

DER EINFLUSS DER KANALKOMPONENTEN H₂O, CO₂ UND Na⁺ AUF DIE OBERE STABILITÄT VON Mg-CORDIERIT EINE EXPERIMENTELLE PILOTSTUDIE UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DAS GRANAT-CORDIERIT-GEOBAROMETER

Peter W. Mirwald & Erich Knop

Mit 4 Abbildungen

Zusammenfassung:

Die in Metapeliten und aluminiumreichen Magmatiten häufig auftretende Paragenese Cordierit-Granat kann zu geothermobarometrischen Berechnungen verwendet werden. In einer experimentellen Pilotstudie wurde der Einfluß von H₂O, CO₂ und Na⁺ auf die obere Stabilitätsgrenze von Mg-Cordierit untersucht. Die Ergebnisse zeigen ein nur gering temperaturabhängiges dP/dT-Verhalten für komplexe Fluidzusammensetzungen im Bereich 600 bis 800°C. Die Auswertung der Experimente anderer Autoren an Fe-Cordierit läßt die Übertragung dieses Ergebnisses auf das andere Endglied zu. Es wird ein Modell vorgeschlagen, in dem der Mg-Fe-Austausch zwischen Cordierit und Granat weitgehend temperaturunabhängig ist. Verfügbare experimentelle Daten des Systems MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂ scheinen dieses Modell nicht zu widerlegen. Ein Vergleich von Druckberechnungen an natürlichen Paragenesen aus der Literatur mit den P-Daten, die mit unserem Modell berechnet wurden, ergibt eine überraschend gute Übereinstimmung. Die ungefähre Unsicherheit dieses neuen Geobarometers liegt bei ±0,5 kbar.

Abstract:

The occurrence of coexisting cordierite and garnet in metapelites and aluminous magmatites is considered as a geothermobarometer. In an experimental pilot study the influence of H₂O, CO₂ and Na⁺ on the upper stability of Mg-cordierite has been investigated. The results obtained at complex fluid composition indicate an almost temperature independent dP/dT-behavior in the range of 600-800°C. The evaluation of previous experimental work on Fe-cordierite stability suggests that the above finding of a temperature independent behavior of the upper stability boundary of Mg-cordierite may also be valid for the Fe-endmember. This leads to the model of an almost temperature independent behavior of the Mg/Fe-exchange between cordierite and garnet. Available experimental data in the system MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂ do not seem to contradict the model. The comparison of pressure data from fieldpetrological literature, relying on different parageneses with the pressure determinations according to our model, yields a surprisingly good agreement, suggesting uncertainty in determination of the order of some ±0.5 kbar.

1. Einleitung

Mischkristallbildungen in einer Mineralparagenese sind, abgesehen von den stofflichen Voraussetzungen, von Druck und Temperatur abhängig. In metamorphen und magmatischen Gesteinen lassen sich damit im Prinzip Informationen über die Entstehungsbedingungen gewinnen, vorausgesetzt, nachfolgende Veränderungen führen nicht zu Überprägung bzw. Reequilibration.

Cordierit ((Mg,Fe)₂Al₄Si₅O₁₈) stellt in hochgradigen Metapeliten wie in aluminösen sauren Magmatiten eine solche Mineralphase dar. Seit langem wird die vorwiegend barometrische Funktion der Mg-Fe-Austauschreaktion Cordierit = Mg/Fe-Granat + Aluminiumsilikat + Quarz diskutiert, wenngleich die Überprüfung der Naturbefunde mittels experimenteller Untersuchungen bislang nur im chemisch relativ einfachen Modellsystem MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O durchgeführt wurde. Die eingehendere Analytik von

Cordieriten verschiedenster Herkunft zeigt jedoch, daß dieses Mineral weitere Komponenten, wie Na⁺ und Fluidphasen (H₂O, CO₂, Edelgase, Kohlenwasserstoffe), in geringen und unterschiedlichen Mengen enthält. Somit sind auch diese Komponenten Kandidaten für P-T-abhängige Austauschreaktionen mit koexistierenden Phasen.

Eine der Realität angenäherte Zusammensetzungsformel für Cordierit ist:



mit $0 < a < 0,15$, $0 < b < 0,6$ und $0 < c < 0,5$, wobei vermutlich für Natrium eine Substitutionsreaktion $\text{Si}^{4+} = \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+}$ gegeben ist.

Die bezüglich der Si/Al-Verteilung geordnete orthorhombische Cordieritstruktur, welche die petrologisch relevante Phase ist, baut sich aus (Si₄Al₂O₁₈)-Ringen auf, die in c-Richtung gestapelt sind. Seitlich und vertikal sind die Ringe über eckenverknüpfende (Si,Al)O₄-Tetraeder verbunden. Zusätzliche Verknüpfungen ergeben sich über oktaedrisch koordinierte Mg/Fe(Mn)-Ionen. Aufgrund der stets gewährten Al-Si-Al-Si-Abfolge wird der Cordierit zu den Gerüstsilikaten gezählt. Die physikalischen Eigenschaften weisen ihn jedoch eher als Ringsilikat aus.

Die Na⁺-, sowie die Fluid-Komponenten H₂O, CO₂, Edelgase etc., besetzen die Kanäle der Struktur. Während Natrium aufgrund seiner Position im Ringzentrum relativ fest an die Struktur gebunden ist (vermutete Substitution: $\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} = \text{Si}^{4+}$), sind die Fluidkomponenten im aufgeweiteten Kanallumen zwischen den Sechseringen positioniert. Sie nehmen dort, wie IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, bestimmte Orientierungen ein (GOLDMAN et al., 1977, ARMBRUSTER & BLOSS, 1982 und ARMBRUSTER, 1986). Die deutlich geringere Wechselwirkung mit dem Kristallgitter ergibt sich bereits aus der Tatsache, daß H₂O und CO₂ thermisch relativ leicht aus der Struktur zu entfernen sind.

Eine Reihe von experimentellen Untersuchungen lieferten einen Überblick über den P-T-abhängigen Einbau von H₂O in Mg-Cordierit (z B. MIRWALD & SCHREYER, 1977; MEDENBACH

et al., 1980; MIRWALD et al., 1979; GUNTER, 1977). Entsprechende Untersuchungen mit CO₂ (ARMBRUSTER & BLOSS, 1982; MIRWALD, 1984; MIRWALD & Le BRETON, 1985; LE BRETON & SCHREYER, 1993) führten zu einer prinzipiellen Übersicht über den Einbau in Mg-Cordierit, obwohl die Mechanismen hier komplexer sind als bei H₂O. Das binäre System H₂O-CO₂ wurde bislang lediglich von JOHANNES & SCHREYER (1981) experimentell untersucht.

Unter dem Gesichtspunkt von P-T-abhängigen, einfachen Austauschreaktionen ergeben sich drei verschiedene Möglichkeiten:

- Fluid-Austauschreaktion:
Cordierit ↔ interkristalline Fluidphase
- Na-Austauschreaktion:
Cordierit ↔ Albit
- Mg/Fe-Austauschreaktionen:
 - a) Cordierit ↔ Pyrop/Almandin (+ Alumosilikat + Quarz), welche jedoch nur im Bereich $0 < X_{\text{Mg}}^{\text{Crd}} < 0,8$ gilt. Bei höheren X_{Mg} -Gehalten treten anstelle des Granats Orthopyroxen und/oder Talk als Austauschpartner auf.
 - b) Cordierit ↔ Spinell/Hercynit + Quarz
 - c) Cordierit + Kalifeldspat ↔ Biotit + Alumosilikat

Untersuchungen der Fluidphase in Cordierit mit dem Ziel, geothermobarometrische Daten zu gewinnen, müssen in einem relativ unübersichtlichen System erfolgen. Die geringe Bindung der Fluidkomponenten an die Cordieritstruktur läßt bei wechselnden P-T-Bedingungen relativ schnelle Anpassung bzw. Austausch mit der interkristallinen Gasphase erwarten (MIRWALD et al., 1986), sodaß hier wahrscheinlich nur in besonderen Fällen verlässliche P-T-Informationen abzuleiten sind. Im Gegensatz zur Fluid-Austauschreaktion ist die von der Fluidphase beeinflusste P-T-Stabilitätsgrenze des Cordierits experimentellen Untersuchungen zugänglich. Bei jeweiliger Festlegung bestimmter Fluidzusammensetzungen lassen sich mit solchen Experimenten verlässliche P-T-Daten gewinnen.

Für die zweite Art von Austauschreaktion scheint die Möglichkeit einer geothermobarometrischen Auswertbarkeit wesentlich günstiger, obwohl hierzu bislang kaum systematische Untersuchungen vorliegen. Über experimentellen Einbau von Natrium in Mg-Cordierit bei erhöhten P-T-Bedingungen berichtete erstmals MIRWALD (1983). Eine anschließende Pilotstudie in dem Modellsystem Mg-Cordierit-1n NaOH und Mg-Cordierit-NaOH-Albit im P-T-Bereich 1–8 kbar und 650–850 °C, ergab eine inverse Korrelation zwischen Na-Gehalt des Cordierits und Temperatur (MIRWALD, 1986). Der Einfluß des Druckparameters scheint gering. Die für dieses Geothermometer abgeschätzte Unsicherheit liegt im Bereich von 30 K.

Strukturelle und kristallchemische Überlegungen erlauben anzunehmen, daß diese Temperaturabhängigkeit auch für Fe-führende Cordierite gilt. Ungeklärt ist jedoch bislang, ob und in welchem Ausmaß die Aktivität der Natriumkomponente durch andere Fluidkomponenten, die in natürlichen Systemen stets vorhanden sind, beeinflußt wird.

Über die Eignung der dritten Art von Austauschreaktionen als Geobarometer wird seit langem diskutiert (s. Kap. 3), wobei sich die Überlegungen sowohl an feldpetrologischen, als auch an experimentellen Ergebnissen orientierten (THOMPSON, 1976; HOLDAWAY & LEE, 1977; KORIKOVSKI, 1979; LAVRENT'ÉVA & PERCHUK, 1981; PERCHUK et al., 1981). Die Mg/Fe-Austauschreaktion zwischen Cordierit und Granat tritt in Metapeliten sehr häufig auf. Sie soll in dieser Untersuchung eingehender betrachtet werden. Die beiden anderen Austauschreaktionen liegen außerhalb des Rahmens dieser Studie.

Für die Mg/Fe-Austauschreaktion Cordierit-Granat liegen vergleichsweise viele feldpetrologische, aber auch eine Reihe experimenteller Befunde vor. Die experimentellen Untersuchungen, die neben phasenpetrologischen Zusammenhängen und P-T-Stabilität der Komponenten auch auf kristallchemische Aspekte abzielen, wurden alle in dem vereinfachenden Modellsy-

stem MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂ durchgeführt, sei es bei fluidfreien („trockenen“) oder hydrischen Reaktionsbedingungen (vergl. HENSEN & GREEN, 1971 und 1973; CURRIE 1974; ARANOVICH & PODLESSKII, 1983; NEWTON, 1972; LE BRETON & MIRWALD, 1985; MUKHOPADHYAY & HOLDAWAY, 1994). Erste Daten über den Einfluß der reinen CO₂-Komponente, sowie unterschiedlich zusammengesetzter Fluidkomponentengemische (H₂O, CO₂ und Na⁺) auf die obere Druckstabilität von Mg-Cordierit wurden von MIRWALD (1984) und MIRWALD & LE BRETON (1985) vorgestellt.

2. Auswirkungen unterschiedlicher Kanalkomponenten auf die obere Druckstabilität von Mg-Cordierit

Eine Abschätzung der Druckabhängigkeit der Mg/Fe-Austauschreaktion zwischen Cordierit und Granat setzt zunächst die Kenntnis der P-T-Stabilitätsgrenze der beiden Cordieritendglieder voraus. Die experimentellen und feldpetrologischen Befunde ergeben für Mg/Fe-Cordierit einen P-Stabilitätsbereich bis zu 10 kbar. Eine entscheidende Rolle spielt hierbei die Temperaturabhängigkeit dieser Stabilitätsgrenze, wobei die Frage nach der Auswirkung der Fluidphasen H₂O, CO₂ und der Na⁺-Komponente auf das jeweilige P-T-Gleichgewicht im Vordergrund steht. Der Einbau dieser chemisch sehr verschiedenartigen Komponenten in Cordierit verändert dessen Stabilitätsfeld und wirkt sich damit auch auf den Mg/Fe-Austausch mit der jeweils koexistierenden Phase, z.B. Pyral-Granat, Biotit, pleonastischer Spinell, Mg-reicher Orthopyroxen und Talk, aus. Aus Gründen der einfacheren Handhabung der Experimente ist es klar, für diese Untersuchungen Mg-Cordierit heranzuziehen, trotz der Tatsache, daß hier die H₂O-haltige Abbauparagenese Talk + Quarz + Alumosilikat bzw. die äquivalente, trockene Gleichgewichtsparagenese enstatitischer Orthopyroxen + Quarz + Alumosilikat petrologisch nicht relevant ist.

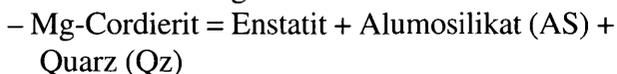
Mit Hilfe dieser Ergebnisse lassen sich zunächst Rückschlüsse auf die Stabilität des reinen Fe-Endglieds bzw. allgemein auf die Stabilität der Mischkristallphase im Gleichgewicht mit Granat + Quarz + Alumosilikat ziehen. Die abgeleiteten Druckabschätzungen können sodann mit P-T-Ergebnissen verglichen werden, die an anderen, in natürlichen Systemen räumlich eng benachbarten P-T-sensitiven Paragenesen gewonnen worden sind.

2.1 Experimentelles

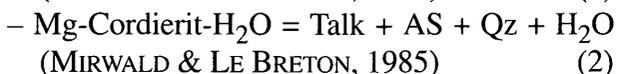
Die nachfolgend dargestellten Versuche wurden mit einer Kolben-Zylinder-Hochdruckkammer in quasihydrostatischen Salzzellen im P-T-Bereich bis zu 15 kbar und zwischen 600 und 900°C durchgeführt. Die Temperaturregelung der Versuche von maximal 4 Tagen Dauer erfolgte mit Hilfe von Ni/CrNi-Thermoelementen. Die verwendeten Goldkapseln faßten bis zu 40 mg Probenmaterial. Silberoxalat diente zur Erzeugung einer CO₂-Gasphase. Ausgangsmaterial war Si/Al-geordneter Mg-Cordierit (Deltawert: 0,24° 2θ), die Paragenesen Talk + Quarz + Alumosilikat und Enstatit + Quarz + Alumosilikat wurden durch Abbaureaktionen aus dem Cordieritmaterial hergestellt.

2.2 Ergebnisse

Es wurden Pilotuntersuchungen an folgenden Reaktionen durchgeführt:



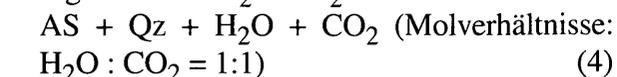
(LE BRETON & MIRWALD, 1985)



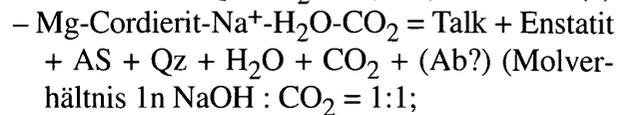
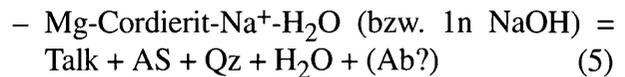
(MIRWALD & LE BRETON, 1985)



(MIRWALD & LE BRETON, 1985)



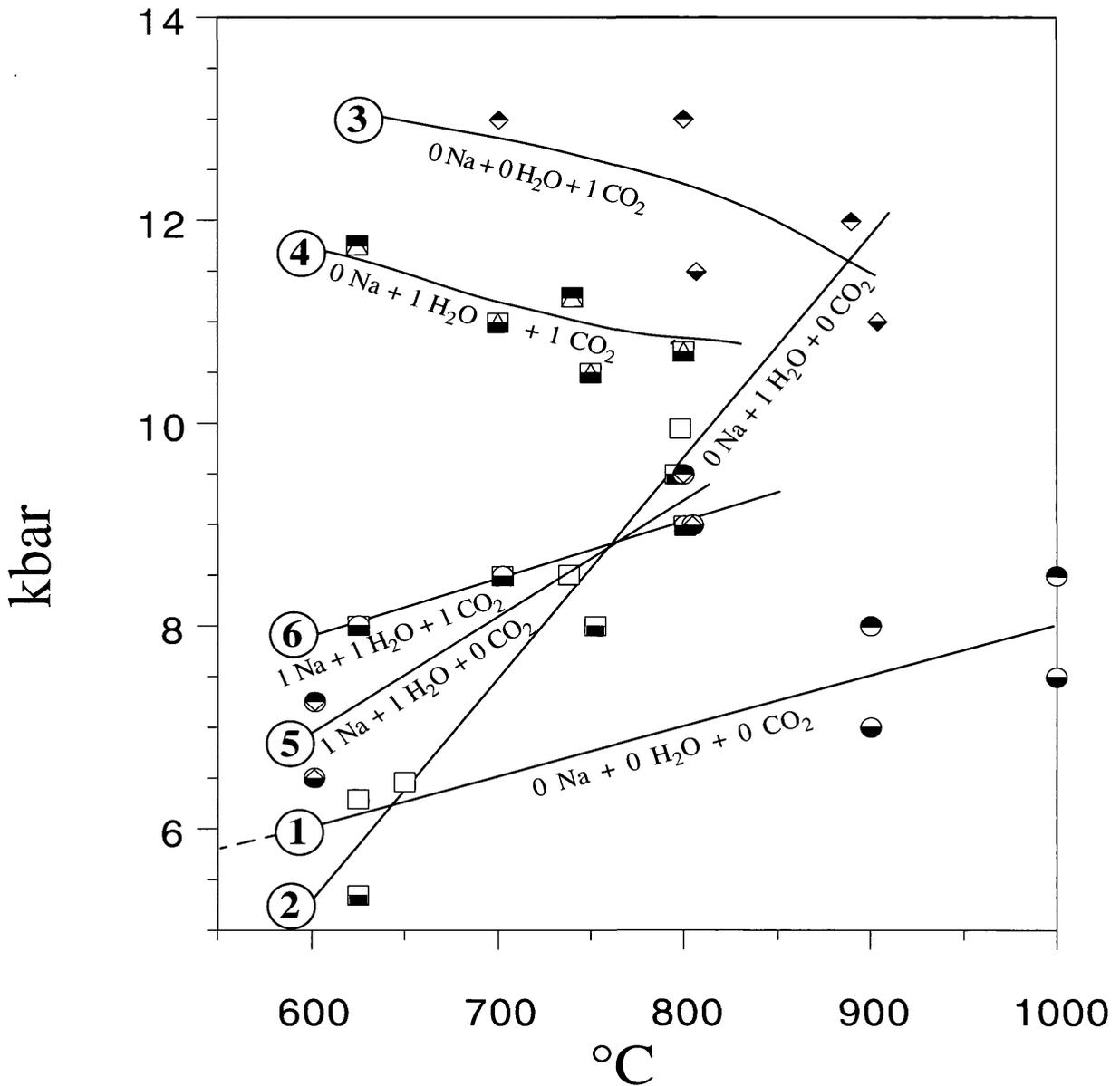
(Molverhältnisse: H₂O : CO₂ = 1:1)



(MIRWALD & LE BRETON, 1985)

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abb. 1 übersichtsmäßig dargestellt. Wesentlich an den Ergebnissen ist der deutliche Einfluß der verschiedenen „Kanalkomponenten“. Es ergeben sich folgende qualitative Ergebnisse:

- Die „trockene“ Abbaureaktion (1) ergibt für Mg-Cordierit die niedrigste Druckstabilität. Der Vergleich mit der von NEWTON (1972) durchgeführten Untersuchung ergibt ausreichende Übereinstimmung hinsichtlich der P-T-Lage; bezüglich der dP/dT-Steigung der Abbaukurve ergibt sich mit ca. 5 K/bar eine ausgezeichnete Übereinstimmung.
- Der Abbau von Mg-Cordierit bei hydrischen Bedingungen ($P_{\text{total}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$) (2) bewirkt eine deutlich steilere, positive dP/dT-Steigung gegenüber der trockenen Abbaureaktion. Dies führt mit steigender Temperatur zu einer deutlich höheren Druckstabilität ($dP_{800^\circ\text{C}} = 2,5 \text{ kbar}$).
- Eine dramatische Vergrößerung des Stabilitätsfelds bewirkt die Fluidkomponente CO₂ (3). Charakteristisch ist die negative dP/dT-Steigung der Abbaukurve. Inwieweit die bei 900°C durchgeführten Versuche noch innerhalb einer erweiterten Temperaturstabilität liegen, ist ungeklärt.
- In einem H₂O-CO₂-Fluidphasengemisch (4) ergibt – in Konsequenz der Reaktionen (2) und (3) – eine zunehmende CO₂-Komponente eine kontinuierliche Änderung der ursprünglich positiven dP/dT-Steigung der oberen Stabilitätsgrenze (Reaktion 2: dP/dT = +24 bar/K) in eine negative (dP/dT = ca. -5 bar/K).
- Wie die Ergebnisse der Reaktion (5) zeigen, bewirkt der Einbau von H₂O und Na⁺ – neben einer geringen Druckstabilisierung von Cordierit – gleichzeitig eine Verflachung der po-



- ● reaction 1 : Mg-cordierite = enstatite + Al₂SiO₅ + quartz (LE BRETON & MIRWALD, 1985)
 - □ reaction 2 : Mg-cordierite(H₂O) = talc + Al₂SiO₅ + quartz + H₂O (MIRWALD & LE BRETON, 1985)
 - ◆ ◆ reaction 3 : Mg-cordierite(CO₂) = enstatite + Al₂SiO₅ + quartz + CO₂ (MIRWALD & LE BRETON, 1985)
 - ◻ ◻ reaction 4 : \$Mg-cordierite(H₂O,CO₂) = talc + enstatite + Al₂SiO₅ + quartz + H₂O + CO₂ (moles H₂O : CO₂ = 1 : 1)
 - ◐ ◑ reaction 5 : Mg-cordierite(Na⁺,H₂O) = talc + Al₂SiO₅ + quartz + H₂O + (albite ?)
 - ◒ ◓ reaction 6 : Mg-cordierite(Na⁺,H₂O,CO₂) = talc + enstatite + Al₂SiO₅ + quartz + H₂O + CO₂ + (albite ?) (moles Na⁺ : CO₂ = 1 : 1) (MIRWALD & LE BRETON, 1985)
- \$: Si/Al-disordered hexagonal high-cordierite

Abb. 1: Ergebnisse des experimentell untersuchten Einflusses der Kanalkomponenten Na⁺, CO₂ und H₂O auf die obere Druckstabilitätsgrenze von Mg-Cordierit. Die Beschriftung der Reaktionskurven gibt die Verhältnisse der Kanalkomponenten im Gleichgewicht an.

sitiven dP/dT -Steigung; aus Analogiegründen kann davon ausgegangen werden, daß die experimentell schwierig durchzuführende „trockene“ Reaktion Mg -Cordierit- Na_2CO_3 im Vergleich zu Reaktion (3) eine ebenfalls geringere, negative dP/dT -Steigung aufweist.

- f) Die Reaktion mit einer gemischten Fluidphase (6) ergibt keine wesentliche Veränderung der Druckstabilität gegenüber der rein hydri-schen (2) und $H_2O + Na^+$ -Reaktion (5), jedoch eine signifikante Abnahme der dP/dT -Steigung, welche für die gewählte Fluidzusammensetzung bei +5 bar/K liegt und damit etwa der Steigung der trockenen Abbaureak-tion (1) entspricht. Unbeantwortet bleibt bei dieser Pilotstudie die Frage, inwieweit sich die thermische Stabilität des Cordierits je-weils zu höheren und niedrigeren Temperatu-ren erweitert.

Aus den Pilotexperimenten ergibt sich folgen-de Schlußfolgerung: Bei Anwesenheit eines intermediären H_2O - CO_2 -Fluids heben sich die un-terschiedlichen Einflüsse der Kanalkomponenten auf die Temperaturabhängigkeit der oberen Druckstabilitätsgrenze des Na -haltigen Cordie-rits gegenseitig auf. Dies führt zu einer weitge-henden Temperaturunabhängigkeit der Cordie-rit-Abbaureaktion. Dieser Befund ist von großem petrologischen Interesse und wird nach-folgend diskutiert.

3. Diskussion

3.1 Zur Druckstabilität von Fe-Cordierit

Die verschiedentlich durchgeführten experi-mentellen Untersuchungen der Druckstabilität von Fe-Cordierit ergeben ein unklares Bild. Während für die Abbaureaktion Fe -Cordierit = Hercynit + Qz bei hohen Temperaturen ($> 750^\circ C$) phasenpetrologische Überlegungen im Zusam-menhang mit einigen experimentellen Daten eine negative Steigungscharakteristik ergeben (RICHARDSON, 1968 und HOLDAWAY & LEE,

1977), ist das Ergebnis für die tiefertemperierte Abbaureaktion Fe -Cordierit = Almandin + Silli-manit + Qz kontrovers. Frühere Untersuchungen dieser Reaktion bei hydri-schen Bedingungen (RICHARDSON, 1968; WEISBROD, 1973, und HOLDAWAY & LEE, 1977) ergaben im Tempera-turbereich zwischen 600 und $800^\circ C$ und Drücken zwischen 3 und 4 kbar eine negative dP/dT -Steigung von ca. -5 bar/K. Eine kürzlich veröffentlichte erneute Untersuchung dieser Re-aktion von MUKHOPADHYAY & HOLDAWAY (1994) ergibt jedoch eine positive dP/dT -Steigung von $+5$ bar/K im Druckbereich von $2-3$ kbar (Abb. 2). Dieses Ergebnis scheint eine Bestätigung thermodynamischer Abschätzun-gen von MARTIGNOLE & SISI (1981) und ARANO-VICH & PODLESSKII (1983) zu sein.

Eine kritische Durchsicht der Versuchsdurch-führung bei den verschiedenen Autoren führt je-doch zu dem Schluß, daß alle bisherigen Unter-suchungen nicht im strengen Sinn bei rein hydri-schen Bedingungen durchgeführt worden sind. Bei sämtlichen Untersuchungen wurde das Aus-gangsmaterial der Versuche, entsprechend der vielfach üblichen Methode der Probenhomoge-nisierung, unter Aceton (CH_3COCH_3) gemischt (beschrieben bei RICHARDSON, 1968; WEISBROD, 1973; ARANOVICH & PODLESSKIJ, 1982 und MUKHOPADHYAY & HOLDAWAY, 1994; zu verm-uten bei HOLDAWAY & LEE, 1977; vergl. auch MUKHOPADHYAY & HOLDAWAY, 1994). Damit wurde sehr wahrscheinlich neben H_2O auch CO_2 als zunächst adsorptiv gebundene Kompo-nente in die Fluidphase der Reaktion einge-bracht. Eigene Untersuchungen an derartig be-handelten Cordieritproben zeigten, daß – selbst nach Ausheizen des Probenmaterials bei ca. $100^\circ C$ nach Versuchsbeendigung – neben H_2O -auch CO_2 -Banden im IR-Spektrum des Reak-tionsprodukts vorhanden waren! Dies bedeutet für die zitierten Untersuchungen an Fe-Cordie-rit, daß vermutlich stets, wenn auch in un-terschiedlich großen Anteilen, CO_2 in der Fluid-phase vorhanden war.

Im Vergleich zu den im vorigen Kapitel dar-gestellten Versuchen an Mg -Cordierit ergibt sich damit für Fe-Cordierit eine Situation, die mit

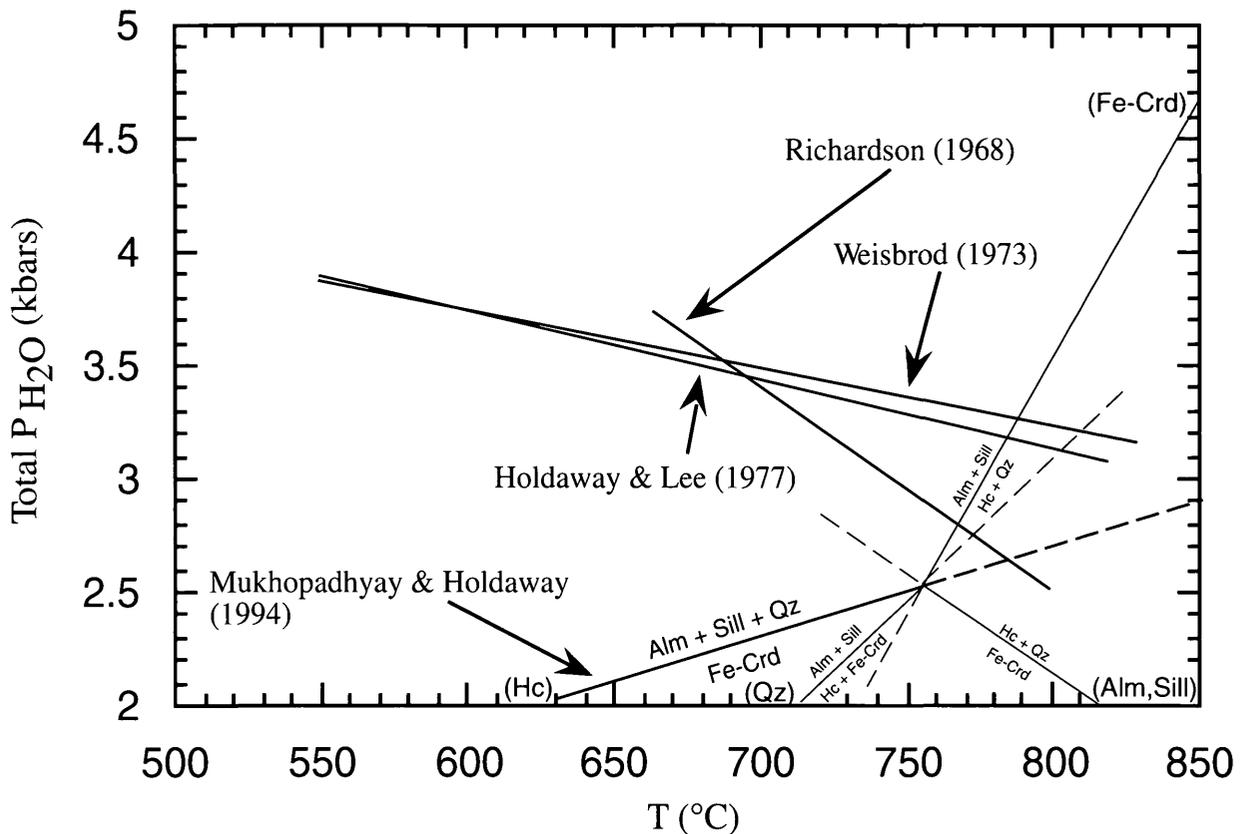


Abb. 2: Die experimentell bestimmte univariante Abbaureaktion $\text{Fe-Crd.} = \text{Alm} + \text{Sill} + \text{Qz} + \text{V}$ unter der Bedingung $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{total}}$ im System $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Dargestellt sind die Ergebnisse von vier Arbeitsgruppen (RICHARDSON, 1968; WEISBROD, 1973; HOLDAWAY & LEE, 1977 und MUKHOPADHYAY & HOLDAWAY, 1994). Von einem invarianten Punkt ausgehend wurden zusätzlich univariante Gleichgewichtslinien für Reaktionen gezeichnet, an denen Hercynit beteiligt ist: Die Gerade $\text{Alm} + \text{Sill} = \text{Hc} + \text{Qz}$ wurde von BOHLEN et al. (1986) bestimmt, die Gerade $\text{Fe-Crd} = \text{Hc} + \text{Qz}$ ist eine Abschätzung von HOLDAWAY & LEE (1977); die Gerade $\text{Alm} + \text{Sill} = \text{Hc} + \text{Fe-Crd}$ wurde von MUKHOPADHYAY & HOLDAWAY (1994) mit Hilfe der Schreinemakers-Analyse konstruiert. reiche des reinen Fe- bzw. Mg-Endglieds aus den Abb. 1 + 2.

den Reaktionen (2) und (3) vergleichbar ist. Der für Mg-Cordierit erbrachte experimentelle Befund, daß eine komplex gemischte Fluidphase aus $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{Na}^+$ zu einer geringen, wenn nicht vernachlässigbaren Temperaturabhängigkeit der Abbaureaktion von Mg-Cordierit führt, wird hier für Fe-Cordierit übernommen – auch wenn hier die Abbauparagenese aus anderen Phasen, nämlich aus Almandin + Alumosilikat + Quarz, besteht. Diese Annahme impliziert zugleich, daß der Mg/Fe-Austausch der Gleichgewichtsparagenese Cordierit + Granat + Alumosilikat + Quarz in erster Linie nur druckabhängig sein sollte.

3.2 Versuche im System (Mg,Fe)-Cordierit-(Mg,Fe)-Granat-Alumosilikat-Quarz

Das Mg/Fe-Austauschverhalten zwischen (Mg,Fe)-Cordierit und (Mg,Fe)-Granat – unter dem Gesichtspunkt geothermobarometrischer Anwendung – war bereits in einer relativ großen Zahl Gegenstand von experimentellen Untersuchungen (CURRIE, 1971; HENSEN & GREEN, 1971 und 1973; HOLDAWAY & LEE, 1977; ARANOVICH & PODLESSKII, 1983 und LAVRENT'eva & PERCHUK, 1981).

Diese experimentellen Arbeiten waren auf das Modellsystem $\text{MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

beschränkt. Lediglich ARANOVICH & PODLESSKII (1983) haben auch Versuche mit H₂O-CO₂-Fluidgemischen durchgeführt. Auch hier stellt sich die Frage, inwieweit CO₂ als Acetonderivat in den Reaktionen eine Rolle gespielt hat. Bei den „trockenen“ Untersuchungen von HENSEN & GREEN (1971, 1973) spielt CO₂ ebenfalls eine Rolle. Es wurden dort Graphitkapseln für das cordieritische Probenmaterial verwendet.

Eine Übersicht der relevanten Daten unter Einbeziehung der P-T-Daten der reinen Endglieder ist in Abb. 3 zusammengestellt worden.

Von allen Bearbeitern wird versucht, aus den Daten einen erheblichen Temperatureinfluß auf den Druckparameter abzuleiten. Dabei geht z.B. CURRIE (1971) in Übereinstimmung mit RICHARDSON (1968) von einer negativen dP/dT-Steigung für die Reaktion Fe-Cordierit = Almandin + AS + Qz aus, während ARANOVICH & PODLESSKII (1983) aufgrund der Daten von LAVRENT'EVA & PERCHUK (1981) und in Analogie zur Abbaureaktion von Mg-Cordierit von einer positiven dP/dT-Steigung dieser Reaktion ausgehen.

Die Daten lassen keinen eindeutigen Trend der Temperaturabhängigkeit erkennen. Falls eine geringe Abhängigkeit bestehen sollte, so tritt diese möglicherweise aufgrund experimenteller Unzulänglichkeiten (beschränkter Datenumfang, unzureichende Charakterisierung der Probenmaterialien, Probleme in der Kompatibilität der Experimente) in den verschiedenen Datensätzen nicht zutage. Die Ergebnisse für die beiden Endglieder legen eine maximale Temperaturabhängigkeit von 0,2 K/bar nahe. D.h., bei einer Temperatur von 700 ± 100°C wäre eine Druckvarianz von P = ±0,5 kbar gegeben. Die von den verschiedenen Autoren angegebene Druckunsicherheit der Experimente liegt ebenfalls in der Größenordnung von maximal ±0,5 kbar.

Als wesentliche Einschränkung gilt für alle bisherigen experimentellen Untersuchungen, daß die in natürlichen Cordieriten bei verschiedenen H₂O-CO₂-Mischungsverhältnissen stets angetroffene Natriumkomponente als Para-

meter unberücksichtigt blieb. Die an Mg-Cordierit durchgeführten Pilotexperimente zeigen jedoch, daß alle Kanalkomponenten einen wesentlichem Einfluß auf die Stabilität von (Mg)-Cordierit haben, wobei die Natriumkomponente besonders in Richtung einer Temperaturunabhängigkeit der Gleichgewichtsreaktion wirkt.

3.3 Vergleich experimenteller Daten mit feldpetrologischen Ergebnissen

Für den Vergleich zwischen experimentellen und feldpetrologischen Befunden ist eine wichtige Voraussetzung erfüllt: Die durchgeführten Experimente mit Mg-Cordierit nähern sich in ihrer Komponentenvarianz den Gegebenheiten bei natürlichen Cordieriten. Dies gilt nicht für Granat, dessen Zusammensetzung sich auf die binäre Mischreihe Pyrop-Almandin beschränkt.

Falls sich die prinzipiellen Ergebnisse, die an Mg-Cordierit gewonnen wurden, auf das andere Endglied, Fe-Cordierit, und den intermediären Mischkristallbereich übertragen lassen, müssen die Druckabschätzungen, die mittels anderer Paragenesen in benachbarten Positionen getroffen wurden, die gleiche Druckgröße ergeben.

Für den Vergleich wurde eine Reihe neuerer Arbeiten in der Literatur so ausgewählt, daß damit der größte Teil des Mg-Fe-Systems abgedeckt wurde. Eine Druckkorrektur von ±0,5 kbar, wie sie aus dem oben entwickelten Modell anzubringen wäre, wenn die betrachtete Paragenese der oberen oder unteren Temperaturgrenze (600 bzw. 800°C) sehr nahekommt, wurde zunächst nicht durchgeführt. In Abb. 4 sind die Daten dargestellt.

Der Vergleich mit den P-Werten, die aus anderen Paragenesen ermittelt wurden, ist in erster Näherung sehr befriedigend. Die Druckunsicherheit dieses neuen, semiempirischen Barometers liegt bei ±0,5 kbar.

Die Betrachtung der Auswertung ergibt zunächst, daß der für Granat ermittelte P-Wert

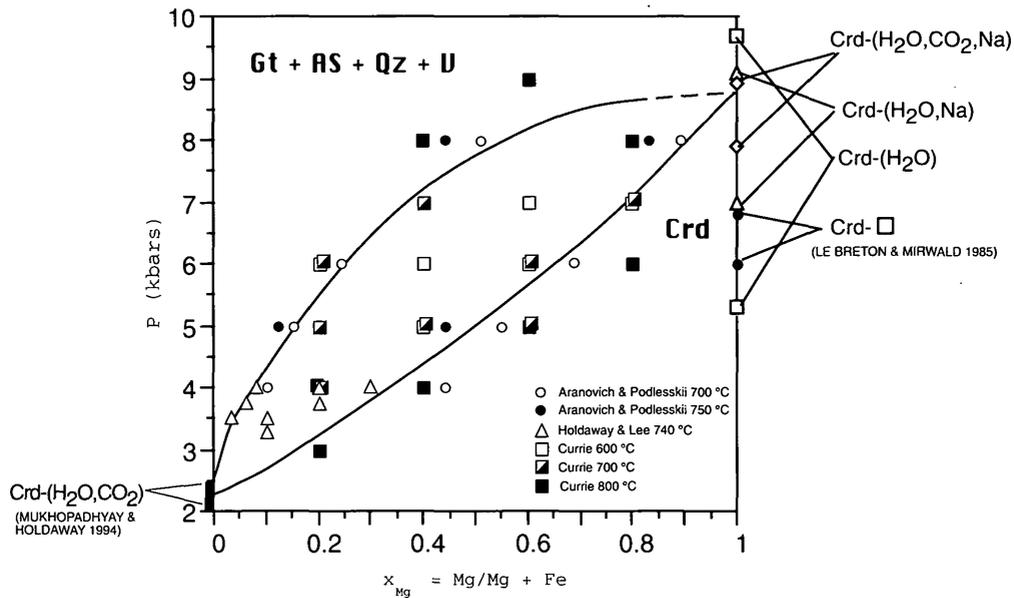


Abb. 3: Die experimentell bestimmte divariante Abbaureaktion (Mg,Fe)-Cordierit = (Mg,Fe)-Granat + AS + Qz + V nach Daten von CURRIE (1971), ARANOVICH & PODLESSKII (1983) und LEE & HOLDAWAY (1977). Zusätzlich eingetragen sind die Stabilitätsbereiche des reinen Fe- bzw. Mg-Endglieds aus den Abb. 1 + 2.

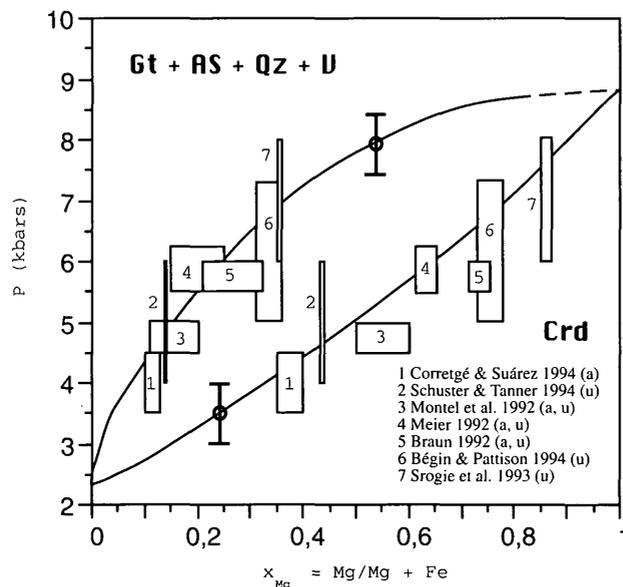


Abb. 4: X_{Mg} -P-Diagramm: Eingetragen sind die P-Bestimmungen von sieben Arbeitsgruppen an verschiedenen Paragenesen. Zusätzlich eingezeichnet ist das in dieser Arbeit vorgestellte Geobarometer aus Abb. 3. Die Breite der Rechtecke gibt die Bandbreite der Granat- und Cordierit-Analysen wieder, die Länge der Rechtecke entspricht den P-Abschätzungen der Autoren. Die Fehlerbalken deuten die Temperaturabhängigkeit der Reaktion an.

(a) = vom Mg/Fe-Austausch der dargestellten Reaktion abhängige Geobarometer: Mg-Crd+Py+Sill+Q: MARTIGNOLE & SISI (1981). Crd+Gt+Sill+Q: WELLS (1979), HOLDAWAY & LEE (1977), PERCHUK et al. (1981), PERCHUK & LAVRENT'ÉVA (1983), NEWTON (1972) und THOMPSON (1976).

(u) = vom Mg/Fe-Austausch der dargestellten Reaktion unabhängige Geobarometer: Gt+Rt+Sil+Ilm+Qz (GRAIL): BOHLEN et al. (1983) und BERMAN (1991, „TWEEQU“). Gt+Rt+Ilm+Plg+Qz (GRIPS): BOHLEN & LIOTTA (1986). Gt+Ky(Sil)+Plg+Qz (GASP): KOZIOL & NEWTON (1988) und PERCHUK et al. (1981). Crd+Spi+Qz (CSQ): VIELZEUF (1983), BERMAN (1991, „TWEEQU“) und BHATTACHARYA (1986). Gt+Opx+Plg+Q (GOPQ): PERKINS & CHIPERA (1985), BOHLEN et al. (1983) und NEWTON & PERKINS (1982). THERMOCALC: HOLLAND & POWELL (1990).

häufig um bis zu 0,5 kbar höher liegt als für Cordierit. Dies ist mit der nicht berücksichtigten Spessartin- und Grossular-Komponente des Granats in Zusammenhang zu bringen. Völlig offen ist zudem der mögliche Einfluß von anderen chemischen und strukturellen Parametern.

Die eingehendere Analyse läßt einige weitere Probleme erkennen:

- Falls die ins Auge gefaßte Druckkorrektur für die geringe Temperaturabhängigkeit durchgeführt würde, würde eine größere Datenstreuung die Qualität dieses Barometers vermindern.
- Im Zusammenhang damit erhebt sich die Frage, ob die anderen barometrischen Paragenesen, die zum Vergleich herangezogen wurden, im strengen Sinne mit der Cordierit-Granatparagenese kompatibel sind, d.h. den gleichen Zeitabschnitt des metamorphen Prozesses dokumentieren.
- Hinzu kommt das Problem, inwieweit sich koexistierende Cordierit-Granat-Gleichgewichte innerhalb des Gefüges und Gesamtmineralbestands eines Metapelits tatsächlich eindeutig zuordnen lassen.

Die Ergebnisse legen eine weitgehende Temperaturunabhängigkeit dieses semiempirischen Cordierit-Granat-Barometers nahe. Weitere Aufklärung dieses Befundes wird nur über detaillierte experimentelle Untersuchungen möglich sein.

Danksagung

Wir danken V. MAIR (Institut für Mineralogie und Petrographie, Universität Innsbruck) für technische Unterstützung.

Literatur

ARANOVICH, L. JA. & PODLESSKIJ, K. K. (1982): Ravnovesie: granat+sillimanit+kvarts=kordierit. Èksperiment i raschety. – *Mineralogicheskij zhurnal*, **4**, 20–32.

- ARANOVICH, L. YA. & PODLESSKII, K. K. (1983): The cordierite-garnet-sillimanite-quartz equilibrium: experiments and applications. – In: SAXENA, S. K. (Hrsg.) *Kinetics and equilibrium in mineral reactions*, Springer, New York, Berlin, Heidelberg, **3**, 173–198.
- ARMBRUSTER, T. (1986): The role of Na in the structure of low-cordierite: A single crystal X-ray study. – *American Mineralogist*, **71**, 746–757.
- ARMBRUSTER, T. & BLOSS, F. D. (1982): Orientation and effects of channel H₂O and CO₂ in cordierite. – *American Mineralogist*, **67**, 284–291.
- BÉGIN, N. J. & PATTISON, D. R. M. (1994): Metamorphic evolution of granulites in the Minto Block, northern Québec: extraction of peak P-T conditions taking account of late Fe-Mg exchange. – *Journal of Metamorphic Geology*, **12**, 411–428.
- BERMAN, R. G. (1991): Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: a new technique with petrological applications. – *Canadian Mineralogist*, **29**, 833–855.
- BHATTACHARYA, A. (1986): Some geobarometers involving cordierite in the FeO-Al₂O₃-SiO₂(±H₂O) system: refinements, thermodynamic calibration, and applicability in the granulite facies rocks. – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **98**, 387–394.
- BOHLEN, S. R. & LIOTTA, J. J. (1986): A barometer for garnet amphibolites and garnet granulites. – *J. Petrology*, **27**, 1025–1034.
- BOHLEN, S. R., DOLLASE, W. A., WALL, V. J. (1986): Calibration and application of spinel equilibria in the system FeO-Al₂O₃-SiO₂. – *J. Petr.*, **27**, 1143–1156.
- BOHLEN, S. R., WALL, V. J., BOETTCHER, A. L. (1983): Experimental investigations and geological applications of equilibria in the system FeO-TiO₂-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. – *Am. Miner.*, **68**, 1049–1058.
- BRAUN, I. (1992): Geochemische, isotopengeochemische und petrologische Untersuchungen an migmatitischen Metapeliten und intrusiven Graniten der Ihoisy-Serie in Süd-Madagaskar. – Unveröffl. Dipl.-Arb., Univ. Bonn, 108 S.
- CORRETGÉ, L. G. & SUÁREZ, O. (1994): A Garnet-Cordierite Granite Porphyry containing Rapakivi Feldspars in the Cabeza de Araya Batholith (Extremadura, Spanish Hercynian Belt). – *Mineralogy and Petrology*, **50**, 97–111.
- CURRIE, K. L. (1971): The reaction 3 cordierite = 2 garnet + 4 sillimanite + 5 quartz as a geological thermo-

- meter in the Opinicon Lake region, Ontario. – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **33**, 215–226.
- CURRIE, K. L. (1974): A note on the calibration of the garnet-cordierite geothermometer and geobarometer. – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **44**, 35–44.
- GOLDMAN, D. S., ROSSMAN, G. R., DOLLASE, W. A. (1977): Channel constituents in cordierite. – *American Mineralogist*, **62**, 1144–1157.
- GUNTER, A. E. (1977): Water in synthetic cordierites and its significance in the experimental reaction aluminous biotite + sillimanite + quartz = iron cordierite + sanidine + water. – *Geol. Soc. Canada Abst. Prog.*, **2**, 22.
- HENSEN, B. J. & GREEN, D. H. (1971): Experimental study of the stability of cordierite and garnet in pelitic compositions at high pressures and temperatures. I. Compositions with excess aluminosilicate. – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **33**, 309–330.
- HENSEN, B. J. & GREEN, D. H. (1973): Experimental study of the stability of cordierite and garnet in pelitic compositions at high pressures and temperatures. III. Synthesis of experimental data and geological applications. – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **38**, 151–166.
- HOLDAWAY, M. J. & LEE, S. M. (1977): Fe-Mg cordierite stability in high-grade pelitic rocks based on experimental, theoretical and natural observations. – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **63**, 175–198.
- HOLLAND, T. J. B. & POWELL, R. (1990): An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlation: the system $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2O$. – *J. metam. Geol.*, **8**, 89–124.
- JOHANNES, W. & SCHREYER, W. (1981): Experimental introduction of CO_2 and H_2O into Mg-Cordierite. – *American Journal of Science*, **281**, 299–317.
- KORIKOVSKII, S. P. (1979): Facies of Metamorphism of Metapelites. – Nauka, Moscow, 263.
- KOZIOL, A. M. & NEWTON, R. C. (1988): Redetermination of the anorthite breakdown reaction and improvement of the plagioclase-garnet- Al_2SiO_5 -quartz geobarometer. – *Am. Mineral.*, **73**, 216–230.
- LAVRENT'eva, I. V. & PERCHUK, L. L. (1981): Cordierite-garnet thermometer. – *Akademia Nauk SSSR, Doklady Earth Sciences*, **259**, 697–700.
- LE BRETON, N. & MIRWALD, P. W. (1985): The reaction $Mg\text{-Cordierite} = \text{enstatite} + \text{kyanite} + \text{quartz}$ in the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. – *Terra cognita*, **5**, 332.
- LE BRETON, N. & SCHREYER, W. (1993): Experimental CO_2 incorporation into Mg-cordierite: nonlinear behaviour of the system. – *European Journal of Mineralogy*, **5**, 427–438.
- MARTIGNOLE, J. & SISI, J. C. (1981): Cordierite-garnet- H_2O -equilibrium: A geological thermometer, barometer and water fugacity indicator. – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **77**, 38–46.
- MEDENBACH, O., MARESCH, W. V., MIRWALD, P. W., SCHREYER, W. (1980): Calibration curve for the variation of refractive index of synthetic Mg-cordierite with H_2O content. – *American Mineralogist*, **65**, 367–373.
- MEIER, G. (1992): Genese metapelitischer Migmatite. Bildung von Leukosomen am Beispiel der Migmatite von Naantali, SW-Finland. – Unveröffl. Diss., Univ. Hannover, 200 S.
- MIRWALD, P. W. (1983): The sodium content of synthetic Mg-cordierite at 600 and 800°C up to 6 kbars and its effects on the incorporation of H_2O and CO_2 . – *Proc. Int. Geol. Congr. 1983, Moscow*.
- MIRWALD, P. W. (1984): Der Einfluß des Si/Al-Ordnungszustands von Mg-Cordierit und die Wirkung unterschiedlicher Fluidkomponenten auf seine obere Druckstabilität. – *Fortschritte der Mineralogie*, **62**, **Bh. 1**, 155–157.
- MIRWALD, P. W. (1986): Ist Cordierit ein Geothermometer. – *Fortschritte der Mineralogie*, **64** **Bh 1**, 119.
- MIRWALD, P. W. & LE BRETON, N. (1985): Influence of Si/Al order and variable vapour phase composition on the breakdown reactions of cordierite. – *Terra cognita*, **5**, 332.
- MIRWALD, P. W. & SCHREYER, W. (1977): Die stabile und metastabile Abbaureaktion von Mg-Cordierit in Talk, Disthen und Quarz und ihre Abhängigkeit vom Gleichgewichtswassergehalt des Cordierits. – *Fortschritte der Mineralogie*, **55**, 95–97.
- MIRWALD, P. W., JOCHUM, C., MARESCH, W. V. (1986): Rate studies on hydration and dehydration of synthetic Mg-cordierite. – *Mat. sci. Forum, Diffusion and Defect Monogr., Conf. Ser.*, **6**, 113–122.
- MONTEL, J. M., MARINGNAC, C., BARBEY, P., PICHAVANT, M. (1992): Thermobarometry and granite genesis: the Hercynian low-P, high-T Velay anatectic

- dome (French Massif Central). – *Journal of Metamorphic Geology*, **10**, 1–15.
- MUKHOPADHYAY, B. & HOLDAWAY, M. J. (1994): Cordierite–garnet–sillimanite–quartz equilibrium: I. New experimental calibration in the system FeO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O and certain P–T–X_{H₂O} relations. – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **116**, 462–475.
- NEWTON, R. C. (1972): An experimental determination of the high pressure stability limits of magnesian cordierite under wet and dry conditions. – *Journal of Geology*, **80**, 398–420.
- NEWTON, R. C. & PERKINS, D. (1982): Thermodynamic calibration of geobarometers based on the assemblages garnet–plagioclase–orthopyroxene (clinopyroxene)–quartz. – *Am. Mineral.*, **67**, 203–222.
- PERCHUK, L. L. & LAVRENT'eva, I. V. (1983): Experimental investigations of exchange equilibria in the system cordierite–garnet–biotite. – In: SAXENA, S. K. (Hrsg.) *Kinetics and equilibrium in mineral reactions (Advances in physical geochemistry, 3)*, Springer, New York, 199–239.
- PERCHUK, L. L., PODLESSKII, K. K., ARANOVICH, L. YA. (1981): Calculations of thermodynamic properties of end-member minerals from natural paragenesis. – In: NEWTON, R. C., NAVROTSKY, A., WOOD, B. J. (Hrsg.) *Thermodynamics of Minerals and Melts (Advances in physical geochemistry, 1)*, Springer, New York, 111–130.
- PERKINS, D. & CHIPERA, S. J. (1985): Garnet–orthopyroxene–plagioclase–quartz barometry: refinement and application to the English River subprovince and the Minnesota River Valley. – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **89**, 69–80.
- RICHARDSON, S. W. (1968): Staurolite stability in a part of the system Fe–Al–Si–O–H. – *Journal of Metamorphic Petrology*, **9**, 467–488.
- SCHNEIDERMAN, J. S. & TRACY, R. J. (1991): Petrology of orthoamphibole–cordierite gneisses from the Orjälvi area, southwest Finland. – *American Mineralogist*, **76**, 942–955.
- SCHUSTER, J. & TANNER, D. (1994): Exkursion in den nördlichen Oberpfälzer Wald zu Fragen der Deformation und Metamorphose des Moldanubikums. – 10. Rundgespräch Geodynamik des Europäischen Variszikums Bayreuth, Exkursionsführer, Bayrisches Geoinstitut, Bayreuth, 215–226.
- SROGI, L., WAGNER, M. E., LUTZ, T. M. (1993): Dehydration partial melting and disequilibrium in the granulite-facies Wilmington complex, Pennsylvania–Delaware Piedmont. – *American Journal of Science*, **293**, 405–462.
- THOMPSON, A. B. (1976a): Mineral reactions in pelitic rocks: I. Prediction of P–T–X(Fe–Mg) phase relations. – *American Journal of Science*, **276**, 401–424.
- THOMPSON, A. B. (1976b): Mineral reactions in pelitic rocks: II. Calculations of some P–T–X(Fe–Mg) phase relations. – *American Journal of Science*, **276**, 425–454.
- VIELZEUF, D. (1983): The spinel and quartz associations in high-grade xenoliths from Tallante (SE Spain) and their potential use in geothermometry and barometry. – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **82**, 301–311.
- WEISBROD, A. (1973): Cordierite–garnet equilibrium in the system Fe–Mn–Al–Si–O–H. – *Carnegie Institution Year Book*, **72**, 515–523.
- WELLS, P. R. A. (1979): Chemical and thermal evolution of Archean sialic crust, southernwest Greenland. – *Journal of Petrology*, **20**, 187–226.

Anschrift der Verfasser:

Univ.-Prof. Dr. Peter W. Mirwald, Dipl.-Min. Erich Knop, Institut für Mineralogie und Petrographie, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria.

Manuskript eingegangen: 21. November 1994