daraus ergaben sich folgende Ziele: (1) Die Berechnung der Zeitdauer der Abkühlung sowie der Abkühlungsrate anhand der alternativen *P-T*-Bedingungen der Peak-Metamorphose, wie sie von Paquin & Altherr (2001a,b) bzw. Nimis et al. (1999) und Nimis & Trommsdorff (2001a) berechnet wurden und (2) die Überprüfung dieser Ergebnisse im Hinblick auf die bereits bekannten geologischen Rahmenbedingungen dieses Gesteins.

Im folgenden soll nur ein sehr kurzer Überblick über die regionale Geologie, die Petrographie sowie die metamorphe Entwicklung des Alpe-Arami-Peridotitkörpers gegeben werden, da die Proben selbst im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden sind. Für weitergehende Informationen wird der Leser auf Nimis et al. (1999), Nimis & Trommsdorff (2001a,b), Paquin & Altherr (2001a,b) sowie Paquin (2001) und die dort angegebenen Referenzen verwiesen.

4.2.1 Regionale Geologie

Die Cima-Lunga-Decke, welche aus pelitischen und semipelitischen Gneisen, Kalksilikaten und Marmoren besteht, repräsentiert zusammen mit der Adula-Decke den ehemaligen europäischen Kontinentalrand vor der Schließung des Valais-Ozeans im Zuge der alpidischen Orogenese (Grond et al. 1995, Meyre & Puschnig 1993). Beide Decken wurden im Zuge einer nach Süden gerichteten Subduktion einer Hochdruckmetamorphose unterzogen (Trommsdorff 1990). Die Cima-Lunga-Decke enthält zahlreiche basische und ultrabasische Linsen, zu denen auch der Alpe-Arami-Peridotitkörper gehört. Das Alter der Ultrahochdruckmetamorphose dieser Linse wird mit Hilfe von Sm-Nd-Altersbestimmungen (Grt-Cpx-Gesamtgestein) und U-Pb-SHRIMP-Datierungen an Zirkonen auf ca. 35-43 Ma geschätzt (Becker 1993, Gebauer 1996, 1999).

4.2.2 Mineralbestand und Gefüge

Das porphyroklastische Gefüge besteht aus einer Matrix von Olivin, Orthopyroxen und Klinopyroxen, in der sich Granat-, Orthopyroxen-, Klinopyroxen- und Olivin-Klasten befinden. Die Klinopyroxene enthalten Amphibolentmischungen und teilweise auch Enstatit-Entmischungen. Zusätzlich treten Ilmenit-Einschlüsse und Chromit-Entmischungen auf. Die Granate sind in einem schmalen Randbereich (< 170 μ m) in einen Kelyphit aus Amphibol, Spinell, \pm Orthopyroxen und \pm Chlorit umgewandelt und enthalten Einschlüsse von Olivin, Orthopyroxen und Klinopyroxen. In den Olivinen finden sich zahlreiche orientiert angeordnete Ilmenit- und Chromit-Entmischungen.

4.2.3 P-T-Geschichte

Nimis et al. (1999) und Nimis & Trommsdorff (2001a) geben für die Bedingungen der Peak-Metamorphose ca. 840 °C und ca. 3.2 GPa an. Diese P-T-Bedingungen ergaben sich im wesentlichen durch die Kombination des Al-in-Opx-Barometers (Taylor 1998) und des 2-Pyroxen-Thermometers (Brey & Köhler 1990b) bzw. des Grt-Cpx-Thermometers (Ai 1994). Die aus den Kernanalysen berechneten P-T-Bedingungen ergaben bei Paquin & Altherr (2001a,b) dagegen deutlich höhere Ergebnisse von ca. 1180 °C und ca. 5.9 GPa. Sie verwendeten für die Festlegung der maximalen P-T-Bedingungen eine Kombination des Al-in-Opx-Barometers (Brey & Köhler 1990b) mit dem Grt-Opx-Thermometer (Brey & Köhler 1990b), dem Grt-Ol-Thermometer (O'Neill & Wood 1979, O'Neill 1980) und dem Grt-Cpx-Thermometer (Krogh 1988, Krogh Ravna 2000). Aus den chemischen Zonierungen in Pyroxen und Granat leiteten sie eine nahezu isotherme Dekompression ab, der eine nahezu isobare Abkühlung folgt.

Die Abnahme von X_{Mg} (= Mg / (Mg + Fe)) sowie des Ni-Gehaltes vom Kern zum Rand in den Granatkörnern deutet zusammen mit den konstanten Verhältnissen bzw. Gehalten in allen Granat-Kernen auf eine Abkühlung nach einer vorhergehenden Äquilibrierung an die herrschenden P-T-Bedingungen hin (Paquin 2001). Damit ergibt sich wie im Fall der Marsabit-Xenolithe (siehe Kap. 4.1) die Möglichkeit, für die Mg- und Fe-Zonierungen Diffusionsmodellierungen durchzuführen.

4.2.4 Diffusionsmodellierungen

Die im folgenden verwendeten chemischen Zonierungen in Granaten des Alpe-Arami-Peridotitkörpers sind der Arbeit von Paquin (2001) entnommen. Die Granate zeigen eine deutliche Abnahme des Mg- und eine Zunahme des Fe-Gehaltes vom Kern zum Rand, die durch eine Abkühlung verursacht wurden (Paquin 2001). Diese Zonierungen können benutzt werden, um die Abkühlungsrate und die Zeitdauer dieser Temperaturverringerung zu bestimmen. Hierzu wurde wiederum eine homogene Anfangskonzentration sowie eine variable Randkonzentration entsprechend Gl. 3.2-24 vorausgesetzt. Die Ergebnisse der Modellierungen werden vor allem aufgrund der hohen Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten (siehe Kap. 4.1.6, Abb. 4.1-60) sehr deutlich von den angenommenen Anfangstemperaturen T_a vor der Abkühlung (= Temperaturen der Peak-Metamorphose) beeinflußt (siehe Kap. 3.2, Tab. 3.2-1). Aus diesem Grund werden sich die Ergebnisse, die sich unter Nutzung der P-T-Bedingungen nach Nimis et al. (1999) und Nimis & Trommsdorff (2001a) bzw. nach Paquin & Altherr (2001a,b) aus den Modellierungen ergeben, sehr deutlich unterscheiden. Ziel dieser Modellierungen ist es, aufgrund der erhaltenen Ergebnisse und der bekannten geodynamischen Daten (z.B. Altersdatierungen) des Alpe-Arami-Peridotitkörpers eine Beurteilung der kontrovers diskutierten P-T-Bedingungen der Peak-Metamorphose zu ermöglichen.

Die Diffusionsmodellierungen der Fe- und Mg-Zonierungen in Granat erfolgten mit Hilfe des in Kap. 3.2 beschriebenen Programms. Die Diffusion von Fe und Mg wird durch den Interdiffusionskoeffizient D(Fe-Mg) (bzw. durch die Häufigkeitskonstante $D_0^{D(\text{Fe-Mg})}$ und die Aktivierungsenergie $Q^{D(\text{Fe-Mg})}$) beschrieben und nach Gleichung 3.2-28 unter Vernachlässigung des thermodynamischen Faktors aus den Selbstdiffusionskoeffizienten von Fe und Mg (Ganguly et al. 1998) und den Fe- und Mg-Konzentrationen ($X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$, $X_{Fe} = Fe / (Mg + Fe)$) in den Granaten berechnet. Die Berechnungen konnten für zwei der gemessenen Granatprofile (AA3P1-p4 und AA3P1/6-p1) durchgeführt werden, die in Abb. 4.2-1 dargestellt sind. Das Profil 3P1-p4 ist leicht asymmetrisch ausgebildet, wobei die Konzentration im rechten Randbereich deutlich niedriger (Fe) bzw. höher (Mg) ist im Vergleich zum linken Rand. Dies wird möglicherweise durch die Bildung des Kelyphits oder auch durch einen Schnitteffekt verursacht. Das Profil 3P1/6-p1 zeigt im linken Randbereich höhere Konzentrationen im Vergleich zur rechten Seite, während sich die Fe-Konzentrationen beider Ränder nur gering unterscheiden. In diesem Fall sind die unterschiedlichen Randkonzentrationen vermutlich eine Folge der Lage der Meßpunkte relativ zum tatsächlichen Kornrand, welche bei hohen Konzentrationsgradienten einen deutlichen Einfluß auf die gemessene Randkonzentration hat (siehe Kap. 4.1.6). Beide Profile wurden entsprechend der in Kap. 4.1.6 durchgeführten Diskussion mit den höchsten Fe- bzw. niedrigsten Mg-Randkonzentrationen modelliert.



Abb. 4.2-1 Die Mg- und Fe-Zonierungen der Profile AA3P1-p4 und AA3P1/6-p1. Das Profil 3P1-p4 ist leicht asymmetrisch ausgebildet und zeigt im rechten Randbereich deutlich niedrigere Fe- bzw. höhere Mg-Gehalte verglichen mit dem linken Rand. Verantwortlich dafür ist vermutlich die lokale Umwandlung des Granats in Kelyphit oder möglicherweise auch ein Schnitteffekt. Die Mg-Gehalte des Profils 3P1/6-p1 haben im linken Randbereich deutlich höhere Konzentrationen als auf der rechten Seite, während die Fe-Konzentrationen an beiden Rändern nur geringe Unterschiede zeigen.

Wie in Kap. 3.2 und 4.1.6 dargestellt wurde, müssen die folgenden Parameter zur Durchführung der Diffusionsmodellierungen bekannt sein: der Radius $r_{\rm K}$ des Korns, die Aktivierungsenergie Q und die Häufigkeitskonstante D_0 des Diffusionskoeffizienten, die Anfangs- und Endtemperatur $T_{\rm a}$ und $T_{\rm e}$, die Kern- und Randkonzentration $c_{\rm Kern}$ und $c_{\rm Rand}$ sowie die Abkühlungsrate s. Da die beiden Profile nur im Hinblick auf die kontroversen P-T-Bedingungen modelliert werden sollen, sind mit Ausnahme der Abkühlungsrate s, welche bestimmt werden soll, sowie der Anfangs- und Endtemperaturen $T_{\rm a}$ und $T_{\rm e}$, welche sich aus den vorgegebenen P-T-Bedingungen ergeben, alle übrigen Parameter für alle Modellierungen gleich.

4.2.4.1 P-T-Bedingungen nach Paquin & Altherr (2001a,b)

Die thermobarometrischen Berechnungen von Paquin & Altherr (2001a,b) ergaben eine Temperatur von 1180 °C bei einem Druck von 5.9 GPa als P-T-Bedingungen der Peak-Metamorphose. Diese Temperatur wurde in den Diffusionsmodellierungen als Anfangstemperatur T_a verwendet. Da die aus den Randanalysen bestimmten Temperaturen keinen Gleichgewichtszustand darstellen, sondern eingefrorene Zwischenstadien während der Abkühlung sind (Paquin & Altherr 2001a,b), wurden die Diffusionsmodellierungen für unterschiedliche Endtemperaturen T_e durchgeführt ($T_e = 900$ °C, 850 °C, 800 °C).

Wie in Abb. 4.2-2 zu erkennen ist, stimmen die Ergebnisse der Diffusionsmodellierungen (grüne Kurven) mit den gemessenen Fe- und Mg-Zonierungen (schwarze Punkte) unter Nutzung der von Paquin & Altherr (2001a,b) berechneten P-T-Bedingungen der Peak-Metamorphose gut überein. Die berechneten Abkühlungsraten *s* und Zeitdauern t_e sind zusammen mit den für die Diffusionsmodellierungen benutzten Parametern in Tab. 4.2-1 aufgelistet. Wie daraus ersichtlich wird, hat eine Erhöhung der Endtemperatur T_e um 50 °C einen ähnlichen Einfluß auf die berechnete Abkühlungsrate *s* und Zeitdauer t_e wie eine Verminderung



Abb. 4.2-2 Gemessene Daten (schwarze Punkte) und Ergebnisse der Diffusionsmodellierung (grüne Kurven) für die Fe- und Mg-Zonierungen zweier Granate unter Nutzung der von Paquin & Altherr (2001a,b) berechneten P-T-Bedingungen der Peak-Metamorphose (1180 °C, 5.9 GPa).

des Druckes um 0.5 GPa. Die Modellierung der beiden Profile liefert für gleiche Druck- und Temperaturbedingungen leicht unterschiedliche Ergebnisse für die Abkühlungsrate *s* und die Zeitdauer t_e der Abkühlung. Insgesamt liegt die berechnete Abkühlungsrate, je nach angenommenem Druck und Endtemperatur, zwischen -120 und -2600 °C/Ma, während sich die Zeitdauer t_e zwischen 0.13 und 3.17 Ma bewegt.

Tab. 4.2-1 Die Ergebnisse der Diffusionsmodellierungen für die in Abb. 4.2-2 dargestellten Fe- und Mg-Zonierungen unter Nutzung der von Paquin & Altherr (2001a,b) berechneten P-T-Bedingungen (1180 °C, 5.9 GPa).

Profil 3P1-p4	l.					
P [GPa]	$D_0 [\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}]$	Q [kJ/mol]	$T_{\rm a} [^{\circ}{\rm C}]$	$T_{\rm e} [^{\circ}{\rm C}]$	s [°C/Ma]	t_e [Ma]
5.9 5.9 5.9	$\begin{array}{c} 4.0 \cdot 10^{-5} \\ 4.0 \cdot 10^{-5} \\ 4.0 \cdot 10^{-5} \end{array}$	306.6 306.6 306.6	$ \begin{array}{r} 1180 \\ 1180 \\ 1180 \end{array} $	900 850 800	-300 -250 -200	0.93 1.32 1.90
5.0 5.0 5.0	$\begin{array}{c} 4.0 \cdot 10^{-5} \\ 4.0 \cdot 10^{-5} \\ 4.0 \cdot 10^{-5} \end{array}$	301.6 301.6 301.6	$ \begin{array}{r} 1180 \\ 1180 \\ 1180 \\ 1180 \\ \end{array} $	900 850 800	-500 -350 -250	0.56 0.94 1.52
$4.0 \\ 4.0 \\ 4.0$	$\begin{array}{c} 4.0 \cdot 10^{-5} \\ 4.0 \cdot 10^{-5} \\ 4.0 \cdot 10^{-5} \end{array}$	296.0 296.0 296.0	$ \begin{array}{r} 1180 \\ 1180 \\ 1180 \\ 1180 \\ \end{array} $	900 850 800	-800 -600 -400	0.35 0.55 0.95
3.0 3.0 3.0	$\begin{array}{c} 4.0 \cdot 10^{-5} \\ 4.0 \cdot 10^{-5} \\ 4.0 \cdot 10^{-5} \end{array}$	290.4 290.4 290.4	$ \begin{array}{r} 1180 \\ 1180 \\ 1180 \end{array} $	900 850 800	-1200 -900 -700	0.23 0.36 0.54
$2.0 \\ 2.0 \\ 2.0 \\ 2.0$	$\begin{array}{c} 4.0 \cdot 10^{-5} \\ 4.0 \cdot 10^{-5} \\ 4.0 \cdot 10^{-5} \end{array}$	284.8 284.8 284.8	$ 1180 \\ 1180 \\ 1180 $	900 850 800	-2200 -1800 -1600	0.13 0.18 0.24
1.5 1.5 1.5	$\begin{array}{c} 4.0 \cdot 10^{-5} \\ 4.0 \cdot 10^{-5} \\ 4.0 \cdot 10^{-5} \end{array}$	282.0 282.0 282.0	$ \begin{array}{r} 1180\\ 1180\\ 1180 \end{array} $	900 850 800	-2600 -2200 -2000	0.11 0.15 0.19
Profil 3P1/6-p	01					
Profil 3P1/6-p P [GPa]	D ₀ [cm ² /s]	Q [kJ/mol]	$T_{a} [^{\circ}C]$	$T_{\rm e} [^{\rm o}{\rm C}]$	<i>s</i> [°C/Ma]	<i>t</i> _e [Ma]
Profil 3P1/6-p <i>P</i> [GPa] 5.9 5.9 5.9 5.9	$ \begin{array}{c} D_0 \ [\text{cm}^2/\text{s}] \\ \hline 4.0 \cdot 10^{-5} \\ 4.0 \cdot 10^{-5} \\ 4.0 \cdot 10^{-5} \\ 4.0 \cdot 10^{-5} \end{array} $	Q [kJ/mol] 306.6 306.6 306.6	<i>T</i> _a [°C] 1180 1180 1180 1180	<i>T</i> _e [°C] 900 850 800	s [°C/Ma] -200 -150 -120	<i>t_e</i> [Ma] 1.40 2.20 3.17
Profil 3P1/6-p P [GPa] 5.9 5.9 5.9 5.0 5.0 5.0 5.0	$ \begin{array}{c} D_0 \ [\text{cm}^2/\text{s}] \\ \hline $	Q [kJ/mol] 306.6 306.6 301.6 301.6 301.6	<i>T</i> _a [°C] 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180	<i>T</i> _e [°C] 900 850 800 900 850 800	s [°C/Ma] -200 -150 -120 -400 -300 -200	$\begin{array}{c} t_e \ [\text{Ma}] \\ \hline 1.40 \\ 2.20 \\ 3.17 \\ 0.70 \\ 1.10 \\ 1.90 \end{array}$
Profil 3P1/6-p P [GPa] 5.9 5.9 5.9 5.0 5.0 5.0 5.0 4.0 4.0 4.0 4.0	$D_0 \ [cm^2/s]$ $\frac{4.0 \cdot 10^{-5}}{4.0 \cdot 10^{-5}}$	Q [kJ/mol] 306.6 306.6 301.6 301.6 301.6 296.0 296.0 296.0	<i>T</i> _a [°C] 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180	<i>T</i> _e [°C] 900 850 800 900 850 800 900 850 800	s [°C/Ma] -200 -150 -120 -400 -300 -200 -600 -500 -400	$t_e \text{ [Ma]}$ 1.40 2.20 3.17 0.70 1.10 1.90 0.47 0.66 0.95
Profil 3P1/6-p P [GPa] 5.9 5.9 5.0 5.0 5.0 5.0 4.0 4.0 4.0 4.0 3.0 3.0 3.0	$D_0 \ [cm^2/s]$ $\frac{4.0 \cdot 10^{-5}}{4.0 \cdot 10^{-5}}$	Q [kJ/mol] 306.6 306.6 301.6 301.6 301.6 296.0 296.0 296.0 296.0 290.4 290.4 290.4	<i>T</i> _a [°C] 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180	<i>T</i> _e [°C] 900 850 800 900 850 800 900 850 800 900 850 800	s [°C/Ma] -200 -150 -120 -400 -300 -200 -600 -500 -400 -900 -700 -550	$t_e \text{ [Ma]}$ 1.40 2.20 3.17 0.70 1.10 1.90 0.47 0.66 0.95 0.31 0.47 0.69
Profil 3P1/6-p P [GPa] 5.9 5.9 5.0 5.0 5.0 4.0 4.0 4.0 4.0 4.0 3.0 3.0 3.0 3.0 2.0 2.0	$D_0 \ [cm^2/s]$ $\frac{D_0 \ [cm^2/s]}{4.0 \cdot 10^{-5}}$ $4.0 \cdot 10^{-5}$	Q [kJ/mol] 306.6 306.6 301.6 301.6 301.6 296.0 296.0 296.0 296.0 290.4 290.4 290.4 290.4 284.7 284.7 284.7	$T_a [°C]$ 1180 1180 1180 1180 1180 1180 1180 118	$T_{e} [^{\circ}C]$ 900 850 800 900 800 900 850 800 900 850 800 900 850 800 900 8	s [°C/Ma] -200 -150 -120 -400 -300 -200 -600 -500 -400 -900 -700 -550 -1700 -1300 -1100	$t_e \text{ [Ma]}$ 1.40 2.20 3.17 0.70 1.10 1.90 0.47 0.66 0.95 0.31 0.47 0.69 0.16 0.25 0.35

4.2.4.2 P-T-Bedingungen nach Nimis et al. (1999) und Nimis & Trommsdorff (2001a)

Werden die von Nimis et al. (1999) und Nimis & Trommsdorff (2001a) bestimmten P-T-Bedingungen (840 °C, 3.2 GPa) für die Modellierungen verwendet, so zeigt sich für die Fe-Zonierung des Profils 3P1-p4 wiederum eine gute Übereinstimmung zwischen dem modellierten Profil (grüne Kurve) und dem gemessenen Konzentrationsprofil. Das Mg-Profil läßt sich jedoch etwas schlechter durch eine Diffusionsmodellierung nachvollziehen, wie aus einem Vergleich der entsprechenden grünen Kurven der Abb. 4.2-2 und 4.2-3 hervorgeht. Dies ist vor allem im linken Randbereich des Profils AA3P1-p4 zu erkennen. Die benutzten Parameter und die Ergebnisse der Diffusionsmodellierungen sind in Tab. 4.2-2 aufgelistet. Die berechneten Abkühlungsraten sind sehr niedrig und liegen, je nach angenommenem Druck, bei -0.4 bis -2.0 °C/Ma, während die Zeitdauer der Abkühlung ca. 60-200 Ma (Profil AA3P1-p4) bzw. 10-30 Ma (Profil AA3P1/6-p1) beträgt.



Abb. 4.2-3 Gemessene Daten (schwarze Punkte) und Ergebnisse der Diffusionsmodellierung (grüne Kurven) für die Fe- und Mg-Zonierungen zweier Granate unter Nutzung der P-T-Bedingungen von Nimis et al. (1999) und Nimis & Trommsdorff (2001a) (840 °C, 3.2 GPa). Die Mg-Zonierung des Profils AA3P1-p4 ist durch die Diffusionsmodellierung unter Nutzung dieser niedrigen Druck- und Temperaturbedingungen etwas schlechter nachzuvollziehen im Vergleich zur Modellierung mit den von Paquin & Altherr (2001a,b) bestimmten P-T-Bedingungen. Dies ist vor allem im Bereich des linken Randes des Mg-Profils zu erkennen.

Tab. 4.2-2 Die verwendeten Parameter sowie die Ergebnisse der Modellierung der Fe- und Mg-Zonierungen der Profile AA3P1-p4 und AA3P1/6-p1 unter Nutzung der von Nimis et al. (1999) und Nimis & Trommsdorff (2001a) bestimmten P-T-Bedingungen.

Profil 3P1-p4

P [GPa]	$D_0 [\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}]$	Q [kJ/mol]	$T_{\rm a} [^{\circ}{\rm C}]$	$T_{\rm e} [^{\circ}{\rm C}]$	s [°C/Ma]	t_e [Ma]
3.2	$4.0 \cdot 10^{-5}$	291.5	840	720	-0.6	200
2.0	$4.0 \cdot 10^{-5}$	284.8	840	720	-1.4	86
1.5	$4.0 \cdot 10^{-5}$	282.0	840	720	-2.0	60
Profil 3P1/6-p	01					
P [GPa]	$D_0 [\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}]$	Q [kJ/mol]	$T_{\rm a} [^{\circ}{\rm C}]$	$T_{\rm e}$ [°C]	s [°C/Ma]	t_e [Ma]
3.2	$4.0 \cdot 10^{-5}$	291.5	840	720	-0.4	30
2.0	$4.0 \cdot 10^{-5}$	284.8	840	720	-0.8	15
1.5	$4.0 \cdot 10^{-5}$	282.0	840	720	-1.2	10

4.2.5 Diskussion und geodynamische Implikationen

Die Zeitdauern, welche sich für die Abkühlung ergeben, liegen bei Nutzung der P-T-Bedingungen von Nimis et al. (1999) und Nimis & Trommsdorff (2001a) im Bereich von 60-200 Ma (Profil AA3P1-p4) bzw. 10-30 Ma (Profil AA3P1/6-p1). Unabhängig davon, welche Druckbedingungen für die Abkühlung vorausgesetzt werden, sind diese Zeiten im Vergleich zum Alter der Hochdruckmetamorphose von ca. 35-43 Ma (Becker 1993, Gebauer 1996, 1999) deutlich zu hoch. Dies belegt, daß die niedrigen Temperatur-Bedingungen, welche von Nimis et al. (1999) und Nimis & Trommsdorff (2001a) für die Peak-Metamorphose angegeben werden, nicht den tatsächlichen Temperaturbedingungen vor und nach der Abkühlung entsprechen können. In einem Comment zu Paquin & Altherr (2001a,b) schreiben Nimis & Trommsdorff (2001b) die hohen Temperaturen einem kurzfristigen thermischen Ereignis bei ca. 3 GPa zu, welches eine Aufheizung und die damit verbundene Äquilibrierung der chemischen Zusammensetzung der Granate verursacht hat. Die beobachteten Fe- und Mg-Zonierungen in Granat werden der darauf folgenden Abkühlung bei 3 GPa zugeordnet. Verwendet man die P-T-Bedingungen (1180 °C, 5.9 GPa) nach Paquin & Altherr (2001a,b), so erhält man eine Zeitdauer von 0.13-3.17 Ma für die Abkühlung (Tab. 4.2-1). Diese extrem kurze Zeitdauer steht nicht im Gegensatz zum angegebenen Alter der Hochdruckmetamorphose. Die berechneten Abkühlungsraten unterscheiden sich ebenso wie die Zeitdauer sehr deutlich in Abhängigkeit von der Wahl der P-T-Bedingungen. Die Daten von Paquin & Altherr (2001a,b) liefern hohe Abkühlungsraten zwischen -120 und -2600 °C/Ma, während die Daten von Nimis et al. (1999) und Nimis & Trommsdorff (2001a) geringe Abkühlungsraten zwischen -0.4 und -2.0 °C/Ma ergeben.

Die unter Nutzung der P-T-Bedingungen von Paquin & Altherr (2001a,b) erhaltenen hohen Abkühlungsraten, geringen Zeitspannen der Abkühlung sowie die gesamte thermische Entwicklung entsprechen den Charakteristika, die sich bei der Einbettung eines heißen Körpers in eine kältere Umgebung ergeben. Dabei kann es sich z.B. um die Intrusion von Schmelzen, die Bildung von Plutonen oder auch um die tektonische Einschuppung von heißem Gesteinsmaterial in eine kältere Umgebung im Zuge einer Orogenese handeln. Intrudiert heißes Magma in eine kalte Umgebung, so wird diese zuerst eine Aufheizung erfahren, deren Zeitdauer u.a. von dem Temperaturunterschied zwischen dem kalten Nebengestein und der Intrusion sowie von der Entfernung zur Intrusion abhängt. Die Abkühlung eines semi-infiniten "slabs" der Breite $2 \cdot h$ wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$T = \frac{1}{2} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{h-x}{2\sqrt{\kappa t}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{h+x}{2\sqrt{\kappa t}}\right) \right) (T_0 - T_1) + T_1$$
(4.2-1)

mit der Temperatur *T* des Nebengesteins, der initialen Temperatur *T*₁ des Nebengesteins, der initialen Temperatur *T*₀ der Intrusion, der Zeit *t*, der thermischen Diffusivität κ ($\kappa = 3.154 \cdot 10^{-5} \text{ km}^2/\text{a}$) und dem Abstand *x* vom Mittelpunkt der Intrusion (Carslaw & Jaeger 1959).

Eine grobe Abschätzung der Dauer des thermischen Ereignisses aufgrund der Intrusion eines Ganges mit der Breite $2 \cdot h$ läßt sich nach $t = h^2 / \kappa$ berechnen. Damit ergeben sich Zeiten von ca. 0.03 a (h = 1 m) bis ca. 300 a (h = 100 m). Diese Daten zeigen, daß die kleinräumige Intrusion von Schmelzen nicht für die beobachteten Abkühlungszonierungen verantwortlich sein kann. Eine längere Zeitdauer läßt sich nur durch eine Vergrößerung von h erreichen. Selbst für eine angenommene Breite von 5 km, welche als grobe Abschätzung einer Magmakammer dienen soll, wird im Nebengestein nur für kurze Zeiträume (einige 100 ka) eine maximale Temperatur erreicht, die in Abhängigkeit von der Entfernung von der Magmakammer selbst für eine angenommene Magmatemperatur von 1300 °C deutlich unter den berechneten Temperaturen von ca. 1180 °C (Paquin & Altherr 2001a,b) bzw. 1100-1200 °C (Nimis & Trommsdorff 2001b) liegt (Abb. 4.2-4).

Um die auftretenden Granate bei Temperaturen von ca. 1150 °C und einem Druck von 3 GPa vollständig zu homogenisieren, wären bei einem Interdiffusionskoeffizienten von ca. $8.8 \cdot 10^{-16}$ cm²/s ($X_{Mg} = 0.82$, $X_{Fe} = 0.18$, Selbstdiffusionskoeffizienten nach Ganguly et al. 1998) ca. 1 Ma erforderlich. Dieser Zeitraum könnte nur dann erreicht werden, falls sich die Intrusion in unmittelbarer Nähe des Gesteins befunden hat oder falls es sich um mehrere schnell aufeinander folgende Intrusionen handelte, die eine erhöhte Temperatur über einen längeren Zeitraum hinweg ermöglichten. Die Ausdehnung des Alpe-Arami-Perodotit-Körpers von ca. 1 km Durchmesser spricht jedoch eher gegen eine einfache Intrusion als mögliche Ursache des thermischen Pulses.

Wird ein heißer Gesteinskörper aufgrund von tektonischen Prozessen in eine kältere Umgebung eingeschuppt, so wird dieser eine Abkühlung erfahren. Geht man von einem Parallelepiped mit den Seitenlängen $2 \cdot a$, $2 \cdot b$ und $2 \cdot c$ aus, so läßt sich die Temperaturentwicklung in



Abb. 4.2-4 Die thermische Entwicklung in der Umgebung einer Intrusion. Die Breite des semi-infiniten "slabs" beträgt 10 km (= $2 \cdot h$), während die Temperaturentwicklung des Nebengesteins für eine Entfernung von 5.1 km (Abb. a)) bzw. 7 km (Abb. b)) vom Mittelpunkt der Intrusion dargestellt ist. Die Temperatur der Intrusion beträgt 1300 °C, während das Nebengestein eine Temperatur von 850 °C hat. Die rechte Seite der Abbildung stellt ein anhand der Zeitachse gestrecktes Detail der linken Abbildung dar. Selbst in unmittelbarer Nähe der Intrusion liegt die maximale Temperatur des Nebengesteins deutlich unter der Temperatur der intrudierten Schmelze. Die Dauer der maximalen Temperatur liegt in der Größenordnung von einigen 100 ka.

diesem Körper durch die folgende Gleichung beschreiben (Carslaw & Jaeger 1959):

$$T = T_1 + \frac{(T_0 - T_1)}{8} \cdot \left[\operatorname{erf}\left(\frac{a - x}{2\sqrt{\kappa t}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{a + x}{2\sqrt{\kappa t}}\right) \right] \cdot \left[\operatorname{erf}\left(\frac{b - y}{2\sqrt{\kappa t}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{b + y}{2\sqrt{\kappa t}}\right) \right] \cdot \left[\operatorname{erf}\left(\frac{c - z}{2\sqrt{\kappa t}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{c + z}{2\sqrt{\kappa t}}\right) \right]$$

$$(4.2-2)$$

mit der Temperatur *T*, der initialen Temperatur *T*₁ des Nebengesteins, der initialen Temperatur *T*₀ des Körpers, der Zeit *t*, der thermischen Diffusivität κ ($\kappa = 3.154 \cdot 10^{-5} \text{ km}^2/\text{a}$) und den Abständen *x*, *y* und *z* vom Mittelpunkt des eingeschuppten Körpers. Bringt man einen würfelförmigen Körper mit einer Temperatur von 1180 °C in 900 °C warmes Nebengestein, so dauert die Abkühlung um 99 % der ursprünglichen Temperaturdifferenz ca. 53 ka (2a = 2b = 2c = 1 km, Volumen = 1 km³) bzw. etwa 850 ka (2a = 2b = 2c = 4 km, Volumen = 64 km³). Die daraus berechneten mittleren Abkühlungsraten liegen bei ca. -5300 °C/Ma (V = 1 km³) bzw. -330 °C/Ma (V = 64 km³). Verteilt man das gleiche Volumen auf einen flachen Quader mit den Seitenlängen 2a = 2b und 2c = 0.1 km, so ergeben sich geringere Zeitspannen und höhere Abkühlungsraten von 45 ka und -6200 °C/Ma (V = 1 km³) bzw. 250 ka

und -1100 °C/Ma (V = 64 km³). Ein kugel- statt würfelförmiger Körper würde aufgrund der bei gleichem Volumen kleineren Oberfläche etwas langsamer auskühlen.

Die Zeiten, die sich aus der thermischen Modellierung ergeben, stimmen gut mit der aus Diffusionsdaten berechneten Zeitdauer der Abkühlung unter Nutzung der von Paquin & Altherr (2001a,b) bestimmten P-T-Bedingungen überein. Ebenso sind die aus der thermischen Modellierung berechneten Abkühlungsraten ähnlich den aus den Diffusionsmodellierungen bestimmten Abkühlungsraten. Möglicherweise steht damit die Abkühlung des Alpe-Arami-Peridotitkörpers, welche in den Fe-Mg-Zonierungen der Granate dokumentiert wird, in Zusammenhang mit der Einschuppung dieses Körpers in die kalte Cima-Lunga-Decke.

4.3 Dinariden

Die Bildung von basalen metamorphen Einheiten ("metamorphic soles") unter Ophiolith-Komplexen wird als das erste Anzeichen einer einsetzenden Kompressionsphase nach einer Extension angesehen (z.B. Smith 1993). Hierbei wird die Ausprägung der bis zu granulitfaziellen Bedingungen in diesen Einheiten im wesentlichen einer thermischen Kontaktmetamorphose aufgrund der Überschiebung von junger und damit sehr heißer ozeanischen Lithosphäre zugeschrieben. In den basalen metamorphen Einheiten des Borja-Ophiolith-Komplexes (Bosnien) finden sich im direkten Kontakt zu den überliegenden Ophiolithen Granat-Granulite. Die Granate in diesen Gesteinen zeigen sehr deutliche Wachstumszonierungen, die die Dauer der Hochtemperaturbedingungen stark einschränken. Mit Hilfe von Diffusionsmodellierungen dieser Zonierungen sollte versucht werden, die Zeitdauer der maximalen Temperaturbedingungen zu bestimmen und zu überprüfen, ob diese in Einklang mit dem oben dargestellen Modell der Ursache dieser Metamorphose gebracht werden kann.

4.3.1 Regionale Geologie der Ophiolithe und "metamorphic soles"

4.3.1.1 Räumliche Verteilung der Ophiolithe in den Dinariden und Helleniden

Die Ophiolithe der Dinariden und Helleniden erstrecken sich diskontinuierlich in südöstlicher Richtung von dem Gebiet südlich von Zagreb über das frühere Jugoslawien, Albanien und Teile von Griechenland bis nach Kreta und können damit über eine Strecke von ca. 1000 km verfolgt werden (Abb. 4.3-1). Die NE-streichende Scutari-Pec-Linie, welche eine frühere Transformstörung darstellt (Pamic 1983), trennt die Dinariden im NW von den Helleniden im SE. Die auftretenden Ophiolithvorkommen können in zwei Ophiolith-Gürtel eingeteilt werden. Zu den westlichen Ophiolithen gehören der "Central Dinaric Ophiolite Belt" (CDOB), die Ophiolithe der Mirdita-Zone, der albanische Ophiolith-Gürtel und der Pindos-Ophiolith-Gürtel. Die östlichen Ophiolithe hingegen bestehen aus dem "Inner Dinaric Ophiolite Belt" (IDOB) und den Ophiolithen der Vardar-Axios-Zone (Petkovic 1958, Smith 1993, Shallo 1994, Robertson & Shallo 2000). Die westlichen und östlichen Ophiolithe werden im Gebiet des früheren Jugoslawien durch die Drina-Ivanjica-Zone, in Albanien/Mazedonien durch die Korabi-Zone und in Griechenland durch die Pelagonische Zone getrennt (Robertson & Shallo 2000). Im NE der östlichen Ophiolithe schließt sich die Serbo-Mazedonische Zone an.



Abb. 4.3-1 Vereinfachte geologische Karte der Dinariden und Helleniden (modifiziert nach Smith 1993, Robertson & Shallo 2000). Der westliche und östliche Ophiolith-Gürtel wird im Bereich des früheren Jugoslawien durch die Drina-Ivanjica-Zone (DIZ), in Albanien durch die Korabi-Zone und in Griechenland durch die Pelagonische Zone (PZ) getrennt. Im NO der östlichen Ophiolithe schließt sich die Serbo-Mazedonische Zone (SMZ) an. Die NE-streichende Scutari-Pec-Linie trennt die Dinariden im NW von den Helleniden im SE.

4.3.1.2 Einteilung der dinaridischen Ophiolithe

Kompositionell lassen sich die dinaridischen Ophiolithe in zwei Gruppen einteilen, welche mit dem CDOB und dem IDOB übereinstimmen. Die Ophiolithe des CDOB bestehen im wesentlichen aus Iherzolithischen Ultramafiten. Sehr häufig treten an der Basis dieser Ophiolithe sogenannte "metamorphic soles" (= basale metamorphe Einheiten) auf. Diese bestehen aus Metapeliten, Metabasiten und Meta-Kalk-Silikaten, die von ihrer Basis bis zu den überliegenden Ophiolithen einen inversen metamorphen Gradienten anzeigen. Die unteren Bereiche dieser Einheiten bestehen aus niedriggradigen Metamorphiten (Phyllite, Grünschiefer), während mit zunehmender Nähe zu den Ophiolithen höhergradige Metamorphite (Gneise, Schiefer, Amphibolite) auftreten (Majer & Winkler 1976, Dimitrijevic & Dimitrijevic 1979, Majer 1984, Majer & Lugovic 1985). Lokal finden sich im direkten Kontakt zu den Ophiolithen Grt-Cpx-Granulite und Grt-Amphibolite, welche die höchsten Metamorphose-Bedingungen repräsentieren (Pamic & Majer 1977, Pamic 1977, Pamic et al. 1973, Milovanovic 1988). Ähnliche basale metamorphe Einheiten finden sich auch an der Basis der albanischen Ophiolithe (Robertson & Shallo 2000 und dortige Referenzen) sowie der griechischen Ophiolithe (z.B. Smith 1993).



Abb. 4.3-2 Einteilung der dinaridischen Ophiolithe. Aufgrund der geochemischen Charakteristika werden die Ophiolithe des CDOB ("Central Dinaric Ophiolite Belt" mit vorwiegend Iherzolithischen Ultramafiten von den Ophiolithen des IDOB ("Inner Dinaric Ophiolite Belt") mit vorwiegend harzburgitischen Ultramafiten unterschieden (modifiziert nach Lugovic et al. 1991).

Die Ophiolithe des IDOB bestehen dagegen hauptsächlich aus harzburgitischen Ultramafiten. Abgesehen von zwei Lokalitäten finden sich dort keine basalen metamorphen Einheiten (Pamic & Majer 1977, Karamata et al. 1980, Pamic 1983).

Eine ähnliche Einteilung in vorwiegend Iherzolithische und vorwiegend harzburgitische Ultramafite der aufgeschlossenen Ophiolithe kann ebenso für die albanischen Vorkommen der Mirdita-Zone vorgenommen werden (Robertson & Shallo 2000). Die Iherzolithischen Ultramafite treten hier im westlichen Bereich der Ophiolithvorkommen auf, während die harzburgitischen Ultramafite im östlichen Bereich zu finden sind. Die in den griechischen Ophiolithen nur sehr selten auftretenden Iherzolithischen Ultramafite sind auch hier wieder in den westlichen Ophiolith-Komplexen (Pindos, Othris) aufgeschlossen (Smith 1993).

4.3.1.3 Datierungen der Ophiolithe und der basalen metamorphen Einheiten

In der Literatur existieren eine Reihe von isotopischen Altersbestimmungen sowohl für die Ophiolithe als auch für die basalen metamorphen Einheiten aus den dinaridischen, albanischen und griechischen Ophiolithvorkommen. Liati & Gebauer (2000) haben U-Pb-SHRIMP-Datierungen an Zirkonen aus Plagiograniten und Gabbros der Pindos- und Vourinos-Ophiolithe vorgenommen, die Alter von 171 ± 3 Ma (Pindos) bzw. 176 ± 4 und 169 ± 8 Ma (Vourinos) ergeben. ⁴⁰Ar/³⁹Ar-Datierungen an Amphibolen aus den basalen metamorphe Einheiten ergaben 165 ± 3 bzw. 169 ± 5 Ma (Pindos) sowie 171 Ma (Vourinos) (Roddick et al. 1979, Spray & Roddick 1980). Ähnliche Ergebnisse finden sich für die albanischen Ophiolithvorkommen. Für Granant-Pyroxenit-Einschlüsse in einer Serpentinit-Brekkzie, welche die Vulkanite des Mirdita-Ophiolith-Komplexes durchschlägt, ergab sich anhand einer Sm-Nd-Isochrone (Grt-Cpx-Gesamtgestein) ein Alter von 166 ± 2 Ma (Gjata et al. 1992), während die aus Amphibol- und Glimmerseparaten bestimmten ⁴⁰Ar/³⁹Ar-Alter der "metamorphic soles" zwischen 160-174 Ma liegen (Dimo 1997). Interessant ist dabei, daß die aus den Amphibolen und Glimmern gewonnenen Alter sehr gut übereinstimmen, was auf eine sehr schnelle Abkühlung unter die Schließungstemperaturen hindeutet (Vergely et al. 1998). Lanphere et al. (1975) führten K-Ar-Datierungen an Amphibolseparaten aus Amphiboliten durch, welche innerhalb der ultramafischen Gesteine der Ophiolith-Vorkommen im CDOB auftreten. Die Untersuchungen ergaben Alter von 172-178 Ma (Zlatibor) bzw. 161 ± 4 Ma (Krivajah). Neue Sm-Nd-Altersbestimmungen an Granuliten der "metamorphic soles" des CDOB liefern Alter von 169-176 Ma (Altherr et al. in prep.).

Alle Datierungen, unabhängig von der Methode, ergeben sowohl für die Ophiolithe als auch für die basalen metamorphen Einheiten mitteljurassische Alter. Die für die Ophiolithe bestimmten Ergebnisse der Altersdatierung, welche das Kristallisationsalter dieser Gesteine anzeigen, stimmen mit dem für die "metamorphic soles" bestimmten Alter der metamorphen Überprägung stets im Rahmen der angegebenen Unsicherheiten überein.

4.3.2 Gefüge, Mineralbestand und chemische Zusammensetzung der Metabasite

4.3.2.1 Gefüge und Mineralbestand der Granulite

Die untersuchten mafischen Granulite (BL 46, 87-56, B-CP-1B) aus der basalen metamorphen Einheit des Borja-Ophiolith-Komplexes (CDOB, Dinariden) bestehen aus Granat (Grt), Klinopyroxen (Cpx) und Plagioklas (Pl) (Abb. 4.3-3). Die mittel- bis grobkörnigen Granate sind meist porphyroblastisch ausgebildet und bestehen häufig aus zwei oder drei zusammengewachsenen Nukleationskernen (Abb. 4.3-4). Randlich um den Granat befinden sich Reaktionszonen, die von radialstrahligen Kelyphiten aus Opx, Pl und Spl direkt am Granat nach außen hin in feinkörnige Symplektite aus Opx, Pl, \pm Spl, \pm Am und \pm Magnetit (Mag) übergehen. Die Korngröße der Matrix-Minerale (Cpx, Pl, \pm Am) ist sehr heterogen und reicht innerhalb einer Probe von sehr feinkörnig bis mittelkörnig. Cpx wird vor allem randlich, aber auch entlang von Rissen, in braunen Amphibol umgewandelt, was zu unregelmäßigen, korrodierten Kornrändern führt.



Abb. 4.3-3 Porphyroblastische Granate in einer granoblastischen Matrix aus Pl und Cpx (Probe B-CP-1B). Der selten auftretende, retrograde Amphibol entstand durch die Umwandlung von Cpx. Die lokale Bildung von Kelyphit und Symplektit um den Granat ist als dunkler Bereich am Rand der Granate zu erkennen.

Die Granulit-Proben zeigen deutliche Anzeichen einer Deformation. Sowohl Cpx als auch Pl löschen undulös aus. Im Pl sind zudem Korngrenzenmigration und Subkornrotation zu erkennen (siehe Kap. 4.1.2, Drury & Urai 1990). Die Neubildung von Körnern durch die fortschreitende Deformation führte zu einer Reduktion der Korngrößen vor allem von Pl.



Abb. 4.3-4 Element-Verteilungskarten (Mg, Fe, Ca und Mn) eines komplexen Granatkorns (Probe Di 87-56). Vor allem die Mg- und Fe-Verteilungsbilder belegen ein Zusammenwachsen von mindestens zwei Körnern. Die höchsten Konzentrationen sind in gelb, die niedrigsten in schwarz dargestellt. Die Bildbreite einer Element-Verteilungskarte entspricht ca. 5.5 mm.

Die Granate enthalten zwei Arten von Einschlüssen. Die einfachen Einschlüsse bestehen aus jeweils einer Mineralphase, hierbei handelt es sich um Cpx, Am, Epidot (Ep) oder Pl. Zudem finden sich häufig zusammengesetzte Einschlüsse aus mehreren Mineralphasen (Chlorit, Pumpellyit, Prehnit, Pl und Am). Die meist idiomorphe Ausbildung dieser Einschlüsse deutet darauf hin, daß es sich bei den zusammengesetzten Einschlüssen um retrograde Pseudomorphosen nach einfachen, primären Einschlüssen handelt. Zusätzlich treten in den Granaten sehr feine, vermutlich entmischte Rutilnadeln auf (Haggerty 1991, Markwick & Downes 2000). Der Cpx enthält Einschlüsse von Pl, Am und Grt. Im Pl finden sich häufig Zwillingslamellen, die meist parallel zueinander verlaufen, sich z.T. aber auch kreuzen. Die Lamellen sind häufig verbogen, was wiederum auf eine Deformation hinweist. Im Pl wurden keine Einschlüsse gefunden.

Die retrograde Überprägung der Proben 87-56 und B-CP-1B beschränkt sich im wesentlichen auf die Bildung der Reaktionszonen um die Granate und die beginnende, meist auf die Ränder beschränkte Umwandlung des Cpx in Amph, während die Probe BL 46 eine deutliche, niedriggradig-metamorphe Überprägung unter dem Einfluß eines Fluids dokumentiert. Dies zeigt sich in dem häufigen Auftreten von Pumpellyit und Prehnit sowie in

der lokal sehr fortgeschrittenen Umwandlung von Cpx in Am.

Häufig finden sich außerdem lineare oder leicht gebogene Abfolgen von zahlreichen winzigen Fluideinschlüssen oder opaken Phasen innerhalb von versiegelten Mikrorissen der Matrix-Minerale.

4.3.2.2 Gefüge und Mineralbestand des amphibolitisierten Granulits (Di 87-79)

Der amphibolitisierte Granulit (Probe Di 87-79) aus der basalen metamorphen Einheit des Borja-Ophiolith-Vorkommens (CDOB, Dinariden) besteht aus Grt, Am, Cpx, Pl und Ilmenit (Ilm). Die porphyroblastischen Granate zeigen oft angenähert isometrische Kornformen mit variabler Korngröße von klein- bis grobkörnig (Abb. 4.3-5). Cpx, Am und Pl bilden eine feinbis kleinkörnige Matrix, wobei der Cpx zum größten Teil in braunen Am umgewandelt wurde. Der Pl zeigt sehr unregelmäßige, z.T. ausgelängte Kornformen mit buchtigen Korngrenzen. Der Ilmenit zeigt meist im Kernbereich Entmischungen von Magnetit-Lamellen. Am Rand des Ilmenits tritt hin und wieder Titanit auf. Zusätzlich finden sich in dieser Probe in Ilmenit entmischter Rutil. Um die Granate befinden sich meist schmale Reaktionszonen (< 200 μ m), die aus Magnetit, Am und Pl bestehen. Im Granat treten Einschüsse von Pl, Qtz, Cpx, Ilmenit/Rutil-Verwachsungen und Chl auf. Die Amphibole zeigen sehr feine Entmischungen einer Opakphase.



Abb. 4.3-5 Porphyroblastische Granate in einer Matrix aus Am, Cpx und Pl. Die retrograde Bildung von Am aus Cpx sowie die niedriggradig-metamorphe Überprägung der gesamten Probe ist deutlich zu erkennen.



Abb. 4.3-6 Retrograde Überprägung der Probe Di 87-79. Der Granat ist bereits weitgehend in niedriggradig metamorphe Mineralphasen umgewandelt. Sehr häufig finden sich zahlreiche kleine, isomorphe Magnetit-Körner vor allem entlang von Rissen im Granat (Bildmitte). Auch die Bildung von retrograden Phasen (grüne Farben) in der Matrix ist weit fortgeschritten. Aufgrund der geringen Korngrößen der retrograden Phasen, die meist ein sehr feinkörniges Gemenge bilden, ist eine Identifizierung der einzelnen Mineralphasen mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde nicht möglich.



Abb. 4.3-7 Deformationsstrukturen in Pl (Probe Di 87-79) (gekreuzte Polarisatoren). Sowohl Korngrenzenmigration (rote Pfeile) als auch Subkornrotation (grüne Pfeile) sind erkennbar (Drury & Urai 1990). Die Deformation führte bereits zur Bildung von neuen Körnern (blaue Pfeile). Gekreuzte Nicols.

Die Probe Di 87-79 zeigt sehr deutliche Anzeichen einer retrograden Überprägung. Die Umwandlung des Cpx in Am ist weitgehend abgeschlossen. Die niedriggradigen Mineralphasen

bilden ein extrem feinkörniges Gemenge, wodurch die Identifikation dieser Phasen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde nicht möglich ist. Magnetit findet sich meist als Ansammlung kleiner, meist idiomorpher Körner. Diese treten hauptsächlich entlang von Rissen z.B. in Granat auf (Abb. 4.3-6).

Die durch Deformationsvorgänge verursachte undulöse Auslöschung ist in Pl sowie in Cpx gut zu beobachten. Die Pl-Körner zeigen zusätzlich Korngrenzenmigration und Subkornrotation (Abb. 4.3-7), die bis zur Ausbildung von neuen Körnern führt. Die dafür verantwortliche dynamische Rekristallisation (siehe Kap. 4.1.2, Drury & Urai 1990) hat damit eine lokale Korngrößenreduktion der ursprünglichen granoblastischen Matrix verursacht.

4.3.2.3 Chemische Zusammensetzung der Phasen in den Metabasiten

In Abb. 4.3-8 sind die chemischen Variationen der Prp-, Grs- und Alm + Sps-Gehalte der Granate (Grt_P) graphisch dargestellt. $X_{Mg} [Mg / (Mg + Fe)]$ sowie der Prp-Gehalt ist im Falle der Granulit-Proben im Kernbereich am niedrigsten und im Randbereich am höchsten, während die Almandin (Alm)- sowie die Spessartin-Gehalte (Sps) entgegengesetztes Verhalten dazu zeigen. Der Grossular-Gehalt (Grs) ist ebenso wie der Prp-Gehalt im Kernbereich am niedrigsten und erreicht für die drei Granulit-Proben im Randbereich die höchsten Werte. Die als Einschlüsse in Cpx_P gefundenen Granate (Grt_E) entsprechen in ihrer chemischen Zusammensetzung (hohe Mg- sowie niedrige Fe-, Ca- und Mn-Gehalte) einem Bereich nahe des Randes von Grt_P.

Die Granate des amphibolitisierten Granulits Di 87-79 zeigen im Vergleich zu den restlichen Proben deutlich höhere Alm-Gehalte. Der Prp-Gehalt nimmt wie in den Granaten der Granulit-Proben vom Kern zum Rand ab, während die Änderung des Grs-Gehaltes mit dem Verhalten in den Granaten der Granulite nicht übereinstimmt. Die Grs-Gehalte im Granat des amphibolitisierten Granulits stimmen für die Ränder und Kerne der Granate gut überein, während vom Kern zum Rand der Grs-Gehalt erst zunimmt und sich dann wieder verringert (Abb. 4.3-8).

In Abb. 4.3-9 sind die Variationen der chemischen Zusammensetzung der Klinopyroxene dargestellt. Die Klinopyroxene des amphibolitisierten Granulits Di 87-79 haben, wie auch die Granate, deutlich höhere Fe-Gehalte im Vergleich zu den entsprechenden Mineralen der Granulite. Die höchsten Al-Gehalte werden ebenso wie die höchsten Na-Gehalte und die höchsten X_{Mg} -Werte von der Probe Di 87-56 erreicht. Vergleicht man die Gehalte von Al^{VI} und



Abb. 4.3-8 Repräsentative Grt-Analysen der untersuchten Metabasite. Die Granate des amphibolitisierten Granulits Di 87-79 sind deutlich Alm-reicher im Vergleich zu den restlichen Proben. Der Grs-Gehalt nimmt dort vom Kern zum Rand erst zu, um dann im Randbereich selbst wieder geringer zu werden. Der Prp-Gehalt zeigt dagegen eine kontinuierliche Zunahme vom Kern zum Rand. In den Granulit-Proben Di 87-56, BL 46 und B-CP-1B nimmt der Prp-Gehalt vom Kern zum Rand zu, während der Grs-Gehalt abnimmt.



Abb. 4.3-9 Chemische Zusammensetzung der Klinopyroxene. Die Klinopyroxene des amphibolitisierten Granulits Di 87-79 zeigen wie die Granate höhere Fe-Gehalte im Vergleich zu den betreffenden Mineralen der anderen Proben. Für die Proben B-CP-1B, BL 46 und Di 87-56 zeigt sich eine unregelmäßige Zunahme des Na-Gehaltes mit ansteigendem X_{Mg} . Zwischen Al^{VI} und Al^{IV} besteht eine positive lineare Korrelation, die jedoch nicht exakt auf einer 1:1-Geraden (gestrichelte Linie) zu liegen kommt. Dies zeigt, daß der hauptsächliche Anteil des Al als Tschermaks-Komponente in den Cpx eingebaut wurde und der überschüssige Al^{VI}-Anteil durch den Einbau der Jd-Komponente verursacht ist.

Al^{IV} in den untersuchten Proben, so findet sich zwischen ihnen ein positiver linearer Zusammenhang. Die geringe Abweichung dieser Korrelation von einer 1:1-Geraden belegt, daß der hauptsächliche Teil des Al-Gehaltes in den Klinopyroxenen als Tschermaks-Komponente eingebaut wurde. Der geringe Überschuß an Al^{VI} ist der Jd-Komponente zuzuschreiben.

Tab. 4.3-1 Chemische Zusammensetzung der Minerale Cpx, Grt und Pl in den untersuchten Proben. Die verwendeten Subskripte entsprechen den folgenden Bezeichnungen: P ("primäre" Phasen), RZ (Reaktionszone), E (Einschluß), ZE (zusammengesetzte Einschlüsse). $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$.

		Granulit	Granulit	Granulit	amphibolitisierter Granulit
Mineral	Parameter	Di 87-56	BL 46	B-CP-1B	Di 87-79
Срх _Р	Al [cpfu]	0.176-0.492	0.143-0.326	0.213-0.352	0.126-0.298
	Ca [cpfu]	0.825-0.915	0.818-0.919	0.847-0.905	0.746-0.924
	X_{Mg}	0.835-0.906	0.781-0.844	0.815-0.865	0.673-0.785
	Jd [%]	5.08-13.5	3.86-8.17	4.94-9.40	3.86-10.9
Cpx _E	Al [cpfu]	0.336-0.438	0.356-0.415	0.302-0.339	0.220-0.228
	Ca [cpfu]	0.850-0.893	0.859-0.886	0.864-0.893	0.834-0.862
	X_{Mg}	0.864-0.887	0.697-0.725	0.812-0.845	0.709-0.717
	Jd [%]	7.92-11.5	4.33-5.97	7.32-9.20	9.13-9.88
Cpx _{RZ}	Al [cpfu]	-	-	0.119-0.195	-
	Ca [cpfu]	-	-	0.874-0.920	-
	X_{Mg}	-	-	0.835-0.864	-
	Jd [%]	-	-	2.76-6.26	-
Pl _P	An [%]	57.3-73.6	60.1-69.3	48.7-77.6	28.2-62.5
		-	0.8-12.6	-	-
$\mathbf{Pl}_{\mathbf{E}}$	An [%]	61.4-81.5	1.6-49.5	56.3-89.4	-
Pl _{RZ}	An [%]	90.4-94.3	-	86.8-95.8	73.5-80.5
Grt _P	Prp [%]	32.4-54.8	25.8-45.4	29.2-51.0	17.1-32.5
	Grs [%]	22.6-29.2	18.8-33.0	19.8-32.9	19.1-31.9
	Alm [%]	18.8-35.6	32.2-38.0	26.7-37.5	43.2-56.4
	Sps [%]	0.232-3.9	1.17-5.43	0.46-3.35	0.581-6.377
	Uv [%]	0.00-1.77	0.04-1.33	0.00-1.21	0.000-0.671
	X_{Mg}	0.470-0.687	0.381-0.560	0.424-0.628	0.220-0.390
Grt _E	Prp [%]	-	-	46.8-50.1	27.5-28.8
	Grs [%]	-	-	18.2-20.1	18.5-19.4
	Alm [%]	-	-	28.6-34.0	51.7-52.0
	Sps [%]	-	-	0.596-0.897	0.84-0.92
	Uv [%]	-	-	0.171-0.598	0.09-0.13
	X_{Mg}	-	-	0.575-0.607	0.325-0.345

		Granulit	Granulit	Granulit	amphibolitisierter Granulit
Mineral	Parameter	87-56	BL 46	B-CP-1B	87-79
Am _P	Al [cpfu]	2.46-2.90	2.02-2.44	2.16-2.57	1.61-2.28
	Ti [cpfu]	0.069-0.137	0.140-0.163	0.131-0.185	0.094-0.281
	Na [cpfu]	0.809-0.839	0.635-0.742	0.785-0.850	0.457-0.690
	X_{Mg}	0.823-0.853	0.760-0.778	0.755-0.781	0.598-0.752
Am _E	Al [cpfu]	2.47-3.10	2.29	2.17	2.29
	Ti [cpfu]	0.038-0.090	0.148	0.257	0.188
	Na [cpfu]	0.758-0.870	0.717	0.829	0.595
	X_{Mg}	0.779-0.855	0.750	0.775	0.650
Am _E	Al [cpfu]	-	-	-	1.59-1.77
	Ti [cpfu]	-	-	-	0.121-0.132
	Na [cpfu]	-	-	-	0.477-0.535
	X_{Mg}	-	-	-	0.664-0.672
Am _{ZE}	Al [cpfu]	-	-	0.885-1.056	3.17
	Ti [cpfu]	-	-	0.042-0.046	0.216
	Na [cpfu]	-	-	0.278-0.355	0.703
	X_{Mg}	-	-	0.590-0.603	0.381
Amze	Al [cpfu]	-	-	3.10-3.11	1.90
	Ti [cpfu]	-	-	0.005-0.010	0.032
	Na [cpfu]	-	-	0.886-0.916	0.441
	X_{Mg}	-	-	0.617-0.626	0.627
Am _{ZE}	Al [cpfu]	-	-	0.545-0.559	-
	Ti [cpfu]	-	-	0.025-0.028	-
	Na [cpfu]	-	-	0.189-0.196	-
	X_{Mg}	-	-	0.788-0.790	-
Am _{RZ}	Al [cpfu]	2.55-2.72	-	-	1.94-2.32
	Ti [cpfu]	0.012-0.096	-	-	0.031-0.184
	Na [cpfu]	0.825-0.879	-	-	0.499-0.712
	X_{Mg}	0.734-0.843	-	-	0.669-0.746

Tab. 4.3-2 Chemische Zusammensetzung der Amphibole in den untersuchten Metabasiten. Die verwendeten Subskripte entsprechen den folgenden Bezeichnungen: P ("primäre" Phasen), RZ (Reaktionszone), E (Einschluß), ZE (zusammengesetzte Einschlüsse). $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$.

Eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung der Hauptphasen Grt, Cpx, Pl sowie von Am ist in den Tab. 4.3-1 und Tab. 4.3-2 zusammengestellt. Die Al- und z.T. Nareichen Diopside der Matrix (Cpx_P) zeigen die niedrigsten Al-, Na- und Jd-Gehalte sowie die höchsten Ca-Gehalte und das höchste X_{Mg} am Rand. Die Einschlüsse von Cpx in Granat (Cpx_E) zeigen meist hohe Jd-Gehalte ähnlich den in den Kernen von Cpx_P gefundenen Werten. Die Ca-Gehalte und X_{Mg} von Cpx_E liegen dagegen im mittleren Bereich der betreffenden Werte von Cpx_P. Ausnahme ist die Probe BL 46, in der Cpx_E im Vergleich zu Cpx_P deutlich niedrigeres X_{Mg} hat, während die Jd-Gehalte von Cpx_E sogar noch höher sind als in Cpx_P. Cpx_{RZ} in der Probe B-CP-1B zeigt im wesentlichen niedrigere Al- und Jd-Gehalte als Cpx_P, während X_{Mg} ähnlich zu den am Rand auftretenden X_{Mg} in Cpx_P ist.

Bei dem Matrix-Pl (Pl_P) handelt es sich um Oligoklas bis Bywtonit. Die höheren Anorthit-Gehalte (An) werden dabei an den Rändern von Plagioklaskörnern erreicht, die an andere Phasen grenzen. Die Pl-Einschlüsse (Pl_E) haben im Vergleich zu Pl_P meist leicht höhere An-Gehalte, es handelt sich dabei um Labradorit bis Bywtonit. Die An-Gehalte von Pl_E in der Probe BL 46 liegen jedoch deutlich niedriger im Vergleich zu Pl_P. Der Bywtonit bis Anorthit, der in den Reaktionszonen zu finden ist (Pl_{RZ}), hat im Vergleich zu Pl_P und Pl_E stets die höchsten An-Gehalte.

Die chemische Zusammensetzung der Amphibole ist in Tab. 4.3-2 aufgeführt. Die Amphibole in der Matrix (Am_P) sind meist Pargasite bzw. Magnesiohastingsite. In der Probe Di 87-56 bestehen die Randbereiche von Am_P stellenweise aus Magnesio-Hornblende. Die Am aller Proben zeigen im Randbereich tendenziell höheres X_{Mg} und niedrigere Ti- und Al-Gehalte als in den Kernen. Als Einschlüsse (Am_E) treten sowohl Pargasite als auch Mg-Hornblenden auf. In zusammengesetzten Einschlüssen (Am_{ZE}) findet sich auch Ferropargasit, Tschermakit und Aktinolith. In den Reaktionszonen um Granat (Am_{RZ}) treten ebenso wie in der Matrix Pargasite und Mg-Hastingsite auf.

4.3.3 P-T-Geschichte der Metabasite

4.3.3.1 Chemische Zonierungen der Phasen

4.3.3.1 Zonierungen in den Granaten

Die Granate in den Granuliten (Di 87-56, BL 46, B-CP-1B) und dem amphibolitisierten Granulit (Di 87-79) zeigen sehr starke chemische Zonierungen, wobei sich sowohl einfache als auch komplexe Zonierungen finden. Die einfachen Zonierungen sind in Abb. 4.3-10 (Di 87-56.p2, BL 46.p1) beispielhaft dargestellt. Die Ca-, Mn- und Fe-Gehalte nehmen vom Kern zum Rand ab, während der Mg-Gehalt sowie X_{Mg} zunehmen. Möglicherweise zeigt der Fe-Gehalt im Profil BL 46.p1 sogar noch eine sehr schwache Zunahme im Kernbereich. Die komplexen Zonierungen sind am Beispiel der Profile Di 87-56.p3 und B-CP-1B.p1 (Abb. 4.3-10) dargestellt. Charakteristisch sind hier zwei oder mehrere Bereiche innnerhalb eines Granatkorns, in dem minimale (Mg, X_{Mg}) bzw. maximale (Ca, Fe, Mn) Konzentrationen erreicht werden. Zwischen diesen Bereichen sowie in Richtung der Ränder nehmen die Ca-, Fe- und Mn-Gehalte ab, während der Mg-Gehalt sowie X_{Mg} zunehmen. Diese anscheinend komplexen Zonierungen lassen sich sehr einfach durch das Zusammenwachsen von zwei oder mehreren Granat-Nuklei mit hohen Ca-, Fe- und Mn-Gehalten sowie niedrigen Mg-Gehalten und niedrigem X_{Mg} erklären (siehe Abb. 4.3-4).

In Abb. 4.3-11 sind die chemischen Zonierungen der Übergangsmetalle Sc, V, Co und Ni für drei der Granat-Profile beispielhaft dargestellt. Das Profil BL 46.p1, für welches die Hauptelemente eine einfache Zonierung bilden, zeigt eine gute Übereinstimmung der gemessenen Zonierungsmuster von Sc, Co und Ni mit der für Mg gemessenen Zonierung. Dagegen folgt die Zonierung von V dem durch Fe vorgegebenen Verlauf. Für Granate mit komplexen Zonierungen ist eine mögliche Übereinstimmung zwischen den Hauptelementzonierungen und denen von Sc, V, Co und Ni lediglich für Co zu erkennen, welches wiederum denselben Verlauf wie die Mg-Zonierung zeigt. Die Zonierungen der anderen Elemente sind unregelmäßig. In den Profilen Di 87-56.p2 und Di 87-56.p3 sind im äußersten Randbereich (< 200 µm) retrograde Modifikation des Ca-, Fe-, Mg- und Mn-Gehaltes zu erkennen (Abb. 4.3-10).



Abb. 4.3-10 Chemische Zonierungen in den Granaten der Granulit-Proben und des amphibolitisierten Granulits. Die Granate der Granulit-Proben zeigen sowohl einfache (Di 87-56.p2, BL 46.p1) wie auch komplexe Zonierungen (Di 87-56.p3, B-CP-1B.p1). Diese werden durch die Überlagerung von einfachen Zonierungen aufgrund eines Zusammenwachsens mehrerer Granat-Nuklei verursacht. Die Ca-, Fe- und Mn-Gehalte nehmen von den Bereichen mit hoher Konzentration zum Rand bzw. zu den Zwischenräumen zwischen den ursprünglichen Nuklei ab, während der Mg-Gehalt bzw. X_{Mg} zunimmt. Die Zonierungen in den Granaten des amphibolitisierten Granulits Di 87-79 sind in Bezug auf Ca komplex. Vom Kern aus nimmt der Ca-Gehalt zum Rand zuerst zu und fällt dann im Randbereich wieder auf die Kernkonzentration ab. Mg, Fe, Mn und X_{Mg} verhalten sich ähnlich wie in den Granulit-Proben, wobei der Mg-Gehalt sowie X_{Mg} vom Kern zum Rand zunehmen und die Fe- und Mn-Gehalte abnehmen. Die z.T. abweichenden Konzentrationen im Profil Di 87-79.p1 können durch einen Schnitteffekt erklärt werden. Hierbei entstand dieses Profil durch einen Schnitt eines Profils entsprechend Di 87-79.p3 an dem Punkt S. Die in rot gehaltenen Zonierungen beziehen sich auf die rote Skalenbeschriftung.



Abb. 4.3-10 Fortsetzung

Die chemischen Zonierungen in den Granaten des amphibolitisierten Granulits (Di 87-79) sind ebenfalls in Abb. 4.3-10 dargestellt. Das Profil Di 87-79.p1 zeigt ein Zonierungsmuster entsprechend den einfachen Zonierungen in den Granuliten. Der Ca-, Fe- und Mn-Gehalt nimmt vom Kern zum Rand ab, während der Mg-Gehalt und X_{Mg} in dieser Richtung zunehmen. Das Profil Di 87-79.p3 zeigt dagegen eine komplexe Zonierung des Ca-Gehalts. Dieser

zeigt im Kernbereich ein Minimum, nimmt dann zum Rand hin zu, um im äußersten Randbereich wieder auf die im Kernbereich gemessene Konzentration abzufallen. Die Zonierungen der übrigen Elemente entsprechen qualitativ den im Profil Di 87-56 gemessenen Zonierungen, wobei sich die im Kernbereich gemessenen Konzentrationen beider Profile jedoch unterscheiden. Die auf den ersten Blick unterschiedlichen Zonierungsmuster lassen sich auch aufgrund der unterschiedlichen Korngrößen einfach durch Schnitteffekte erklären. Dabei gibt der in Abb. 4.3-10 im Profil Di 87-79.p3 eingetragene Punkt S diejenige Stelle an, an der dieses Granatkorn geschnitten werden müßte, um ein Profil entsprechend Di 87-79.p1 zu ergeben. Die Fe- und Mn-Gehalte zeigen wiederum kleinräumige (< 200 μm) retrograde Modifizierungen.



Abb. 4.3-11 Die Zonierungen der Übergangsmetalle Sc, V, Co und Ni in Granat. Die Co-Gehalte in diesen Granaten zeigen eine Zunahme vom Kern zum Rand und damit eine Zonierung entsprechend dem Mg-Gehalt. Dies trifft auch für den Ni- und Sc-Gehalt des Profils BL 46.p1 zu. Der V-Gehalt des Profils BL 46.p1 und Di 87-79.p3 zeigt unterschiedliche Korrelationen mit den Hauptelementen. Während er für das Profil BL 46.p1 wie die Fe-Zonierung verläuft, ist er für das Profil Di 87-79.p3 (amphibolitisierter Granulit) mit dem Verlauf der Ca-Zonierung vergleichbar. Die Fehlerbalken entsprechen einer 1 σ -Standardabweichung der Messungen.

Die Zonierungen der Übergangsmetalle Sc, V, Co und Ni des Profils Di 87-79.p3 sind in Abb. 4.3-11 dargestellt. Der V-Gehalt zeigt mit einem Anstieg vom Kern zum Rand und einer Abnahme im Randbereich ein ähnliches Zonierungsmuster wie Ca. Die Co- und Sc-Gehalte verhalten sich wie auch im Fall der Granulit-Probe wiederum wie der Mg-Gehalt, d.h. sie zeigen eine Zunahme vom Kern zum Rand. Der Ni-Gehalt ist dagegen homogen.

Zonierungen in den Klinopyroxenen

Die chemischen Zonierungen in Cpx der Granulite und des amphibolitisierten Granulits sind in Abb. 4.3-12 und Abb. 4.3-13 dargestellt. Die deutlichsten Zonierungen in Cpx der Granulite sind für die Al-Gehalte zu erkennen. Diese nehmen im Randbereich nach außen ab. In einigen Profilen zeigt sich zusätzlich eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Zunahme des Al-Gehaltes vom Kern zum Rand, welche am deutlichsten im Profil Di 87-56.p6 zu erkennen ist. Der Mg-Gehalt verhält sich stets komplementär zum Verlauf des Al-Gehaltes. Die Ca-Gehalte sowie X_{Mg} sind nahezu homogen, lediglich im Randbereich (< 200 µm) zeigt sich hin und wieder eine leichte Zunahme. Der Na-Gehalt nimmt meist vom Kern zum Rand ab, wobei die Kernbereiche eine homogene Konzentration besitzen. Die Fe-Gehalte zeigen keine Zonierungen. Die Zonierungen der Übergangsmetalle Sc, V, Co und Ni sind sehr unterschiedlich. Die Gehalte von Sc, V und Co im Profil B-CP-1B.p8 sind nahezu konstant, während der Ni-Gehalt vom Kern zum Rand leicht abnimmt. Im Profil Di 87-56,p6 zeigen dagegen die Sc-, Co- und Ni-Gehalte eine Abnahme vom Kern zum Rand, während der V-Gehalt im Kernbereich leicht zu- und im Randbereich wieder abnimmt. Im Profil BL 46.p1 schließlich nehmen die V- und Ni-Gehalte vom Kern zum Rand zu, während sich der Sc-Gehalt leicht verringert. Der Co-Gehalt in diesem Profil ist konstant.

Im Cpx des amphibolitisierten Granulits ist eine Zunahme des Ca- und Mg-Gehaltes sowie von X_{Mg} vom Kern zum Rand zu erkennen, während die Al-, Fe- und Na-Gehalte in dieser Richtung abnehmen. Mit Ausnahme von Fe stimmt der Verlauf dieser Zonierungen für alle Elemente mit dem in den Cpx der Granulite gefundenen Zonierungen der Randbereiche überein. Ebenso erstrecken sich diese über ähnliche Distanzen, weniger als 200 µm im Fall der Granulit-Proben und ca. 120 µm (= Radius) im Fall des amphibolitisierten Granulits.



Abb. 4.3-12 Chemische Zonierungen in Cpx der Granulite und des amphibolitisierten Granulits. Der Al-Gehalt in Cpx der Granulit-Proben zeigt in einigen Fällen eine Zunahme vom Kern zum Rand, während er sich in allen gemessenen Profilen im Randbereich verringert. Die Ca- und Na-Gehalte sowie X_{Mg} sind im Kernbereich meist konstant und zeigen im äußeren Randbereich (< 200 µm) eine leichte Zunahme (Ca, X_{Mg}) bzw. Abnahme (Na). Der Fe-Gehalt ist konstant. In Cpx des amphibolitisierten Granulits nehmen die Ca- und Mg-Gehalte sowie X_{Mg} vom Kern zum Rand zu, während die Al-, Fe- und Na-Gehalte in dieser Richtung abnehmen. Diese Zonierungen entsprechen den in den Randbereichen von Cpx der Granulite gefundenen Zonierungen.


Abb. 4.3-12 Fortsetzung



Abb. 4.3-13 Zonierungen von Sc, V, Co und Ni in Cpx der Granulite und des amphibolitisierten Granulits. Im Profil B-CP-1B.p8 sind die Sc-, V- und Co-Gehalte nahezu konstant, während der Ni-Gehalt vom Kern zum Rand leicht abnimmt. Dagegen nehmen im Profil Di 87-56.p6 die Ni-, Co- und Sc-Gehalte vom Kern zum Rand ab, während der V-Gehalt im Kernbereich eine leichte Zunahme zeigt und im Randbereich wieder abnimmt. Im Profil BL 46.p2 zeigen sowohl der V- als auch der Ni-Gehalt eine Zunahme vom Kern zum Rand. Der Sc-Gehalt nimmt dagegen in dieser Richtung ab, während Co keine Zonierungen zeigt.

Zonierungen in den Plagioklasen und Amphibolen

Die Plagioklaskörner zeigen nur schwache Zonierungen des Ca- und Na-Gehaltes. Die Zunahme des Ca-Gehaltes vom Kern zum Rand und die gleichzeitige Abnahme des Na-Gehaltes in dieser Richtung führt zu einer deutlichen, jedoch asymmetrisch ausgebildeten Zunahme des An-Gehaltes vom Kern zum Rand (Abb. 4.3-15).

In Am zeigen fast alle gemessenen Elemente eine chemische Zonierung (Abb. 4.3-14). Dabei nehmen die Gehalte von Mg, Ca, und Mn sowie X_{Mg} vom Kern zum Rand zu, während die Fe-, Ti-, Na- und Al-Gehalte in dieselbe Richtung geringer werden.



Abb. 4.3-14 Chemische Zonierungen in Amphibol der Probe Di 87-79. Der Mg-, Ca- und Mn-Gehalt sowie X_{Mg} nimmt vom Kern zum Rand zu, während der Fe-, Ti-, Na- und Al-Gehalt in diese Richtung abnimmt.



Abb. 4.3-15 Chemische Zonierung in Pl der Probe Di 87-79. Der Ca-Gehalt nimmt an der linken Seite des Profils in Richtung Rand zu, während sich der Na-Gehalt dort verringert. Dies führt zu einer Abnahme des Ca-Gehaltes vom Kern zum Rand, die ebenso wie die Ca- und Na-Zonierungen asymmetrisch ausgebildet ist. $X_{An} = Ca / (Ca + Na)$.

4.3.3.2 Interpretation der chemischen Zonierungen

Die häufig auftretenden Einschlüsse sowie die Art der Zonierungen weisen darauf hin, daß es sich bei den chemischen Zonierungen der hier untersuchten Granate im wesentlichen um Wachstumszonierungen handelt. Dies zeigt sich vor allem in den typischen, glockenförmigen Zonierungen des Mn-Gehaltes, welche vor allem in Granaten von metapelitischer Herkunft häufig auftreten (Chakraborty & Ganguly 1991). Die gemessenen Ca-Zonierungen bestätigen diese Interpretation ebenfalls. Eine regelmäßige Abnahme des Ca-Gehaltes vom Kern zum Rand, wie sie in Abb. 4.3-10 zu sehen ist, wird dabei vor allem durch den Einfluß einer Ca-reichen Phase (z.B. Epidot, Plagioklas) verursacht. Die in Abb. 4.3-10 dargestellte Ca-Zonierung des Profils Di 87-79.p3 tritt häufig in Ca-reichen, metapelitischen Gesteinen auf und wird durch multivariante Reaktionen mit Ca-reichen Phasen aufgrund von zunehmender Temperatur oder abnehmender Sauerstoffugazität verursacht (Chakraborty & Ganguly 1991 und dortige Referenzen).

Die Zunahme von X_{Mg} in Granat vom Kern zum Rand sowie die Abnahme von X_{Mg} in Cpx vom Kern zum Rand dokumentieren aufgrund des bevorzugten Einbaus von Mg in Granat bzw. Fe in Cpx bei ansteigenden Temperaturen eine Temperaturerhöhung (z.B. Krogh 1988,

Brey & Köhler 1990a). Die randliche Abnahme des Na-Gehaltes bzw. des Jd-Gehaltes in den Pyroxenen kann durch zwei mögliche Reaktionen erklärt werden. Eine Möglichkeit, den Jd-Gehalt in Cpx zu verringern, besteht in der Reaktion Ab + Di ⇔ Omp + Otz (z. B. Ringwood 1975). Bei niedrigen Drücken ist diese Reaktion im wesentlichen druckabhängig und läuft bei einer Dekompression zur rechten Seite hin ab. Der Ablauf der Reaktion setzt die Anwesenheit von Quarz voraus, der jedoch in den Proben, wenn überhaupt, nur als Einschluß im Granat auftritt. Diese Reaktion scheint damit als Erklärung für die Abnahme des Jd-Gehaltes im äußeren Randbereich von Cpx nicht in Frage zu kommen. Eine zweite mögliche Reaktion steht in Zusammenhang mit der Bildung der retrograden Amphibole. Dabei handelt es sich um die Bildung der Edenit-Komponente [NaCa₂Mg₅Al^{IV}Si₇O₂₂(OH)₂] in Amphibol, die weitgehend temperaturabhängig verläuft (Spear 1995). Die hohen Na- und Al-Gehalte in den Amphibolen (siehe Kap. 4.3.2, Tab. 4.3-2) unterstützen eine solche Interpretation. Die Abnahme des Al-Tschermak-Gehaltes in Cpx in Koexistenz mit Granat kann sowohl durch eine Temperaturverringerung wie auch durch eine Druckerhöhung verursacht werden. Die Abnahme zeigt sich am deutlichsten im Profil B-CP-1B.p5 (Abb. 4.3-12), welches direkt an einen Granat angrenzt. Dies belegt, wie auch schon im Fall der Marsabit-Xenolithe, eine reduzierte Korngrenzendiffusion (siehe Kap. 4.1.3.2).

Da mit zunehmenden Druck der Ca-Gehalt in Grt zunimmt (und gleichzeitig der An-Gehalt von Pl abnimmt) (z.B. Ringwood 1975, Spear 1995), dokumentiert die Zunahme des Ca-Gehaltes vom Kern zum Rand in der Probe Di 87-79 eine Druckerhöhung. Da diese Probe Quarz-Einschlüsse in den Granaten aufweist, muß zumindest während der Anfangsphase des Granatwachstums freier Quarz vorhanden gewesen sein. Die randliche Abnahme des Ca-Gehaltes korreliert sehr gut mit der randlichen Zunahme des An-Gehaltes in Pl in dieser Probe. Vermutlich stehen beide in Zusammenhang mit einer retrograden Modifizierung des Ca-Gehaltes in Grt aufgrund einer Druckentlastung, welche die ursprüngliche prograde Ca-Zonierung randlich überprägt. Die Interpretation der vom Kern zum Rand abnehmenden Ca-Gehalte in den Granaten der übrigen Proben als Anzeichen einer Druckentlastung ist aufgrund des nicht vorhandenen Quarzes nicht eindeutig. Die im wesentlichen übereinstimmenden Zonierungen sowohl in den Granaten als auch in den Klinopyroxenen der Granulite und des amphibolitisierten Granulits deuten jedoch darauf hin, daß diese Erklärung auch für die Granulit-Proben übernommen werden kann.

4.3.3.3 Thermobarometrie

Die Berechnungen von Temperaturen der Peak-Metamorphose muß sich aufgrund der zu diesem Zeitpunkt vorhandenen Paragenese von Grt, Cpx und Pl auf die Nutzung des Fe-Mg-Austausches zwischen Grt und Cpx beschränken. Durch die Abwesenheit von Quarz ist zudem nur die Bestimmung eines maximalen Drucks möglich.

Die prograde Zonierung in den Granaten, die oft komplexe Zonierung in den Klinopyroxenen sowie die retrograden Modifizierungen erfordern eine sorgfältige Auswahl der zur Thermobarometrie verwendeten Zusammensetzungen. Die retrograde Modifizierung äußert sich in einer kleinräumigen randlichen Abnahme von X_{Mg} in Grt und einer Zunahme von X_{Mg} in Cpx (Abb. 4.3-16). Da X_{Mg} in Granat mit zunehmender Temperatur zunimmt und in Cpx mit zunehmender Temperatur abnimmt (Brey & Köhler 1990a), kann dies bei der Nutzung von am Kornrand gemessenen Zusammensetzungen bei den thermobarometrischen Berechnungen zu einer Unterschätzung der maximalen Temperatur führen. Dieser Effekt kann minimiert werden, indem die Granatzusammensetzungen mit dem höchsten X_{Mg} zusammen mit den Cpx-Zusammensetzungen mit dem niedrigsten X_{Mg} verrechnet werden (Abb. 4.3-16), wobei sich eine minimale Abschätzung der Peak-Temperaturen ergibt.

Für die Klinopyroxene bedingt dies im wesentlichen die Nutzung von Kernzusammensetzungen. Zeigt X_{Mg} in Cpx noch eine leichte Abnahme im Kernbereich, so müssen die minimalen Werte, welche nahe des Randes auftreten, für die Thermobarometrie benutzt werden (Abb. 4.3-16). Bei den entsprechenden Granatzusammensetzungen handelt es sich meist um Randzusammensetzungen. Sind keine retrograden Modifizierungen sichtbar, so können die äußersten Randpunkte benutzt werden. Nimmt jedoch X_{Mg} am Rand leicht ab, so werden die höchsten X_{Mg} -Werte in einer geringen Entfernung vom Rand erreicht, wobei für diesen Fall die dortigen Zusammensetzungen für die Thermobarometrie benutzt werden müssen (Abb. 4.3-16). Da sowohl für die Granate wie auch für die Klinopyroxene das tatsächliche Fe/Mg-Verhältnis der Peak-Metamorphose aufgrund der retrograden diffusiven Veränderungen trotz dieses Auswahlverfahrens leicht unterschätzt (Vergl. z.B. Kap. 3.1, Gl. 3.1-13a).

In Tab. 4.3-3 sind die Ergebnisse der Thermobarometrie für einen angenommenen Druck von 1 GPa aufgelistet. Die folgenden Grt-Cpx-Thermometer wurden verwendet: ${}^{GK}T_{K1}$ (Krogh 1988) und ${}^{GK}T_{K2}$ (Krogh Ravna 2000). Zur Berechnung wurden die Randzusammensetzungen der Granate zusammen mit den Kernzusammensetzungen der Klinopyroxene (Grt_{Rand}-

 Cpx_{Kern}), bzw. zusammen mit ausgesuchten Randzusammensetzungen der Klinopyroxene (Grt_{Rand}-Cpx_{Rand}) verwendet (siehe oben). Zusätzlich wurden die vorhandenen Cpx-Einschlüsse in Grt (Cpx_E-Grt) sowie die Grt-Einschlüsse in Cpx (Grt_E-Cpx) für die Thermobarometrie verwendet. Die Abschätzung des Maximaldrucks erfolgte mit Hilfe des Grt-Cpx-Pl-Qtz-Barometers ^{GCPQ}P_M (Moecher et al. 1988) sowie des Jd-Ab-Qtz-Barometers ^{JAQ}P_H (Holland 1980). Zum besseren Vergleich wurden die Drücke für eine angenommene Temperatur von 850 °C berechnet, welche für alle Proben eine gute Näherung der tatsächlich berechneten Temperatur darstellt. Da es sich bei der Druckberechnung lediglich um die Abschätzung von maximalen Drücken handelt, sind die dadurch bedingten geringen Fehler vernachlässigbar.



Abb. 4.3-16 Auswahl der Zusammensetzungen für die Thermobarometrie. Aus den Grt-Randzusammensetzungen werden solche mit dem höchsten X_{Mg} ausgewählt. Dies sind meist die Randzusammensetzungen, z.T. muß jedoch aufgrund der retrograden Modifizierung eine Zusammensetzung mit einem gewissen Abstand vom Rand verwendet werden. Im Falle der Klinopyroxene werden die Zusammensetzungen mit dem geringsten X_{Mg} ausgewählt. Diese entsprechen bei kleinen Körnern den Kernzusammensetzungen, bei großen Körnern mit komplexen Zonierungen sind dies jedoch meist nahe am Rand gelegene Zusammensetzungen.

Tab. 4.3-3 Ergebnisse der thermobarometrischen Berechnungen. a) Die Temperaturen wurden mit Hilfe des Fe-Mg-Austausches zwischen Grt und Cpx für einen angenommenen Druck von 1 GPa berechnet ($^{GK}T_{K1}$: Krogh 1988 und $^{GK}T_{K2}$: Krogh Ravna 2000). b) Die maximalen Drücke werden mit Hilfe des Grt-Cpx-Pl-Qtz-Barometers $^{GCPQ}P_M$ (Moecher et al. 1988) und des Jd-Ab-Qtz-Barometers $^{JAQ}P_H$ (Holland 1980) bestimmt, wobei eine Temperatur von 850 °C angenommen wird. G_{Rand} -K_{Kern}: Grt-Ränder/Cpx-Kerne, G_{Rand} -K_{Rand}: Grt-Ränder/Cpx-Ränder, Grt-Cpx_E: Cpx-Einschlüsse/angrenzender Grt, Grt_E-Cpx: Grt-Einschlüsse/angrenzender Cpx, Kern: Kernzusammensetzungen der beteiligten Phasen, Rand: Randzusammensetzungen der beteiligten Phasen, Einschlüß: Einschlüsse der beteiligten Phasen.

	B-CP-1B		Di 87-56		Di 87-79		BL 46	
	^{GK} T _{K1} [°C]	^{GK} T _{K2} [°C]	^{GK} T _{K1} [°C]	^{GK} T _{K2} [°C]	^{GK} T _{K1} [°C]	^{GK} T _{K2} [°C]	^{GK} T _{K1} [°C]	^{GK} Т _{K2} [°С]
G _{Rand} -K _{Kern}	937 ± 21	820 ± 19	981 ± 30	829 ± 27	869 ± 31	818 ± 27	896 ± 22	807 ± 18
G_{Rand} - K_{Rand}	867 ± 44	763 ± 41	976 ± 40	825 ± 36	786 ± 32	734 ± 28	828 ± 26	741 ± 23
$Grt-Cpx_E$	832 ± 35	729 ± 30	-	-	-	-	-	-
Grt _E -Cpx	929 ± 15	835 ± 12	-	-	-	-	-	-

a) Berechnung der Temperaturen (P = 1 GPa)

Fortsetzung Tab. 4.3-3

	B-CP-1B		Di 87-56		DI 87-79		BL 46	
	^{GCPQ} P _M [GPa]	^{JAQ} P _H [GPa]	^{GCPQ} P _M [GPa]	^{JAQ} P _H [GPa]	^{GCPQ} P _M [GPa]	^{JAQ} P _H [GPa]	${}^{GCPQ}\!P_M$	${}^{\rm JAQ}P_{\rm H}$
Kern	1.29 ± 0.04	1.24 ± 0.19	1.52 ± 0.10	1.31 ± 0.02	1.02 ± 0.07	0.75 ± 0.15	-	-
Rand	1.17 ± 0.08	-	0.75 ± 0.08	1.34 ± 0.04	1.09 ± 0.11	-	-	-
Einschluß	1.12 ± 0.07	1.34 ± 0.09	1.44 ± 0.13	1.31 ± 0.01	1.05 ± 0.10	-	-	-

b) Berechnung der Drücke (T = 850 °C)

 $^{GK}T_{K1}$ ergibt für die Kombination G_{Rand} - K_{Kern} höhere Temperaturen zwischen 869-981 °C im Vergleich zu den mit $^{GK}T_{K2}$ berechneten Temperaturen von 807-829 °C. Da die ältere Formulierung dieses Thermometers (Krogh 1988) bei der Kalibrierung eine deutlich geringere Unsicherheit ergab im Vergleich zur neuen Kalibrierung (Krogh Ravna 2000), wird in diesem Fall die ältere Kalibrierung bevorzugt. Die Unterschiede zwischen den Temperaturen, die sich aus der Kombination G_{Rand} - K_{Kern} bzw. G_{Rand} - K_{Rand} ergeben, sind für die Proben B-CP-1B, BL 46 und Di 87-79 deutlich zu sehen. Die Verwendung von G_{Rand} - K_{Rand} ergibt dabei Temperaturen, die ca. 60-70 °C unter den mit G_{Rand} - K_{Kern} berechneten Werten liegen. Lediglich für die Probe Di 87-56 stimmen beide Temperaturen überein. Vorhandene Einschlüsse von Cpx in Grt (Grt-Cpx_E) und umgekehrt (Grt_E-Cpx) wurden ebenfalls zur Thermometrie verwendet. Dabei zeigt sich, daß die Kombination von Grt-Cpx_E Temperaturen liefert, welche mit den aus den Rand-zusammensetzungen berechneten Temperaturen übereinstimmen. Verwendet man hingegen Grt_E-Cpx, so erhält man ähnliche Ergebnisse wie bei der Nutzung der Kombination G_{Rand} - K_{Kern} .

Die Maximal-Drücke, welche mit ^{GCPQ}P_M berechnet wurden, stimmen sowohl für die Nutzung von Kern- als auch für die Nutzung von Randzusammensetzungen gut überein. Die Ergebnisse liegen dabei zwischen 1.02 und 1.29 GPa (Kernzusammensetzungen) bzw. 0.75 und 1.17 GPa (Randzusammensetzungen) (Tab. 4.3-3). Einzige Ausnahme ist die Probe Di 87-56, für welche die Randzusammensetzungen deutlich niedrigere Druckwerte liefern im Vergleich zu den Kernzusammensetzungen. Die mit ^{JAQ}P_H bestimmten Maximaldrücke liegen zwischen 0.75 und 1.34 GPa. Den niedrigsten Wert liefert hierbei die Probe Di 87-79, während für die Proben B-CP-1B und Di 87-56 die mit ^{JAQ}P_H und ^{GCPQ}P_M bestimmten Drücke gut übereinstimmen. Die mit Hilfe der Einschlüsse berechneten Drücke zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus den Kernzusammensetzungen bestimmten Ergebnissen. Dies impliziert, daß sich der Druck im Verlauf des Granat-Wachstums und damit der Aufheizung vermutlich nicht wesentlich verändert hat. Die relativ hohen Drücke > 1 GPa stimmen ebenfalls mit dem Auftreten von Spinell-Lherzolith in den über den basalen metamorphen Einheiten liegenden Ophiolithen überein (Lugovic et al. 1991).

Amphibol ist in einem Basalt-H₂O-System bis zu einer Temperatur von 700-950 °C ($P \le 2.2$ GPa, Liu et al. 1996) bzw. in einem Olivin-Tholeiit-H₂O-System bis etwa 900 °C (Spear 1981) stabil. Die relativ hohen Temperaturen der Peak-Metamorphose stehen damit in guter Übereinstimmung mit der Abwesenheit von Amphibol in der Peak-Paragenese bzw. dem auf die retrograde Umwandlung von Cpx beschränkten Auftreten von Amphibol.

Insgesamt ergeben sich für die Peak-Metamorphose dieser Proben relativ hohe Temperaturen zwischen ca. 870 und 980 °C, während der maximale Druck bei ca. 1.0 bis 1.5 GPa lag. Diese Temperaturen liegen noch höher als die maximalen Temperaturbedingungen von 860 °C, welche für die basalen metamorphen Einheiten in Othris bestimmt wurden (Spray & Roddick 1980).

4.3.4 Diffusionsmodellierungen

4.3.4.1 Einführung

Die Granate der hier untersuchten Proben zeigen trotz der hohen Temperaturen der Peak-Metamorphose noch sehr gut erhaltene prograde Wachstumszonierungen (siehe Kap. 4.3.3). Die hohen Konzentrationsgradienten vor allem von Mg, Fe und Ca weisen auf eine nur gering fortgeschrittene Homogenisierung dieser chemischen Zonierungen hin, wodurch die Dauer der maximalen Temperaturbedingungen aufgrund der hohen Temperaturen auf einen relativ kurzen Zeitraum beschränkt wird. Mit Hilfe der Diffusionsmodellierungen soll im folgenden die maximale Zeitdauer der Hochtemperaturbedingungen bestimmt werden.

Die Diffusionsmodellierungen, welche im folgenden dargestellt werden sollen, beruhen auf zwei unterschiedlichen Ansätzen. Beide gehen davon aus, daß sich der Granat nach der Ausbildung der Wachstumszonierungen als ein geschlossenes System verhält, d.h. kein diffusiver Austausch mit den umliegenden Mineralen mehr stattfindet. Dies impliziert eine Randbedingung entsprechend c/r = 0. Diese Annahme ist im wesentlichen durch die nur selten zu beobachtenden retrograden Modifizierungen der prograden Zonierungen in Grt gerechtfertigt, welche auf einen sowohl zeitlich als auch räumlich begrenzten Austausch mit der Umgebung hindeuten.



Abb. 4.3-17 Modellierung der diffusiven Modifizierung von Wachstumszonierungen an einem hypothetischen Beispiel. a) Die sprunghafte Änderung der Konzentration, welche einem maximalen Konzentrationsgradienten entspricht, wird solange durch Diffusion verändert, bis das modellierte Profil (grüne Kurven) mit der gemessenen Zonierung (schwarze Kurve) übereinstimmt (t_1). b) Das gemessene Profil, welches einer reinen Wachstumszonierung entsprechen soll, wird durch diffusive Prozesse bis zur nahezu vollständigen Homogenisierung modifiziert (t_{hom}). Der ursprüngliche steile Konzentrationsgradient wird sehr schnell abgeschwächt. Ebenso wird die ursprüngliche Kernkonzentration bereits nach kurzer Zeit nicht mehr erreicht (t_2).

Die erste Gruppe der Modellierungen wird unter der Voraussetzung durchgeführt, daß die gemessenen Zonierungen in den Granaten ehemalige Wachstumszonierungen darstellen, die bereits in einem gewissen Ausmaß durch eine diffusive Homogenisierung während der Hochtemperaturphase modifiziert worden sind. Der maximal mögliche Konzentrationsgradient einer Wachstumszonierung entspricht einer sprunghaften Änderung der Konzentration. Ausgehend von dieser Zonierung wird das Profil solange durch eine diffusive Homogenisierung übereinstimmt (Abb. 4.3-17 a). Da die Wachstumszonierungen aufgrund der hohen Temperaturen mit Sicherheit bereits während des Wachstums der Granate leicht verändert worden sind und die angenommene sprunghafte Änderung aus diesem Grund einen zu hohen Konzentrationsgradienten vorgibt, erhält man aus dieser Modellierung die maximale Zeitdauer t_1 der metamorphen Peak-Temperaturen.

Die zweite Gruppe der Modellierungen geht von der Annahme aus, daß die gemessenen Zonierungen reine Wachstumszonierungen darstellen. Ausgehend von den gemessenen chemischen Zonierungen in Grt werden diese solange durch diffusive Prozesse modifiziert, bis die Konzentrationen nach der Zeit t_{hom} im wesentlichen homogenisiert worden sind (Abb. 4.3-17 b). Außerdem läßt sich eine charakteristische Zeit t_2 bestimmen, nach der das gemessene Profil durch die fortschreitende Homogenisierung bereits deutlich modifiziert worden ist. Dies bedeutet, daß zum einen die ursprünglichen Konzentrationsgradienten deutlich abgeschwächt worden sind, und zum anderen die ursprüngliche Kernkonzentration in dem berechneten Profil nicht mehr erreicht wird (Abb. 4.3-17). Dieser Wert gibt ebenfalls eine maximale Zeit der Hochtemperaturbedingungen an.

4.3.4.2 Wahl der Diffusionskoeffizienten

Da die Granate deutliche Zonierungen ihrer Ca-, Mn-, Mg- und Fe-Gehalte zeigen, muß ihre Diffusion als Mehrkomponentendiffusion dargestellt werden. Wie in Kap. 3.2 dargestellt wurde, gilt für diesen Fall das Fick-Onsager-Gesetz (Gl. 3.2-29)

$$J_i = -D_{i1}\frac{\partial C_1}{\partial x} - D_{i2}\frac{\partial C_2}{\partial x} - \dots - D_{i(n-1)}\frac{\partial C_{n-1}}{\partial x},$$

aus dem sich mit Hilfe der Kettenregel folgende Gleichung ableiten läßt (Gl. 3.2-32):

$$J_1 = -\left(D_{11} + D_{12}\frac{\partial C_2}{\partial C_1} + \dots + D_{1(n-1)}\frac{\partial C_{n-1}}{\partial C_1}\right)\frac{\partial C_1}{\partial x}$$

Für den hier vorliegenden Fall der 4-Komponenten-Diffusion sind 3 dieser Komponenten unabhängig voneinander. Mit der Wahl von Ca als abhängige Komponente ergibt sich für das Beispiel Mg:

$$J_{Mg} = -\left(D_{MgMg} + D_{MgMn} \frac{\partial C_{Mn}}{\partial C_{Mg}} + D_{MgFe} \frac{\partial C_{Fe}}{\partial C_{Mg}}\right) \frac{\partial C_{Mg}}{\partial x}.$$
(4.3-1)

Mit der Substitution $u = C \cdot r$ (Konzentration *C*, radialer Abstand *r*) ist diese Gleichung auch für den dreidimensionalen Fall gültig:

$$J_{Mg} = -\left(D_{MgMg} + D_{MgMn}\frac{\partial u_{Mn}}{\partial u_{Mg}} + D_{MgFe}\frac{\partial u_{Fe}}{\partial u_{Mg}}\right)\frac{\partial u_{Mg}}{\partial r}.$$
(4.3-2)

Sind die Selbstdiffusionskoeffizienten von Fe, Mg und Mn bekannt, so läßt sich daraus ein "effective binary diffusion coefficient" (EBDC) berechnen (Gl. 3.2-33):

$$D_I(EB) = \sum_{j=1}^{n-1} D_{1j} \frac{\partial C_j}{\partial C_1} \approx konst.$$

Die Pyrop- und Almandin-reichen Granate der hier untersuchten Proben erfordern die Nutzung der Fe- und Mg-Selbstdiffusionskoeffizienten von Ganguly et al. (1998) (siehe Kap. 4.1.6). Da der Mn-Selbstdiffusionskoeffizient in diesen Experimenten nicht bestimmt werden konnte, kann $D_{I}(EB)$ nicht berechnet werden. Es ist jedoch möglich, für die Mehrkomponentendiffusion der hier untersuchten Proben eine grobe Abschätzung der benötigten Diffusionskoeffizienten durchzuführen.

Anhand des Profils BL 46.p1 soll diese Berechnung exemplarisch durchgeführt werden. Die Elemente der Diffusionsmatrix **D** berechnen sich folgendermaßen (Gl. 3.2-31):

$$D_{ij} = D_i^* \delta_{ij} - \frac{D_i^* z_i z_j X_i}{\sum_{k=1}^n z_k^2 X_k D_k^*} (D_j^* - D_n^*)$$

Für die Kerne des Profils BL 46.p1 ergeben sich die folgenden Kationenanteile: $X_{Mg} = 0.256$, $X_{Fe} = 0.395$, $X_{Ca} = 0.304$ und $X_{Mn} = 0.045$ ($X_I = I / (Ca + Fe + Mg + Mn)$). Die Selbstdiffusionskoeffizienten von Fe und Mg sind bekannt (Ganguly et al. 1998), während einzelne Datenpunkte dieser Experimente darauf hinweisen, daß der Selbstdiffusionskoeffizient von Mn ähn-

lich des für Fe und Mg bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten ist (Ganguly et al. 1998). Dementsprechend wird die Diffusionsmatrix für die beiden angenommenen Fälle $D_{Mn}^* = D_{Fe}^*$ und $D_{Mn}^* = D_{Mg}^*$ berechnet. Für einen Druck von 1 GPa und einer Temperatur von 900 °C ergibt sich damit:

a) $D_{Mn}^* = D_{Mg}^*$

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{MnMn} & D_{MnMg} & D_{MnFe} \\ D_{MgMn} & D_{MgMg} & D_{mgFe} \\ D_{FeMn} & D_{FeMg} & D_{FeFe} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +1.2 \cdot 10^{-16} & -1.6 \cdot 10^{-17} & -8.0 \cdot 10^{-19} \\ -9.2 \cdot 10^{-17} & +4.1 \cdot 10^{-17} & -4.5 \cdot 10^{-18} \\ -1.3 \cdot 10^{-17} & -1.3 \cdot 10^{-17} & +1.2 \cdot 10^{-17} \end{pmatrix},$$

b) $D_{Mn}^* = D_{Fe}^*$

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{MnMn} & D_{MnMg} & D_{MnFe} \\ D_{MgMn} & D_{MgMg} & D_{mgFe} \\ D_{FeMn} & D_{FeMg} & D_{FeFe} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +1.2 \cdot 10^{-15} & -1.7 \cdot 10^{-18} & -8.4 \cdot 10^{-20} \\ -5.1 \cdot 10^{-18} & +2.9 \cdot 10^{-17} & -5.1 \cdot 10^{-18} \\ -7.4 \cdot 10^{-19} & -1.5 \cdot 10^{-17} & +1.2 \cdot 10^{-17} \end{pmatrix}.$$



Abb. 4.3-18 Die Funktion $u = C \cdot r$ in Abhängigkeit von dem radialen Abstand r für die Elemente Mg, Fe, Ca und Mn (Granat-Profil BL 46.p1). Mg zeigt die höchsten Gradienten von u, wodurch $u_i / u_{Mg} < 1$ für i = Ca, Fe, Mn. Eine Abschätzung der Gradienten ergibt $u_{Mn} / u_{Mg} \approx -0.1$ für r > 0.5 mm.

In Abb. 4.3-18 für das Profil BL 46.p1 ist die Funktion $u = C \cdot r$ für die Elemente Mg, Ca, Fe und Mn in Abhängigkeit von dem radialen Abstand r vom Kornmittelpunkt dargestellt. Da Mg für fast jeden Abstand r den höchsten Gradienten von u zeigt, gilt $u_i / u_{Mg} < 1$ für i = Caund Fe. Ebenso zeigt die Abb. 4.3-18, daß $u_{Mn} / u_{Mg} \approx -0.1$ für r > 0.5 mm. Damit ergibt sich für $D^*_{Mn} = D^*_{Mg}$ aus Gleichung 4.3-2:

$$J_{Mg} = -\left(4.1 \cdot 10^{-17} - 9.2 \cdot 10^{-17} \cdot \frac{\partial u_{Mn}}{\partial u_{Mg}} - 4.5 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{\partial u_{Fe}}{\partial u_{Mg}}\right) \frac{\partial u_{Mg}}{\partial r}$$

Der zweite und der dritte Term in der Klammer sind eine Größenordnung geringer als D_{MgMg} und haben zusätzlich entgegengesetzte Vorzeichen. Addiert man beide Terme, so ist der resultierende Wert klein im Vergleich zum ersten Term D_{MgMg} . Dies bedeutet, daß D_{MgMg} , vor allem im Hinblick auf die relativ großen Fehler der Selbstdiffusionskoeffizienten als eine gute Abschätzung für die Diffusion von Mg benutzt werden kann. Für den Fall $D_{Mn}^* = D_{Fe}^*$ ist dies ebenso zu sehen:

$$J_{Mg} = -\left(2.9 \cdot 10^{-17} - 5.1 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{\partial u_{Mn}}{\partial u_{Mg}} - 5.1 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{\partial u_{Fe}}{\partial u_{Mg}}\right) \frac{\partial u_{Mg}}{\partial r} \approx -D_{MgMg} \frac{\partial u_{Mg}}{\partial r}.$$

Der zweite und dritte Term ergeben wiederum Werte, die um mindestens eine Größenordnung geringer sind im Vergleich zu D_{MgMg} . Der Fehler des benutzten Diffusionskoeffizienten, der sich aus ihrer Vernachlässigung ergibt, liegt bei ca. 10 %. Damit kann die Diffusion von Mg in dem hier vorliegenden Mehrkomponentensystem durch D_{MgMg} hinreichend genau beschrieben werden und ermöglicht es, die aufwendige Berechnung von Diffusionsmatrizen und $D_{I}(EB)$ zu umgehen. Für die Berechnungen wird aufgrund der einzelnen Datenpunkte von Ganguly et al. (1998) $D_{Mn}^* = D_{Fe}^*$ vorausgesetzt. Leicht höhere Mn-Selbstdiffusionskoeffizienten würden zu einer leichten Erhöhung von D_{MgMg} führen und damit zu etwas geringeren berechneten Zeitspannen. Da es nicht möglich ist, für die Diffusion von Fe und Mn ähnliche Vereinfachungen durchzuführen, werden im folgenden nur die chemischen Zonierungen von Mg in den Granaten modelliert.

4.3.4.3 Probe BL 46

Das Profil BL 46.p1 ist sehr symmetrisch ausgebildet (Abb. 4.3-10), so daß die Modellierung auf eine Seite der Zonierung beschränkt werden kann. Die Modellierungen wurden jeweils mit einem Diffusionskoeffizient D_{MgMg} durchgeführt, welcher mit der chemischen Zusammensetzung des Kerns (D_{MgMg}^{Kern}) bzw. der Ränder (D_{MgMg}^{Rand}) für T = 896 °C und P = 1 GPa berechnet wurde. Die Ergebnisse dieser Modellierungen sind in Abb. 4.3-20 dargestellt und in



Abb. 4.3-19 Die Lage des Profils BL 46.p1. Die Symplektite (bräunlich) sind auf der rechten Seite des Granats am stärksten ausgebildet. Die Länge des Profils beträgt ca. 9 mm. Die Länge der horizontalen Bildbreite beträgt ca. 13 mm. Die chemischen Zonierungen, die entlang dieses Profils gemessen wurden, sind in Abb. 4.3-10 und Abb. 4.3-11 dargestellt.



Abb. 4.3-20 Ergebnisse der Diffusionsmodellierungen des Profils BL 46.p1. In der Abbildung ist die gemessene Zonierung von Mg (schwarze Punkte) zusammen mit den berechneten Profilen (grüne Kurven) dargestellt. Der Diffusionskoeffizient D_{MgMg} wurde unter Nutzung der chemischen Zusammensetzung im Kernbereich für T = 896 °C, P = 1 GPa berechnet. a) Ausbildung des gemessenen Profils aus einer angenommenen Wachstumszonierung mit einer sprunghaften Änderung der Konzentration. Die berechneten Kurven sind jeweils für einen Zeitabstand von 0.5 Ma dargestellt. Nach $t_1 = 2.5$ Ma hat sich das gemessene Mg-Profil ausgebildet. b) Homogenisierung der gemessenen chemischen Zonierung von Mg. Nach $t_2 = 5$ Ma ist der Konzentrationsgradient bereits deutlich abgeschwächt. Die berechneten Kurven sind für einen Zeitabstand von 5 Ma dargestellt. Nach ca. 50 Ma ist die Mg-Zonierung nahezu vollständig homogenisiert.

Tab. 4.3-4 Ergebnisse der Diffusionsmodellierung der Mg-Zonierung des Profils BL 46.p1. Die Berechnung von D_{MgMg} erfolgte bei der angegebenen Temperatur und einem Druck von 1 GPa.

<i>T</i> [°C]	$X_{\rm Mg}$	$D_{\rm MgMg}$ [cm ² /s]	<i>t</i> ₁ [Ma]	<i>t</i> ₂ [Ma]	$t_{\rm hom}$ [Ma]
896	0.256	$2.62 \cdot 10^{-17}$	2.5	5.0	50
896	0.436	$1.60 \cdot 10^{-17}$	4.2	5.0	40

Tab. 4.3-4 aufgelistet. Für die Ausbildung der gemessenen Zonierung von Mg aus einer angenommenen sprunghaften Änderung der Konzentration ergibt sich eine maximale Zeitdauer t_1 der hohen Temperaturen von 2.5 bzw. 4.2 Ma. Eine fortschreitende Homogenisierung der gemessenen Zonierung führt nach $t_2 \approx 5$ Ma zu einer deutlichen Modifizierung des Profils und einer deutlichen Verringerung des Konzentrationsgradienten. Eine nahzu vollständige Homogenisierung der gemessenen Mg-Zonierung wäre auch bei den Temperaturen der Peak-Metamorphose aufgund des großen Durchmessers von ca. 9 mm dieses Korns erst nach ca. 40-50 Ma erreicht.

4.3.4.4 Probe Di 87-56

Die gemessenen Zonierungen des Profils Di 87-56.p1 sind sehr komplex, lassen sich jedoch durch ein Zusammenwachsen von wahrscheinlich zwei Granatkernen erklären (siehe Abb. 4.3-4, Abb. 4.3-10). Die Asymmetrie der Zonierungen erfordert eine getrennte Modellierung der beiden Seiten des Profils. Die linke Seite der Mg-Zonierung läßt sich recht einfach durch eine sprunghafte Änderung von hohen Konzentrationen im Kernbereich zu niedrigen Konzentrationen im Randbereich modellieren. Die rechte Seite hingegen erfordert zwei Bereiche mit hohen Konzentrationen, die durch einen Bereich mit niedrigen Konzentrationen verbunden sind. Am Rand werden wiederum niedrige Konzentrationen verwendet (Abb. 4.3-22 a). Die Übereinstimmung der daraus berechneten Mg-Zonierung mit dem gemessenen Profil ist recht gut, im Vergleich mit den anderen Modellierungen jedoch schlechter. Die Modellierung des Fe-



Abb. 4.3-21 Die Lage des Profils Di 87-56.p1. Die Länge des Profils Di 87-56.p1 beträgt ca. 3.5 mm. Die Länge der horizontalen Bildbreite beträgt ca. 7 mm.



Abb. 4.3-22 Ergebnisse der Diffusionsmodellierung des Profils Di 87-56.p1. In der Abbildung ist die gemessene Zonierung von Mg (schwarze Punkte) zusammen mit den berechneten Profilen (grüne Kurven) jeweils für die linke und rechte Seite des Profils dargestellt. Der Diffusionskoeffizient D_{MgMg} wurde unter Nutzung der chemischen Zusammensetzung im Kernbereich für T = 981 °C, P = 1 GPa berechnet. a) Ausbildung des gemessenen Profils aus einer angenommenen Wachstumszonierung mit einer sprunghaften Änderung der Konzentration. Die berechneten Kurven sind jeweils für einen Zeitabstand von 25 (linke Seite des Profils) bzw. 10 ka (rechte Seite des Profils) dargestellt. Nach $t_1 = 0.13$ bzw. 0.05 Ma hat sich das gemessene Mg-Profil ausgebildet. b) Homogenisierung der gemessenen chemischen Zonierung von Mg. Nach $t_2 = 0.1$ bzw. 0.05 Ma ist der Konzentrationsgradient bereits deutlich abgeschwächt. Die berechneten Kurven sind für einen Zeitabstand von 50 ka dargestellt. Nach ca. 0.6 bzw. 1 Ma ist die Mg-Zonierung nahezu vollständig homogenisiert. c) Die Modellierung des Fe-Profils mit einem willkürlich gewählten, konstanten Diffusionskoeffizienten ergibt eine etwas bessere Anpassung des berechneten Profils an die gemessene Zonierung im Vergleich zu Mg. Die ursprüngliche Mg-Konzentration ist möglicherweise durch retrograde Effekte in Zusammenhang mit Rissen oder auch durch Mikroeinschlüsse leicht gestört, wodurch die Anpassung etwas verschlechtert wird.

Profils mit einem fiktiven, konstanten Diffusionskoeffizienten zeigt jedoch, daß dieses unter den angegebenen Bedingungen gut nachgebildet werden kann (Abb. 4.3-22 c). Dies deutet darauf hin, daß die schlechtere Übereinstimmung des berechneten Mg-Profils mit der gemessenen Zonierung möglicherweise durch sekundäre Effekte wie z. B. Risse oder Mikroeinschlüsse verursacht sein könnte. Die für Fe oft bessere Übereinstimmung der berechneten Profile mit den gemessenen Zonierungen wurde bereits für die Xenolith-Proben aus Marsabit festgestellt (siehe Kap. 4.1.6). Die fortschreitende Homogenisierung der gemessenen Mg-Zonierung ergibt eine maximale Zeitdauer $t_2 \approx 0.05$ -0.10 Ma für die Hochtemperaturbedingungen der Metamorphose, da nach diesem Zeitraum die komplexe Zonierung der rechten Profilseite bereits nicht mehr sichtbar wäre. Bei einem längeren Andauern der hohen Temperaturen wäre es zudem nicht mehr möglich, die beobachteten hohen Konzentrationsgradienten zu erhalten. Eine nahezu vollständige Homogenisierung der Mg-Zonierung wäre bereits nach ca. 0.5-1 Ma erreicht. Die Ergebnisse der Modellierungen sind in Tab. 4.3-5 aufgelistet.

Tab. 4.3-5 Ergebnisse der Diffusionsmodellierung des Profils Di 87-56.p1. Die Berechnung von D_{MgMg} erfolgte bei der angegebenen Temperatur und einem Druck von 1 GPa. $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe + Mn + Ca)$.

	<i>T</i> [°C]	X_{Mg}	$D_{\rm MgMg}$ [cm ² /s]	t_1 [Ma]	<i>t</i> ₂ [Ma]	$t_{\rm hom}$ [Ma]
p1	links					
	981	0.325	$1.45 \cdot 10^{-16}$	0.1	0.1	0.6
	981	0.505	$9.59 \cdot 10^{-17}$	0.2	0.1	1.0
p1	rechts					
	981	0.325	$1.45 \cdot 10^{-16}$	0.1	0.1	0.5
	981	0.505	$9.59 \cdot 10^{-17}$	0.1	0.1	0.8

4.3.4.5 Probe Di 87-79

Das Profil Di 87-79.p1 ist ebenso wie das Profil BL 46.p1 symmetrisch ausgebildet. Aus diesem Grund wird auch hier nur eine Seite der gemessenen Mg-Zonierung modelliert. Der für die Modellierungen verwendete Diffusionskoeffizient D_{MgMg} wurde aus der chemischen Zusammensetzung des Kernbereichs (D_{MgMg}^{Kern}) bzw. der Ränder (D_{MgMg}^{Rand}) berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abb. 4.3-24 für D_{MgMg}^{Kern} dargestellt und für beide Diffusionskoeffizienten in Tab. 4.3-6 aufgelistet. Die Ausbildung der gemessenen Mg-Zonierung aus einer angenommenen sprunghaften Mg-Zonierung bei maximaler Temperatur (T = 869 °C) dauert ca. 0.55 Ma (Abb. 4.3-24 a). Eine ähnliche Zeitdauer von $t_2 \approx 1$ Ma wird benötigt, um bei der Homogenisierung der gemessenen Zonierung diese soweit zu verändern, daß zum einen



Abb. 4.3-23 Die Lage des Profils Di 87-79.p1. Die Länge des Profils beträgt ca. 4 mm. Die Länge der horizontalen Bildbreite beträgt ca. 6 mm.



Abb. 4.3-24 Ergebnisse der Diffusionsmodellierung des Profils Di 87-79.p1. In der Abbildung ist die gemessene Zonierung von Mg (schwarze Punkte) zusammen mit den berechneten Profilen (grüne Kurven) jeweils für die linke und rechte Seite des Profils dargestellt. Der Diffusionskoeffizient D_{MgMg} wurde unter Nutzung der chemischen Zusammensetzung im Kernbereich für T = 869 °C, P = 1 GPa berechnet. a) Ausbildung des gemessenen Profils aus einer angenommenen Wachstumszonierung mit einer sprunghaften Änderung der Konzentration. Die berechneten Kurven sind jeweils für einen Zeitabstand von 50 ka dargestellt. Nach $t_1 = 0.55$ Ma hat sich das gemessene Mg-Profil ausgebildet. b) Homogenisierung der gemessenen chemischen Zonierung von Mg. Nach $t_2 = 1$ Ma ist der Konzentrationsgradient bereits deutlich abgeschwächt. Die berechneten Kurven sind für einen Zeitabstand von 1 Ma dargestellt. Nach ca. 7 Ma ist die Mg-Zonierung nahezu vollständig homogenisiert.

Tab. 4.3-6 Ergebnisse der Diffusionsmodellierung des Profils Di 87-79.p1. Die Berechnung von D_{MgMg} erfolgte bei der angegebenen Temperatur und einem Druck von 1 GPa. $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe + Mn + Ca)$.

<i>T</i> [°C]	X_{Mg}	$D_{\rm MgMg}$ [cm ² /s]	<i>t</i> ₁ [Ma]	<i>t</i> ₂ [Ma]	$t_{\rm hom}$ [Ma]
869	0.168	$2.01 \cdot 10^{-17}$	0.6	1.0	7.0
869	0.302	$1.21 \cdot 10^{-17}$	1.0	2.0	10.0

der Konzentrationsgradient deutlich verringert wird, und zum anderen die ursprüngliche Kernkonzentration nicht mehr erreicht wird (Abb. 4.3-24b). Die hohen Temperaturen der Peak-Metamorphose würden nach ca. 7 Ma zu einer nahezu vollständigen Homogenisierung der Mg-Zonierung führen.

4.3.4.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit Ausnahme der Probe BL 46 ergeben sich maximale Zeitspannen für die Peak-Metamorphose, die im wesentlichen deutlich unter 1 Ma liegen. Für die Probe BL 46 ergeben sich dagegen deutlich höhere maximale Zeitspannen von < 5 Ma. Diese hohen Zeiten werden möglicherweise durch eine Unterschätzung der Temperatur der Peak-Metamorphose für diese Probe verursacht. Die Zonierungen des Granats selbst zeigen keine signifikanten retrograden Modifizierungen. Die Bildung der sehr breiten Reaktionszonen um die Granate dieser Probe (meist ca. 300 µm, lokal jedoch bis zu ca. 1 mm, siehe Abb. 4.3-19) sind jedoch vermutlich dafür verantwortlich, daß möglicherweise vorhandene retrograde Zonierungen ebenso wie das minimale Fe/Mg-Verhältnis der ursprünglichen Zonierung nicht mehr sichtbar sind. Eine Erhöhung der für die Modellierungen verwendeten Temperatur um ca. 50 °C ergibt Zeiten von $t_1 =$ 0.7 bzw. 1.2 Ma, $t_2 = 1.4$ Ma und $t_{hom} = 11$ bzw. 14 Ma, welche sehr gut mit den Ergebnissen der anderen Proben übereinstimmen.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der oben durchgeführten Diffusionsmodellierungen, daß die Temperatur-Bedingungen der Peak-Metamorphose nur für eine sehr kurze Zeitdauer < 1 Ma konstant geblieben sind. Die nachfolgende Abkühlung bis zur Schließungstemperatur des Granats muß ebenso in einem relativ kurzen Zeitraum erfolgt sein. Dies wird durch K-Ar- und Ar-Ar-Datierungen an Hornblende- und Glimmerseparaten aus den basalen metamorphen Einheiten der albanischen Ophiolithe bestätigt, die trotz unterschiedlicher Schließungs– temperaturen übereinstimmende Alter ergaben (Vergely et al. 1998).

4.3.5 Diskussion und geodynamische Implikationen

Die rein deskriptive Einteilung in Ophiolithe mit vorwiegend Iherzolithischen (LOT) bzw. vorwiegend harzburgitischen Ultramafiten (HOT) kann durch genetische Implikationen ergänzt werden. Während die Bildung von LOT im allgemeinen in Zusammenhang mit (langsamen) Spreizungsrücken gebracht wird (Nicolas 1989), gibt es für die Entstehung der HOT zwei gegensätzliche Modelle. Dabei handelt es sich zum einen um die Bildung an schnellen Spreizungsrücken (Nicolas 1989) und zum anderen um die Bildung an Spreizungsrücken über einer Subduktionszone (Moores et al. 1984, Pearce et al. 1984). Im ersten Fall entstehen die harzburgitischen Ultramafite durch einen hohen Aufschmelzgrad des Mantels und der entprechend starken Verarmung des Restits, während im zweiten Fall die aus der subduzierten Platte freigesetzten Fluide für die fortgesetzte Schmelzbildung und die Entstehung der Harzburgite verantwortlich sind (Pearce et al. 1984, Pearce 1999).

Die Bildung von basalen metamorphen Einheiten ("metamorphic soles"), welche häufig unterhalb von Ophiolithen auftreten (z.B. Robertson & Karamata 1994, Whitehead et al. 1995, Searle & Cox 1999, Robertson & Shallo 2000), wird als das erste Anzeichen einer einsetzenden Kompressionsphase nach Beendigung einer vorhergehenden Extension angesehen (Spray et al. 1984). Der inverse Gradient des Metamorphosegrades in diesen Einheiten und die bis zu granulitfaziellen P-T-Bedingungen verlangen während der Metamorphose einen hohen Wärmefluß von oben nach unten. Dies kann nur durch die Überlagerung durch sehr heiße ozeanische Kruste (= spätere Ophiolithe) verursacht werden, wobei zur Erreichung von granulitfaziellen Temperaturen die Reibungswärme als zusätzliche Wärmequelle mitwirken muß (Spray et al. 1984).

Die zur Bildung der basalen metamorphen Einheiten benötigte heiße und damit entsprechend junge ozeanische Kruste ist lediglich in der Nähe eines Spreizungsrückens zu finden. Damit ergeben sich im wesentlichen zwei mögliche tektonische Szenarien für die Entstehung dieser basalen metamorphen Einheiten: (1) MOR-setting und (2) Supra-Subduktionszonen-Setting (Abb. 4.3-25) (Spray 1984, Casey & Dewey 1984, Pearce et al. 1984). Im Fall des MOR-settings findet die Bildung durch die Überschiebung zweier Bereiche ozeanischer Lithosphäre statt, die an einem Spreizungsrücken initiiert wird. Sowohl die zukünftigen Ophiolithe wie auch die basalen metamorphen Einheiten haben dementsprechend fast das gleiche Entstehungsalter; ebenso sollte das Metamorphosealter der basalen metamorphen Einheiten mit dem Kristallisationsalter der Ophiolithe nahezu übereinstimmen. Im Supra-Subduktionszonen-Setting (SSZ) werden die Ophiolithe an einem Spreizungsrücken gebildet, der sich über einer Subduktionszone befindet. Die basalen metamorphen Einheiten entstehen dabei durch Underplating unter die Ophiolithe im Rahmen der einsetzenden Kompression. Das Metamorphosealter der Gesteine in diesen Einheiten kann dementsprechend deutlich jünger sein im Vergleich zum Kristallisationsalter der Ophiolithe. Ebenso kann der Protolith der basalen metamorphen Einheiten deutlich älter sein im Vergleich zu den Ophiolithen. Entsprechend der oben diskutierten Theorie der Entstehung von HOT sollten die Ophiolithe in diesem Setting vorwiegend harzburgitische Ultramafite umfassen.



Abb. 4.3-25 Die Entstehung von basalen metamorphen Einheiten. a) Innerozeanische Überschiebung, die an einem Spreizungsrücken initiiert wird. b) Supra-Subduktionszonen-Setting (SSZ) der Ophiolithe und Bildung der basalen metamorphen Einheiten durch Subduktion und Underplating im Zuge der einsetzenden Kompression. Modifiziert nach Searle & Cox (1999).

Die Datierungen, welche an Ophiolithen des CDOB und ihren basalen metamorphen Einheiten durchgeführt wurden, zeigen 172-178 Ma (Zlatibor) bzw. 161 Ma (Krivajah) für die Ophiolithe und 169-176 Ma für die basalen metamorphen Einheiten (siehe Kap. 4.3.1.3) (Lanphere et al. 1975, Altherr et al. in prep.). Die breite Streuung der Altersdaten verhindert eine genaue zeitliche Einordnung, jedoch ist deutlich zu erkennen, daß die Kristallisationsalter der Ophiolithe und die Metamorphosealter der basalen metamorphen Einheiten innnerhalb der Fehlergrenzen überlappen. Dies unterstützt die Hypothese, daß die initiale Kompressionstektonik an einem Spreizungsrücken stattgefunden hat.

Abgesehen von den Altersverhältnissen zwischen den Ophiolithen und den basalen metamorphen Einheiten lassen sich diese Settings auch anhand der geochemischen Signaturen der Gesteine, der strukturgeologischen Charakteristika sowie anhand der P-T-Bedingungen der basalen metamorphen Einheiten unterscheiden. Die chemische Zusammensetzung der Ophiolithe liefert keine Hinweise auf ein SSZ-Setting. Mafische Magmatite innerhalb der Ophiolithe zeigen chemische Signaturen ähnlich zu E-MORB's oder BABT's (Lugovic et al. 1991); zudem widerlegen die Iherzolitischen Ultramafite innerhalb der Ophiolithe eine Entstehung im Zusammenhang mit einer Subduktionszone. Die basalen metamorphen Einheiten der Ophiolithe des CDOB zeigen MORB-typische geochemische Signaturen (Altherr et al. in prep.). Damit läßt sich die mögliche Bildung der Ophiolithe und der basalen metamorphen Einheiten auf den Bereich eines Spreizungsrückens ohne den zusätzlichen Einfluß einer Subduktionszone einschränken.

Die hier untersuchten Proben der basalen metamorphen Einheiten aus dem Borja-Peridotit-Massiv (CDOB, Dinariden) ergaben Temperaturen von 870-980 °C sowie Maximaldrücke von 1.0-1.5 GPa, was einer maximalen Tiefe von ca. 30-45 km entspricht (siehe Kap. 4.3.3). Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Auftreten von Spinell-Lherzolithen in den Ophiolithen (Lugovic et al. 1991). Genaue Druckbestimmungen sind wegen des Fehlens von Quarz in der Paragenese jedoch nicht möglich. Die meist übereinstimmenden, aus den Einschlüssen und den Rand- und den Kernzusammensetzungen bestimmten Drücke deuten jedoch auf eine schnelle Versenkung und nachfolgend gleichbleibende Druckbedingungen hin.

Geht man von einer statischen (d.h. sofortigen) Überlagerung zweier Bereiche ozeanischer Lithosphäre aus, wobei die überschiebende Platte entlang der Basis der Lithosphäre (ca. 1300 °C) abgeschert wurde, so ergeben sich aus thermischen Modellierungen nach Carslaw & Jaeger (1959) und Spray (1984) maximale Temperaturen von ca. 700 °C in den basalen metamorphen Einheiten. Dies ist nicht ausreichend, um die in den untersuchten Proben dokumentierten granulitfaziellen Bedingungen zu erreichen. Eine Möglichkeit, die maximalen Temperaturen der Metamorphose zu steigern, besteht in der Erhöhung der initialen Temperaturen in den zukünftigen basalen metamorphen Einheiten. Um die benötigten Temperaturen von ca. 900 °C zu erhalten, müßte eine initiale Temperatur von ca. 500 °C in den zukünftigen basalen metamorphen Einheiten angenommen werden. Dies ist nur dann möglich, wenn sich diese vor der Überschiebung nicht in den obersten Einheiten der ozeanischen Kruste (Kissenlaven, basaltischen Gänge) befunden haben. Höchstwahrscheinlich jedoch können die hohen erreichten Temperaturen nicht allein durch eine statische Wärmekonduktion von den Ophiolithen zu den darunterliegenden Gesteinen erklärt werden. Eine mögliche zusätzliche Wärmequelle liegt in der durch die Überschiebung verursachten Reibungswärme. Damit kann eine Erhöhung der

maximalen Temperatur im oberen Bereich der basalen metamorphen Einheiten um ca. 100 °C (Berechnung nach Reitan 1968a,b, 1969) bzw. ca. 300 °C (Berechnung nach Graham & England 1976) erreicht werden. Eine andere Möglichkeit, im Kontaktbereich zwischen den Ophiolithen und den basalen Einheiten höhere Temperaturen zu erreichen, besteht in der Anwendung anderer thermischer Modelle. Ein im Gegensatz zur statischen Überlagerung der Ophiolithe realistischeres thermisches Modell beinhaltet die kontinuierliche Bewegung der heißen Ophiolithe während der Überschiebung. Der ständige Transport von neuem, heißem Material über die basalen metamorphen Einheiten führt dort zu deutlich höheren Temperaturen im Vergleich zu dem statischen Modell. Die fortschreitende Auskühlung der Ophiolithe im Verlauf der Überlagerung der basalen metamorphen Einheiten durch die Wärmekonduktion nach unten sollte dazu führen, daß die später überschobenen Teile der basalen metamorphen Einheiten niedrigere Temperaturen und damit niedrigere Metamorphosegrade erfahren im Vergleich zu den zuerst überschobenen Bereichen. Obwohl sich aus der Vergenz von Falten in den "metamorphic soles" des Zlatibor-Ophioliths eine NE-gerichtete Überschiebung ergibt (Dimitrijevic & Dimitrijevic 1979), kann diese Hypothese aufgrund von fehlenden thermobarometrischen Berechnungen für die basalen metamorphen Einheiten anderer Lokalitäten noch nicht bestätigt werden.

Geht man von typischen Geschwindigkeiten der tektonischen Platten im Bereich von 1-10 cm/a aus, so ergibt sich eine Zeitdauer der Überschiebung zwischen 0.01 und 1 Ma für Überschiebungen im Bereich von 1-10 km. Die in Kap. 4.3.4 durchgeführten Diffusionsmodellierungen belegen eine maximale Zeitdauer der hohen Temperaturbedingungen von ebenfalls <1 Ma. Es zeigt sich, daß die abgeschätzte Zeitdauer der Überschiebung gut mit der berechneten maximalen Zeitdauer der Hochtemperaturbedingungen übereinstimmt. Dies zeigt, daß das dynamische Überschiebungsmodell eine gute Näherung für die tatsächlichen Vorgänge darstellt.

Insgesamt ist zu erkennen, daß die Entstehung der basalen metamorphen Einheiten unter den Ophiolithen des CDOB auf eine an einem Spreizungsrücken initiierte Überschiebung von ozeanischer Lithosphäre über einen anderen ozeanischen Lithosphärenbereich in einem Zeitraum < 1Ma zurückzuführen ist, wobei diese Zeitspanne ebenso die Dauer der Hochtemperaturbedingungen darstellt.

Literaturverzeichnis

- Achauer U, the KRISP Teleseismic Working Group (1994) New ideas on the Kenya rift based on the inversion of the combined dataset of the 1985 and 1989-90 seismic tomography experiments. Tectonophysics 236: 305-329
- Ai Y (1994) A revision of the garnet-clinopyroxene Fe²⁺-Mg exchange geothermometer. Contrib Mineral Petrol 115: 467-473
- Altherr R, Lugovic B, Olker B, Meyer H-P, Ludwig T, Majer V (in prep) Metamorphic evolution of mafic granulites from the sole of the Central Dinaric Ophiolite Belt (Bosnia-Herzegovina)
- Ames WF (1992) Numerical methods for partial differential equations. San Diego, Academic Press, Inc.
- Armbruster T, Birrer J, Libowitzky E, Beran A (1998) Crystal-chemistry of Ti-bearing andradites. Eur J Mineral 10: 907-921
- Ayres M, Vance D (1997) A comparative study of diffusion profiles in Himalayan and Dalradian garnets: constraints on diffusion data and the relative duration of the metamorphic events. Contrib Mineral Petrol 128: 66-80
- Baker GH, Mohr PA, Williams LAJ (1988) Stratigraphy, geochronology and volcano-tectonic evolution of the Kedong-Naivasha-Kinangop region, Gregory Rift Valley. J Geol Soc London 145: 107-116
- Ballhaus C, Bery RF, Green DH (1991) High pressure experimental calibration of the olivineorthopyroxenen-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. Contrib Mineral Petrol 107: 27-40
- Beattie P, Drake M, Jones J, Leeman W, Longhi J, McKay G, Nielsen R, Palme H, Shaw D,Takahashi E, Watson B (1993) Terminology for trace-element partitioning. GeochimCosmochim Acta 57: 1605-1606
- Becker H (1993) Garnet peridotite and eclogite Sm-Nd mineral ages from the Lepontine dome (Swiss Alps): New evidence for Eocene high-pressure metamorphism in the central Alps. Geology 21: 599-602

- Becker H (1997) Sm-Nd garnet ages and cooling history of high-temperature garnet peridotite massifs and high-pressure granulites from lower Austria. Contrib Mineral Petrol 127: 224-236
- Benkhelil J, Dainelli O, Ponsard JF, Popoff M, Saugy L (1988) The Benue Trough: wrench fault related basins on the border of the Equatorial Atlantic. In: Manspeizer, W (Ed.) Triassic-Jurassic rifting-continental breakup and the origin of the Atlantic ocean and passive margins, 787-820
- Berchova V (1996) Experimentelle Orthopyroxen-Klinopyroxen-Thermobarometrie im CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (CMASH) System. Dissertation, München
- Bertrand P, Mercier J-CC (1985) The mutual solubility of coexisting ortho- and clinopyroxene: toward an absolute geothermometer for the natural system? Earth Planet Sci Lett 76: 109-122
- Binks RM, Fairhead JD (1992) A plate tectonic setting for Mesozoic rifts of West and Central Africa. Tectonophysics 213: 141-151
- Blundy J, Wood B (1994) Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli. Nature 372: 452-454
- Blundy JD, Robinson JAC, Wood BJ (1998) Heavy REE are compatible in clinopyroxene on the spinel lherzolite solidus. Earth Planet Sci Lett 160: 493-504
- Blundy J, Dalton J (2000) Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in carbonate and silicate systems, and implications for mantle metasomatism. Contrib Mineral Petrol 139: 356-371
- Bocchio R, Capitani LD, Ottolini L, Cell F (2000) Trace element distribution in eclogites and their clinopyroxene/garnet pair: a case study from Soazza (Switzerland). Eur J Mineral 12: 147-161
- Boland JN, van Roermund HLM (1983) Mechanism of exsolution in omphacites from high temperature, type B, eclogites. Phys Chem Min 9: 30-37
- Bosworth W (1992) Mesozoic and early Tertiary rift tectonics in East Africa. Tectonophysics 209: 115-137
- Bosworth W, Morley CK (1994) Structural and stratigraphic evolution of the Anza rift, Kenya. Tectonophysics 236: 93-115

- Brady JB, McCallister RH (1983) Diffusion data for clinopyroxenes from homogenization and self-diffusion experiments. Amer Mineral 68: 95-105
- Brenan JM, Neroda E, Lindstrom CC, Shaw HF, Ryerson FJ, Phinney DL (1998a) Behaviour of boron, beryllium and lithium during melting and crystallization: Constraints from mineral-melt partitioning experiments. Geochim Cosmochim Acta 62: 2129-2141
- Brenan JM, Ryerson FJ, Shaw HF (1998b) The role of aqueous fluids in the slab-to-mantel transfer of boron, beryllium, and lithium during subduction: Experiments and models. Geochim Cosmochim Acta 62: 3337-3347
- Brey GP, Köhler T (1990a) Geothermobarometry on four-phase lherzolits I. Experimental results from 10 to 60 kb. J Petrol 31: 1313-1352
- Brey GP, Köhler T (1990b) Geothermobarometry on four-phase lherzolits II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. J Petrol 31: 1353-1378
- Bronstein IN, Semendjajew KA, (Eds.) (1985) Taschenbuch der Mathematik. Thun, Frankfurt/Main, Verlag Harry Deutsch
- Brotzu P, Morbideli L, Nicoletti M, Piccirillo EM, Traversa G (1984) Miocene to quarternary volcanism in eastern Africa: sequence and chronology. Tectonophysics 101: 75-86
- Browne SE, Fairhead JD (1983) Gravity study of the Cental African rift system: a model of continental disruption. 1. The Ngaoundere and Abu Gabra rifts. Tectonophysics 94: 187-203
- Burns RG (1993) Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge, Cambridge University Press
- Canil D (1994) An experimental calibration of the "Nickel in Garnet" geothermometer with applications. Contrib Mineral Petrol 117: 410-420
- Canil D (1996) An experimental calibration of the nickel in garnet geothermometer with applications: reply. Contrib Mineral Petrol 124: 219-223
- Canil D (1999) The Ni-in-garnet geothermometer: calibration at natural abundances. Contrib Mineral Petrol 136: 240-246
- Canil D, O'Neill HSC (1996) Distribution of ferric Iron in some upper-mantle assemblages. J Petrol 37: 609-635

- Carlson W, Schwarze E (1997) Petrological significance of prograde homogenization of growth zoning in garnet: an example from the Llano Uplift. J Metamorph Geol 15: 631-644
- Carroll Webb SA, Wood BJ (1986) Spinel-pyroxene-garnet relationships and their dependence on Cr/Al ratio. Contrib Mineral Petrol 92: 471-480
- Carslaw HS, Jaeger JC (1959) Conduction of heat in solids. Oxford, Oxford University Press
- Casey JF, Dewey JF (1984) Initiation of subduction zones along transform and accreting plate boundaries, triple-junction evolution, and forearc spreading centers - implications for ophiolitic geology and obduction. In: Gass IG, Lippard SJ, Shelton AW (Eds.) Ophiolites and oceanic lithosphere, 269-290
- Chakraborty S (1997) Rates and mechanisms of Fe-Mg interdiffusion in olivine at 980°-1300°C. J Geophys Res 102: 12317-12331
- Chakraborty S, Ganguly J (1991) Compositional zoning and cation Ddiffusion in garnets. In: Ganguly, J (Ed.) Diffusion, atomic ordering and mass transport, 120-175
- Chakraborty S, Ganguly J (1992) Cation diffusion in aluminosilicate garnets: experimental determination in spessartine-almandine diffusion couples, evaluation of effective binary diffusion coefficients, and applications. Contrib Mineral Petrol 111: 74-86
- Chakraborty S, Rubie DC (1996) Mg tracer diffusion in aluminosilicate garnets at 750-850 °C, 1 atm and 1300 °C, 8.5 GPa. Contrib Mineral Petrol 122: 406-414
- Chan LH, Leeman QP, You C-F (1999) Lithium isotopic composition of Central American volcanic arc lavas: implications for modification of subarc mantle by slab-derived fluids. Chem Geol 160: 255-280
- Cooper AR (1968) The use and limitations of the concept of an effective binary diffusion coefficient for multi-component diffusion. In: Wachtman JB, Franklin AD (Eds.) Mass transport in oxides: Proceedings of a symposium, 79-84
- Crank J, Nicolson P (1947) A practical method for numerical evalutaion of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. Proc. Camb. Phil. Soc. 43: 50-67
- Crank J (1975) The mathematics of diffusion. Oxford, Oxford University Press
- Cygan RT, Lasaga AC (1985) Self diffusion of magnesium in garnet at 750 °C to 900 °C. Am J Sci 285: 328-350

- Deer WA, Howie RA, Zussman J (1992) An introduction to the rock-forming minerals (2nd ed.), Longman
- Dimanov A, Ingrin J (1995) Premelting and high-temperature diffusion of Ca in synthetic diopside: an increase of the cation mobility. Phys Chem Min 22: 437-442
- Dimanov A, Jaoul O, Sautter V (1996) Calcium self-diffusion in natural diopside single crystals. Geochim Cosmochim Acta 60: 4095-4106
- Dimanov A, Jaoul O (1998) Calcium self-diffusion in diopside at high temperature: implications for transport properties. Phys Chem Min 26: 116-127
- Dimanov A, Sautter V (2000) "Average" interdiffusion of (Fe,Mn)-Mg in natural diopside. Eur J Mineral 12: 749-760
- Dimitrijevic MD, Dimitrijevic MN (1979) Struktura i kinematika metamorfnog oboda Zlatiborskog ultramafitskog masiva. Vesnik A., Geologija 37: 101-121
- Dimo A (1997) Le mechanisme de mise en place des ophiolites d'Albanie. Dissertation, Paris-Sud
- Dindi EW (1994) Crustal structure of the Anza graben from gravity and magnetic investigations. Tectonophysics 236: 359-371
- Dowty E (1980) Crystal-chemical factors affecting the mobility of ions in minerals. Amer Mineral 65: 174-182
- Drury MR, Urai JL (1990) Deformation-related recrystallization processes. Tectonophysics 172: 235-253
- Duchêne S, Albarede F, Lardeaux J-M (1998) Mineral zoning and exhumation history in the Münchberg eclogites (Bohemia). Am J Sci 298: 30-59
- Duchêne S, Albarede F (1999) Simulated garnet-clinopyroxene geothermometry of eclogites. Contrib Mineral Petrol 135: 75-91
- Ebinger CJ, Sleep NH (1998) Cenozoic magmatism throughout east Africa resulting from impact of a single plume. Nature 395: 788-791
- Ehrenberg SN (1979) Garnetiferous ultramafic inclusions in minette from the Navajo Volcanic Field. In: Boyd FR, Meyer HOA (eds.) The Mantle Sample, Proc 2nd Int Kimberlite Conf, Vol. 2

- Eiler JM, Baumgartner LP, Valley JW (1992) Intercrystalline stable isotope diffusion: a fast grain boundary model. Contrib Mineral Petrol 112: 543-557
- Elphick SC, Ganguly J, Loomis TP (1985) Experimental determination of cation diffusivities in aluminosilicate garnets. I. Experimental methods and interdiffusion data. Contrib Mineral Petrol 90: 36-44
- Evans G, Blackledge J, Yardley P (2000) Numerical methods for partial differential equations. London, Springer
- Fabriès J (1979) Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes. Contrib Mineral Petrol 69: 329-336
- Falloon TJ, Green DH (1988) Anhydrous partial melting of peridotite from 8 to 35 kb and the petrogenesis of MORB. J Petrol 379-414
- Favre P, Stampfli GM (1992) From rifting to passive margin: the examples of the Red Sea, Central Atlantic and Alpine Tethys. Tectonophysics 215: 69-97
- Fick A (1855) Über Diffusion. Annln Phys 94: 59
- Florence FP, Spear FS (1991) Effects of diffusional modification of garnet growth zoning on P-T path calculations. Contrib Mineral Petrol 107: 487-500

Fourier JB (1822) Théorie analytique de la chaleur. Paris, Didot, père et fils.

- Freer R, Edwards A (1999) An experimental study of Ca-(Fe,Mg) interdiffusion in silicate garnets. Contrib Mineral Petrol 134: 370-379
- Ganguly J, Saxena SK (1984) Mixing properties of aluminosilicate garnets: constraints from natural and experimental data, and applications to geothermobarometry. Amer Mineral 69: 88-97
- Ganguly J, Tazzoli V (1994) Fe²⁺-Mg interdiffusion in orthopyroxene: Retrieval from the data on intracrystalline exchange reaction. Amer Mineral 79: 930-937
- Ganguly J, Cheng W, Chakraborty S (1998) Cation diffusion in aluminosilicate garnets: experimental determination in pyrope-almandine diffusion couples. Contrib Mineral Petrol 131: 171-180
- Ganguly J, Dasgupta S, Cheng W, Neogi S (2000) Exhumation history of a section of the Sikkum Himalayas, India: records in the metamorphic mineral equilibria and compositional zoning of garnet. Earth Planet Sci Lett 183: 471-486

- Gasparik T (1987) Orthopyroxene thermobarometry in simple and complex systems. Contrib Mineral Petrol 96: 357-370
- Gasparik T (2000) An internally consistent thermodynamic model for the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ derived primarily from phase equilibrium data. J Geol 108: 103-119
- Gasparik T, Newton RC (1984) The reversed Al-contents of orthopyroxene in equilibrium with spinel and forsterite in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂. Contrib Mineral Petrol 85: 189-196
- Gebauer D (1996) A P-T-t path for an (ultra-?) high pressure ultramafic/mafic rock association and their felsic country-rocks based on SHRIMP-dating of magmatic and metamorphic zircon domains. Example: Alpe Arami (Central Swiss Alps). In: Basu A, Hart S (Eds.) Earth processes: reading the isotopic code, 307-329
- Gebauer D (1999) Alpine geochronology of the Central and Western Alps: new constraints for a complex geodynmamic evolution. Schweiz Mineral Petrogr Mitt 79: 191-208
- Geiger CA, Stahl A, Rossman GR (2000) Sinle-crystal IR- and UV/VIS-spectroscopic measurements on transition-metal-bearing pyrope: the incorporation of hydroxide in garnet. Eur J Mineral 12: 259-271
- Genik GJ (1992) Regional framework, structural and petroleum aspects of rift basins in Niger, Chad and the Central African Republic (C.A.R.). Tectonophysics 213: 169-185
- George R, Rogers N, Kelley S (1998) Earliest magmatism in Ethiopia: Evidence for two mantle plumes in one flood basalt province. Geology 26: 923-926
- Girdler RW (1991) The Afro-Arabian rift system an overview. Tectonophysics 197: 139-153
- Gjata K, Kornprobst J, Kodra A, Briot D, Pinau F (1992) Subduction chaude à l'aplomb d'une dorsale? Example des enclaves de pyroxénite à grenat de la brèche serpentineuse de Dervenie (Albanie). Bull Soc Géol France 163: 469-476
- Graham CM, England PC (1976) Thermal regimes and regional metamorphism in the vicinity of overthrust faults: an example of shear heating and inverted metamorphic zonation from southern California. Earth Planet Sci Lett 31: 142-152
- Green WV, Achauer U, Meyer RP (1991) A three-dimensional seismic image of the crust and upper mantle beneath the Kenya rift. Nature 354: 199-203

- Griffin WL, Cousens DR, Ryan CG, Sie SH, Suter GF (1989) Ni in chrome pyrope garnets: a new geothermometer. Contrib Mineral Petrol 103: 199-202
- Griffin WL, Ryan CG (1996) An experimental calibration of the "nickel in garnet" geothermometer with applications, by D. Cancil: discussion. Contrib Mineral Petrol 124: 216-218
- Griffin WL, Smith D, Ryan CG, O'Reilly SY, Win TT (1996) Trace-element zoning in mantle minerals: metasomatism and thermal events in the upper mantle. Can Mineral 34: 1179-1193
- Grond R, Wahl F, Pfiffner M (1995) Mehrphasige alpine Deformation und Metamorphose in der nördlichen Cima-Lunga-Einheit, Zentralalpen (Schweiz). Schweiz Mineral Petrogr Mitt 75: 371-386
- Guiraud R, Maurin JC (1992) Early Cretaceous rifts of Western and Central Africa: an overview. Tectonophysics 213: 153-168
- Guiraud R, Binks RM, Fairhead JD, Wilson M (1992) Chronology and geodynamic setting of Cretaceous-Cenozoic rifting in West and Central Africa. Tectonophysics 213: 227-234
- Guiraud R, Bellion Y (1995) Late Carboniferous to recent, geodynamic evolution of the west Gondwanian, cratonic, Tethyan margins. In: Nairn AEM (Ed.) The Ocean Basins and margins. Plenum Press, 101-124
- Haggerty SE (1991) Oxide textures a mini-atlas. In: Lindsley DH (Ed.) Oxide Minerals: petrologic and magnetic significance, 129-219
- Harley SL (1984) An experimental study of the partitioning of Fe and Mg between garnet and orthopyroxene. Contrib Mineral Petrol 86: 359-373
- Harley SL (1989) The origins of granulites: a metamorphic perspective. Geol Mag 126: 215-247
- Harte B, Kirkley MB (1997) Partitioning of trace elements between clinopyroxene and garnet: data from mantle eclogites. Chem Geol 136: 1-24
- Hendrie DB, Kusznir NJ, Morley CK, Ebinger CJ (1994) Cenozoic extension in northern Kenya: a quantitative model of rift basin development in the Turkana region. Tectonophysics 236: 409-438

- Henjes-Kunst F, Altherr R (1992) Metamorphic petrology of xenoliths from Kenya and northern Tanzania and implications for geotherms and lithospheric structures. J Petrol 33: 1125-1156
- Hermeling J, Schmalzried H (1984) Tracer diffusion of Fe-cations in olivine (Fe_xMg_{1-x})₂SiO₄, III. Phys Chem Min 11: 161-196
- Holland TJB (1980) The reaction albite = jadeite + quartz determined experimentally in the range 600-1200° C. Amer Mineral 65: 129-134
- Holland TJB (1983) The experimental determination of activities in disordered and short-range ordered jadeitic pyroxenes. Contrib Mineral Petrol 82: 214-220
- Janssen ME, Stephenson RA, Cloetingh S (1995) Temporal and spatial correlations between changes in plate motions and the evolution of rifted basins in Africa. Geol Soc Am Bull 107: 1317-1332
- Jianping L, Kornprobst J, Vielzeuf D, Fabriès J (1995) An improved experimental calibration of the olivine-spinel geothermometer. Chin J Geol 14: 68-77
- Joesten R (1991) Grain-boundary diffusion kinetics in silicate and oxide minerals. In: Ganguly, J (Ed.) Diffusion, atomic ordering, and mass transport. 345-395
- Karamata S, Majer V, Pamic J (1980) Ophiolites of Yugoslavia. In: Tethyan ophiolites, vol 1, spec issue, 105-125
- Key RM, Rop BP, Rundle CC (1987) The development of the Late Cenozoic alkali basaltic Marsabit Shield Volcano, northern Kenya. J Afri Earth Sci 6: 475-491
- Klitgord KD, Schouten H (1986) Plate kinematics of the central Atlantic. In: Vogt PR, Tucholke BE (Eds.) The Geology of North America: The Western North Atlantic Region, 351-378
- Krogh EJ (1988) The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer a reinterpretation of existing experimental data. Contrib Mineral Petrol 99: 44-48
- Krogh Ravna E (2000) The garnet-clinopyroxene Fe²⁺-Mg geothermometer: an updated calibration. J Metamorph Geol 18: 211-219
- Kusznir NJ, Egan SS (1989) Simple-shear and pure-shear models of extensional sedimentary basin formation: application to the Jeanne d'Arc Basin, Grand Banks of Newfoundland.

In: Tankard AJ, Balkwill HR (Eds.) Extensional tectonics and stratigraphy of the North Atlantic margins, 305-322

- Kusznir NJ, Marsden G, Egan SS (1991) A flexural-cantilever simple-shear/pure-shear model of continental lithosphere extension: applications to the Jeanne d'Arc Basin, Grand Banks and Viking Graben, North Sea. In: Roberts AM, Yielding G, Freeman B (Eds.) The Geometry of Normal Faults, 41-60
- Kusznir NJ, Ziegler PA (1992) The mechanics of continental extension and sedimentary basin formation: A simple-shear/pure-shear flexural cantilever model. Tectonophysics 215: 117-131
- Lambiase JJ (1989) The framework of african rifting during the phanerozoic. J Afri Earth Sci 8: 183-190
- Lanphere MA, Coleman RG, Karamata S, Pamic J (1975) Age of amphibolites associated with Alpine peridotites in the Dinaride ophiolite zone, Yugoslawia. Earth Planet Sci Lett 26: 271-276
- Lasaga AC (1979) Multicomponent exchange and diffusion in silicates. Geochim Cosmochim Acta 43: 455-469
- Lasaga AC (1983) Geospeedometry: An extension of geothermometry. In: Saxena SK (Ed.) Kinetics and equilibrium in mineral reactions, 81-114
- Lasaga AC, Richardson SM, Holland HD (1977) The mathematics of cation diffusion and exchange between silicate minerals during retrograde metamorphism. In: Saxena SK, Bhattacharji S (Eds.) Energetics of geologic processes, 353-388
- Leake BE, Woolley AR, Arps CES, Birch WD, Gilbert MC, Grice JD, Hawthorne FC, Kato A, Kisch HJ, Krivovichev VG, Linthout K, Laird J, Mandarino J, Maresch WV, Nickel EH, Rock NMS (1997) Nomenclature of amphiboles: Report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association, commission on new minerals and mineral names. Amer Mineral 82: 1019-1037
- Liati A, Gebauer D (2000) U-Pb SHRIMP-dating of co-magmatic zircons from Hellenic ophiolites (Vourinos and Pindos). Beih Eur J Mineral 12: 114
- Lindsley DH, Dixon SA (1976) Diopside-enstatite equilibria at 850-1400 °C, 5-35 kbar. Am J Sci 276: 1285-1301

- Lindström R, Viitanen M, Juhanoja J, Hölttä P (1991) Geospeedometry of metamorphic rocks: examples in the Rantasalmi-Sulkava and Kiuruvesi areas, eastern Finland. Bioti-te-garnet diffusion couples. J Metamorph Geol 9: 181-190
- Lister GS, Etheridge MA, Symonds PA (1991) Detachment faulting and the evolution of passive continental margins. Geology 14: 246-250
- Liu J, Bohlen SR, Ernst WG (1996) Stability of hydrous phases in subducting oceanic crust. Earth Planet Sci Lett 143: 161-171
- Loock G, Stosch H-G, Seck HA (1990) Granulite facies lower crustal xenoliths from the Eifel, West Germany: petrological and geochemical aspects. Contrib Mineral Petrol 105: 25-41
- Loomis TP, Ganguly J, Elphick SC (1985) Experimental determination of cation diffusivities in aluminosilicate garnets. Contrib Mineral Petrol 90: 45-51
- Lugovic B, Altherr R, Raczek I, Hofmann AW, Majer V (1991) Geochemistry of peridotites and mafic igneous rocks from the Central Dinaric Ophiolite Belt, Yugoslavia. Contrib Mineral Petrol 106: 201-216
- Majer V, Winkler HGF (1976) Kontaktmetamorphose um den Peridotit von Mala Rudina, Jugoslawien? N Jb Min Monatshefte, 262-272
- Majer V (1984) Metamorphic rocks in the ophiolite zone in Banija, Yugoslavia. I. Metapelites. Rad Jugosl Akad Znan Umfetn Zagreb 411: 35-82
- Majer V, Lugovic B (1985) Metamorphic rocks in the ophiolite zone in Banija, Yugoslavia. II. The amphibolites (metabasites). Acta Geol Jugosl Akad Znan Umjetn Zagreb 15: 25-49
- Manning JR (Ed.) (1968) Diffusion kinetics for atoms in crystals. Princeton, Van Nostrand
- Manning PG, Harris DC (1970) Optical-absorption and electron-microprobe studies of some hig-Ti andradites. Can Mineral 10: 260-271
- Markwick AJW, Downes H (2000) Lower crustal granulite xenoliths from the Arkhangelsk kimberlite pipes: petrological, geochemical and geophysical results. Lithos 51: 135-151
- Mascle J, Blarez E, Marinho M (1988) The shallow structures of the Guinea and Ivory Coast-Ghana transform margins: Their bearing on the Equatorial Atlantic mesozoic evolution. Tectonophysics 155: 193-209

- Massonne HJ, Brandelik A (1998) Ti in Al-Garnet a newly calibrated geothermobarometer for HP and UHP metamorphic rocks. EOS, Transactions 79: F972
- Maurin J-C, Guiraud R (1993) Basement control in the development of the Early Cretaceous West and Central African Rift System. Tectonophysics 228: 81-95
- Mazzucchelli M, Rivalenti G, Vannucci R, Bottazzi P, Ottolini L, Hofmann AW, Sinigoi S, Demarchi G (1992) Trace element distribution between clinopyroxene and garnet in gabbroic rocks of the deep crust: An ion microprobe study. Geochim Cosmochim Acta 56: 2371-2385
- McHargue TR, Heidrick TL, Livingston JE (1992) Tectonostratigraphic development of the Interior Sudan rifts, Central Africa. Tectonophysics 213: 187-202
- McKenzie D (1978) Some remarks on the development of sedimentary basins. Earth Planet Sci Lett 40: 25-32
- Mechie J, Keller GR, Prodehl C, Khan MA, Gaciri SJ (1997) A model for the structure, composition and evolution of the Kenya rift. Tectonophysics 278: 95-119
- Meyre C, Puschnig AR (1993) High-pressure metamorphism and deformation at Trescolmen, Adula nappe, Central Alps. Schweiz Mineral Petrogr Mitt 73: 277-283
- Milovanovic D (1988) Garnet-pyroxene amphibolites near Bistrica, southern part of Zlatibor ultramafic massif (Yugoslavia). Rendiconti delle Società Italiana di Mineralogia e Petrologi 43: 765-772
- Moecher DP, Essene EJ, Anovitz LM (1988) Calculation and application of clinopyroxengarnet-plagioclase-quartz geobarometers. Contrib Mineral Petrol 100: 92-106
- Moores EM, Robinson PT, Malpas J, Xenophontos C (1984) Model for the origin of the Troodos Massif, Cyprus, and other Mideast ophiolites. Geology 12: 500-503
- Mori T, Green DH (1976) Subsolidus equilibria between pyroxenes in the CaO-MgO-SiO₂ system at high pressures and temperatures. Amer Mineral 61: 616-625
- Morimoto N (1988) Nomenclature of pyroxenes. Amer Mineral 73: 1123-1133
- Morioka M, Nagasawa H (1991) Ionic diffusion in olivine. In: Ganguly, J (Ed.) Diffusion, atomic ordering, and mass transport, 176-197
- Morley CK, Wescott WA, Stone DM, Harper RM, Wigger St, Karanja FM (1992) Tectonic evolution of the northern Kenya Rift. J Geol Soc London 149: 333-348
- Morley CK (1994) Interaction of deep and shallow processes in the evolution of the Kenya rift. Tectonophysics 236: 81-91
- Morley CK, Day RA, Lauck R, Bosher R, Stone DM, Wigger ST, Wescott WA, Haun D,Bassett N, Bosworth W (1999) Geology and geophysics of the Anza Graben. In:Morley, CK (Ed.) Geoscience of rift systems: evolution of East Africa, 67-90
- Muncill GE, Chamberlain CP (1988) Crustal cooling rates inferred from homogenization of metamorphic garnets. Earth Planet Sci Lett 87: 390-396
- Newton RC, Charlu TV, Kleppa OJ (1980) Thermochemistry of the high structure state plagioclases. Geochim Cosmochim Acta 44: 933-941
- Newton RC, Perkins DI (1982) Thermodynamic calibrations of geobarometers for charnockites and basic granulites based on the assemblages garnet-plagioclase-orthopyroxene-(clinopyroxen)-quartz, with applications to high grade metamorphism. Amer Mineral 67: 203-222
- Nickel KG, Brey G (1984) Subsolidus orthopyroxene-clinopyroxene systematics in the system CaO-MgO-SiO₂ to 60 kb: a re-evaluation of the regular solution model. Contrib Mineral Petrol 87: 35-42
- Nickel KG, Green DH (1985) Empirical geothermobarometry for garnet peridotites and implications for the nature of the lithosphere, kimberlites and diamonds. Earth Planet Sci Lett 73: 158-170
- Nicolas A (1989) Structures of ophiolites and dynamics of oceanic lithosphere. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers
- Nimis P, Trommsdorff V, Russo U (1999) Revised thermobarometry of garnet peridotites from Cima Lunga-Adula nappe complex, central Alps. Ofioliti 24: 143-144
- Nimis P, Trommsdorff V (2001a) Revised thermobarometry of Alpe Arami and other garnet peridotites from the Central Alps. J Petrol 42: 103-115
- Nimis P, Trommsdorff V (2001b) Comment to "New constraints on the P-T evolution of the Alpe Arami garnet peridotite body (Central Alps, Switzerland)". by Paquin & Altherr (2001). J Petrol 42, 1773-1779

- Novak O, Ritter JRR, Altherr R, Garasic V, Volker F, Kluge C, Kaspar T, Byrne GF, Sobolev SV, Fuchs K (1997) An integrated model for the deep structure of the Chyulu Hills volcanic field, Kenya. Tectonophysics 278: 187-209
- Nürnberg D, Müller RD (1991) The tectonic evolution of the South Atlantic from Late Jurassic to present. Tectonophysics 191: 27-53
- O'Brien PJ (1997) Garnet zoning and reaction textures in overprinted eclogites, Bohemian Massif, Euopean Variscides: A record of their thermal history during exhumation. Lithos 41: 119-133
- O'Brien PJ (1999) Asymmetric zoning profiles in garnet from HP-HT granulite and implications for volume and grain-boundary diffusion. Min Mag 63: 227-238
- O'Connor JM, Duncan RA (1990) Evolution of the Walvis ridge-Rio Grande rise hot spot system: implications for African and south American plate motions over plumes. J Geophys Res 95: 17475-17502
- O'Neill HSC (1980) An experimental study of Fe-Mg partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer: corrections. Contrib Mineral Petrol 72: 337
- O'Neill HSC, Wood BJ (1979) An experimental study of Fe-Mg partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer. Contrib Mineral Petrol 70: 59-70
- O'Neill HSC, Wall VJ (1987) The olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the earth's upper mantle. J Petrol 28: 1169-1191
- O'Reilly SY, Griffin WL (1995) Trace-element partitioning between garnet and clinopyroxene in mantle-derived pyroxenites and eclogites: P-T-X controls. Chem Geol 121: 105-130
- Onsager L (1945) Theories and problems of liquid diffusion. Annals of the New York Academy of Science 46: 241-265
- Pamic J (1977) Variation in geothermometry and geobarometry of peridotite intrusions in the Dinaride Central Ophiolite zone, Yugoslavia. Amer Mineral 62: 874-886
- Pamic J (1983) Considerations on the boundary between lherzolite and harzburgite subprovinces in the dinarides and northern hellenides. Ofioliti 8: 153-164

- Pamic J, Scavnicar S, Medjimorec S (1973) Mineral assemblages of amphibolites associated with Alpine-type ultramafics in the Dinaride ophiolite zone (Yugoslavia). J Petrol 14: 133-157
- Pamic J, Majer V (1977) Ultramfic rocks of the Dinaride Central Ophiolite Zone in Yugoslavia. J Geol 85: 553-569
- Paquin J (2001) Spurenelementverteilungen in orogenen Granat-Peridotiten und Granat-Olivin-Websteriten als Indikator ihrer geochemischen und metamorphen Entwicklung. Dissertation, Heidelberg.
- Paquin J, Altherr R (2001a) New constraints on the P-T evolution of the Alpe Arami garnet peridotite body (Central Alps, Switzerland). J Petrol 42: 1119-1140
- Paquin J, Altherr R (2001b) New constraints on the P-T evolution of the Alpe Arami garnet peridotite body (Central Alps, Switzerland): Reply to Comment. J Petrol 42, 1781-1787
- Pearce JA (1999) Western Pacific analogues fo Eastern Mediterranean ophiolites. EUG 10, 406-407
- Pearce JA, Lippard SJ, Roberts S (1984) Characteristics and tectonic significance of suprasubduction zone ophiolites. In: Kokelaar BP, Howells MF (Eds.) Marginal basin geology, 77-78
- Perchuk A, Phillipot P (1997) Rapid cooling and exhumation of eclogitic rocks from the Great Caucasus, Russia. J Metamorph Geol 15: 299-310
- Perchuk A, Philippot P, Erdmer P, Fialin M (1999) Rates of thermal equilibration at the onset of subduction deduced from diffusion modling of eclogitic garnets, Yukon-Tanana terrane, Canada. Geology 27: 531-534
- Petkovic (1958) Neue Erkenntnisse über den Bau der Dinariden. Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt 101, 1-24
- Powell R (1985) Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geobarometer calibration: the garnet-clinopyoxene geothermometer revisited. J Metamorph Geol 3: 231-243
- Rabinowitz PD, LaBrecque J (1979) The Mesozoic South Atlantic Ocean and evolution of its continental margins. J Geophys Res 84: 5973-6002

- Rabinowitz PD, Coffin MF, Falvey D (1983) The separation of Madagascar and Africa. Science 220: 67-69
- Reeves CV, Karanja FM, MacLeod IN (1987) Geophysical evidence for a failed Jurassic rift and triple junction in Kenya. Earth Planet Sci Lett 81: 299-311
- Reid A, Brown WW, Dawson JB, Whitefield GG (1976) Garnet and pyroxene compositios in some diamondiferous eclogites. Contrib Mineral Petrol 58: 203-220
- Reitan PH (1968a) Frictional heating during metamorphism: quantitative evaluation of concentration of heat generation in time. Lithos 1: 151-163
- Reitan PH (1968b) Frictional heating during metamorphism: quantitative evaluation of concentration of heat generation in space. Lithos 1: 268-274
- Reitan PH (1969) Temperature with depth resulting from frictionally generated heat during metamorphism. Geol Soc Amer Memoir 115: 495-502
- Rickwood PC (1968) On recasting analyses of garnet into end-member molecules. Contrib Mineral Petrol 18: 175-198
- Ringwood (1975) Composition and Petrology of the Earth's Mantle. New York, McGraw-Hill
- Ritter JRR, Fuchs K, Kaspar T, Lange FEI, Nyambok IO, Stangl RL (1995) Seismic images illustrate the deep roots of the Chyulu Hills volcanic area, Kenya. EOS Transactions AGU 28: 278
- Ritter JRR, Kaspar T (1997) A tomography study of the Chyulu Hills, Kenya. Tectonophysics 278: 149-169
- Robertson AHF, Karamata S (1994) The role of subduction-accretion processes in the tectonic evolution of the Mesozoic Tethys in Serbia. Tectonophysics 234: 73-94
- Robertson A, Shallo M (2000) Mesozoic-Tertiary tectonic evolution of Albania in its regional Eastern Mediterranean context. Tectonophysics 316: 197-254
- Roddick JC, Cameron W, Smith AG (1979) Permo-Triassic and Jurassic ⁴⁰Ar/³⁹Ar ages from Greek opholites and associated rocks. Nature 279: 788-790
- Rogers N, MacDonald R, Fitton JG, George R, Smith M, Barreiro B (2000) Two mantle plumes beneath the East African rift system: Sr, Nd and Pb isotope evidence from Kenya Rift basalts. Earth Planet Sci Lett 176: 387-400

- Ross CR II, Keppler H, Canil D, O'Neill HSC (1996) Structure and crystal-field spectra of Co₃Al₂(SiO₄)₃ and (Mg,Ni)₃ Al₂(SiO₄)₃ garnet. Amer Mineral 81: 61-66
- Ryan JG, Griffin WL, Pearson NF (1996) Garnet geotherms: Pressure-temperature data from Cr-pyrope garnet xenocrysts in volcanic rocks. J Geophys Res 101: 5611-5625
- Sanford RF (1982) Three fortran programs for finite-difference solutions to binary diffusion in one and two phases with composition- and time-dependent diffusion coefficients. Com Geosci 8: 235-263
- Sautter V, Jaoul O, Abel F (1988) Aluminium diffusion in diopside using 27 Al (p, γ) 28 Si nuclear reaction: preliminary results. Earth Planet Sci Lett 89: 109-114
- Sautter V, Fabriès J (1990) Cooling kinetics of garnet websterite from the Freychinède orogenic lherzolite massif, French Pyrenees. Contrib Mineral Petrol 105: 533-549
- Sautter V, Harte B (1990) Diffusion gradients in an eclogite xenolith from the Roberts Victor kimberlite pipe: (2) kinetics and implications for petrogenesis. Contrib Mineral Petrol 105: 637-649
- Schwandt CS, Cygan RT, Westrich HR (1995) Mg self-diffusion in pyrope garnet. Amer Mineral 80: 483-490
- Schwandt CS, Cygan RT, Westrich HR (1996) Ca self-diffusion in grossular garnet. Amer Mineral 81: 448-451
- Schwandt CS, Cygan RT, Westrich HR (1998) Magnesium self-diffusion in orthoenstatite. Contrib Mineral Petrol 130: 390-396
- Searle M, Cox J (1999) Tectonic setting, origin, and obduction of the Oman ophiolite. Geol Soc Am Bull 111: 104-122
- Seitz H-M, Altherr R, Ludwig T (1999) Partitioning of transition elements between orthopyroxene and clinopyroxene in peridotitic and websteritic xenoliths: New empirical geothermometers. Geochim Cosmochim Acta 63: 3967-3982
- Seitz H-M, Woodland AB (2000) The distribution of lithium in peridotitic and pyroxenitic mantle lithologies an indicator of magmatic and metasomatic processes. Chem Geol 166: 47-64
- Shallo M (1994) Outline of the Albanian ophiolites. Ofioliti 19: 57-75

- Shannon RD (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst A32: 751-767
- Shimizu N, Allègre CJ (1978) Geochemistry of transition elements in garnet lherzolite nodules in kimberlites. Contrib Mineral Petrol 67: 41-50
- Smith AG (1993) Tectonic significance of the Hellenic-Dinaric ophiolites. In: Prichard HM, Alabaster T, Harris NBW, Neary CR (Eds.) Magmatic processes and plate tectonics, 213-243
- Smith D (1999) Temperatures and pressures of mineral equilibration in peridotite xenoliths:
 Review, discussion and implications. In: Fei, Y, Bertka CM, Mysen BO (Eds.) Mantle
 Petrology: Field Observations and high pressure experimentation: A tribute to Francis
 R. Boyd, 171-188
- Smith D, Wilson CR (1985) Garnet-olivine equilibration during cooling in the mantle. Amer Mineral 70: 30-39
- Smith D, Barron BR (1991) Pyroxene-garnet equilibration during cooling in the mantle. Amer Mineral 76: 1950-1963
- Sobolev VN, McCammon CA, Taylor LA, Snyder GA, Sobolev NV (1999) Precise Mössbauer milliprobe determination of ferric iron in rock-forming minerals and limitations of electron microprobe data. Amer Mineral 87: 78-85
- Spear FS (1981) An experimental study of hornblende stability and compositional variability in amphibolite. Am J Sci 281: 697-734
- Spear FS (1995) Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths. Washington, Mineralogical Society of America
- Spear FS, Selverstone J, Hickmott D, Crowley P, Hodges KV (1984) P-T paths from garnet zoning: A new technique for deciphering tectonic processes in crystalline terranes. Geology 12: 87-90
- Spray JG (1984) Possible causes and consequences of upper mantle decoupling and ophiolite displacement. In: Gass, IG, Lippard SJ, Shelton AW (Eds.) Ophiolites and oceanic lithosphere, 255-268
- Spray JG, Roddick JC (1980) Petrology and ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronology of some Hellenic subophiolite metamorphic rocks. Contrib Mineral Petrol 72: 43-55

- Spray JG, Bebien J, Rex DC, Roddick JC (1984) Age constraints on the igneous and metamorphic evolution of the Hellenic-Dinaric ophiolites. In: Dixon JE, Robertson AHF (Eds.) The geological evolution of the Eastern Mediterranean, 616-327
- St-Onge MR (1987) Zoned poikiloblastic garnets: P-T paths and syn-metamorphic uplift through 30 km of structural depth, Wopmay Orogen, Canada. J Petrol 28: 1-22
- Taylor WR (1998) An experimental test of some geothermometer and geobarometer formulations for upper mantle peridotite with application to the thermobarometry of fertile lherzolite and garnet websterite. Abh N Jb Min 172: 381-408
- Trommsdorff V (1990) Metamorphism and tectonics in the central Alps: The Alpine lithospheric mélange of Cima Lunga and Adula. Mem Soc Geol Italiana 45: 39-49
- Uchupi E (1989) The tectonic style of the Atlantic Mesozoic rift system. J Afri Earth Sci 8: 143-164
- Van Westrenen W, Blundy J, Wood B (1999) Crystal-chemical controls on trace element partitioning between garnet and anhydrous silicate melt. Amer Mineral 84: 838-847
- Vance D (1995) Rate and time controls on metamorphic processes. Geological Journal 30: 241-259
- Vergely P, Dimo A, Monié P (1998) Datation des semelles métamorphiques ophiolitiques d'Albanie par la méthode ⁴⁰Ar/³⁹Ar: conséquences sur le mechanisme de leur mise en place. C R Acad Sc Paris 326: 717-722
- Volker F (1990). Geochemie der quartären Vulkanite auf der Ostschulter des Kenia-Rifts. Dissertation, Karlsruhe
- Wernicke B (1985) Uniform-sense normal simple shear of the continental lithosphere. Can J Earth Sci 22: 108-125
- Whitehead J, Reynolds PH, Spray JG (1995) The sub-ophiolitic metamorphic rocks of the Québec apallachians. J Geodyn 19: 325-350
- Winn RD, Steinmetz JC, Kerekgyarto WL (1993) Stratigraphy and rifting history of the mesozoic-cenozoic Anza rift, Kenya. AAPG Bulletin 77: 1989-2005
- Woodland AB, Seitz H-M, Altherr R, Olker B (2001) Li abundances in eclogite minerals: a clue to a crustal or mantle origin? Contrib Mineral Petrol, submitted
- Yardley BWD (1977) An empirical study of diffusion in garnet. Amer Mineral 62: 793-800

- Ziegler PA (1988) Evolution of the Arctic-North Atlantic and the western Tethys. AAPG Memoir 43
- Ziegler PA (1992) Plate tectonics, plate moving mechanisms and rifting. Tectonophysics 215: 9-34

Inhaltsverzeichnis Anhang

Meßmethodik	256
Mineralformelberechnung	258
P-T-Berechnung	258
Programme zur Diffusionsmodellierung	259
Repräsentative Mikrosondenanalysen	263

Die ab S. 261 tabellierten Analysen stellen eine repräsentative Auswahl der für die Proben aus Marsabit und aus den Dinariden durchgeführten Mikrosondenanalysen dar. Der vollständige Datensatz sowohl für die Mikrosondenanalytik als auch für die SIMS-Analytik (Übergangsmetalle und Li) ist in elekronischer Form auf der beigefügten CD-ROM als Excel-Tabellen (Version 5.0) enthalten.

Meßmethodik

Elektronenstrahl-Mikrosonde

Die mineralchemischen Untersuchungen wurden mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde des Typs CAMECA SX 51 (Baujahr 1993) in Heidelberg durchgeführt. Hierzu wurden mit Kohlenstoff bedampfte polierte Dünnschliffe benutzt. Die Mikrosonde ist mit fünf Kristallspektrometern mit insgesamt 12 Analysatorkristallen (TAP, LIF, PET) und einem zusätzlichen energiedispersiven Pentafet Detektor (SiLi-Halbleiterdetektor) der Firma Oxford Instruments ausgestattet. Alle Messungen wurden mit einem Strahlstrom von 20 mA und einer Beschleunigungsspannung von 15 kV durchgeführt. Für die tägliche Kalibrierung des Gerätes wurden folgende Standards der Firma Cameca (Paris) und des Smithonian Instituts (Washington D.C., USA) benutzt:

Element	Standard	Meßkristall
Na	Albit	ТАР
Mg	MgO	TAP
Ca	Wollastonit	PET
Si	Wollastonit	TAP
Fe	Fe ₂ O ₃	LIF
Cr	Cr_2O_3	PET (LIF)
Ti	TiO ₂	PET
Al	Al ₂ O ₃ , Gahnit	TAP
Κ	Orthoklas	PET
Mn	Rhodonit	LIF
Ni	NiO	LIF

Die Matrix-Korrekturen erfolgten mit einem Algorithmus von Cameca (PAP). Die Zählzeiten lagen meist bei 20 s (10 s auf dem Peak, 10 s Untergrund). Eine Ausnahme hierzu bilden die Zählzeiten für Al in Spinell (20 s auf dem Peak, 20 s Untergrund) und Ni in Olivin (30 s auf dem Peak, 30 s Untergrund). Ebenso wurden die Spurenelemente Ti, Cr und Ni teilweise mit verlängerten Zählraten gemessen (100 s auf dem Peak, 100s Untergrund).

Sekundärionen-Massenspektrometer (SIMS)

Für die Messungen der Spurenelemente Sc, V, Co, Ni und Li wurde die CAMECA IMS-3f Ionensonde des Mineralogischen Instituts, Universität Heidelberg verwendet. Der Primärstrahl bestand aus ¹⁶O⁻-Ionen mit einer Energie von 14.5 keV, während die Sekundärbeschleunigungsspannung 4.5 keV betrug. Die Messungen erfolgten Dünnschliffen, die mit einer dünnen Goldschicht besputtert wurden.

Sc, V, Co und Ni

Die Übergangsmetalle wurden mit hoher Massenhochauflösung (m/ Δ m ~ 8000 bei 10 %) gemessen, um Molekül-Interferenzen auszuschließen. Der Primärstrom betrug 3-5 µA. Die Breite des Energie-Fensters bei den Messungen betrug 18 eV. Die Messung der einzelnen Ionen (³⁰Si, ⁴⁵Sc, ⁵¹V, ⁵⁹Co und ⁶⁰Ni) wurde über eine schmalen Massenbereich um die maximale Intensität durchgeführt (Peak-Scanning), wobei der gesamte Meßzyklus für jeden Meßpunkt dreimal durchlaufen wurde. Die Meßzeiten betrugen für jedes Element 1-8 s. Die Intensitäten der gemessenen Übergangsmetallionen wurden auf die Intensität von ³⁰Si normiert. Zur Kalibrierung der SIMS wurde das Glas SRM-610 (NIST) als primärer Standard verwendet, wobei die Empfindlichkeitsfaktoren für Opx, Cpx und Grt mit Hilfe der Standards SC-1 und Vi 313-105 bestimmt wurden.

Li

Die Messung von Li erfolgte mit Hilfe der Energiefilterung (Offset -75 eV, $\Delta M/M \sim 1000$). Die Stromstärke des Primärstrahls lag bei 10 nA. Die Breite des Energie-Fensters bei den Messungen betrug 40 eV. Die Intensität von ⁷Li wurde bezüglich der Intensität von ³⁰Si normiert. Zur Kalibrierung wurde das Glas SRM-610 (NIST) als Standard verwendet. Die Meßzeiten betrugen 2s (³⁰Si) bzw. 8 s (⁷Li).

Mineralformelberechnung

Zur Mineralformelberechnung wurde das Programm "Formelcalc" von Hans-Peter Meyer (Mineralogisches Institut, Universität Heidelberg) verwendet. Im einzelnen wurden folgende Parameter benutzt:

Fe ²⁺ /Fe ³⁺ -Verteilung	# Sauerstoffe	# Kationen
$Fe^{2+} = Fe_{tot}$	6	
$\mathrm{Fe}^{2+} = \mathrm{Fe}_{\mathrm{tot}}$	6	
$\mathrm{Fe}^{2+} = \mathrm{Fe}_{\mathrm{tot}}$	12	
$Fe^{2+} = Fe_{tot}$	4	
	4	3
$Fe^{3+} = Fe_{tot}$	8	
$Fe^{2+} = Fe_{tot}$	3	
$Fe^{2+} = Fe_{tot}$	2	
$Fe^{2+} = Fe_{tot}$	25 (O, OH)	
$Fe^{2+} = Fe_{tot}$	11 (O, OH)	
$Fe^{3+} = Fe_{tot}$	13 (O, OH)	
	$Fe^{2+}/Fe^{3+}-Verteilung$ $Fe^{2+} = Fe_{tot}$ $Fe^{2+} = Fe_{tot}$ $Fe^{2+} = Fe_{tot}$ $Fe^{2+} = Fe_{tot}$ $Fe^{3+} = Fe_{tot}$ $Fe^{2+} = Fe_{tot}$ $Fe^{3+} = Fe_{tot}$	$\begin{array}{ccccc} {\bf Fe^{2^+}} {\rm / Fe^{3^+} {\rm - Verteilung}} & \# \ {\bf Sauerstoffe} \\ {\rm Fe^{2^+}} {\rm = Fe_{tot}} & 6 \\ {\rm Fe^{2^+}} {\rm = Fe_{tot}} & 12 \\ {\rm Fe^{2^+}} {\rm = Fe_{tot}} & 4 \\ {\rm Fe^{3^+}} {\rm = Fe_{tot}} & 8 \\ {\rm Fe^{2^+}} {\rm = Fe_{tot}} & 3 \\ {\rm Fe^{2^+}} {\rm = Fe_{tot}} & 2 \\ {\rm Fe^{2^+}} {\rm = Fe_{tot}} & 2 \\ {\rm Fe^{2^+}} {\rm = Fe_{tot}} & 11 \ ({\rm O}, \ {\rm OH}) \\ {\rm Fe^{3^+}} {\rm = Fe_{tot}} & 13 \ ({\rm O}, \ {\rm OH}) \end{array}$

Für die Berechnung der Amphibole wurde ein Programm von Bernd Schulte verwendet, welches von Stefan Hepp (Mineralogisches Institut, Universität Heidelberg) modifiziert wurde. Die Berechnungen selbst erfolgten nach Leake et al. (1997).

Thermobarometrische Berechnungen

Die Druck- und Temperaturberechnungen wurden mit Ausnahme des Jd-Ab-Qtz-Barometers (Holland 1980) und des Grt-Cpx-Pl-Qtz-Barometers (Moecher et al. 1988) mit Hilfe eines von mir erweiterten Excel-Programms von Hans-Peter Meyer (Mineralogischen Institut, Universität Heidelberg), das auf einem älteren Programm von Friedhelm Henjes-Kunst (BGR Hannover) beruht, durchgeführt. Die darin benutzten Barometer- und Thermometergleichungen entsprachen streng den Vorgaben der jeweiligen Veröffentlichungen. Die Druckberechnungen mit Hilfe der beiden oben erwähnten Barometer erfolgten mit Hilfe des Programms GTB (GeoThermoBarometry, Version 2.1) von Frank S. Spear & Matthew J. Kohn.

Marsabit: Probe 1958/2

Mineral	Grt	Орх	Срх	Grt	Срх	Орх	Grt	Орх	Срх	Grt	Орх	Срх	Fsp	Орх	Spin
	к	к	к	к	к	к	R	R	R	R	R	R	RZ1	RZ1	RZ1
SiO ₂	41.97	54.83	52.91	42.44	52.16	55.31	42.21	53.26	51.15	42.10	55.06	52.15	57.74	53.62	0.03
TiO	0.13	0.05	0.48	0.11	0.45	0.07	0.04	0.09	0.39	0.08	0.12	0.39	0.00	0.08	0.07
Al ₂ Ô ₃	23.24	5.20	5.91	23.43	7.14	4.58	23.09	7.28	9.35	23.10	4.83	7.39	26.69	6.77	66.54
Cr ₂ O ₃	0.21	0.10	0.13	0.17	0.32	0.11	0.14	0.08	0.08	0.16	0.13	0.28	0.00	0.12	0.71
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	1.43
FeO	9.19	7.23	2.95	8.74	2.86	6.90	8.66	7.03	3.28	8.94	6.69	3.00	0.00	7.06	9.27
MnO	0.58	0.15	0.17	0.46	0.06	0.15	0.48	0.21	0.07	0.50	0.19	0.13	0.00	0.28	0.11
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	19.94	32.51	15.65	20.30	15.27	32.94	20.21	30.83	13.97	20.20	32.95	15.24	0.00	31.51	21.66
CaO	4.64	0.49	20.56	4.75	20.51	0.57	4.59	0.71	19.27	4.82	0.77	19.75	7.91	0.81	0.01
Na ₂ O	0.03	0.10	1.70	0.01	1.69	0.12	0.10	0.15	2.02	0.03	0.13	1.75	6.72	0.12	0.00
K ₂ O	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.39	0.01	0.02
H ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Summe	99.92	100.67	100.49	100.42	100.46	100.74	99.53	99.63	99.56	99.92	100.87	100.08	99.62	100.37	99.85
Si	2.992	1.887	1.903	3.001	1.876	1.900	3.010	1.852	1.852	2.997	1.890	1.879	2.594	1.854	0.001
Ti	0.007	0.001	0.013	0.006	0.012	0.002	0.002	0.002	0.011	0.004	0.003	0.011	0.000	0.002	0.001
AI	1.952	0.211	0.251	1.952	0.303	0.185	1.941	0.298	0.399	1.938	0.195	0.314	1.413	0.276	1.955
Cr	0.012	0.003	0.004	0.010	0.009	0.003	0.008	0.002	0.002	0.009	0.003	0.008	0.000	0.003	0.014
Fe ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.027
Fe ²⁺	0.547	0.208	0.089	0.517	0.086	0.198	0.517	0.204	0.099	0.532	0.192	0.090	0.000	0.204	0.193
Mn	0.035	0.004	0.005	0.027	0.002	0.004	0.029	0.006	0.002	0.030	0.006	0.004	0.000	0.008	0.002
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	2.118	1.668	0.839	2.140	0.819	1.687	2.148	1.598	0.754	2.144	1.686	0.819	0.000	1.624	0.805
Ca	0.354	0.018	0.792	0.360	0.790	0.021	0.350	0.027	0.747	0.368	0.028	0.762	0.381	0.030	0.000
Na	0.004	0.007	0.119	0.001	0.118	0.008	0.014	0.010	0.142	0.005	0.009	0.122	0.586	0.008	0.000
К	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.023	0.001	0.001
OH	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H₂O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Summe	8.021	4.008	4.016	8.014	4.015	4.008	8.021	4.000	4.008	8.027	4.012	4.010	5.001	4.009	3.000
X _{Mg}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.905	0.895	0.806	0.887	0.884	0.801	0.898	0.901		0.888	0.806
X _{or}	0.006	0.012	0.015	0.005	0.029	0.016	0.004	0.007	0.005	0.005	0.017	0.025		0.012	0.007
An													39.4		
K – Korn															

K = Kern R = Rand E = Entmischung RZ = Reaktionszone

Mineral	Grt	Орх	Срх	Grt	Срх	Орх	Grt	Орх	Срх	Grt	Срх	Орх	Срх	Орх	Fsp	Oliv	Орх	Spin	Срх	Fsp
	К	к	к	к	к	к	R	R	R	R	R	R	E	E	RZ1	RZ1	RZ1	RZ1	RZ2	RZ2
SiO ₂	42.29	56.72	53.14	42.22	53.49	56.48	41.72	56.17	52.44	41.59	53.23	56.02	52.54	56.98	53.86	40.64	50.67	0.12	52.19	58.06
TiO ₂	0.21	0.14	0.72	0.21	0.65	0.09	0.25	0.10	0.54	0.07	0.74	0.11	0.94	0.09	0.00	0.00	0.25	0.22	0.49	0.06
Al ₂ O ₃	23.16	2.32	5.42	23.10	5.36	2.33	23.56	5.00	8.67	23.17	5.70	2.69	6.81	2.16	29.52	0.05	8.85	65.76	4.10	26.27
Cr ₂ O ₃	0.29	0.05	0.27	0.29	0.26	0.10	0.27	0.17	0.32	0.32	0.31	0.12	0.20	0.10	0.00	0.07	0.15	0.60	0.37	0.00
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55	0.00	0.00	1.24	0.00	0.17
FeO	8.48	6.75	2.29	8.44	2.38	7.76	9.53	5.60	1.98	9.30	2.55	7.68	2.28	6.82	0.00	10.17	10.58	8.83	2.44	0.00
MnO	0.30	0.09	0.06	0.33	0.07	0.14	0.39	0.04	0.10	0.37	0.05	0.12	0.02	0.15	0.00	0.27	0.46	0.18	0.06	0.03
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	20.72	34.13	14.49	20.72	14.45	32.90	19.83	32.99	13.05	20.53	14.34	32.67	14.69	32.36	0.00	48.29	27.88	21.71	16.61	0.11
CaO	4.63	0.30	20.66	4.64	20.61	0.31	4.21	0.21	19.72	3.91	20.66	0.27	20.33	0.40	11.56	0.20	1.48	0.05	22.16	8.99
Na ₂ O	0.05	0.07	2.16	0.04	2.19	0.05	0.31	0.03	2.81	0.19	2.27	0.03	1.89	0.07	4.95	0.01	0.06	0.00	0.76	6.47
K₂O	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.03	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01
H ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Summe	100.14	100.60	99.20	99.99	99.44	100.14	100.08	100.36	99.63	99.44	99.84	99.71	99.71	99.16	100.48	99.69	100.39	98.73	99.18	100.17
Si	2.995	1.947	1.932	2.995	1.939	1.955	2.972	1.918	1.890	2.977	1.925	1.947	1.897	1.981	2.424	1.001	1.788	0.003	1.908	2.596
Ti	0.011	0.004	0.020	0.011	0.018	0.002	0.013	0.003	0.015	0.004	0.020	0.003	0.025	0.002	0.000	0.000	0.007	0.004	0.013	0.002
AI	1.933	0.094	0.232	1.931	0.229	0.095	1.978	0.201	0.368	1.954	0.243	0.110	0.290	0.089	1.566	0.001	0.368	1.951	0.176	1.384
Cr	0.016	0.001	0.008	0.016	0.007	0.003	0.015	0.005	0.009	0.018	0.009	0.003	0.006	0.003	0.000	0.001	0.004	0.012	0.011	0.000
Fe ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	0.024	0.000	0.006
Fe ²⁺	0.502	0.194	0.069	0.501	0.072	0.224	0.568	0.160	0.060	0.556	0.077	0.223	0.069	0.198	0.000	0.210	0.312	0.186	0.075	0.000
Mn	0.018	0.003	0.002	0.020	0.002	0.004	0.023	0.001	0.003	0.022	0.002	0.004	0.001	0.004	0.000	0.006	0.014	0.004	0.002	0.001
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	2.188	1.746	0.785	2.191	0.781	1.698	2.106	1.679	0.701	2.190	0.773	1.693	0.791	1.677	0.000	1.773	1.467	0.815	0.905	0.007
Ca	0.351	0.011	0.805	0.352	0.800	0.011	0.321	0.008	0.762	0.300	0.800	0.010	0.786	0.015	0.557	0.005	0.056	0.001	0.868	0.431
Na	0.006	0.005	0.152	0.005	0.154	0.003	0.042	0.002	0.196	0.027	0.159	0.002	0.133	0.005	0.432	0.000	0.004	0.000	0.054	0.560
K	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001
OH	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H ₂ O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Summe	8.022	4.005	4.005	8.023	4.002	3.996	8.040	3.978	4.004	8.047	4.008	3.995	3.997	3.975	5.000	2.998	4.021	3.000	4.012	4.988
X _{Mg}	0.813	0.900	0.919	0.814	0.915	0.883	0.788	0.913	0.921	0.797	0.909	0.884	0.920	0.894		0.894	0.824	0.814	0.924	
X.,	0.008	0.015	0.032	0.008	0.031	0.027	0.008	0.022	0.024	0.009	0.035	0.029	0.020	0.030		0 500	0.011	0.006	0.056	
· 0									0.021	0.000	0.000		0.020	0.000		0.000	0.0.1	0.000		

Marsabit:	Probe	1960/4
mai sabit.	11006	1300/4

264

KKKKKKKRRRRRRRRZ1RZ1RZ1ERZ1ERZ2RZ2SQ, LO, LO, C, 	Mineral	Grt	Орх	Срх	Grt	Срх	Орх	Grt	Орх	Срх	Grt	Срх	Орх	Срх	Fsp	Орх	Spin	Орх	Срх	Орх	Spin
SiQ, TO, C, D, C, C, C, C, C, C, C, C, C, C, C, C, C,		к	к	к	к	к	к	R	R	R	R	R	R	RZ1	RZ1	RZ1	RZ1	E	RZ2	RZ2	RZ2
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	SiO ₂	42.33	56.41	53.23	42.15	52.83	56.09	41.40	53.71	49.95	41.56	52.96	56.34	52.64	56.48	53.59	0.08	55.36	52.78	55.47	0.10
	TiO ₂	0.10	0.08	0.45	0.15	0.62	0.07	0.09	0.09	1.03	0.08	0.53	0.09	0.89	0.00	0.06	3.12	0.10	0.53	0.04	2.46
$ \begin{array}{c} Cr_{0,0} \\ Fe_{0,0} \\ Fe_$	AI_2O_3	23.19	1.47	5.68	23.09	6.64	4.25	23.03	6.28	9.32	23.20	6.55	3.61	5.74	28.19	6.32	65.02	2.83	5.99	4.23	65.85
$ \begin{array}{c} Fe_{CO_3} & 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.28 & 0.00 & 0.0$	Cr ₂ O ₃	0.74	0.15	0.51	0.77	0.66	0.27	0.77	0.40	0.69	0.72	0.63	0.27	0.25	0.00	0.46	0.09	0.27	0.15	0.04	0.02
FeO 8.73 7.07 2.59 9.82 1.92 6.93 9.51 6.14 1.90 9.43 1.85 6.56 1.88 0.00 7.35 9.07 8.58 2.21 7.18 NiO 0.00 0.01 0.01 0.00 0.00 0.01 0.01 0.01 0.00 0.01 0.01 0.01 0.00 0.00 0.01 0.01 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO 0.36 0.20 0.03 0.02 0.15 0.39 0.13 0.08 0.42 0.02 0.08 0.00 0.25 0.03 0.11 0.08 0.01 0.00 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.00 <th< td=""><td>FeO</td><td>8.73</td><td>7.07</td><td>2.59</td><td>9.82</td><td>1.92</td><td>6.93</td><td>9.51</td><td>6.14</td><td>1.90</td><td>9.43</td><td>1.85</td><td>6.56</td><td>1.98</td><td>0.00</td><td>7.35</td><td>9.07</td><td>8.58</td><td>2.21</td><td>7.18</td><td>9.44</td></th<>	FeO	8.73	7.07	2.59	9.82	1.92	6.93	9.51	6.14	1.90	9.43	1.85	6.56	1.98	0.00	7.35	9.07	8.58	2.21	7.18	9.44
NiC 0.00	MnO	0.36	0.20	0.03	0.40	0.02	0.15	0.39	0.13	0.08	0.42	0.02	0.08	0.08	0.00	0.25	0.03	0.17	0.08	0.13	0.01
MgO 20.06 33.85 15.72 19.52 14.21 33.28 19.74 32.28 13.23 19.59 14.39 33.25 14.93 0.00 32.00 22.14 32.33 15.01 32.85 Na ₂ O 0.03 1.83 0.04 2.13 0.03 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.01 0.01 0.04 0.01 0.04 0.01 0.00<	NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	MgO	20.06	33.85	15.72	19.52	14.21	33.28	19.74	32.88	13.23	19.59	14.39	33.25	14.93	0.00	32.00	22.14	32.33	15.01	32.85	21.84
Na ₂ O 0.03 1.83 0.04 2.13 0.03 0.00 0.04 2.00 0.01 2.04 0.07 1.13 6.45 0.04 0.01 0.05 1.45 0.03 K _O 0.00 0.00 <th0< td=""><td>CaO</td><td>4.76</td><td>0.29</td><td>19.39</td><td>4.87</td><td>21.28</td><td>0.28</td><td>4.85</td><td>0.23</td><td>20.81</td><td>4.85</td><td>21.24</td><td>0.61</td><td>22.64</td><td>8.83</td><td>0.33</td><td>0.00</td><td>0.25</td><td>21.88</td><td>0.22</td><td>0.01</td></th0<>	CaO	4.76	0.29	19.39	4.87	21.28	0.28	4.85	0.23	20.81	4.85	21.24	0.61	22.64	8.83	0.33	0.00	0.25	21.88	0.22	0.01
K_O 0.00	Na₂O	0.03	0.03	1.83	0.04	2.13	0.03	0.00	0.04	2.00	0.01	2.04	0.07	1.13	6.45	0.04	0.01	0.05	1.45	0.03	0.00
H _Q O 0.00	K₂O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00
Summe 100.30 99.55 99.42 100.31 101.35 99.78 99.89 99.02 99.86 100.23 100.27 100.27 100.11 99.55 99.94 100.07 100.20 Si 3.000 1.961 1.924 2.990 1.901 1.912 2.967 1.866 1.823 2.973 1.905 1.928 1.888 2.526 1.854 0.002 0.058 0.001 0.012 0.003 0.014 0.003 0.014 0.003 0.014 0.013 0.014 0.013 0.014 0.010 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 <	H ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Summe	100.30	99.55	99.42	100.81	100.30	101.35	99.78	99.89	99.02	99.86	100.23	100.87	100.28	100.27	100.41	99.55	99.94	100.07	100.20	99.73
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Si	3.000	1.961	1.924	2.990	1.901	1.912	2.967	1.856	1.823	2.973	1.905	1.928	1.898	2.526	1.854	0.002	1.931	1.905	1.914	0.002
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Ti	0.005	0.002	0.012	0.008	0.017	0.002	0.005	0.002	0.028	0.004	0.014	0.002	0.024	0.000	0.002	0.058	0.003	0.014	0.001	0.046
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	AI	1.937	0.060	0.242	1.931	0.281	0.171	1.945	0.256	0.401	1.956	0.278	0.146	0.244	1.486	0.258	1.910	0.116	0.255	0.172	1.930
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Cr	0.041	0.004	0.014	0.043	0.019	0.007	0.044	0.011	0.020	0.040	0.018	0.007	0.007	0.000	0.012	0.002	0.007	0.004	0.001	0.000
Fe ^{-r.} 0.517 0.206 0.028 0.583 0.058 0.198 0.570 0.177 0.058 0.564 0.056 0.188 0.000 0.213 0.189 0.250 0.067 0.201 Mn 0.022 0.000 0.000 0.001 0.004 0.001 0.002 0.000 0.	Fe ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn 0.022 0.006 0.001 0.024 0.001 0.024 0.024 0.024 0.004 0.022 0.001 0.000 0.	Fe ²⁺	0.517	0.206	0.078	0.583	0.058	0.198	0.570	0.177	0.058	0.564	0.056	0.188	0.060	0.000	0.213	0.189	0.250	0.067	0.207	0.196
Ni 0.000 0.	Mn	0.022	0.006	0.001	0.024	0.001	0.004	0.024	0.004	0.002	0.025	0.001	0.002	0.002	0.000	0.007	0.001	0.005	0.002	0.004	0.000
Mg 2.119 1.754 0.847 2.064 0.762 1.682 2.108 1.683 0.720 2.089 0.772 1.696 0.803 0.000 1.650 0.822 1.681 0.807 1.693 Ca 0.362 0.011 0.751 0.370 0.820 0.012 0.081 0.022 0.875 0.423 0.000 <td>Ni</td> <td>0.000</td>	Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca 0.362 0.011 0.751 0.370 0.820 0.010 0.372 0.009 0.814 0.372 0.819 0.022 0.875 0.423 0.012 0.000 0.009 0.846 0.009 Na 0.004 0.002 0.128 0.000 0.025 0.142 0.001 0.142 0.001 0.142 0.001 0.045 0.042 0.001 0.005 0.014 0.001 0.005 0.014 0.001 0.005 0.014 0.001 0.005 0.014 0.001 0.005 0.014 0.001 0.005 0.001 0.000 0.000 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.000 <td>Mg</td> <td>2.119</td> <td>1.754</td> <td>0.847</td> <td>2.064</td> <td>0.762</td> <td>1.692</td> <td>2.108</td> <td>1.693</td> <td>0.720</td> <td>2.089</td> <td>0.772</td> <td>1.696</td> <td>0.803</td> <td>0.000</td> <td>1.650</td> <td>0.822</td> <td>1.681</td> <td>0.807</td> <td>1.690</td> <td>0.810</td>	Mg	2.119	1.754	0.847	2.064	0.762	1.692	2.108	1.693	0.720	2.089	0.772	1.696	0.803	0.000	1.650	0.822	1.681	0.807	1.690	0.810
Na 0.004 0.002 0.128 0.005 0.148 0.002 0.002 0.142 0.001 0.142 0.005 0.079 0.559 0.003 0.001 0.000 0.000 K 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.001 0.011 0.001 0.001 0.001 0.000	Ca	0.362	0.011	0.751	0.370	0.820	0.010	0.372	0.009	0.814	0.372	0.819	0.022	0.875	0.423	0.012	0.000	0.009	0.846	0.008	0.000
K 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.001 0.001 0.002 0.002 0.000 0.0	Na	0.004	0.002	0.128	0.005	0.148	0.002	0.000	0.002	0.142	0.001	0.142	0.005	0.079	0.559	0.003	0.001	0.003	0.101	0.002	0.000
CH 0.000 0.	ĸ	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
H _Q 0.000 0.000	ОН	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Summe 8.008 4.006 3.999 8.018 4.007 3.998 8.034 4.010 4.009 8.025 4.004 3.996 3.992 5.007 4.011 2.984 4.006 4.002 4.000 X _{sbp} 0.800 0.895 0.916 0.780 0.930 0.895 0.787 0.905 0.925 0.787 0.933 0.900 0.931 0.886 0.813 0.870 0.924 0.891 X _c 0.021 0.063 0.056 0.022 0.041 0.022 0.041 0.047 0.020 0.060 0.047 0.028 0.046 0.001 0.599 0.016 0.07 An 0.045 0.045 0.041 0.022 0.041 0.047 0.020 0.060 0.047 0.028 0.046 0.001 0.059 0.016 0.07	H ₂ O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
X ₄₆ 0.800 0.895 0.916 0.780 0.930 0.895 0.787 0.905 0.925 0.787 0.933 0.900 0.931 0.886 0.813 0.870 0.924 0.891 X ₆ 0.021 0.063 0.056 0.022 0.041 0.022 0.041 0.047 0.020 0.060 0.047 0.028 0.046 0.011 0.059 0.016 0.007 An 43.1	Summe	8.008	4.006	3.999	8.018	4.007	3.998	8.034	4.010	4.009	8.025	4.004	3.996	3.992	5.007	4.011	2.984	4.006	4.002	4.000	2.986
X _o 0.021 0.063 0.056 0.022 0.062 0.041 0.022 0.041 0.047 0.020 0.060 0.047 0.028 0.046 0.001 0.059 0.016 0.007 An 43.1	X _{Mg}	0.800	0.895	0.916	0.780	0.930	0.895	0.787	0.905	0.925	0.787	0.933	0.900	0.931		0.886	0.813	0.870	0.924	0.891	0.805
An 43.1	Xα	0.021	0.063	0.056	0.022	0.062	0.041	0.022	0.041	0.047	0.020	0.060	0.047	0.028		0.046	0.001	0.059	0.016	0.007	0.000
	An														43.1						

K = Kern R = Rand E = Entmischung RZ = Reaktionszone

	Marsabit:	Probe	1960/5
--	-----------	-------	--------

Mineral	Grt	Орх	Срх	Grt	Срх	Орх	Grt	Орх	Срх	Grt	Срх	Орх	Am	Fsp	Орх	Spin	Срх	Орх
	к	к	к	к	к	к	R	R	R	R	R	R	RZ1	RZ1	RZ1	RZ1	E	E
SiO ₂	42.32	55.94	52.59	42.35	53.18	56.02	41.91	54.14	51.75	41.99	52.17	55.74	41.67	51.76	51.57	0.03	52.34	56.00
TiO ₂	0.20	0.17	0.74	0.18	0.66	0.13	0.06	0.13	0.55	0.00	0.86	0.11	3.48	0.09	0.44	0.06	1.13	0.10
Al ₂ O ₃	23.13	2.81	6.90	23.13	5.69	3.32	23.79	5.93	8.40	23.43	6.83	3.54	16.39	28.54	7.24	63.09	6.21	2.49
Cr ₂ O ₃	0.43	0.14	0.52	0.45	0.51	0.20	0.36	0.30	0.66	0.55	0.55	0.19	0.53	0.06	0.17	4.75	0.49	0.16
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.49	0.00	0.55	0.00	0.00
FeO	8.49	6.55	2.02	8.23	2.22	6.73	8.69	6.26	2.44	10.05	2.33	6.53	4.11	0.00	9.27	10.23	1.99	6.54
MnO	0.37	0.12	0.04	0.37	0.05	0.15	0.32	0.13	0.09	0.47	0.06	0.16	0.04	0.00	0.46	0.12	0.12	0.10
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	20.64	33.76	14.03	20.61	14.64	33.16	20.16	32.84	13.30	19.58	14.14	33.20	15.83	0.84	28.37	20.52	14.23	33.54
CaO	4.58	0.34	20.35	4.59	20.77	0.33	4.50	0.33	19.75	4.65	20.48	0.47	10.54	11.92	1.87	0.08	20.59	0.56
Na ₂ O	0.06	0.03	2.28	0.06	2.01	0.07	0.05	0.10	2.56	0.03	2.02	0.07	3.44	3.81	0.07	0.01	2.16	0.10
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.79	0.43	0.02	0.01	0.02	0.02
H ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Summe	100.21	99.86	99.46	99.94	99.72	100.11	99.84	100.16	99.54	100.75	99.44	100.01	99.04	98.94	99.47	99.45	99.28	99.62
9	2 997	1 934	1 904	3 002	1 923	1 932	2 978	1 866	1 875	2 981	1 893	1 924	5 962	2 382	1 827	0.001	1 902	1 942
Ті	0.010	0.004	0.020	0.002	0.018	0.003	0.003	0.003	0.015	0.000	0.024	0.003	0.375	0.003	0.012	0.001	0.031	0.003
AL	1 930	0 1 1 4	0.294	1 932	0.243	0.135	1 993	0.241	0.359	1 960	0.292	0.000	2 763	1 548	0.302	1 891	0.266	0.000
G	0.024	0.004	0.015	0.025	0.015	0.005	0.020	0.008	0.019	0.031	0.016	0.005	0.060	0.002	0.005	0.096	0.014	0.004
Fe ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.051	0.000	0.010	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.503	0.189	0.061	0.488	0.067	0.194	0.517	0.180	0.074	0.596	0.071	0.189	0.492	0.000	0.275	0.217	0.060	0.190
Mn	0.022	0.004	0.001	0.022	0.002	0.004	0.019	0.004	0.003	0.028	0.002	0.005	0.004	0.000	0.014	0.003	0.004	0.003
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	2.178	1.740	0.757	2.178	0.789	1.705	2.136	1.687	0.718	2.072	0.765	1.709	3.376	0.057	1.499	0.778	0.771	1.734
Ca	0.348	0.013	0.789	0.348	0.805	0.012	0.342	0.012	0.767	0.354	0.796	0.017	1.615	0.588	0.071	0.002	0.802	0.021
Na	0.008	0.002	0.160	0.008	0.141	0.005	0.007	0.006	0.180	0.004	0.142	0.005	0.955	0.340	0.005	0.001	0.152	0.007
К	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.145	0.025	0.001	0.000	0.001	0.001
OH	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H ₂ O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Summe	8.020	4.004	4.002	8.013	4.001	3.996	8.016	4.010	4.012	8.026	4.000	4.001	17.747	4.997	4.010	3.000	4.003	4.006
X.,	0.813	0.902	0.925	0.817	0.922	0.898	0.805	0.903	0.907	0.776	0.915	0.901	0.873		0.845	0.782	0.927	0.901
X	0.012	0.033	0.048	0.013	0.057	0.038	0.010	0.033	0.050	0.016	0.051	0.035	0.021		0.016	0.048	0.050	0.042
An	2.012	2.500	2.510	2.510	2.501	21000	2.510	2.500	2.000	2.510	2.501	2.000		63.4	2.510	2.510	2.500	

Marsabit: Probe 1960/6

Mineral	Grt	Орх	Срх	Grt	Срх	Орх	Grt	Орх	Срх	Орх	Срх	Орх	Fsp	Срх	Oliv	Орх	Spin	Срх	Fsp
	к	к	к	к	к	к	R	R	R	R	E	E	RZ1	RZ1	RZ1	RZ1	RZ1	RZ2	RZ2
SiO ₂	42.31	55.80	51.70	42.22	53.50	56.11	42.78	54.18	51.65	55.59	51.88	57.09	53.82	52.26	39.58	54.65	0.19	51.89	58.18
TiO ₂	0.21	0.10	1.12	0.19	0.64	0.13	0.10	0.14	0.82	0.05	1.05	0.11	0.09	0.59	0.03	0.03	0.44	0.47	0.09
Al ₂ O ₃	23.28	3.38	7.85	23.35	5.78	2.63	24.36	5.51	8.74	3.09	7.84	2.18	28.92	9.80	0.04	5.08	64.06	6.23	25.33
Cr ₂ O ₃	0.17	0.09	0.29	0.21	0.32	0.05	0.31	0.16	0.30	0.07	0.31	0.09	0.05	0.22	0.05	0.08	1.50	0.45	0.00
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	0.00	0.00	0.00	1.77	0.00	0.20
FeO	9.07	7.14	2.16	9.04	2.24	6.65	8.35	6.05	2.09	7.38	2.08	8.22	0.00	2.30	12.99	6.56	10.51	1.99	0.00
MnO	0.39	0.12	0.06	0.38	0.13	0.15	0.35	0.11	0.01	0.10	0.06	0.09	0.00	0.09	0.39	0.11	0.21	0.04	0.00
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	20.22	32.74	13.43	20.15	14.30	33.80	18.20	33.13	13.09	33.03	13.55	32.86	0.09	12.66	46.35	32.86	20.70	15.08	0.07
CaO	4.37	0.38	20.78	4.31	20.70	0.28	5.21	0.20	19.98	0.31	20.00	0.35	11.33	18.93	0.29	0.23	0.16	22.03	8.81
Na ₂ O	0.02	0.05	2.40	0.04	2.24	0.06	0.17	0.07	2.38	0.06	2.72	0.05	5.44	3.03	0.01	0.04	0.01	1.42	6.73
K₂O	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H₂O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Summe	100.04	99.80	99.80	99.90	99.87	99.85	99.85	99.54	99.06	99.68	99.49	101.03	100.05	99.89	99.71	99.64	99.55	99.58	99.41
s	3.003	1.933	1.871	3.001	1.931	1.940	3.032	1.876	1.875	1.931	1.879	1.961	2.435	1.877	0.990	1.892	0.005	1.885	2.621
Ťi	0.011	0.003	0.031	0.010	0.017	0.003	0.005	0.004	0.022	0.001	0.029	0.003	0.003	0.016	0.001	0.001	0.008	0.013	0.003
AI	1.947	0.138	0.335	1.956	0.246	0.107	2.035	0.225	0.374	0.126	0.335	0.088	1.542	0.415	0.001	0.207	1.911	0.267	1.345
Cr	0.009	0.002	0.008	0.012	0.009	0.001	0.018	0.004	0.009	0.002	0.009	0.002	0.002	0.006	0.001	0.002	0.030	0.013	0.000
Fe ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.000	0.034	0.000	0.007
Fe ²⁺	0.538	0.207	0.065	0.537	0.068	0.192	0.495	0.175	0.063	0.215	0.063	0.236	0.000	0.069	0.272	0.190	0.223	0.060	0.000
Mn	0.023	0.003	0.002	0.023	0.004	0.004	0.021	0.003	0.000	0.003	0.002	0.003	0.000	0.003	0.008	0.003	0.005	0.001	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	2.140	1.691	0.725	2.135	0.770	1.742	1.923	1.710	0.708	1.711	0.732	1.683	0.006	0.678	1.728	1.696	0.781	0.816	0.005
Ca	0.333	0.014	0.806	0.328	0.800	0.010	0.396	0.008	0.777	0.012	0.776	0.013	0.549	0.728	0.008	0.009	0.004	0.857	0.425
Na	0.003	0.004	0.169	0.006	0.157	0.004	0.024	0.004	0.167	0.004	0.191	0.003	0.477	0.211	0.000	0.002	0.000	0.100	0.588
К	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H ₂ O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Summe	8.009	3.996	4.011	8.008	4.003	4.004	7.950	4.008	3.996	4.005	4.016	3.992	5.024	4.003	3.009	4.003	3.000	4.012	4.994
Xee	0.799	0.891	0.917	0.799	0.919	0.901	0.795	0.907	0.918	0.889	0.921	0.877		0.907	0.864	0.899	0.778	0.931	
X	0.005	0.017	0.024	0.006	0.036	0.013	0.009	0.019	0.022	0.015	0.026	0.026		0.015	0.423	0.011	0.015	0.046	
An													53.5						42.0
K = Kern																			

K = Kern R = Rand E = Entmischung RZ = Reaktionszone

	Marsabit:	Probe	771/1
--	-----------	-------	-------

Mineral	Grt	Орх	Срх	Grt	Орх	Срх	Grt	Орх	Срх	Grt	Срх	Орх	Am	Орх	Fsp	Fsp	Срх
	к	к	к	к	к	к	R	R	R	R	R	R	RZ1	RZ1	RZ1	RZ2	RZ2
SiO ₂	41.21	54.02	54.12	41.49	54.28	53.42	40.63	53.53	52.64	40.77	52.53	53.80	42.19	54.07	61.87	58.46	51.08
TiO ₂	0.07	0.05	0.53	0.10	0.03	0.54	0.02	0.05	0.74	0.04	0.55	0.06	2.73	0.06	0.00	0.12	0.62
Al ₂ O ₃	22.94	4.26	6.66	23.00	4.17	8.09	22.93	3.80	8.17	22.78	9.34	4.82	14.98	3.20	23.95	25.73	6.12
Cr ₂ O ₃	0.15	0.09	0.12	0.15	0.08	0.15	0.10	0.08	0.13	0.08	0.16	0.08	0.30	0.13	0.00	0.03	0.19
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.00	0.18	0.36	0.00
FeO	14.51	11.39	4.20	14.57	10.69	3.93	13.94	10.38	3.44	14.39	3.71	11.11	6.17	11.61	0.00	0.00	3.98
MnO	0.32	0.12	0.02	0.32	0.13	0.05	0.37	0.07	0.02	0.35	0.12	0.15	0.04	0.13	0.00	0.01	0.05
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	17.31	29.31	12.58	17.42	30.10	12.43	16.68	31.07	12.56	16.33	11.62	29.68	15.63	30.26	0.00	0.16	14.62
CaO	3.83	0.27	18.07	3.89	0.31	17.36	4.38	0.23	18.72	4.19	17.90	0.29	10.69	0.28	4.79	8.39	21.74
Na ₂ O	0.06	0.04	3.51	0.04	0.07	3.59	0.02	0.06	3.28	0.65	3.63	0.07	3.94	0.04	8.88	6.96	1.30
K₂O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.05	0.01	0.02	0.01	0.00
H₂O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.10	0.00	0.00	0.00	0.00
Summe	100.38	99.54	99.80	100.97	99.87	99.57	99.09	99.26	99.69	99.57	99.58	100.05	98.98	99.78	99.70	100.23	99.71
S	2,986	1.913	1.956	2,989	1.911	1.930	2,982	1.897	1.905	2,988	1.901	1.895	6.075	1.916	2.749	2.613	1.870
Ti	0.004	0.001	0.014	0.006	0.001	0.015	0.001	0.001	0.020	0.002	0.015	0.002	0.295	0.001	0.000	0.004	0.017
AI	1.959	0.178	0.284	1.953	0.173	0.345	1.984	0.159	0.348	1.968	0.398	0.200	2.542	0.134	1.254	1.355	0.264
Cr	0.008	0.002	0.003	0.008	0.002	0.004	0.006	0.002	0.004	0.005	0.005	0.002	0.034	0.004	0.000	0.001	0.006
Fe ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.012	0.000
Fe ²⁺	0.879	0.337	0.127	0.878	0.315	0.119	0.855	0.308	0.104	0.882	0.112	0.327	0.743	0.344	0.000	0.000	0.122
Mn	0.020	0.003	0.000	0.019	0.004	0.001	0.023	0.002	0.001	0.022	0.004	0.004	0.004	0.004	0.000	0.000	0.002
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	1.870	1.548	0.678	1.870	1.580	0.669	1.825	1.641	0.677	1.784	0.627	1.559	3.356	1.599	0.000	0.011	0.798
Ca	0.297	0.010	0.700	0.300	0.012	0.672	0.344	0.009	0.726	0.329	0.694	0.011	1.649	0.011	0.228	0.402	0.853
Na	0.008	0.003	0.246	0.005	0.005	0.251	0.003	0.004	0.230	0.093	0.255	0.005	1.101	0.003	0.765	0.603	0.092
К	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.010	0.000	0.001	0.001	0.000
ОН	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H ₂ O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Summe	8.031	3.997	4.009	8.028	4.003	4.007	8.024	4.023	4.014	8.070	4.011	4.005	17.809	4.015	5.004	5.001	4.024
X	0.680	0.821	0.842	0.681	0.834	0.849	0.681	0.842	0.867	0.669	0.848	0.827	0.819	0.823			0.868
X	0.004	0.014	0.011	0.004	0.012	0.013	0.003	0.013	0.010	0.002	0.012	0.010	0.013	0.026			0.021
An	2.001	2.511		2.501		2.510	2.500	2.510	2.510	2.502		2.010	2.510	2.520	23.0	40.0	

Mineral	Орх	Grt	Срх	Grt	Срх	Орх	Grt	Орх	Срх	Орх	Срх	Fsp	Орх	Spin	Орх
	к	к	к	к	к	к	R	R	R	R	RZ1	RZ1	RZ1	RZ1	E
SiO ₂	56.30	42.13	52.63	41.91	53.34	55.00	40.42	54.83	52.52	55.18	52.02	60.16	55.30	0.44	54.90
TiO ₂	0.20	0.12	0.73	0.03	0.66	0.07	0.02	0.12	0.52	0.04	0.74	0.00	0.05	0.02	0.11
Al ₂ O ₃	2.35	23.00	7.08	23.25	7.21	3.76	23.45	5.11	8.36	4.29	7.14	25.41	3.86	64.70	2.77
Cr ₂ O ₃	0.15	0.69	0.55	0.42	0.73	0.22	0.34	0.23	0.54	0.16	0.14	0.00	0.04	1.66	0.22
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.83	0.00
FeO	7.32	10.61	2.68	11.42	2.18	7.81	11.08	7.56	2.29	7.45	2.75	0.00	8.00	9.84	7.90
MnO	0.08	0.45	0.06	0.73	0.01	0.18	0.61	0.15	0.08	0.10	0.16	0.00	0.19	0.10	0.16
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	33.41	19.35	13.23	18.98	13.20	32.26	18.77	32.61	12.78	32.35	13.72	0.00	32.32	21.21	32.68
CaO	0.32	3.88	19.23	3.82	19.41	0.29	4.29	0.20	19.21	0.31	20.89	6.26	0.27	0.00	0.31
Na₂O	0.07	0.02	3.19	0.04	2.79	0.04	0.02	0.04	3.08	0.06	2.09	8.17	0.04	0.01	0.05
K₂O	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
H ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Summe	100.19	100.25	99.38	100.59	99.56	99.62	99.01	100.85	99.38	99.94	99.66	100.11	100.05	98.80	99.10
Si	1.945	3.006	1.911	2.992	1.924	1.917	2.938	1.886	1.900	1.912	1.889	2.674	1.919	0.011	1.927
Ti	0.005	0.007	0.020	0.002	0.018	0.002	0.001	0.003	0.014	0.001	0.020	0.000	0.001	0.000	0.003
AI	0.096	1.934	0.303	1.956	0.307	0.154	2.008	0.207	0.356	0.175	0.306	1.331	0.158	1.929	0.115
Cr	0.004	0.039	0.016	0.024	0.021	0.006	0.020	0.006	0.016	0.004	0.004	0.000	0.001	0.033	0.006
Fe ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.016	0.000
Fe ²⁺	0.212	0.633	0.081	0.682	0.066	0.228	0.674	0.217	0.069	0.216	0.084	0.000	0.232	0.208	0.232
Mn	0.002	0.027	0.002	0.044	0.000	0.005	0.037	0.004	0.002	0.003	0.005	0.000	0.006	0.002	0.005
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	1.721	2.057	0.716	2.020	0.710	1.676	2.034	1.672	0.689	1.672	0.743	0.000	1.672	0.800	1.710
Ca	0.012	0.297	0.748	0.292	0.750	0.011	0.334	0.007	0.745	0.011	0.813	0.298	0.010	0.000	0.012
Na	0.005	0.003	0.224	0.005	0.195	0.003	0.003	0.003	0.216	0.004	0.147	0.704	0.002	0.000	0.004
К	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
OH	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H₂O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Summe	4.002	8.003	4.022	8.018	3.992	4.002	8.049	4.006	4.008	3.999	4.010	5.011	4.001	3.000	4.012
X _{Mn}	0.891	0.765	0.898	0.748	0.915	0.880	0.751	0.885	0.909	0.886	0.899		0.878	0.794	0.881
X	0.040	0.020	0.050	0.012	0.063	0.038	0.010	0.029	0.042	0.024	0.013		0.007	0.017	0.051
Δ'n												29.7			

Dinariden: Probe B-BP-1B

Mineral	Grt	Grt	Срх	Срх	PI	Ы	Am	PI	Срх	Epid	Grt	Am	Am	Am	Р	Орх
	к	R	К	R	к	R	К	Е	E	Е	Е	Е	Е	RZ	RZ	RZ
SiO ₂	38.99	40.10	50.73	51.33	53.33	53.93	44.25	48.58	50.22	39.18	40.41	43.74	48.54	40.44	43.57	52.80
TiO ₂	0.11	0.07	0.61	0.67	0.00	0.00	1.57	0.00	0.53	0.18	0.03	2.36	0.42	1.39	0.01	0.05
Al ₂ O ₃	22.35	22.98	7.22	6.61	29.52	29.14	12.70	33.03	7.43	31.71	22.32	12.75	6.09	15.55	35.41	2.82
Cr ₂ O ₃	0.00	0.11	0.07	0.13	0.00	0.00	0.13	0.00	0.10	0.04	0.13	0.16	0.01	0.10	0.00	0.07
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.11	0.00	0.25	0.00	2.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.54	0.00
FeO	16.73	15.05	4.45	3.86	0.00	0.00	6.48	0.00	5.42	0.00	15.89	7.86	15.38	10.82	0.00	16.69
MnO	1.30	0.27	0.02	0.12	0.00	0.00	1.55	0.00	0.13	0.08	0.28	0.04	0.48	0.08	0.00	0.37
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	8.60	13.16	13.53	13.94	0.00	0.00	15.78	0.00	13.10	0.06	12.82	15.23	13.09	13.37	0.04	26.19
CaO	11.73	8.04	21.78	22.18	11.58	11.39	11.89	15.56	22.17	24.42	7.45	11.96	11.78	11.86	19.37	0.45
Na ₂ O	0.02	0.02	1.17	1.04	4.92	5.13	2.91	2.52	1.15	0.01	0.00	2.96	1.25	2.94	0.47	0.01
K ₂ O	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.02	0.07	0.00
H ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.10	0.00	0.00	1.96	0.00	2.09	2.05	2.06	0.00	0.00
Summe	99.83	99.79	99.57	99.89	99.44	99.71	99.37	99.94	100.23	100.08	99.33	99.26	99.41	98.99	99.49	99.45
S	2.958	2.968	1.861	1.873	2.422	2.442	6.373	2.221	1.843	2.990	3.010	6.327	7.142	5.939	2.030	1.925
Ti	0.006	0.004	0.017	0.018	0.000	0.000	0.170	0.000	0.015	0.011	0.002	0.257	0.046	0.153	0.000	0.001
AI	1.998	2.005	0.312	0.284	1.580	1.555	2.155	1.780	0.321	2.852	1.960	2.173	1.056	2.691	1.945	0.121
Cr	0.000	0.006	0.002	0.004	0.000	0.000	0.014	0.000	0.003	0.003	0.008	0.019	0.001	0.012	0.000	0.002
Fe ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.004	0.168	0.009	0.000	0.139	0.000	0.062	0.365	0.414	0.019	0.000
Fe ²⁺	1.062	0.931	0.136	0.118	0.000	0.000	0.780	0.000	0.166	0.000	0.990	0.889	1.527	0.916	0.000	0.509
Mn	0.083	0.017	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.005	0.018	0.005	0.060	0.010	0.000	0.012
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.973	1.452	0.740	0.758	0.000	0.000	3.388	0.000	0.717	0.007	1.423	3.285	2.870	2.927	0.003	1.424
Ca	0.953	0.637	0.856	0.867	0.564	0.553	1.834	0.762	0.872	1.996	0.595	1.853	1.856	1.866	0.967	0.018
Na	0.002	0.003	0.083	0.073	0.433	0.450	0.811	0.223	0.082	0.001	0.000	0.829	0.355	0.837	0.042	0.000
ĸ	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.003	0.004	0.000
ОН	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.000	0.000	0.000	1.000	0.000	2.000	2.000	2.000	0.000	0.000
H ₀ O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Summe	8.038	8.024	4.007	4.001	5.003	5.005	17.694	4.996	4.022	8.003	8.005	17.708	17.278	17.768	5.011	4.012
Xm	0.478	0.609	0.844	0.865			0.781		0.812	0.590	0.590	0.775	0.603	0.688		0.737
X	0.000	0.003	0.006	0.013					0.009	0.001	0.004					0.017
An					56.5	55.1		77.4							95.8	

267

K = Kern R = Rand E = Einschluß RZ = Reaktionszone

Dinariden: Probe Di 87-56

Mineral	Grt	Grt	Срх	Срх	PI	PI	Am	PI	Am	Am	Срх	PI
	к	R	к	R	К	R	к	RZ	RZ	Е	Е	E
SiO ₂	38.98	41.34	49.89	50.44	52.66	52.70	43.25	44.32	40.71	43.80	50.52	51.45
TiO ₂	0.10	0.05	0.44	0.42	0.00	0.00	1.28	0.00	0.18	0.84	0.39	0.00
Al ₂ O ₃	21.98	22.89	10.51	7.82	29.93	29.60	14.56	35.83	15.90	14.73	8.92	30.73
Cr ₂ O ₃	0.16	0.18	0.27	0.16	0.00	0.00	0.22	0.00	0.15	0.20	0.28	0.00
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	0.17	0.00	0.53	0.00	0.00	0.00	0.15
FeO	16.71	12.02	3.26	3.85	0.00	0.00	6.29	0.00	9.52	5.61	3.44	0.00
MnO	1.36	0.22	0.00	0.09	0.00	0.00	0.02	0.00	0.11	0.03	0.03	0.00
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	9.58	13.69	12.30	13.65	0.00	0.00	16.43	0.00	14.88	17.05	12.82	0.00
CaO	10.43	9.56	22.00	22.68	12.30	12.19	11.89	18.82	12.00	12.07	21.75	13.32
Na₂O	0.01	0.01	1.46	0.86	4.31	4.65	2.99	0.67	3.12	2.93	1.48	4.06
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.04	0.01	0.01	0.06	0.02	0.03
H₂O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.11	0.00	2.08	2.13	0.00	0.00
Summe	99.31	99.95	100.13	99.97	99.53	99.33	99.30	100.18	99.28	99.68	99.64	99.74
S	2.965	3.019	1.810	1.842	2.394	2.402	6.190	2.045	5.911	6.219	1.843	2.344
Ті	0.006	0.002	0.012	0.011	0.000	0.000	0.137	0.000	0.020	0.090	0.011	0.000
AI	1.971	1.970	0.449	0.337	1.604	1.590	2.456	1.948	2.721	2.465	0.383	1.650
Cr	0.010	0.010	0.008	0.004	0.000	0.000	0.025	0.000	0.018	0.022	0.008	0.000
Fe ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.006	0.243	0.018	0.661	0.259	0.000	0.005
Fe ²⁺	1.063	0.734	0.099	0.118	0.000	0.000	0.753	0.000	0.469	0.408	0.105	0.000
Mn	0.088	0.014	0.000	0.003	0.000	0.000	0.002	0.000	0.014	0.004	0.001	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	1.086	1.491	0.665	0.743	0.000	0.000	3.506	0.000	3.222	3.608	0.697	0.000
Ca	0.850	0.748	0.855	0.887	0.599	0.595	1.823	0.930	1.866	1.837	0.850	0.650
Na	0.001	0.001	0.103	0.061	0.380	0.411	0.829	0.060	0.879	0.805	0.105	0.359
К	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.008	0.000	0.002	0.011	0.001	0.002
OH	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.000	0.000	2.000	2.000	0.000	0.000
H ₂ O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Summe	8.039	7.989	4.001	4.006	4.989	5.006	17.729	5.002	17.810	17.727	4.004	5.009
Xun	0.505	0.670	0.871	0.863			0.823		0.736	0.844	0.869	
X	0.005	0.005	0.017	0.013							0.020	
Ăn					61.2	59.2		93.9				64.4

Dinariden: Probe BL 46

Mineral	Grt	Grt	Срх	Срх	Р	Am	Срх	Р	Rutil
	К	R	К	R	R	к	E	E	E
SiO ₂	38.74	40.28	51.16	52.88	52.10	44.14	48.31	53.78	0.39
TiO ₂	0.15	0.08	0.51	0.36	0.00	1.34	0.95	0.00	96.10
Al ₂ O ₃	20.96	22.31	6.76	3.32	30.52	13.19	8.89	27.89	0.00
Cr ₂ O ₃	0.20	0.08	0.14	0.24	0.00	0.32	0.15	0.00	0.15
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.73	1.48
FeO	18.86	16.58	5.23	5.30	0.00	8.72	7.27	0.00	0.00
MnO	2.39	0.64	0.06	0.15	0.00	0.09	0.29	0.05	0.03
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	6.74	11.83	13.23	14.86	0.00	15.73	10.81	0.03	0.03
CaO	11.29	7.67	22.12	22.91	12.81	11.23	21.51	11.85	0.73
Na ₂ O	0.02	0.02	1.07	0.54	4.23	2.54	1.34	4.85	0.03
K₂O	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.06	0.01	0.00	0.00
H₂O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.12	0.00	0.00	0.00
Summe	99.34	99.48	100.29	100.59	99.78	99.90	99.53	99.20	98.94
g	3 000	3 0 1 2	1 871	1 032	2 367	6 312	1 803	2 456	0.005
ті	0.008	0.004	0.014	0.010	0.000	0.312	0.027	0.000	0.005
Δι	1 913	1 966	0.291	0.143	1 634	2 2 2 3	0.391	1 501	0.000
Cr	0.012	0.004	0.004	0.007	0.000	0.036	0.004	0.000	0.000
Ee ³⁺	0.012	0.004	0.004	0.007	0.000	0.428	0.004	0.000	0.002
Fe ²⁺	1 222	1 037	0.000	0.000	0.000	0.420	0.227	0.020	0.010
Mn	0.157	0.040	0.002	0.005	0.000	0.010	0.009	0.000	0.000
Ni	0.000	0.040	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
Ma	0.000	1 319	0.721	0.000	0.000	3 354	0.602	0.000	0.000
Ca	0.937	0.614	0.867	0.896	0.624	1 720	0.860	0.580	0.001
Na	0.003	0.003	0.076	0.038	0.373	0 703	0.097	0.430	0.001
K	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.012	0.000	0.000	0.000
он Он	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2 000	0.000	0.000	0.000
H.O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Summe	8.030	8.000	4.005	4.003	5.001	17.558	4.021	4.996	1.010
	5.000	2.000			2.001				
X _{Mn}	0.389	0.560	0.818	0.833		0.763	0.726		
X	0.006	0.002	0.013	0.046			0.011		
An					62.6			57.4	
16 16									

K = Kern R = Rand E = Einschluß RZ = Reaktionszone

Dinariden: Probe Di 87-79

Mineral	Grt	Grt	Срх	Срх	Р	Am	Rutil	Grt	Срх
	К	R	К	R	К	К	Е	Е	Е
SiO ₂	38.19	38.26	50.74	51.10	56.50	42.80	0.02	38.92	50.43
TiO ₂	0.07	0.08	0.45	0.28	0.00	2.05	98.27	0.04	0.61
AI_2O_3	20.98	21.34	4.67	3.74	27.37	13.08	0.00	21.42	5.18
Cr ₂ O ₃	0.04	0.03	0.03	0.01	0.00	0.04	0.10	0.04	0.03
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	26.66	24.29	10.10	8.33	0.00	12.45	0.85	24.78	8.56
MnO	2.71	0.35	0.08	0.13	0.00	0.13	0.00	0.38	0.04
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	4.35	7.96	11.85	13.32	0.00	13.18	0.01	7.32	12.16
CaO	7.25	7.15	21.04	21.80	9.03	11.01	0.11	6.61	21.30
Na₂O	0.01	0.04	1.04	0.78	6.61	2.34	0.00	0.03	1.35
K ₂ O	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.15	0.01	0.00	0.00
H ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.07	0.00	0.00	0.00
Summe	100.26	99.51	100.01	99.48	100.09	99.69	99.36	99.55	99.67
s	3.006	2.970	1.901	1.913	2.538	6.244	0.000	3.015	1.886
Ti	0.004	0.005	0.013	0.008	0.000	0.224	0.993	0.002	0.017
AI	1.946	1.953	0.206	0.165	1,449	2.249	0.000	1.956	0.228
Cr	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.005	0.001	0.003	0.001
Fe ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.019	0.429	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	1.755	1.577	0.316	0.261	0.000	1.089	0.009	1.606	0.268
Mn	0.180	0.023	0.003	0.004	0.000	0.017	0.000	0.025	0.001
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ma	0.511	0.921	0.662	0.743	0.000	2.866	0.000	0.846	0.678
Ca	0.611	0.595	0.844	0.874	0.435	1.720	0.002	0.548	0.854
Na	0.001	0.006	0.076	0.056	0.575	0.663	0.000	0.005	0.098
ĸ	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.028	0.000	0.000	0.000
ОН	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.000	0.000	0.000	0.000
H ₂ O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Summe	8.016	8.052	4.021	4.025	5.016	17.535	1.006	8.005	4.031
X _{Mn}	0.225	0.369	0.677	0.740		0.654		0.345	0.717
X	0.001	0.001	0.004	0.002				0.001	0.004
An					43.0				

Programme für die Diffusionsmodellierungen

```
1 variabler Diffusionskoeffizient, variable Randkonzentration:
```

```
ckonstantradialvarD@anzahldeltar_, anzahldeltat_, diffkoeff_, aktivierungsenergie_,
abkühlungsrate_, kornradius_, kernkonzentration_, randkonzentrationanfang_,
randkonzentrationende_, Tanfang_, Tende_, messdatenplot_D := ModuleA
```

```
8deltar, deltat, radius = kornradius, d0 = diffkoeff, d, concrand,
 concrandende = randkonzentrationende, conckern = kernkonzentration, r, e, a, b,
 dlu, dlm, dlo, q, bis = anzahldeltat, m1, m2, m3, malt, conc, zeit, ta = Tanfang,
 te = Tende, k, swa = anzahldeltar, stüste, eakt = aktivierungsenergie,
 s = abkühlungsrate, gesamtzeit, deltatemp, datenplot = messdatenplot<,</pre>
Clear@Global`ergebnislistekonstantradialvarDD;
concrand@0D = randkonzentrationanfang;
stüste := swa + 1;
radius
deltar:=
            swa
                ta - te
gesamtzeit = ;
-s*0.000001;
gesamtzeit
deltat =
            bis
deltatemp = s * deltat * 0.000001;
   deltat * 365 * 24 * 60 * 60
k –
           deltar^2
                     eakt * 1000
r = k * d0 * ExpA-
8.31451 * Hta + 273.15L
                                       Ε;
    LogA concrandende E
b = -
                     ;
       gesamtzeit
p1 = TableForm@88"Radius @cmD", "Dt @aD",
    "Dr @cmD", "k*d", "# Stützstellen", "# Rechenschritte"<,
   8radius, deltat, deltar, r, stüste, bis<<, TableAlignments -> CenterD;
p2 = TableFormA99"D @ D", "Q @ D", "s @ D", "zeit @aD",
s mol Ma
    "Kernkonzentration", "Randkonzentration", "b"=, 8d0, eakt, s,
    gesamtzeit, conckern, concrandende, b<=, TableAlignments -> CenterE;
Print@p1D; Print@p2D;
conc@OD = ergebnislistekonstantradialvarD@OD = Table@conckern, 8u, stüste<D;
conc@f D := conc@fD = ergebnislistekonstantradialvarD@fD =
   TridiagonalSolve@d1u, d1m, d1o, Hmalt.conc@f - 1DLD;
concrand@f D := concrand@fD = concrand@f - 1D * Exp@-b * deltatD;
                                          eakt * 1000
d@f_D := d@fD = d0 * ExpA-
8.31451 * HHta + f * s * 10<sup>-6</sup> * deltatL + 273.15L
                                                                      Е;
Do@
 d@wD;
  8dlu, dlm, dlo< = 8Append@Table@-Hd@wD * k - d@wD * k iL, 8i, stüste - 2<D, 0D,
   Append@Prepend@Table@2 + 2 * d@wD * k, 8j, stüste - 2<D, 1 + 3 * d@wD * kD, 1D,
```

```
Prepend@Table@-Hd@wD * k + d@wD * k lL, 81, stüste - 2<D, -3 * d@wD * kD<;
malt := Table@Which@
```

i == j && i > 1 && i < stüste, 2 - 2 * d@wD * k,

```
i == j + 1 && i < stüste, d@wD * k - d@wD * k Hi - 1L,
                                      i == j - 1 \&\& i > 1, d@wD * k + d@wD * k Hi - 1L,
                                      i == 1 && j == 1, H1 - 3 * d@wD * kL,
                                      i == 1 \&\& j == 2, 3 * d@wD * k,
                                      i == stüste && j == stüste, 1,
                                      True, OD, 8i, stüste<, 8j, stüste<D;
       conc@wD; concrand@w + 1D;
       conc@wD = ReplacePart@conc@wD, concrand@w + 1D, stüsteD
       , 8w, 0, bis<D;
   p3 = TableFormA88ta, te<, 8d@0D, d@bisD<<,
       TableHeadings -> 99"T@℃D", "D @ _ D"=, 8"Anfang", "Ende"<=,
       TableAlignments -> CenterE; Print@p3D;
    skalaschritte = Table@i, 8i, 0, radius, deltar<D;</pre>
    temperaturschritte1 = Table@j, 8j, ta, te, deltatemp<D;</pre>
   temperaturschritte2 = TableA _____j + 273.15
                                                                          *10000, 8j, ta, te, deltatemp<E;
    zeitschritte = Table@k, 8k, 0, gesamtzeit, deltat<D;</pre>
   diffusionsliste1 = Transpose@8temperaturschritte1, Table@ d@wD, 8w, 0, bis, 1<D<D;
   diffusionsliste2 =
     Transpose@8temperaturschritte2, Table@Log@10, d@wDD, 8w, 0, bis, 1<D<D;
   concrandliste = Transpose@8zeitschritte, Table@concrand@wD, 8w, 0, bis, 1<D<D;
   diffplot1 = ListPlot@diffusionsliste1, PlotRange -> All,
       PlotJoined -> True, PlotLabel -> "DHTL", DisplayFunction -> IdentityD;
   diffplot2 = ListPlot@diffusionsliste2, PlotRange -> All, PlotJoined -> True,
       PlotLabel -> "Diffusionsgeschwindigkeit", DisplayFunction -> IdentityD;
   concrandplot = ListPlot@concrandliste, PlotRange -> All, PlotJoined -> True,
       PlotLabel -> "Randkonzentration", DisplayFunction -> IdentityD;
   Show@GraphicsArray@8diffplot1, diffplot2, concrandplot<D, ImageSize -> 8600, 100<D;
If@Head@datenplotD === Graphics, ergebnisplotkonstantradial = ListPlot@Join@
           Reverse@Transpose@8-skalaschritte, ergebnislistekonstantradialvarD@bisD<DD,
           {\tt Transpose} @8 {\tt skalaschritte, ergebnislistekonstantradialvarD} @bis {\tt D-CDD, constantradialvarD} @bis {\tt D-CDD, c
         PlotJoined -> True, PlotRange -> 880, radius<, All<,
         PlotStyle -> 8RGBColor@0, 1, 0D, Thickness@0.01D<,</pre>
         Frame -> True, FrameLabel -> 8"Radius @cmD", "Kat. p. FE"<,
         DisplayFunction -> Identity, ImageSize -> 288D;
               Show@datenplot, ergebnisplotkonstantradial, PlotRange -> All,
       ImageSize -> 288D, ergebnisplotkonstantradial =
       ListPlot@Transpose@8skalaschritte, ergebnislistekonstantradialvarD@bisD<D,
         PlotJoined -> True, PlotRange -> 880, radius<, All<,
         PlotStyle -> 8RGBColor@0, 1, 0D, Thickness@0.01D<, Frame -> True,
         FrameLabel -> 8 "Radius @cmD", "Kat. p. FE"<, ImageSize -> 288DD;
   1 = Table@Transpose@8skalaschritte, ergebnislistekonstantradialvarD@wD<D,
       8w, 0, bis, 5<D; temperaturschritte3 = Table@j, 8j, ta, te, 5 * deltatemp<D;
   bild = MultipleListPlot@l, PlotJoined -> True, SymbolShape -> None,
       PlotStyle -> 8Dashing@81, 0<D<, Frame -> True, PlotRange -> All, ImageSize fi 288D;
               Print@temperaturschritte3D;E
```

$2\,{\rm L}$ konstanter Diffusionskoeffizient, konstante Randkonzentration

```
homogenkonst@anzahldeltar_, anzahldeltat_, zeitschrittgröße_, diffkoeff_,
  aktivierungsenergie_, kornradius_, temp_, anfangconc_, messdatenplot_D := ModuleA
           8deltat = zeitschrittgröße, deltar, radius = kornradius, d0 = diffkoeff,
   d, r, e, a, b, dlu, dlm, dlo, q, bis = anzahldeltat, m1, m2, m3, malt, conc,
   zeit, te = temp, k, swa = anzahldeltar, stüste, eakt = aktivierungsenergie,
   gesamtzeit, datenplot = messdatenplot, daten = anfangconc<,
  Clear@Global`ergebnislistekonstantradialD;
  stüste := swa + 1;
  radius
deltar :=
              ;
swa
  gesamtzeit = bis * deltat;
  deltat * 365 * 24 * 60 * 60
k =
              deltar^{2}
                         eakt * 1000
  r = k * d0 * ExpA-
8.31451 * Hte + 273.15L
E;
       LogA concrandende E concrand@0D
  b = -
         gesamtzeit
                      eakt * 1000
  d = d0 * ExpA- 8.31451 * Hte + 273.15L
                                       Ε;
  p1 = TableForm@88"Radius @cmD", "Dt @aD", "Dr @cmD", "k*d",
       "# Stützstellen", "# Rechenschritte"<, 8radius, EngineeringForm@deltatD,
       deltar, r, stüste, bis<<, TableAlignments -> CenterD;
                            cm<sup>2</sup> kJ
D", "Q @ D", "zeit @aD", "T@°CD", "D @ CD",
s mol s
  p2 = TableFormA99"D<sub>0</sub>
     8ScientificForm@d0D, eakt, EngineeringForm@gesamtzeitD, te, d, <=,</pre>
    TableAlignments -> CenterE;
  Print@p1D; Print@p2D;
  conc@0D = ergebnislistekonstantradial@0D = daten;
  8d1u, d1m, d1o< = 8Append@Table@-Hr - r iL, 8i, stüste - 2<D, -rD,
    Append@Prepend@Table@2 + 2 * r, 8j, stüste - 2<D, 1 + 3 * rD, 1 + rD,
    Prepend@Table@-Hr + r lL, 81, stüste - 2<D, -3 * rD<;</pre>
           malt := Table@Which@
                      i == j && i > 1 && i < stüste, 2 - 2 * r,
                      i == j + 1 && i < stüste, r - r Hi - 1L,
                      i == j - 1 \&\& i > 1, r + r Hi - 1L,
                      i == 1 && j == 1, H1 - 3 * rL,
                      i == 1 \& \& j == 2, 3 * r,
                       i == stüste && j == stüste, 1 - r,
                         i == stüste && j == stüste - 1, r,
                      True, OD, 8i, stüste<, 8j, stüste<D;
  conc@f D := conc@fD = ergebnislistekonstantradial@fD =
     TridiagonalSolve@dlu, dlm, dlo, Hmalt.conc@f - 1DLD;
  Do@
   conc@wD, 8w, 0, bis<D;</pre>
  skalaschritte = Table@i, 8i, 0, radius, deltar<D;</pre>
  zeitschritte = Table@k, 8k, 0, gesamtzeit, deltat<D;</pre>
```

```
If@Head@datenplotD === Graphics, ergebnisplotkonstantradial = ListPlot@
   Join@Reverse@Transpose@8-skalaschritte, ergebnislistekonstantradial@bisD<DD,
    Transpose@8skalaschritte, ergebnislistekonstantradial@bisD<DD,
   PlotJoined -> True, PlotRange -> 880, radius<, All<,</pre>
   PlotStyle -> 8RGBColor@0, 1, 0D, Thickness@0.01D<,</pre>
   Frame -> True, FrameLabel -> 8"Radius @cmD", "Kat. p. FE"<,</pre>
   DisplayFunction -> Identity, ImageSize -> 288D;
      Show@datenplot, ergebnisplotkonstantradial, ImageSize -> 288D,
ergebnisplotkonstantradial =
 ListPlot@Transpose@8skalaschritte, ergebnislistekonstantradial@bisD<D,
   PlotJoined -> True, PlotRange -> 880, radius<, All<,</pre>
   PlotStyle -> 8RGBColor@0, 1, 0D, Thickness@0.01D<, Frame -> True,
   FrameLabel -> 8"Radius @cmD", "Kat. p. FE"<, ImageSize -> 288DD;
1 = Join@Table@Transpose@
    8-skalaschritte, ergebnislistekonstantradial@wD<D, 8w, 0, bis, 5<D, Table@
   Transpose@8skalaschritte, ergebnislistekonstantradial@wD<D, 8w, 0, bis, 5<DD;
 bild = MultipleListPlot@1, PlotJoined -> True, SymbolShape -> None,
 PlotStyle -> 8RGBColor@1, 0, 0D<, Frame -> True, PlotRange -> All,
```

```
ImageSize fi 288, DisplayFunction fi IdentityD; Show@datenplot, bildD; E
```