

Rekonstruktion von Metamorphosepfaden
mit stabilen Isotopen: Möglichkeiten der
Laserfluorinierung am Beispiel des
Sächsischen Granulitgebirges

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt

von

Bettina Hagen

aus

Frechen

Bonn 2002

*The road goes ever on and on
Down from the door where it began.
Now far ahead the road has gone,
And I must follow, if I can,
Pursuing it with eager feet,
Until it joins some larger way
Where many paths and errands meet.
And wither then? I cannot say.*

Bilbo Baggins,
J.R.R. Tolkien, *The Lord of The Rings*
Part I: *The Fellowship of the Ring*

Für meine Mutter

Ilse Hagen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
I	Apparatetechnik	3
2	Allgemeines zur Methode der Laserfluorination	5
2.1	Allgemeine Eigenschaften von Lasern	6
2.1.1	CO ₂ -Laser	7
2.1.2	Helium-Neon-Laser	9
2.1.3	Excimer Laser	9
2.2	Fluorination	11
2.2.1	Störungen	12
3	Meßtechnik	15
3.1	Allgemeines zur Massenspektrometrie	15
3.2	Massenspektrometer mit dual-inlet Einlass	15
3.3	Continuous-Flow Massenspektrometer	17
4	Versuchsapparaturen	19
4.1	Apparatur in Bonn bis 1997	19
4.1.1	Tests der Apparatur	20
4.2	Anlage in Bonn ab 1997	21
4.2.1	Tests der Anlage	22
4.2.2	Molekularsieb	22
4.3	Anlage ab April 1999	23
4.3.1	Tests der Anlage	24
4.4	Anlage in Göttingen 1998	24
4.5	Anlage in Göttingen 1999	26
5	Messprobleme mit dem PRISM I	29
6	Vergleich der Anlagen	31
6.1	Konventionelle O-Isotopen Extraktion	31
6.2	Anlagen mit Laserfluorination	31
II	Sächsisches Granulitgebirge	35
7	Das Sächsische Granulitgebirge	37
7.1	Geologischer Überblick	37

8	Petrographie und Mineralchemie	41
8.1	Mafische Granulite und retrograder Cpx-Granulit	41
8.2	Felsische Granulite	42
8.3	Einzelvorkommen	42
8.3.1	Kornerupin-Granulit	42
8.3.2	Kalksilikat-Granulit	43
8.3.3	Granat-Serpentinit	43
8.3.4	Granatgneis	44
8.4	Metamorphose	44
8.5	Altersdatierungen	45
9	Altersdatierung von Monazit mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde	47
9.1	Grundlagen der Methode	47
9.2	EMS-Analysen	48
9.3	Ergebnisse der Altersberechnungen	50
10	In-Situ Messungen in Verbindung mit einem Dual-inlet Massenspektrometer	53
10.1	Granat-Serpentinit	53
11	In-Situ Analyse mit CF-Technik	55
11.1	O-Isotopie der Granate des Granatgneises	55
11.2	Chemische Zusammensetzung der Granate des Granatgneises	57
11.3	Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und O-Isotopie	58
11.4	O-Isotopie des Granats des mafischen Granulits	61
11.5	Petrologische Deutung	62
12	Ergebnisse der O-Isotopen-Untersuchungen mit CO₂-Laser kombiniert mit CF-irmMS	65
12.1	Korngrößenbetrachtungen	65
12.2	Vergleich mit den konventionellen Daten	67
12.3	Akzessorien	68
13	Sauerstoffisotopen-Thermometrie	69
13.1	Grundlagen: Fraktionierung	69
13.2	Inkrement-Methode	70
13.2.1	Fraktionierungskoeffizienten	71
13.3	Methodik	73
14	Bestimmungen von Temperaturen mit Hilfe von O-Isotopen	75
14.1	Mineral-Mineral-Temperaturen	83
15	Bestimmung von Abkühlraten mit Hilfe von O-Isotopen	87
15.1	Berechnung von Diffusionskoeffizienten nach Fortier und Giletti	88
15.2	Berechnungen mit "COOL"	89
16	Zusammenfassung	103
A	Formalismen	115
A.1	Mathematische Bedingungen für Laser	115
A.2	Formalismus für die Kalkulation von Isotopenverhältnissen	116
A.3	Modellierung der Gesamtalter und deren Fehler	117

B	Messwerte und Analysen	119
B.1	Messungen der Standardgase bis 1997	119
B.2	Chemische Analysen von KBr und KCl	121
B.3	Messergebnisse der Standardgase: Bonn ab 1997	122
B.4	Bestimmung der Offsets für das PRISM I	123
B.5	Messergebnisse für Standardminerale Bonn bis 1997	125
B.6	Messergebnisse in Bonn ab 1997	127
B.7	Messwerte der konventionell aufgeschlossenen Proben	128
B.8	Messungen der Standards ab 1999	129
B.9	Zusammenfassung der Messwerte: Laserfluorinierung	130
B.10	Messwerte der Standards in Göttingen 1999	133
B.11	RFA-Analysen der untersuchten Proben	134
B.12	EMS-Analysen von Monazit	136
B.13	Berechnete Mischkristall-Zusammensetzung von Monazit	137
B.14	EMS-Analysen für den Granat des Granatgneises	138
B.15	Berechnete Mischkristall-Zusammensetzung für den Granat des Granatgneises	140
C	Zerfallsreihen der Uran-, Actinium- und der Thorium-Reihe	145
D	Daten zur Bestimmung der Temperatur und der Hebungsgeschwindigkeiten	149
D.1	Modalbestand der untersuchten Proben	149
D.2	Normierte Modalbestände	151
D.3	Berechnungen der relativen Fehler der Steigung der Diagramme	152
D.4	Berechnete Diffusionskoeffizienten nach Fortier und Giletti	154
D.5	Übersicht über experimentelle Diffusionsdaten	158
D.6	Korngrößen der Minerale	165
D.7	Sauerstoffgehalt der einzelnen Phasen	167

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

Als	Alumosilikat
Grt	Granat
Qz	Quarz
K-Fsp	Kalifeldspat
Ky	Kyanit
Sill	Sillimanit
Bt	Biotit
Ilm	Ilmenit
Krn	Kornerupin
Cdm	Korund
Plag	Plagioklas
Rt	Rutil
Cpx	Klinopyroxen
Opx	Orthopyroxen
Zr	Zirkon
Srp	Serpentin

w.r.	whole rock
Gew.-%	Gewichtsprozent
Vol.-%	Volumenprozent
EMS	Elektronenstrahl-Mikrosonde
RFA	Röntgenfluoreszenz-Analyse
SGM	Saxon Granulite Massif, Sächsisches Granulitgebirge
N _{2liq.}	flüssiger Stickstoff
CF	continuous flow
IRMS	Isotope Ratio Mass Spectrometry
BSE	Back Scattered Elektron
Ma	Million Jahre

Kapitel 1

Einleitung

Seit den fünfziger Jahren des 20. Jahrhunderts schon sind Isotopenvariationen und deren natürliche Verteilung von Interesse und wird Massenspektrometrie als analytisches Mittel genutzt. Zumeist findet diese Technik in der Biologie oder Medizin ihre Anwendung, aber auch in den Geowissenschaften ist sie von großer Bedeutung. Sowohl Altersdatierung von geo- und biologischem Material mit Hilfe von radiogenen Isotopen, als auch die unterschiedliche Anreicherung von stabilen Isotopen sind von wissenschaftlichem Interesse. Je nach Zielsetzung sind die Anforderungen an den analytischen Aufbau sehr unterschiedlich und die Lösungen des gleichen Problems sehr verschieden verwirklicht.

In dieser Arbeit geht es um die Messung von Sauerstoffisotopen und deren Verteilung in natürlichen Mineralen. Zum einen werden die Möglichkeiten Sauerstoff aus Silikaten und Oxiden zu extrahieren und die dazugehörige Messtechnik beschrieben und erklärt. Zum anderen ist die geologisch-petrologische Bedeutung von Isotopenfraktionierungen, im speziellen in Hinblick auf die Rekonstruktion von Temperatur- und Hebungsgeschichte der Granulite des Sächsischen Granulitgebirges, ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit. Insgesamt ist die Arbeit in drei größere Themenbereiche gegliedert:

1. das Prinzip der Laserfluorination und der verwendeten Messtechnik,
2. der Vergleich unterschiedlich konstruierter Anlagen und die damit erzielten Messwerte,
3. die Anwendung der verschiedenen Messmethoden auf ein konkretes geologisch-petrologisches Problem.

Die ersten beiden Punkte sind unter Teil I zusammengefasst. In diesem Teil der Arbeit werden die apparativen und analytischen Grundlagen erläutert. Dazu gehören generelle Funktionsweise von Lasern, Massenspektrometern und das Grundprinzip der Fluorination. Die hier ausgeführten theoretischen Hintergründe sollen verständlich machen, worin die Unterschiede der einzelnen Methoden liegen und welche Bedeutung dies für ihre Funktionsweise hat. Darauf aufbauend werden fünf Anlagen vorgestellt, die unterschiedliche Lösungen der im ersten Teil erläuterten Verfahrensweisen darstellen. Es werden die Unterschiede zwischen den Anlagen beschrieben, sowie Vor- und Nachteile der jeweils beschriebenen Kombinationen erläutert.

In Teil II dieser Studie werden die Messergebnisse der Sauerstoffisotopenuntersuchungen dazu verwendet, um Metamorphosebedingungen im Modellgebiet Sächsisches Granulitgebirge zu rekonstruieren. Desweiteren können mit Hilfe von Diffusionsdaten Abkühlungsgeschwindigkeiten für die Granulite und der auflagernden Gesteinseinheiten berechnet werden und damit ein Beitrag zur Hebungsgeschichte des SGM geliefert werden. Schließlich werden noch Korngrößeneffekte betrachtet und in engem Zusammenhang damit, die Frage, wie homogen die O-Isotopenverteilung einer Mineralspezies in den Proben ist.

Teil I

Apparatetechnik

Kapitel 2

Allgemeines zur Methode der Laserfluorination

Aus der Tatsache, dass Erdkruste und -mantel im wesentlichen aus Silikaten und Oxiden aufgebaut sind und diese wiederum zu etwa 50 Vol-% aus Sauerstoff bestehen, ergibt sich die Bedeutung, die die Untersuchung von Sauerstoffisotopen haben kann. Die grundlegende Voraussetzung ist allerdings, dass in der Natur isotopische Unterschiede zwischen verschiedenen Phasen bzw. Reservoiren bestehen. Es stellt sich zunächst die Frage, wie man den Sauerstoff quantitativ aus den Silikaten und Oxiden herauslösen kann und welche Messmethoden dann zur Verfügung stehen.

Um Sauerstoff zu extrahieren muss Energie zugeführt werden und zur Absättigung der verbleibenden Kationen ein Anion vorhanden sein, dass mit Sauerstoff keine Verbindung eingeht und elektronegativer genug ist, um den Sauerstoff zu verdrängen. Der grundsätzliche Aufbau aller Apparaturen mit deren Hilfe Isotopenuntersuchungen an Mineralen, d.h. Oxide, Silikate und Sulphide durchgeführt werden ist ähnlich: In einem absperrbaren Probenbehälter, das mit einem Reagenz (F_2 , Halogen-Fluor Verbindungen) befüllt werden kann, wird der Probe Energie zugeführt, so dass Mineral und Aufschlussreagenz miteinander reagieren und Probengas freigesetzt wird. Das hier untersuchte Probengas ist O_2 , möglich wäre auch SF_6 (Beaudoin und Taylor 1994) oder SO_2 .

Nach der Freisetzung des Probengases muss das überschüssige Reagenz vernichtet werden. Anschließend wird das Probengas mit Hilfe eines Massenspektrometers direkt gemessen oder gegebenenfalls noch aufoxidiert und anschließend gemessen.

Es gibt in der Umsetzung des Prinzips jedoch sehr viele Unterschiede, was sich im wesentlichen in der benötigten Probenmenge, der Präzision und Reproduzierbarkeit der einzelnen Systeme niederschlägt.

In dieser Arbeit wurden an insgesamt 6 unterschiedlichen Anlagen Messungen gemacht. Eine davon ist eine konventionelle Anlage, wie sie zuerst von Taylor und Epstein (1962) und Clayton und Mayeda (1963) beschrieben wurde. Die für diese Arbeit verwendete konventionelle Anlage wurde von (Bechtel 1988) beschrieben.

1990 wurde von Z. D. Sharp die sogenannte Laserfluorination vorgestellt. Er benutzte einen CO_2 -Laser um die Minerale zu schmelzen. In dieser Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf solchen Laserlines. Bei dieser Art Anlagen liefern LASER die Energie, die zur Reaktion erforderlich ist. In Kombination mit der continuous-flow Technik ist ein Vorteil dieser Methode, dass die benötigten Probenmengen um das 10-100-fache geringer sind als bei der konventionellen Methode. Die Verwendung von Fluor als Reagenz und von Lasern als Energiequelle hat dieser Methode die allgemeine Bezeichnung 'Laserfluorination' gegeben.

2.1 Allgemeine Eigenschaften von Lasern

Das Wort LASER ist ein Akronym für **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation. Laser erzeugen und verstärken also auf eine ganz besondere Art Licht.

Im Wesentlichen bestehen Laser aus einem aktiven Medium und einem Resonator. Aktives Medium können Festkörper, Moleküle (sowohl monomolekulare als auch zusammengesetzte Moleküle) oder Ionen sein. Als Resonator fungieren Spiegel, Wellenleiter und distributed feedback Systeme. Laser haben im Vergleich zu anderen Lichtquellen eine sehr geringe spektrale Bandbreite, d. h. die emittierten Wellenzüge/Frequenzen variieren kaum. Außerdem sind die emittierten Wellenzüge sehr lang, die einer stehenden Welle, also einem endlosen Sinuswellenzug sehr nahe kommen.

Um das Licht zu verstärken müssen zwei wesentliche Bedingungen erfüllt sein:

1. es muss eine Besetzungsinversion der Energieniveaus vorliegen und
2. ein Rückkopplungsmechanismus vorhanden sein.

Ad 1. Bei herkömmlichen Lichtquellen werden die Lichtwellen durch den **spontanen** Sprung von Elektronen von einem angeregten Zustand in einen niederenergetischen erzeugt. Die freiwerdende Energie wird als Lichtwelle emittiert. Bei dieser spontanen Emission werden Wellenzüge verschiedener Frequenzen statistisch in alle Richtungen emittiert.

Im Gegensatz dazu gibt es bei Lasern jedoch noch eine weitere, die sogenannte **induzierte** Emission. Durch eine geeignete Energiequelle werden Elektronen von dem Zustand E_1 (*Grundzustand*) auf ein Energieniveau E_3 gehoben, wobei die Elektronen nur extrem kurze Zeit in diesem Niveau verbleiben und anschließend auf ein Energieniveau E_2 fallen, auf dem sie länger verweilen als auf E_1 . Erfolgt nun die Anregung auf das Niveau E_3 schneller, als die Elektronen von dem Energieniveau E_2 abfließen können, ist der Inversionszustand erreicht, d. h. mehr Elektronen befinden sich auf dem angeregten Niveau E_2 als im Grundzustand E_1 . Das Medium, welches in diesen Zustand gebracht wird heißt aktives Medium. Die Voraussetzung für eine Verstärkung der Lichtemission ist also, daß sich die Mehrzahl der Elektronen im angeregten Zustand befinden. Dieser "Inversionszustand" ist nur im thermischen Ungleichgewicht erreichbar. Es kann eine Schwellenbedingung formuliert werden, bei deren Überschreiten die induzierte Emission die spontane überwiegt. Letztere hat keine Beziehung zur einfallenden Strahlung und stellt somit ein inkohärentes Rauschen dar. Die mathematische Formulierung dieser Bedingung findet sich im Anhang A.1. Das Anheben des Elektrons

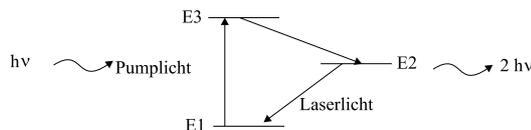


Abbildung 2.1: Energiediagramm eines 3-Niveau-Systems

auf des Energieniveau E_3 nennt man auch "Pumpen". Es gibt verschiedene Mechanismen, wie die Pumpenergie auf das System übertragen werden kann. Bei Gaslasern handelt es sich um Stoßanregung der Ionen, Moleküle oder Atome, bei chemischen Lasern um chemische Reaktionen, Halbleiterlaser werden durch Stromdurchgang und Festkörperlaser durch externe elektromagnetische Strahlung (optisch) gepumpt.

Theodor Maiman (1960) gelang es zum ersten Mal diesen Zustand mit Hilfe eines Rubin-Kristalls zu realisieren. Im Falle des Rubinlasers wurde eine Xenon-Blitzlampe zum Pumpen verwendet.

Ad 2. Die Strahlungsrückkopplung dient dazu eine Wellenlänge in einer Mode zu konzentrieren und zu verstärken. Unter "Mode" wird eine elektromagnetische Eigenschwingung

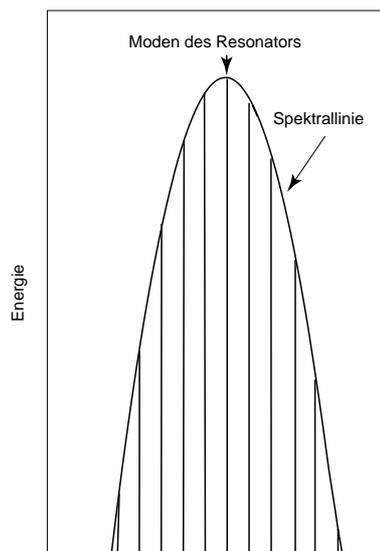


Abbildung 2.2: Verhältnis von Moden des Resonators zur Spektrallinie

des Systems verstanden. Die Resonatoren haben erheblich schmalere Resonanzbreiten als die vom Medium emittierten Wellenzüge und sorgen für die eigentliche Auswahl eines schmalen Frequenzbandes. Eine Voraussetzung für die Oszillation oder Selbsterregung ist, dass die Verstärkung Beugungsverluste und den Verlust durch Auskopplung kompensiert. Da Schwingungen im Allgemeinen nach der Anregung abklingen, muss es eine weitere Schwellenbedingung geben, bei deren Überschreitung es zur Selbsterregung kommt und eine ungedämpfte periodische Schwingung entsteht. Die exakte Formulierung findet sich ebenfalls im Anhang A.1.

Diese Resonanzbedingungen hängen sowohl von der Frequenz der Strahlung im Medium als auch von der Geometrie der Resonatoren ab und ist je nach Resonatortyp verschieden. Für planare Spiegel gilt z. B.

$$\nu_q = q(c'/2L),$$

wobei L die Länge des Resonators, ν_q die Resonanzfrequenz, c' die Phasengeschwindigkeit des Lichtes im Medium und q eine große ganze Zahl ist. Im Resonator überlagern sich die hin- und herlaufenden Wellen zu einer stehenden Welle.

Lasere arbeiten in den Wellenlängenbereichen von Mikrowelle bis Ultraviolett. Sie haben mittlerweile ein sehr großes Anwendungsgebiet von der Medizin bis hin zu industriellen Schweißtechniken. In dieser Arbeit dienen ein Excimer- und ein CO_2 -Laser dazu, den in Silikaten und Oxiden gebundenen Sauerstoff in die Gasphase zu überführen um anschließend die Isotopenverhältnisse bestimmen zu können. Es gibt sehr verschiedene Arten von Lasern, z. B. Gas-, Halbleiter-, Farbstoff-, chemische oder Festkörperlaser. Hier sollen nur Laser näher vorgestellt werden, die in dieser Arbeit zum Einsatz kamen.

2.1.1 CO_2 -Laser

Dieser Gaslaser ist ein Moleküllaser, wobei die Laserstrahlung durch unterschiedliche Schwingungen des CO_2 -Moleküls erzeugt wird; damit gehört er auch zu den Vibrations-Rotationslasern. Das Molekül hat drei Normalschwingungen: die symmetrische Streckschwingung, die asymmetrische Streckschwingung und die Knickschwingung, die auf der Bewegung des C-Atoms beruht. Die Energien ν dieser Schwingungen betragen $1351,2$, $672,2$ und $2396,4 \text{ cm}^{-1}$.

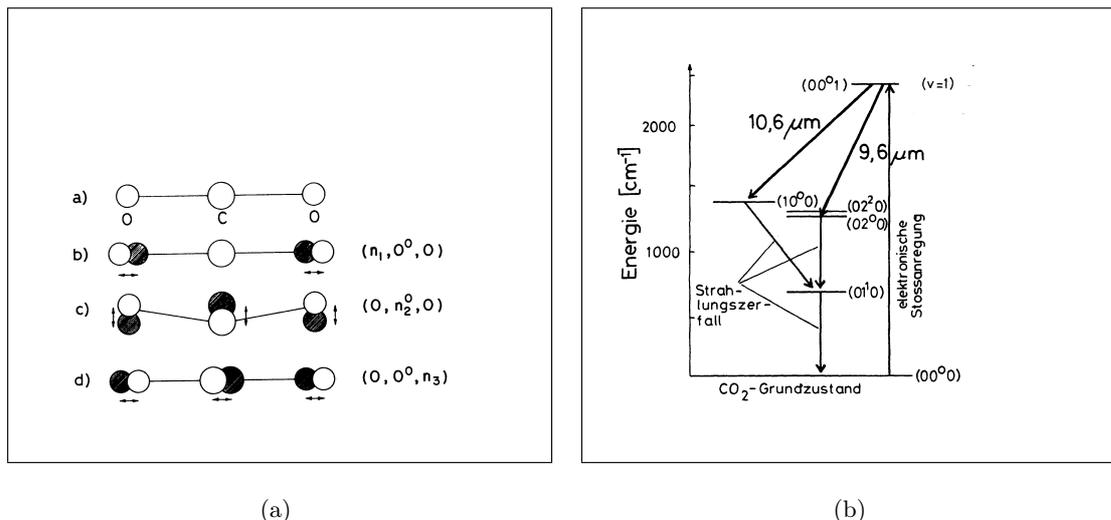


Abbildung 2.3: (a) CO₂-Molekül in verschiedenen Schwingungszuständen: a) Ruhestellung b)-d) Normalschwingungen. (b) Energieniveauschema von CO₂ aus Kneubühl (1991).

Der Schwingungszustand des CO₂-Moleküls ist eine Summe aus den Einzelschwingungen. Der Laserübergang, der die Wellenlänge 10,6 μm erzeugt, wird durch den Übergang von asymmetrischen zur symmetrischen Streckerschwingung erzeugt. CO₂-Laser emittieren noch eine weitere Wellenlänge von 9,6 μm , die durch den Übergang von der asymmetrischen Streckerschwingung zur Knickschwingung hervorgerufen wird. Die unteren Laserniveaus sind relativ langlebig. Die Entleerung dieser Niveaus erfolgt überwiegend durch Stöße mit anderen Molekülen, wozu das beigemengte Helium dient.

Dieser Laser kann kontinuierlich oder gepulst betrieben werden. Die Langlebigkeit der Energieniveaus ist eine Ursache dafür, ob ein Laser im kontinuierlichen Betrieb oder gepulst betrieben werden kann. Um einen Laser kontinuierlich zu betreiben muss die Verweildauer auf dem oberen Energieniveau größer sein als auf dem niederenergetischen. Die Anregung auf das oberste Energieniveau erfolgt über eine Gasentladung, die neben CO₂ auch N₂ und Helium enthält. Hierbei kommt es sowohl zu einer Anregung durch niederenergetische Elektronen als auch durch Stöße zweiter Art mit schwingungsangeregten N₂-Molekülen. Ein Stoß zweiter Art impliziert einen Zusammenstoß eines angeregten Atoms A* mit einem Atom B im Grundzustand. Nach dem Zusammenstoß liegt Atom B* im angeregten Zustand vor und Atom A befindet sich im Grundzustand und zusätzlich wird die Energie ΔE frei. Diese Anregung ist besonders effizient, da der Unterschied in den angeregten Energieniveaus von N₂ und CO₂ sehr gering ist ($\Delta E = 18 \text{ cm}^{-1}$).

Im gepulsten Betrieb beträgt die Leistung bis zu 10¹² W. Die Repetitionsfrequenz beträgt 1-2 · 10³ Hz mit einer Pulsenergie von 0,1 bis 10³ J. Die Wellenlängen des CO₂-Lasers liegen im Infrarotbereich und betragen 10,6 und 9,6 μm . Der Wirkungsgrad dieser Laser liegt bei maximal 30%. Als Wirkungsgrad wird der Quotient aus Eingangs- und Ausgangsleistung definiert. Die Leistung kann bis zu 40 kW erreichen. Der für diese Arbeit verwendete Laser von Synrad hat eine nach Herstellerangaben maximale Leistung von 40 W. Die maximale Leistung mit der gearbeitet wurde betrug etwa 18 W, lag jedoch meist deutlich darunter.

Die Frequenz des CO₂ Lasers entspricht etwa der Vibrationsenergie der Si-O Bindung, d. h. die Minerale werden langsam erwärmt und anschließend geschmolzen (siehe Abbildung 2.5). Dies hat auch zur Folge, dass normale Glaslinsen Licht dieser Wellenlänge absorbieren und durch die hohe Energie des Lasers zerstört werden. Es gibt verschiedene Materialien, die zur

Fokussierung von infrarotem Licht eingesetzt werden können, z. B. Germanium, Zinkselenid (ZnSe) oder Silikon, wobei das ZnSe den Vorteil hat, dass es zum einen nicht vollständig opak ist und für den infraroten Bereich des sichtbaren Lichtes durchlässig ist. Damit kann problemlos ein Helium-Neon-Laser zur optischen Orientierung verwendet werden. Zum anderen hat es für diesen Wellenlängenbereich eine sehr geringe Adsorption und hohe Leitfähigkeit, so dass es zu keiner Aufheizung kommt.

2.1.2 Helium-Neon-Laser

Bei diesem Neutralatom-Laser ist das Neon-Atom das aktive Element, wohingegen das Helium nur zur Unterstützung des Pump-Prozesses dient. Die Anregung der Atome erfolgt über die Entladungselektronen, die bei der Gasentladung zwischen den Elektroden frei werden (siehe Abbildung 2.4). Die Energieniveaus der angeregten Helium Atome und die der Ne-Atome sind so ähnlich, dass die Anregung der Ne-Atome hauptsächlich über Stöße zweiter Art mit den He-Atomen passiert.

Dieser Laser dient häufig nur zur optischen Orientierung und emittiert eine Vielzahl von Wellenlängen im infraroten und sichtbaren Bereich, so auch Licht der Wellenlänge $0,63\mu\text{m}$, welches das menschliche Auge als rotes Licht wahrnimmt. Welche Wellenlänge bevorzugt emittiert wird hängt von dem Helium:Neon Verhältnis der Gasfüllung ab. Das Verhältnis beträgt 5:1 im Falle eines 632 nm Lasers. He-Ne Laser werden kontinuierlich betrieben; die Leistung dieses Lasers liegt im Bereich einiger Milliwatt. Die Lebensdauer des oberen Energieniveaus beträgt 100 ns, wogegen das niedrigere etwa 10 ns stabil ist.

Der effektive Wirkungsgrad ist sehr gering (etwa 0,1 %), was durch den uneffektiven Anregungsmechanismus der Atome vom Grundzustand in den angeregten Zustand bedingt ist. Der Energieunterschied ΔE zwischen diesen Zuständen beträgt 400 cm^{-1} .

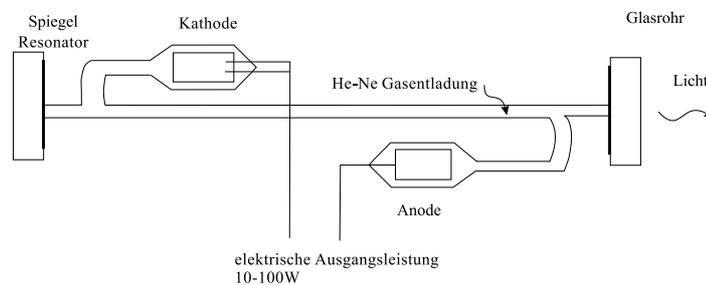


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines Helium-Neon Lasers

2.1.3 Excimer Laser

Bei diesen Laser werden Excimere als Laser Medium verwendet, die Wellenlängen im UV-Bereich emittieren. Excimere sind Moleküle, die nur im angeregten Zustand existieren können (excited dimer), wobei der elektronische Grundzustand unbesetzt ist. Im wesentlichen handelt es sich um Edelgase oder Edelgas-Halogen Verbindungen, es gibt sie aber auch als Edelgas-Alkalimetall Verbindungen (z. B. NaXe). Die Analysen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einem Argonfluorid (ArF)- und einem Kryptonfluorid (KrF)-Laser durchgeführt. Die Laser werden mit einem aktiven Lasergas, einem Halogen und einem leichten Puffergas gefüllt, der Gesamtdruck beträgt 1,5-4 bar. Die Anregung erfolgt entweder mit einem Elektronenstrahl oder über Hochspannungsentladung.

Werden die Edelgasatome durch Zusammenstoß mit einem Elektron angeregt, können diese

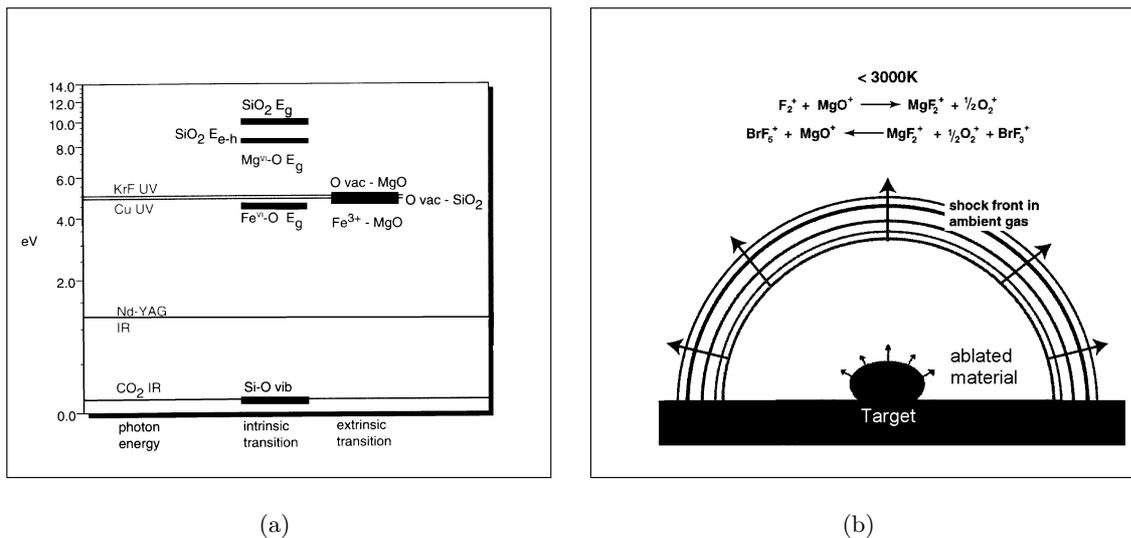


Abbildung 2.5:

(a) Energieniveau-Schema zur Wechselwirkung zwischen Laserenergie und Bindungen im Mineral. (b) Prinzip der Laserablation: Ausbreitung einer Schockfront im Vakuum aus Young et al. (1998).

Verbindungen z. B. mit Fluor nach folgenden Reaktionen eingehen:



Dabei ist R das Edelgas, X das Halogen und M der Stoßpartner.

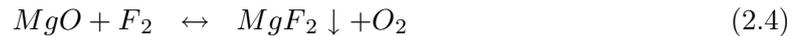
Die Lebensdauer des oberen Energieniveau beträgt etwa 10 ns. Diese Verbindungen sind im Grundzustand (RX) instabil und zerfallen nach ca. 10^{-12} s. Zurück bleibt ein angeregtes Edelgasatom, welches die Anregungsenergie durch spontane oder induzierte Emission abgeben kann. Bei diesen Lasern wird kein weiterer Laser als Pilotlaser verwendet. Der Laserstrahl verläuft parallel zu dem Strahlengang eines optischen Systems, mit dem die Proben direkt beobachtet werden kann. Die optischen Bänke solcher Lasern können sehr lang sein, da ein kompliziertes Linsensystem dafür sorgt, das die Energiedichte im Strahl möglichst homogen ist. Der Strahlengang wird mit Stickstoff gespült um Intensitätsverluste zu vermeiden. KrF hat seine Hauptemissionslinie bei 248 nm und ArF bei 193 nm. Excimerlaser gehören zu den intensivsten UV Strahlungsquellen, wobei Spitzenleistungen von 10^7 W erreicht werden. Diese Laser werden gepulst betrieben mit einer Pulsdauer von 10-30 ns. Der Wirkungsgrad beträgt etwa 1%.

Die hohe Energie, die von diesen Lasern erzeugt wird, tritt in Wechselwirkungen mit Fehlstellen im Kristallgitter und Sauerstoff-Vakanzen. Die Energie liegt etwa bei 5 eV, die Silikate können also nicht über Vibrationsenergie erhitzt werden, die für die Si-O Bindung etwa 0,2 eV beträgt. Es handelt sich um einen nicht thermischen Prozess, was bedeutet, dass die Proben nicht geschmolzen werden, sondern dass das Probenmaterial "abladiert" wird (siehe Abbildung 2.5).

Laser, die eigentlich eine andere Wellenlänge als UV emittieren, können durch Frequenzvervielfachung ebenfalls als solche eingesetzt werden (z. B. Kupferdampf-Laser (Young et al. 1998)).

2.2 Fluorination

Als Aufschlußreagenz für oxidische und silikatische Proben wird F_2 -Gas verwendet, da Fluor das einzige Element ist, daß elektronegativer als Sauerstoff ist ($EN_{F_2} = 4,0$, $EN_{O_2} = 3,5$) und somit dafür sorgt, daß das freigesetzte O_2 gasförmig bleibt. Außer F_2 können auch Fluor-Halogen Verbindungen eingesetzt werden, so z.B. BrF_5 oder ClF_3 (Borthwick und Harmon 1982; Clayton und Mayeda 1963). Der bei dem Umsatz freigesetzte Sauerstoff wird durch einen Überschuß an Fluorgas gasförmig gehalten und die Kationen werden mit Fluor abgesättigt, wodurch sich Fluoride bilden die sowohl gasförmig als auch fest sein können:



Aus den oben beschriebenen Wirkungsweisen der Laser ergibt sich auch eine unterschiedliche Art der Reaktion des Fluorgases mit der Probe: bei CO_2 Lasern wird die Probe geschmolzen und das Fluorgas reagiert direkt mit der Schmelze, wohingegen bei UV-Lasern eine Schockfront entsteht hinter der das abladierte Material reagiert und ein Plasma bildet.

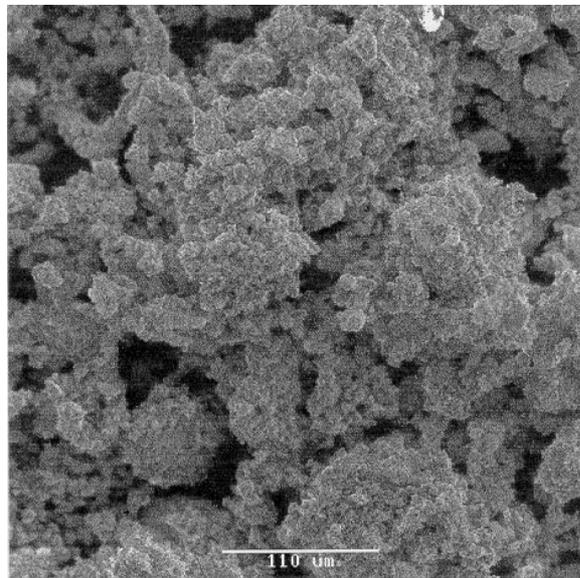


Abbildung 2.6: Reaktionsprodukte eines Umsatzes mit CO_2 -Laser unter Fluoratmosphäre.

Im Unterschied zu einer konventionellen Fluor-Anlage (Clayton und Mayeda 1963) benötigt eine Laserfluorination eine deutlich geringere Menge an F_2 . Bei den konventionellen Anlagen werden etwa 2 bar F_2 -Druck auf die Ni-Bomben gegeben, wogegen bei den letztgenannten nur wenige mbar benötigt werden. Die Menge variiert je nach Anlage.

Das kommerziell erhältliche F_2 -Gas enthält bis zu 1 % Verunreinigungen, und ist damit nicht analysenrein. Um die Verunreinigungen zu entfernen wird das Gas nach dem von Asprey (1976) entwickelten Verfahren gereinigt. Es werden häufig mehrere Reinigungsstufen hintereinandergeschaltet.

Da Fluorgas ebenso wie O_2 nicht bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff eingefroren werden kann, es aber ein extrem aggressives Gas ist, wird das gesamte Probengas nach dem Umsatz über eine KCl- oder KBr-Säule geleitet, in der das Fluor nach folgender Reaktion neutralisiert wird:



Prinzipiell können für die Neutralisierung von Fluorgas alle Halogen-Alkali Salze eingesetzt werden. Das häufig verwendete KBr hat den Nachteil, daß es sich Br_2 als farbiger Belag auf Ventilen und Leitungen niederschlägt, was bei Cl_2 nicht zu beobachten ist. Ferner ist Cl_2 leichter zu entsorgen, da es sich mit Wasser sofort zu HCl verbindet, welches leicht mit entsprechender Wasserzugabe zu neutralisieren ist. Br_2 ist in Wasser nur bedingt löslich, zur besseren Löslichkeit muss NaOH zugegeben werden.

2.2.1 Störungen

Die extreme Elektronegativität des Fluors führt zu einer sehr hohen Reaktivität des Fluors. Dies bedeutet, dass störende Ionen z. B. Stickstoff, Wasserstoff etc. sobald sie sich im System befinden, sofort mit Fluor reagieren. Die Verbindungen die dabei entstehen sind häufig stabil und wenn sie nicht bei der Temperatur von $\text{N}_2(\text{liq.})$ auszufrieren sind, gelangen sie in die Ionenquelle des Massenspektrometers, wo sie ionisiert werden. Haben diese Verbindungen Massen, die denen des zu analysierenden Gases entsprechen, kommt es zu Überlagerungen und die Messungen werden verfälscht.

Folgende Elemente sind wegen ihrer Allgegenwart von besonderer Bedeutung: Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff. Verbindungen dieser Elemente mit Fluor sind in den Massenspektren nachweisbar. Besonders zu erwähnen ist die Verbindung NF_3 ($m = 71$, Smp -206°C). Diese kann in der Quelle ionisiert werden und hat als NF^+ Radikal die Masse 33. Damit stört es bei der Messung von $^{17}\text{O}^{16}\text{O}$. Daneben kann NF_2 mit der Masse 52 nachgewiesen werden. Ferner treten CF_4 und dessen Ionen auf ($m = 88, 69, 50, 31$; Smp: 204°C). Untergeordnet könnte auch N_2F_2 ($m = 66, 47, 33, 28$) auftreten, welches (doppelt ionisiert $m/z = 33$) ebenfalls auf der Masse 33 interferiert. In den untersuchten Spektren tritt ein Peak bei der Masse 50 auf, wobei es sich möglicherweise um SiH_3F^+ handelt. Genauere Informationen zu Massenspektren und welche Substanzen welche Massen haben, inklusive aller thermodynamischen Daten finden sich unter: <http://webbook.nist.gov>.

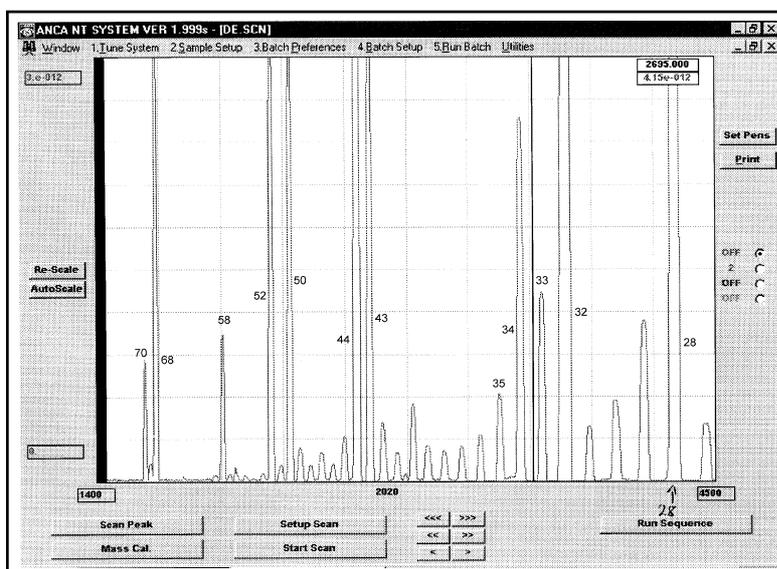


Abbildung 2.7: Massenspekturm mit störenden Komponenten. Umgesetzt wurde LiF mit einem Fluordruck von 40 mbar. Die Ziffern an den Peaks bezeichnen die Massen, die Hochspannung ist rechts bzw. links unten am Diagramm in Volt angegeben. Links oben am Diagramm ist die Signalhöhe angegeben. Welche Element bzw. Verbindung zu den einzelnen Massen gehört ist dem Text zu entnehmen.

Die oben aufgeführten störenden Verbindungen sind die am häufigsten auftretenden. Dabei gibt es keinerlei Überlagerungen auf der Masse 32. Zur vollständigen Trennung dieser störenden Komponenten von dem zu analysierenden Sauerstoff, muss ein Gaschromatograph eingesetzt werden.

Um diese störenden Einflüsse gering zu halten wurde wie folgt vorgegangen: Reinigung der Proben in Methanol oder Wasser, Trocknung, nach dem Einwiegen wurden die Proben etwa 2-3 Stunden im Trockenschrank bei 250°C getrocknet. Der Träger wurde zuvor mit HCL und anschließend mit Aceton behandelt und ebenfalls getrocknet. Um das Eindringen von Feuchtigkeit beim Probenwechsel in die Messapparatur zu verhindern, wurde zunächst mit Stickstoff, später mit Helium gespült. Bei refraktären Mineralen wurde über Nacht Fluor auf die Probenkammer gegeben. Vor den Messungen wurde die Anlage in kurzen Abständen mehrfach mit Fluor gespült.

Kapitel 3

Messtechnik

3.1 Allgemeines zur Massenspektrometrie

Verschiedene Gase werden mit Hilfe von Massenspektrometern auf ihre isotopische Zusammensetzung hin untersucht. Dieses Verfahren wird auch als **irm-MS** (isotope ratio monitoring mass spectrometry) bezeichnet. Es gibt sowohl Festkörper- als auch Gasmassenspektrometer. Bei den erstgenannten werden Flüssigkeiten/Lösungen auf einen Heizfaden aufgebracht und verdampft, bei Gasmassenspektrometern liegt bereits ein Gas zur Analyse vor. Festkörpermassenspektrometer werden hauptsächlich bei der Bestimmung von radiogenen Isotopen eingesetzt, wogegen mit Gasmassenspektrometern bevorzugt stabile Isotope analysiert werden. Da für die vorliegende Arbeit nur Gasmassenspektrometer eingesetzt wurden, werden auch nur diese hier näher behandelt. Im Folgenden sind mit Massenspektrometer immer Gasmassenspektrometer gemeint.

Das generelle Prinzip nach dem Massenspektrometer arbeiten ist folgendes: das zu analysierende Gas wird über eine Kapillare, die dazu dient viskose Strömung sicherzustellen und somit Fraktionierungen zu vermeiden, in die Quelle des Massenspektrometer geleitet und dort (meist einfach positiv) ionisiert. Die Ionisation erfolgt dabei über die von einem Filament (häufig mit Thorium bedampfte Wolframfäden) emittierten Elektronen. Ein Hochspannungsfeld beschleunigt die Ionen. Durch ein Blendensystem wird der Ionenstrahl in das Trennrohr gelenkt und dort in die unterschiedlichen Massen aufgetrennt. Die Ablenkung erfolgt nach dem Gesetz:

$$\frac{R^2 \cdot B^2}{2V} = \frac{M}{Z}, \quad (3.1)$$

M ist die Masse des Ions, Z dessen Ladung, B entspricht dem angelegten magnetischen Feld, V ist die Beschleunigungsspannung und R der Radius, auf dem das Ion abgelenkt wird. Nach der Auftrennung treffen die verschiedenen Massen in unterschiedliche Auffänger, sogenannte Faraday cups. Die Zahl der Auffänger ist vom Gerätetyp abhängig. An die Auffänger sind Verstärker gekoppelt, wobei der gemessene Ionenstrom der Anzahl des Isotopes proportional ist, welches in den Auffänger gelangt. Dabei ist es wichtig, dass pro Ion, welches in den Faraday cup gelangt nur ein elektrischer Impuls erzeugt wird. Streuung von Ionen mit einer anderen Masse und Rückstreuung von Sekundärelektronen aus dem Auffänger wird u.a. durch Blendensysteme verhindert. Im Folgenden wird genauer auf zwei unterschiedliche Konzeptionen zum "isotope ratio monitoring" eingegangen.

3.2 Massenspektrometer mit dual-inlet Einlass

Massenspektrometer einer bestimmten Bauweise arbeiten mit einem sogenannten "dual-inlet" Einlaßteil. Dieser besteht aus zwei baugleichen Teilen für die Standard und die Probenseite.

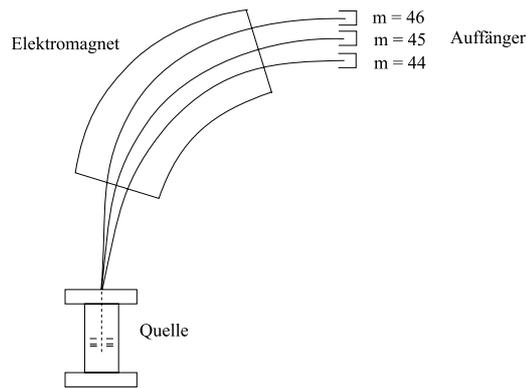


Abbildung 3.1: Prinzipieller Aufbau eines Massenspektrometers.

Ein wichtiger Bestandteil ist das variable Volumen, mit dem der Druck und somit die Signalhöhe auf Proben- und Standardseite vor Beginn einer Messung abgeglichen werden kann. Zumeist wird die Signalhöhe des häufigsten Isotops abgeglichen. Das jeweilige Gas, welches gerade gemessen wird, strömt über eine Kapillare in die Ionenquelle des Massenspektrometers, wogegen gleichzeitig das andere Gas über eine waste line geführt wird, damit auf beiden Seiten die gleichen Bedingungen herrschen. Ein sogenanntes "change-over-valve" (COV) sorgt dafür, dass abwechselnd Proben- und Standardgas gemessen werden. Während eines Messzyklus wird n mal zwischen Standard und Probenseite hin- und hergeschaltet, wobei n in der Regel zwischen 8 und 12 liegt. Jedes einzelne Gas wird etwa 10x gemessen bevor umgeschaltet wird. Eine elementare Voraussetzung für diese Methodik ist der laminare Fluss des Gases in dem Einlassteil, da es bei turbulentem Fließen zu Fraktionierungen kommt. Dies ist bei einem Druck von etwa 20 mbar (Brand 1996) gewährleistet. Um geringe Probenmengen messen zu können, gibt es sogenannte cold finger oder "microinlets". Dies sind kleine Kühlfallen, in denen das Probengas konzentriert werden kann. Sie befinden sich zwischen variablem Volumen und dem Kapillarrohr zum Massenspektrometer. Sobald das Gas aufgetaut wird, kann es sich in das variable Volumen ausdehnen ohne dass es zu Gasverlust kommt. Ist genug Probenmenge vorhanden, werden z. B. über 1/4 " Cajon Überträge Probengefäße angeflantscht (siehe Abbildung 3.2: Standard/Sample), das Gas dehnt sich bis in das variable Volumen aus, wird über ein Ventil abgesperrt und der Messvorgang kann beginnen. Auf Grund dieses Aufbaus ergeben sich für die Analyse von O_2 folgende Schwierigkeiten:

- kann das Probengas nicht online in das Massenspektrometer gelangen, muss der Sauerstoff zu CO_2 konvertiert werden, da O_2 nicht bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff in einem transportablen Probengefäß ausgefroren werden kann. Die Konvertierung stellt bei kleinen Mengen eine mögliche Fraktionierungsquelle dar. Alternativ zur Konvertierung kann O_2 auf ein Molekularsieb oder Aktivkohle bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff adsorbiert werden. Hier können Fehlerquellen bei der Abgabe des Sauerstoffs, insbesondere bei kleinen Mengen, auftreten.
- kann online gemessen werden, muss das Probengas bis in das Massenspektrometer ausgedehnt werden oder bei kleinen Mengen mit Hilfe eines Molekularsiebes in Kühlfingern oder dem Microinlet konzentriert werden. Erstes bedeutet z.T. erheblichen Gasverlust und letzteres könnte zu Fraktionierungen führen.
- möglicherweise kann bei geringen Mengen der Druckabgleich schwierig werden, bzw. während einer Messung nicht konstant sein. Dies führt zu größeren Standardabweichungen der Messungen.

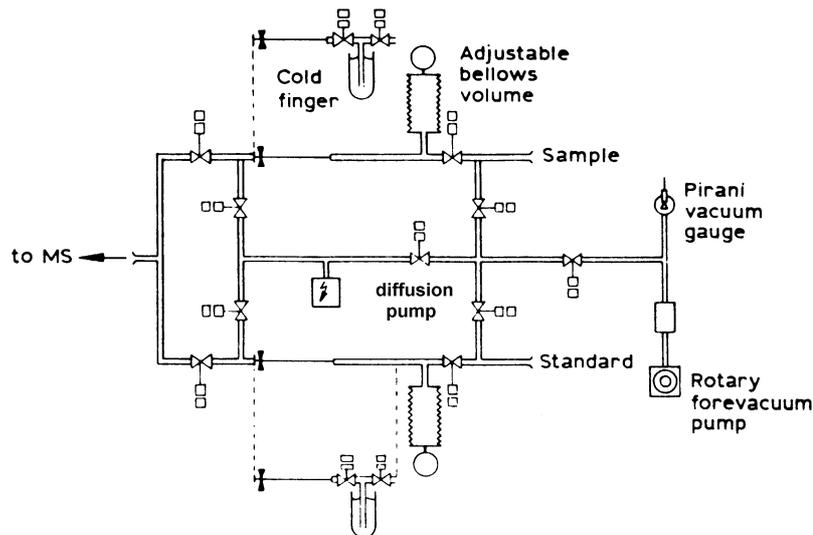


Abbildung 3.2: Prinzipieller Aufbau des Einlassteils eines dual-inlet Massenspektrometers nach Bowen (1991).

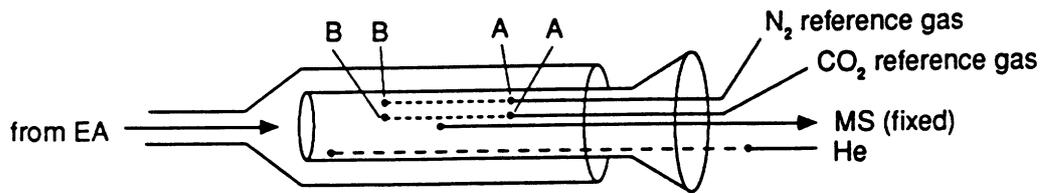
Dabei spielen die Linearitätsunterschiede der unterschiedlichen Massenspektrometer eine wesentliche Rolle. Die Geräte von Finigan MAT sind für Druckunterschiede bei den Messungen nicht so empfindlich wie die Geräte von VG Isogas.

3.3 Continuous-Flow Massenspektrometer

Im Gegensatz zu den in Kapitel 3.2 beschriebenen Geräten gibt es Massenspektrometer die mit der sogenannten "continuous-flow" (CF-) Technik arbeiten. Der generelle Unterschied zu den Massenspektrometern die mit dual-inlet Einlasssystemen arbeiten ist der, daß das Probengas mit Hilfe eines Trägergases (zumeist Helium) transportiert wird. Nach der Ionisation und Auftrennung der Massen wird in den Auffängern ein zeitabhängiges Signal gemessen. Dieses Prinzip stellt somit ganz andere Anforderungen an das System als die dual-inlet Massenspektrometer:

1. Da zu analysierenden Proben im Vakuum aufgeschloßen werden, besteht die generell Schwierigkeit, die Probe an einer geeigneten Stelle in den Trägergasstrom zu bringen und ohne Fraktionierung zur Ionenquelle zu transportieren.
2. Der Trägergasstrom hat einen viel zu hohen Druck und Flussraten (Vordruck etwa 3 bar, Durchflußraten von etwa 70 ml/min) für die Ionenquelle. Die Frage die sich daraus ergibt lautet: Wie verbindet man Atmosphäre mit einem Vakuum?
3. Eine ganz andere Auswertung ist erforderlich, da es sich hierbei um zeitabhänigige Signale handelt.

Ad 1. Speziell in Kombination mit Laserfluorination wird das Probengas an einer Stelle im System auf Molekularsiebe oder Silicagel bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff aufgefroren, die anschließend mit dem Trägergasstrom gespült werden kann. Die Probe wird dann aufgetaut und sofort mit dem Trägergas in das Massenspektrometer transportiert.



Position A: up, no standard gas injected

Position B: down, standard gas injected

Abbildung 3.3: Prinzip des opensplit.

Ad 2. Um dies zu verwirklichen gibt es den sogenannten "open split": der Gasstrom wird über offene, ineinander verschachtelte Tuben geleitet, wobei eine fixierte Kapillare vom inneren Tubus Verbindung in das Massenspektrometer hat. Die Kapillare des Probengasstromes umhüllt die Kapillare, die direkt mit der Ionenquelle verbunden ist. Da der Trägergasstrom Überdruck hat, strömt ein Teil der Probe und des Gases nach außen und verhindert somit eine Kontamination durch Luft. Ein geringer Teil der Gases geht in die Quelle und kann gemessen werden. Standardgas wird über eine zweite Kapillare zugeführt. Je nach Eintauchtiefe, Eintauchdauer und Gasdruck wird die Signalhöhe und -form bestimmt.

Über die split ratio kann gesteuert werden, wieviel Gas in die Ionenquelle gelangt.

Ad 3. Es handelt sich um ein zeitabhängiges Signal, was bedeutet, die Intensitäten nehmen bis zu einem Maximum zu, und fallen wieder ab. Das mathematische Verfahren, welches der Auswertung zu Grunde liegt ist eine numerische Integration. Es wird über die Fläche des Peaks integriert und die Isotopenverhältnisse nach dem von Santrock et al. (1985) beschriebenen Formalismus berechnet. Dieser findet sich in Anhang A.2. Ein Messzyklus sieht folgendermaßen aus: Standard - n Proben - Standard, wobei hier n nicht größer als 10 sein sollte, da zwischen den Standardmessungen Drift-Korrekturen berechnet werden müssen. Je mehr Messungen zwischen den Standards liegen, um so ungenauer wird die Berechnung der Drift. Die Vorteile dieser Methodik sind: eine mögliche Kopplung von GC und Massenspektrometer, wodurch eine Multielement-Bestimmung verschiedener Gasspezies an einer Probe möglich ist. Bei dieser Technik werden nur sehr geringe Probenmengen (2-3 nanomol für Laserfluorination (Young et al. 1998), einige Picoliter Probe (Brand 1996)) pro Analyse benötigt.

Kapitel 4

Versuchsapparaturen

Die während dieser Arbeit gemessenen Isotopenwerte wurden an insgesamt fünf, zum Teil sehr unterschiedlich konstruierten Anlagen erzielt. Da das generelle Prinzip der Methode bereits beschrieben wurde, soll nun auf den technische Aspekt näher eingegangen werden. Im Folgenden sind die einzelnen Anlagen und Änderungen, die im Laufe der Zeit vorgenommen wurden, soweit sie für die Gesamtkonzeption der Anlagen von Bedeutung waren, beschrieben.

4.1 Apparatur in Bonn bis 1997

Die Anlage hatte eine relativ voluminöse Probenkammer (260 cm^3) mit zwei Fenstern. Die Proben konnten während des Umsatzes mit Hilfe eines Binokulars durch ein seitliches Fenster aus Saphirglas beobachtet werden. Über der Probenkammer war der CO_2 -Laser justiert. Dieser befindet sich auf 2 motorgetriebenen Translationsschlitten (Newport 433 Series), mit denen der Laser in x- und y-Richtung bewegt werden kann. Die Höhe des Lasers ist nicht zu verstellen, so dass der Probenträger im Focus des Lasers justiert werden musste. Als oberes Fenster der Kammer wurde ein BaF_2 -Fenster (Durchmesser 50 mm, Höhe 5 mm; das Saphir-Fenster hatte die gleiche Größe) eingesetzt. Beide Fenster wurden mit KalRez O-Ringen abgedichtet. Zum Probenwechsel wurde der Kammerboden, der ebenfalls mit einem KalRez O-Ring abgedichtet und auf dem der Probenträger justiert war, abgenommen. Um bei einem Probenwechsel möglichst wenig Feuchtigkeit in das System gelangen zu lassen, gab es die Möglichkeit mit N_2 über eine separate Zuleitung zu spülen. Fluor war Aufschlussreagenz und befand sich in einem Ni-Reservoir mit einigen Bar Druck. Dies bedeutet, dass das Aufschlussreagenz nicht für jeden Messzyklus neu generiert wurde, sondern sich einige Zeit im Reservoir befand. Bei dieser Anlage gab es nur eine Reinigungsstufe für das Rohfluor. Die Zuleitung von der Reinigungsstufe zu dem Reservoir war relativ lang (einige Meter), so dass sowohl die Aufbewahrungszeit als auch die Länge der Leitung eine Kontaminationsquelle darstellten. Nach dem Umsatz wurde das Probengas über eine KBr-Säule geleitet, in der sich pulverförmiges KBr befand und die mit Teflon abgedichtet war. Nachdem das überschüssige Fluor durch Reaktion gebunden wurde, wurde das Gasgemisch über eine mit $\text{N}_{2liq.}$ gekühlte Falle geleitet, um kondensierbare Gase wie SiF_4 und Br_2 auszufrieren. Anschließend wurde das O_2 an einem heißen Graphitstab zu CO_2 umgesetzt. Der Graphitstab (Spektralkohle) befand sich in einer Pt-Draht Umwicklung, die zum Aufheizen diente. Während des Umsatzes wurde das entstehende CO_2 in der Umsatzzelle ausgefroren. Nach der vollständigen Konvertierung wurde das CO_2 nochmals in einen kleinen Kühlfinger umgefroren, an den ein Transducer (SETRA 280E-Absolutdruckaufnehmer) angeschlossen war. Dies machte es möglich die Gasmenge zu bestimmen. Bei hinreichend großer Probenmenge konnte sich das Gas von dem Kühlfinger direkt bis in das Massenspektrometer ausdehnen. War die Probenmenge zu gering, wurde die Probe nochmals in einem Kühlfinger vor dem Massenspektrometer

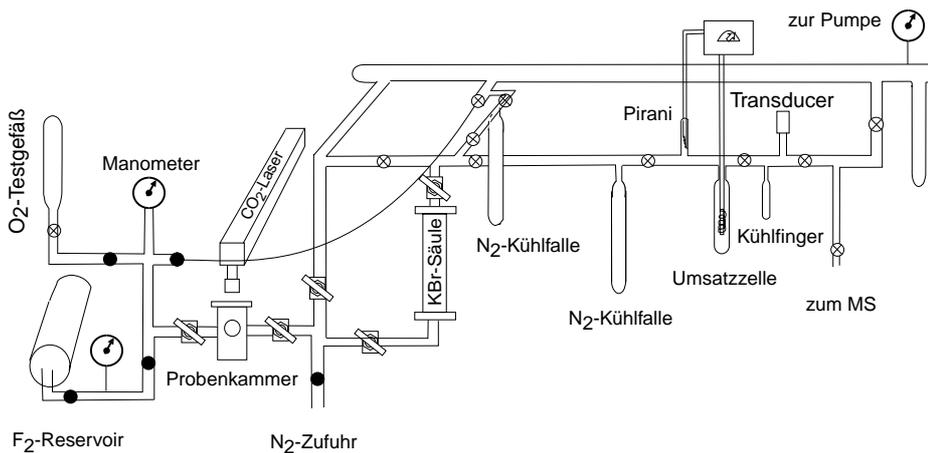


Abbildung 4.1: Anlage in Bonn bis 1997.

oder in dem Microinlet eingefroren. Angeschlossen war ein Massenspektrometer mit dual-inlet Einlassteil des Typs PRISM I. Der Teil der Anlage, der mit Fluor in Berührung kam (Probenkammer, Fluorreservoir, KBr-Säule) bestand aus Edelstahl (SS-316) oder aus Nickel, wobei die Leitungen einen Durchmesser von 3/8- oder 1/4-Zoll hatten und mit SwagelokTM Verbindungen verschraubt waren. Die Ventile in diesem Teil der Anlage waren Nadel, bzw. Dosierventile von Nupro. Der restliche Teil der Anlage bestand aus Pyrex. Dadurch konnte das Kondensieren des Br_2 und des CO_2 direkt beobachtet werden. Bei den Glasventilen handelte es sich um Kontes High Vacuum VentileTM. Problemstellen bei dieser Anlage waren die Metall-Glas Übergänge. Aufgrund der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten dieser beiden Materialien ist eine vakuumdichte Verbindung zwischen beiden schwierig. Es wurden Glas-Metall Übergänge von Cajon eingesetzt. An den Metallteilen dieser Übergänge kam es bevorzugt zur Kondensation, was sich besonders nach Belüftung störend auswirkte.

4.1.1 Tests der Apparatur

Um eine Testmöglichkeit für die Funktionalität der Anlage zu haben, ist ein Testgas-Gefäß an der Anlage angebracht gewesen, so dass ein Umsatz simuliert werden konnte. Um zunächst die Unsicherheit des Umsatzes mit Hilfe des CO_2 Lasers zu umgehen, wurde in das Test-Gefäß ein hausinternes Standard- CO_2 gefüllt. Von dem Test-Gefäß wurde Gas in ein kurzes Stück Rohr zwischen 2 Ventilen expandiert, um eine gut messbare Menge an Gas zu haben. Diese Gasmenge CO_2 wurde über Probenkammer, KBr-Säule und die Umsatzzelle in den Kühlfinger eingefroren. Durch den an diesem Kühlfinger befindlichen Druckaufnehmer konnte die Gasmenge kontrolliert werden. Anschließend wurde das Gas bis ins MS ausgedehnt und gemessen. Nach einem Zeitraum von etwa 2 Wochen waren die Werte so stabil, das dazu übergegangen wurde, mit O_2 -Gas die Konvertierung von O_2 zu CO_2 an dem Graphitstab auf ihre Funktionalität zu testen. Der $\delta^{18}O$ -Wert des Sauerstoffes wurde mit Hilfe einer zweiten Anlage bestimmt, wobei O_2 ebenfalls zu CO_2 konvertiert wurde, allerdings in deutlich größeren Mengen und ohne Umweg über Kühlfallen oder KBr-Säulen. Die Referenzmessungen wurden mit einem dual-inlet Massenspektrometer des Typs SIRA 9 durchgeführt. Die anfänglichen Messergebnisse waren alle deutlich zu leicht. Nach dieser Testreihe wurde O_2 mit F_2 gemischt um einen Umsatz zu simulieren. Die Ergebnisse dieser Testreihen befinden sich in Anhang B.1.

4.2 Anlage in Bonn ab 1997

Im November 1997 wurde ein Massenspektrometer von Europa Scientific an Stelle des PRISM I in Betrieb genommen. Im Gegensatz zu letzterem arbeitet das VANCA-SL 20-20 im continuous-flow mode. Damit war eine Neukonstruktion der bisherigen Laserline unumgänglich. Die ersten Versuche, die Probenkammer mit Helium zu spülen und Probengas mit dem Trägergas durch die bestehende Line in das Massenspektrometer zu transportieren, zeigten schnell, dass die verzweigten Leitungen Totvolumina darstellten. Hatte sich das Gasgemisch ersteinmal in die Totvolumina ausgedehnt, reichte die Strömungsgeschwindigkeit des Heliums aus, dass Gas in den Totvolumina zu isolieren. Dies führt zu massiven Intensitätsverlusten und zu möglichen Fraktionierungen. Daraus folgte, dass das Probengas an einer Stelle zu konzentrieren war, die mit Helium gespült werden kann und anschließend einen Probentransport bis zum Massenspektrometer gewährleistet ohne dass Totvolumina vorhanden sind. Dazu wurde ein U-Rohr aus Metall hergestellt, das mit Molekularsieb (von MERCK, Käfiggröße 4 Å) gefüllt war, und in den Glasteil der Anlage eingebaut wurde. Um ein geeignetes Medium zu finden auf dem das Probengas konzentriert werden konnte, wurden mehrere Versuche unternommen, die in 4.2.2 beschrieben sind. Das U-Rohr befand sich zunächst zwischen der Umsatzzelle und der Kühlfalle zum Ausfrieren des Br₂. Bei der Temperatur von N_{2liq.} wurde das Probengas gegettert, wobei sich eine Dauer von 6 Minuten als praktikabel erwies. Zu kurze Zeiten führen zu deutlichen, kinetischen Fraktionierungen, i.e. zu leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten. Anschließend wurde das U-Rohr auf etwa 150°C mittels einer Heizung erwärmt und schließlich mit Helium gespült. Das U-Rohr war zu beiden Seiten mit 3-Wege-Hähnen von Whitey's verbunden. Dies war der Ventiltyp, der über ein sehr geringes Totvolumen verfügt und ein problemloses Umschalten von Vakuum auf Heliumstrom zuließ.

Nach anfänglichen Versuchen mit CO₂ und später Konvertierung von O₂ in CO₂, wurde schließlich O₂ analysiert. Dies hat im wesentlichen zwei Vorteile: die Konvertierung, bei der es möglicherweise zu Fraktionierungen kommt, fällt weg und ¹⁷O kann analysiert werden. Damit war die Umsatzzelle überflüssig und wurde aus der Anlage entfernt. Das Standardgas wurde aus einer Stahlflasche mit 200 bar Gesamtdruck entnommen, weswegen ein Ausgleichsvolumen nötig war, in das sich das Gas zunächst ausdehnen konnte (siehe Abbildung 4.2). An das Ventil zwischen Gasflasche und Anlage war die Anforderung gestellt, sowohl Überdruck- als auch Vakuum-Bedingungen zu genügen. Aus diesem Ausgleichsvolumen wurde dann Gas für die einzelnen Messungen entnommen. Durch die von den dual-inlet Massenspektrometern verschiedene Arbeitsweise und die dadurch bedingte Auswertung des Signals war es nötig, auf der Referenzseite eine Möglichkeit zu schaffen, gleiche Standardgasmengen abnehmen zu können.

Bei CF-Massenspektrometern ist es für die Präzision der Messung von Vorteil, wenn die Standardgasmenge gleich bleibt und die Probenmenge ebenfalls der des Standardgases ähnlich ist. Um dies zu gewährleisten wurde ein variables Volumen eingebaut. Dieses Volumen konnte manuell bedient werden und somit konnte in dem kleinen Kühlfinger mit Transducer mehrfach hintereinander die gleiche Gasmenge eingestellt werden. Da die continuous-flow-Geräte einen ständigen Heliumstrom benötigen, wurden zwei Gasflaschen eingesetzt: ein Weg führte direkt in das Massenspektrometer, wohingegen der 2. den Umweg über die Kühlfalle nahm. An der Stelle, an der die beiden Gasströme zusammenliefen, wurde ebenfalls ein 3-Wege-Ventil von Whitey's eingesetzt. Es wurde Helium in der Qualität 5.0 und Standardsauerstoff in der Qualität 5.5 eingesetzt.

Ab Juli 1997 wurde KCl(reinst) statt KBr(reinst) in einer Körnung von 1-2 mm eingesetzt. Die Vorteile von KCl gegenüber KBr wurden schon in Kapitel 2.2 näher beschrieben. Bei beiden Substanzen handelte es sich um Produkte der Firma MERCK (die Analysen befinden sich in Anhang B.2).

Es hat sich herausgestellt, dass pulverförmiges KBr eine zu große Oberfläche besitzt an der

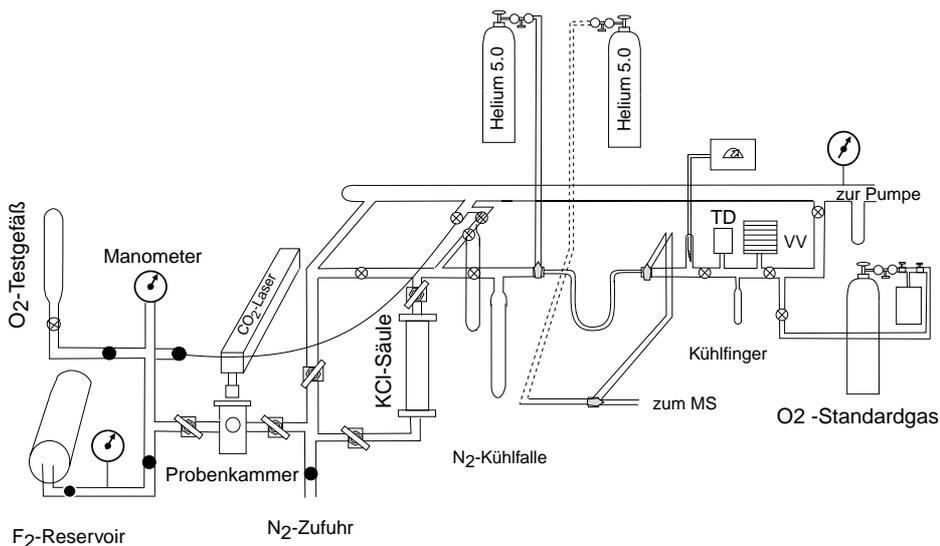


Abbildung 4.2: Anlage in Bonn seit 1997. VV = variables Volumen, TD = Transducer.

Feuchtigkeit adsorbiert werden kann, so dass bei einem Wechsel des Materials lange Pumpzeiten in Kauf genommen werden mussten. Deshalb wurde nun eine Körnung von 1-2 mm verwendet. Diese wurde hergestellt, indem pulverförmiges KCl bei 900° etwa 1,5 h im Muffelofen geschmolzen wurde, und nach langsamen Abkühlen zerkleinert und auf die entsprechende Korngröße gesiebt wurde. Dieses Verfahren hat den zusätzlichen Vorteil, dass das KCl durch das Schmelzen von leicht flüchtigen Bestandteilen (wie z.B. SO_4) gereinigt wird.

4.2.1 Tests der Anlage

Da die Anlage sich problemfrei in eine Standard- und eine Probenseite trennen ließ, wurden beide Einheiten unabhängig voneinander zuerst mit Standardgasen getestet. Nachdem alle Abschnitte auf Lecks getestet waren, wurden zunächst von der Referenzseite Sauerstoff 4.5 in das variable Volumen ausgedehnt und von dort in das U-Rohr. In weiteren Versuchen wurde das U-Rohr mit Molekularsieb gefüllt und der Versuch wiederholt.

Anschließend wurde das Verhalten getestet, wenn Standardgas auf das Molekularsieb mit $\text{N}_{2liq.}$ aufgefroren wird. Im speziellen wurde dann das Auftauverhalten bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Als praktikabel erwies sich, das Molekularsieb zunächst kurz mit heißem Wasser aufzutauen und anschließend mit einem Ofen auf etwa 130° zu erhitzen. So wurde das Gas vollständig von dem Molekularsieb abgegeben und Memory-Effekte eliminiert. Nachdem auf der Referenzseite reproduzierbar gemessen werden konnte, wurde begonnen mit Sauerstoff einen Umsatz zu simulieren. Zu diesem Zweck wurde aus dem mit Sauerstoff gefüllten Testgefäß geringe Mengen auf die Kammer gegeben und anschließend wie nach einem Umsatz über die KCl-Säule auf das Molekularsieb aufgefroren. Bei den letzten Testes wurden dem O_2 noch Fluorgas zugegeben. Die Messergebnisse befinden sich in Anhang B.3.

4.2.2 Molekularsieb

Bei der in Kapitel 4.2 beschriebenen Anlage wurde erstmalig im Rahmen dieser Arbeit ein Molekularsieb eingesetzt. Generell besteht bei Anlagen dieser Art das Problem, Probengas ohne Fraktionierungen zu konzentrieren oder an eine Stelle zu bringen, von der aus die Probe ohne Schwierigkeiten mit einem Trägergasstrom in das Massenspektrometer gelangen kann.

Dazu wird ein Medium benötigt, welches das Probengas z. B. bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff (-196°C) aufnimmt und durch Aufheizen wieder abgibt. Zu Beginn wurde der Versuch unternommen CO_2 auf Aktivkohle zu gettern und bei verschiedenen Temperaturen wieder abzugeben. Es zeigte sich schnell, dass Aktivkohle Gase häufig in mehreren Stufen abgibt, vor allem bei niedrigeren Temperaturen. Die Peaks werden dadurch sehr breit und unregelmäßig in ihrer Form. Außerdem kann ein Memory Effekt beobachtet werden, der so groß ist, dass Aktivkohle eindeutig als ungeeignet betrachtet werden kann.

Eine gute Möglichkeit hingegen bieten Molekularsiebe. Es gibt eine Vielzahl von Herstellern mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften der Molekularsiebe. Eine wesentliche Eigenschaft ist die Käfiggröße des Siebes, die nur Gasmoleküle mit einem kritischen Moleküldurchmesser kleiner als die Käfiggröße des Molekularsiebes aufnimmt. Die Abgabe des Probengases erfolgt schon bei niedrigen Temperaturen weitestgehend spontan und ist in kürzester Zeit abgeschlossen. Für Anlagen wie die hier beschriebenen werden häufig Käfiggrößen von 5 \AA eingesetzt. Zunächst wurde ein Molekularsieb von MERCK mit der Porengröße von 4 \AA eingesetzt, was sich nicht als ganz optimal erwies, da es am Ende der Peaks zu Verzögerungen bei der Gasabgabe kam, d. h. der Peak hatte eine leichte Schulter. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von Silica Gel (Young et al. 1998).

4.3 Anlage ab April 1999

Im laufenden Betrieb wies die bestehende Anlage eine Anzahl von Schwachpunkten auf, welche dazu führten, dass im April 1999 nochmals entscheidende Umbauten an der Laserlinie durchgeführt wurden. Ende 1998 wurde zunächst eine zweite Fluorreinigungsstufe eingebaut. Dazu wurde ein dickwandiges Ni-Gefäß mit einem Innendurchmesser von 12 mm mit Ni6KF·KF (Asprey Salz) von OXFORD LASERS gefüllt und mit Swagelock an ein Verbindungsstück geschraubt, von welchem 3 Leitungen abgehen. Als zusätzliche Sicherheit wurde dieser Reinigungsstufe noch ein Reservoir mit NaF-Pellets vorgeschaltet um eventuell vorhandenes HF im Fluorgas zu neutralisieren.

Da die 3-Wege Ventile (Whitey's) Leckraten haben, die diesen Ventiltyp für Hochvakuum ungeeignet machen, und die Dimensionen der Anlage verhältnismäßig groß waren, war ein erneuter Umbau sinnvoll. Die 3-Wege Ventile erwiesen sich im Laufe der Zeit als einen der Hauptschwachpunkte des Systems, da die Teflonpackung ausschmiert und die Ventile so undicht werden. Um jedoch die 3-Wege Ventile so zu ersetzen, dass beim Auffrieren des Probengases auf das Molekularsieb und bei anschließendem Auftauen keine Totvolumina entstehen, war eine weitgehende Umkonstruktion nötig. Ebenfalls sollte das Ventil ersetzt werden, welches den He-Strom teilt.

Die große Probenkammer ist durch eine deutlich kleinere (64 cm^3) ersetzt worden. Diese hat nur ein Fenster, wobei sich zwischen dem Fenster und der Kammer ein KalRez O-Ring befindet. Das Fenster wird mit einem Teflonring gegen einen Schraubverschluss geschützt. Aus der gesamten Anlage wurden alle Glaskomponenten entfernt, da sich die Materialkombination Metall-Glas nicht als sehr wartungsfreundlich herausgestellt hat. Um Oberflächeneffekte (z.B. Absorption von Luftfeuchtigkeit nach dem Probenwechsel) in den Leitungen zu minimieren wurde elektropoliertes Edelstahl-Rohr verwendet. Ein Effekt sind deutlich geringere Pumpzeiten, besonders nach einer Belüftung und ein weiterer Effekt sind geringere blanks. Bisher wurden zwei Helium-Gasflaschen für die ununterbrochene Heliumversorgung des Massenspektrometers verwendet. Dies sollte jetzt durch nur eine Heliumflasche verwirklicht werden. Dazu wurde der Heliumstrom geteilt, wobei in Anlehnung an die von Young et al. (1998) beschriebene Apparatur, Kapillarrohr verwendet wurde, um die Teilung des He-Stromes so zu optimieren, dass ohne Einbau weiterer Ventile das Massenspektrometer ständig mit Helium versorgt wird. Ein Teil des He-Stromes kann über das Molekularsieb geleitet werden und mit

Hilfe von pneumatischen Membranventilen abgesperrt werden, während der andere Teilstrom in das Massenspektrometer fließt. Fließt der Gasstrom aber über das Molekularsieb in das Massenspektrometer, schneidet er den konstanten Heliumstrom ab. Membranventile haben zwar ein etwas größeres Totvolumen als die bisher verwendeten 3-Wege Ventile, haben aber deutlich geringere Leckraten.

Die Probe wird zunächst auf ein Molekularsieb in einem U-Rohr eingefroren, anschließend wird über das Molekularsieb noch bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff Helium geleitet und etwa 30 sec später mit heißem Wasser aufgetaut. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Probe bereits im fließenden He-Strom aufgetaut wird und so eine Rückdiffusion verhindert wird. Eine weitergehende Beschreibung findet sich bei (Pack 2000).

4.3.1 Tests der Anlage

Bei dieser Anlage wurde, vor den üblichen Tests mit Standardgasen (siehe 4.1.1 und 4.2.1), im wesentlichen die Länge des jetzt verwendeten Kapillarrohres getestet. Da es hier keine unabhängigen Gasströme mehr gab, musste die Länge der Kapillare so angepasst werden, das beim Umschalten von dem Strom der ständig das Massenspektrometer versorgt zur Probe-seite kein Effekt zu beobachten war. Die Kapillare in die das Referenzgas ausgedehnt wurde, musste ebenfalls so angepasst werden, das das Volumen hier ausreichte, um genug Gas für eine Standardgas Messung zu haben.

Ferner wurde durch Auftauen bei unterschiedlichen Temperaturen der Versuch unternommen, störende Komponenten abzutrennen. Dazu wurden eine Propanol/ N_{2liq} . Kältemischung hergestellt, die eine Temperatur von etwa $-60^{\circ}C$ hatte. Nach einem Umsatz wurde das bei N_{2liq} . eingefrorene Probengas mit dieser Kältemischung aufgetaut, wobei der Sauerstoff abgegeben wurde. Nachdem das Signal im Massenspektrometer abgeklungen war, wurde das Molekularsieb mit heißem Wasser aufgeheizt, um zurückgehaltene Komponenten zu entfernen. Zwar konnten mit diesen Versuchen Fremdkomponenten abgetrennt werden, allerdings veränderte sich die Peakform für den zu messenden Sauerstoff so ungünstig, d. h. der Peak wurde sehr breit, wodurch die Gesamtintensität deutlich niedriger und die Laufzeit für den Peak unpraktikabel lang wurde.

4.4 Anlage in Göttingen 1998

Die Laserline am Geochemischen Institut in Göttingen war die von Wiechert und Hoefs (1995) beschriebene, mit der Ausnahme, dass ein Compex 205 (ArF-Laser) von Lambda Physik Inc. mit einer Wellenlänge von 193 nm verwendet wurde anstatt des Lextra 200.

Aus der Probenkammer, in die zum Umsatz etwa 10-20 mbar F_2 gegeben wurden, wurde das abladierte Probengas über eine KCl-Säule und anschließend über eine Metall-Kühlfalle geleitet, um alle bei $-196^{\circ}C$ kondensierbaren Gase zu entfernen. Die Probenkammer war mit einem MgF_2 -Glas abgedichtet. Anschließend wurde das O_2 der Probe an glühenden Diamanten zu CO_2 konvertiert. Dieses CO_2 wurde nochmals in einen kleinen Kühlfinger vor dem Massenspektrometer eingefroren und anschließend gemessen. Bei dem Massenspektrometer handelte es sich um eine MAT 251.

Im Gegensatz zu den relativ kleinen und leichten CO_2 -Lasern beträgt das Gewicht eines UV-Lasers mehrere hundert Kilogramm, so dass er nicht mehr auf Translationschlitzen bewegt werden kann. In diesem Fall muss die Probenkammer bewegt werden. Die Vergrößerung kann mittels verschiebbarer Linsen in dem optischen Aufsatz verändert werden. Die Probe kann über eine CCD-Kamera direkt beobachtet werden, in der ein Fadenkreuz eingeblendet ist. Der Focus des Laserstrahl liegt im Fadenkreuz, so dass ein Pilotlaser nicht erforderlich ist. Die Empfindlichkeit dieses Massenspektrometers war einer der begrenzenden Faktoren zu niedrigeren Probenmengen. Die minimal benötigte Gasmenge für dieses Massenspektrometer

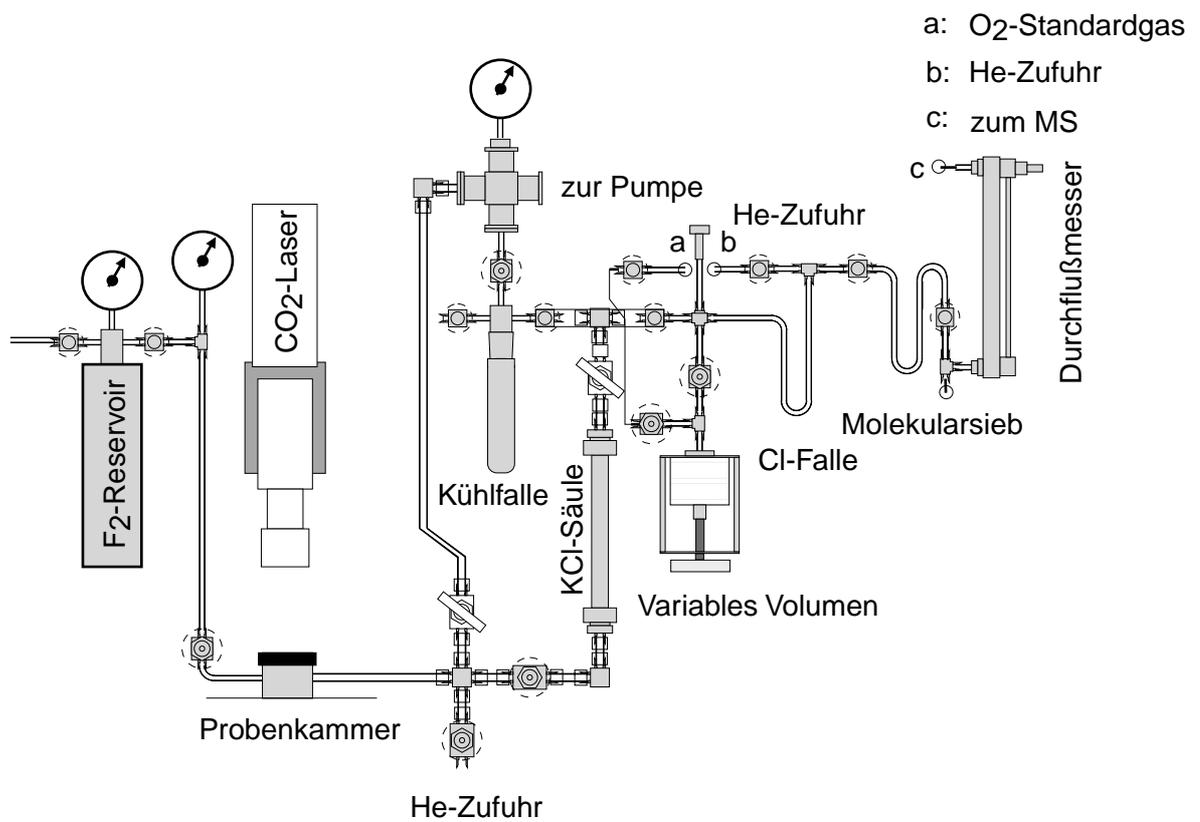


Abbildung 4.3: Anlage in Bonn seit April 1999, Zeichnung nach Andreas Pack.

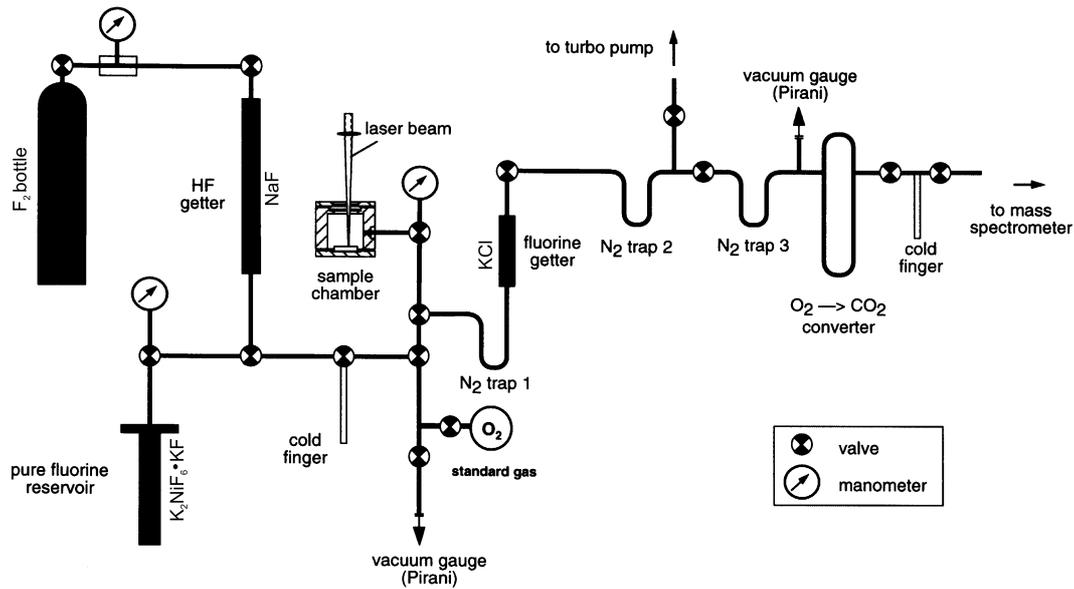


Abbildung 4.4: Anlage am Geochemischen Institut in Göttingen aus Wiechert und Hoefs (1995).

lag bei $1 \mu\text{mol}$.

Bei dieser Anlage war es möglich Probenmengen bis zu $5 \mu\text{mol}$ zu messen, ohne dass Fraktionierungen auftreten. Bei Mengen unterhalb dieser Grenze berichtet Wiechert und Hoefs (1995) eine Verschiebung zu leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten. Mögliche Ursachen dafür sind Absorption von Probengas an dem KCl oder den Metalloberflächen. Weiterhin könnte es zu einer Fraktionierung durch die Kühlfallen kommen. Ein Effekt bei der Konvertierung von O_2 zu CO_2 , wie von Matthey und MacPherson (1993) beschrieben, konnten Wiechert und Hoefs (1995) nicht feststellen. F_2 wird nach dem von Asprey (1976) beschriebenen Verfahren generiert. Der größte Teil der Anlage bestand aus Edelstahl, nur die Teile, in denen das Probengas zu CO_2 konvertiert wurde, waren aus Quarz-Glas. Hier wurden Ventile von Hofer und Nupro verwendet. Der hier verwendete ArF-Laser wird in der Arbeit von Fiebig et al. (1999) beschrieben und eignet sich im besonderen zur In-Situ-Analyse von Quarz.

4.5 Anlage in Göttingen 1999

Basierend auf der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Anlage wurden mehrere Verbesserungen vorgenommen. Auch bei dieser Anlage wurde das dual-inlet Massenspektrometer durch ein mit der CF-Technik arbeitendes Massenspektrometer von Finnigan MAT ersetzt, wobei es sich um ein "Delta Plus" handelt. Es wurde ein Lextra KrF-Laser von Lambda Physik Lasertechnik mit einer Wellenlänge von 248 nm verwendet. Die Hochspannung betrug 22 kV , die Repetition Rate war 25 Hz .

O_2 wird direkt analysiert, damit wird der Teil der Anlage der zur Konvertierung von O_2 zu CO_2 diente, überflüssig. Um dies zu ermöglichen, wurde zwischen der Kühlfalle 2 in Abbildung 4.4 und dem Ventil zur Turbomolekularpumpe eine Abzweigung eingebaut, an die

ein U-Rohr angeschlossen ist. Dieses U-Rohr war mit einem "switching valve" zum Helium Strom abgeschlossen. Das Probengas wurde nicht auf ein Molekularsieb aufgefroren, sondern nur bis in das U-Rohr expandiert. Ein Ventil dieser Art macht es möglich, ohne Totvolumina zwischen zwei Wegen hin- und herzuschalten. Nach dem Umlegen dieses Ventils wird das Probengas mit dem He-Strom über Kapillare bis zu einem Molekularsieb transportiert, auf dem es 3 Minuten aus dem Trägergasstrom ausgefroren wird. Anschließend wird es mit heißem Wasser aufgetaut und über einen Gaschromatographen (GC) bis in das Massenspektrometer geleitet. Der GC dient zur Abtrennung von störenden Gasen, insbesondere NF_3 . Ein Messzyklus bestand aus 2x Standard - Probe - Standard. Die ersten beiden Standard-Peaks sind sehr breit, bedingt durch die Eintauchdauer für das Referanzgas am open split. Der zweite Standardwert wird auf den bekannten δ -Wert des Referenzgases gesetzt. Der erste und der letzte Standard werden wie Proben behandelt. Es wurde versucht, den letzten Standard-Peak so einzustellen, dass er dem Proben-Peak möglichst ähnlich ist, um die Qualität der Messung abschätzen zu können.

Kapitel 5

Messprobleme mit dem PRISM I

Neben einer möglichst guten Reproduzierbarkeit ist die Genauigkeit eine wichtige Geräteeigenschaft eines Massenspektrometers. Da die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sowohl des hausinternen Standardgases, als auch die mit dem Laser umgesetzten Standard Minerale relativ zu ihrem wahren Wert zu leicht waren, wurden zunächst die offsets für das Referenzgas und anschließend die Linearität des PRISM I überprüft. Um die offsets zu überprüfen wurden zunächst hausinterne und internationale Standards gegen den Karbonatit NBS-18 gemessen und so neue offsets für das Referenzgas (Prozessgas) bestimmt. Die Messungen befinden sich in Anhang B.4. Allein durch die Bestimmung neuer offsets konnten die Differenz zu leichteren Werten nicht behoben werden. Um die Genauigkeit in Abhängigkeit von dem δ -Wert des Prism I von VG Isogas zu prüfen, wurden Silikat-Standards mit einem gut definierten δ -Wert (wahrer oder Soll-Wert) mit dem Laser umgesetzt und on-line gemessen. Um einen möglichst großen Wertebereich abzudecken wurden Standards mit Werten zwischen $+5,5\%$ und $+26,7\%$ gemessen. Zusätzlich wurden noch zwei hausinterne Standard-Gase (Quell- CO_2 , O_2) mit in die Eichkurve aufgenommen, wobei beide Gase zusätzlich mit einer Sira 9 gemessen wurden. Die einzelnen Messungen sind für das O_2 -Standardgas in Anhang B.1 und für alle anderen Standards in Anhang B.5 angefügt. Aus den Messungen ergibt sich eine systematische Abweichung zu leichteren Werten. Um diese korrigieren zu können, wurde eine Eichkurve erstellt.

Die Graphik zeigt, dass das PRISM I eine systematischen Abweichung aufwies, die durch das folgende Polynom gefittet werden kann: $y = -0,2795 + 1,082 \cdot x - 0,001965 \cdot x^2$. Durch einen linearen Fit lassen sich die gemessenen Werte nicht so gut anpassen wie durch das Polynom (siehe Tabelle 5.1). Bei allen vom Juni 1996 - März 1997 gemessenen Werte wurde diese Korrektur angewendet.

Da für ein Teil der Proben bereits konventionelle Daten (Aufschluss in Ni-Bomben) vor-

Mineral	Sollwert	Mittelwert	Polynomial korr.	Linear korr.
Pyrop	5,50	5,51	5,62	5,74
UWG-Grt	5,74	5,57	5,68	5,80
GW-Qz	12,45	11,92	12,34	12,23
Diopsid	20,90	20,14	20,71	20,53
Monticellit	21,90	21,59	22,16	22,00
Periklas	22,00	21,59	22,17	22,00
C.Lungo	26,70	25,99	26,52	26,45
Quell	34,40	34,19	34,42	34,74

Tabelle 5.1: Korrigierte Werte des Prism I angegeben in ‰.

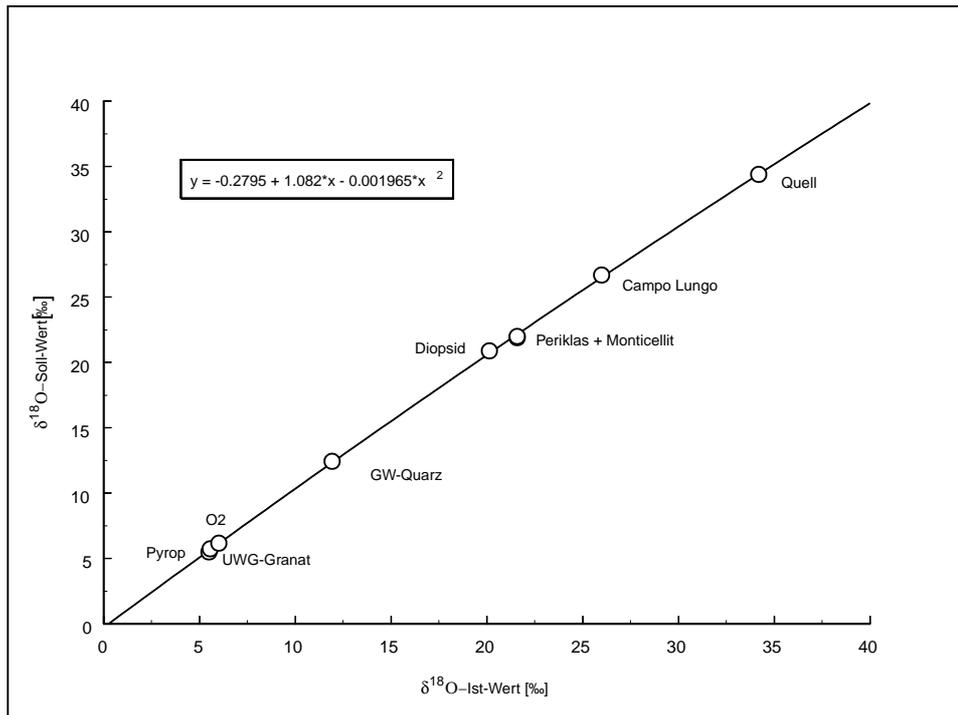


Abbildung 5.1: Eichung des Prism I, Oktober 1997

lagen, war eine weitere Kontrolle vorhanden. Ab März 1997 wurde die Instabilität des Prism I so groß, dass Tagesschwankungen von $\pm 0,5\text{‰}$ gemessen wurden, was deutlich unterhalb der zu erwartenden Präzision von Massenspektrometern liegt. Die Instabilität lag vor allem darin begründet, dass die Quellparameter nicht hinreichend konstant waren. Häufig hat sich die Hochspannung gegenüber dem CO_2 -Peak verschoben.

Kapitel 6

Vergleich der Anlagen

Im vorhergehenden Kapitel wurden die verschiedenen Apparaturen ausführlich beschrieben, mit denen Messwerte erzielt worden sind. Hier werden jetzt Vor- und Nachteile der einzelnen Anlagen beschrieben. Da die meisten Proben auch konventionell untersucht wurden, fließt der Vollständigkeit halber auch noch diese Technik in die Betrachtung mit ein.

6.1 Konventionelle O-Isotopen Extraktion

Im Wesentlichen geht diese Methode auf eine von Clayton und Mayeda (1963) und Taylor und Epstein (1962) entwickelte Verfahrensweise zurück. Es werden etwa 7-10 mg Probensubstanz in Nickelgefäße gefüllt, mit etwa 2 bar Fluorgas befüllt und anschließend über Nacht auf ca. 600°C erhitzt. Teilweise wird die Temperatur auch noch für kurze Zeit erhöht, wenn es sich bei den Proben um refraktäre Phasen wie z. B. Korund, Periklas, Disthen u. s. w. handelt. Der dadurch freigesetzte Sauerstoff wird anschließend zu CO₂ umgesetzt und kann dann massenspektrometrisch analysiert werden. Die Ergebnisse, die mit dieser Methode erzielt wurden, finden sich in Anhang B.7. Die Nachteile dieser Methode sind:

1. die relativ großen benötigten Proben- bzw. Fluormengen im Vergleich zu den Laserextraktionssystemen
2. refraktäre Phasen ergeben häufig sehr geringen Ausbeuten und sind dadurch mit großen Fehlern behaftet
3. die meisten der konventionellen Anlagen haben keine direkte Verbindung zu einem Massenspektrometer, was bedeutet, dass Sauerstoff nicht als Analyt verwendet werden kann und ¹⁷O nicht zu analysieren ist
4. es sind nur bulk Analysen möglich, diese Methode kann keine räumliche Auflösung liefern.

Diese Methode eignet sich im wesentlichen für Gesamtgesteinsanalysen und für wenig refraktäre Phasen wie Quarz, Feldspat, Glimmer etc..

6.2 Anlagen mit Laserfluorination

Laserline bis Ende 1997

Mit dieser Anlage konnten Probenmengen von 0,8 bis 2 mg, das entspricht 10 - 30 µmol, gut analysiert werden. Die Reproduzierbarkeit der Messungen des hausinternen Standardgases waren während eines Tages relativ gut, jedoch konnte eine Präzision von nur 0,5‰ festgestellt

werden. Dieser Fehler beruhte auf Schwankung des Prism I. Es ergab sich für das "Quell-CO₂" ein Mittelwert von 34,19 (siehe Anhang B.5), wobei der Soll-Wert bei 34,40‰ lag. Die Standardabweichung für die Mineralstandards lag bei 0,2 bis 0,5‰ ja nach Mineralart. Der Vorstoß in den weiteren Submilligramm Bereich war aus folgenden Gründen nicht möglich:

1. eine zu feine Körnung für das KBr wurde verwendet,
2. die Messgenauigkeit des PRISM I war ungenügend,
3. die Probenkammer war zu voluminös,
4. es war nur eine Reignigungsstufe für das verwendete Fluorgas vorhanden.

Die ersten beiden Punkte wurden mit dem Umbau Ende 1997 behoben.

Anlage ab Ende 1997

Es wurden zunächst ausführliche Tests mit Standardgasen durchgeführt. Betrachtet man die Reproduzierbarkeit für die Gase, die von der Referenzseite her gemessen wurden, lag sie bei $\pm 0,19\%$ für die Messungen wobei das Gas nur in das U-Rohr ausgedehnt wurde. Die Messungen mit Einfrieren auf das Molekularsieb hatten eine Standardabweichung von $\pm 0,12\%$. In diesem Bereich lagen auch die Messungen, die von der Probenseite unter der Zugabe von Fluor gemacht wurden. Hier lag die Reproduzierbarkeit bei $\pm 0,16\%$ (siehe Anhang B.3).

Für die Mineralstandards betrug die Standardabweichung zwischen $\pm 0,28$ bis $0,35\%$, mit Ausnahme für den UWG-Granat und den Diopsid; dort konnte nur eine Reproduzierbarkeit von $\pm 0,6\%$ erreicht werden (siehe Anhang B.6). Beide neigen jedoch zu heftigen Reaktionen, wenn sie zu schnell erhitzt werden, was gerade bei diesen Proben zu einem Wegspritzen von noch nicht oder nur teilweise reagiertem Material führt.

Die zu analysierenden Probenmengen lagen bei 0,3-1,5 mg. Dies stellte eine leichte Verbesserung zur bisher bestehenden Anlage dar.

Anlage ab April 1999

Für diese Anlage sind nur wenige Messwerte vorhanden, da ich nur noch kurze Zeit mit dieser Anlage gearbeitet habe (siehe Anhang B.8). Eine sehr ausführliche Beschreibung dieser Anlage, der durchgeführten Tests und die Untersuchungen zur Präzision der Messungen findet sich bei (Pack 2000). Die hier ermittelte Reproduzierbarkeit lag für das Standardgas bei $\pm 0,11\%$. (Pack 2000) kann eine bessere Genauigkeit ermitteln, welche bei $\pm 0,05\%$ liegt. Die Reproduzierbarkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für die Mineralstandards liegt für diese Anlage zwischen $\pm 0,11$ und $\pm 0,46\%$. (Pack 2000) bestimmt für verschiedene Mineralstandards eine Genauigkeit von $\pm 0,4\%$.

In Anhang B.9 sind alle Messergebnisse zusammengefasst, die mit Hilfe der Laserfluorierung gewonnen wurden.

Anlage in Göttingen

Die Auflösung betrug $1000 \times 500 \text{ nm}$ und die erforderliche Probenmenge betrug etwa $5 \mu\text{mol}$, Wiechert und Hoefs (1995) berichtet eine Reproduzierbarkeit von $0,1\%$. Dies kann mit den Messungen des Granates der Probe 160 ($5,19 \pm 0,11\%$, siehe Kapitel 10) bestätigt werden.

Göttingen 1999

Mit dieser Anlage wurden an zwei Dickschliffen In-Situ-Analysen durchgeführt (siehe Kapitel 11). Die Auflösung betrug $280 \mu\text{m}$. Die entspricht einer Gasmenge von etwa 250 nmol . Die Präzision für das Standardgas lag bei $0,15\%$. Als Standardmineral wurde Olivin mitgemessen, der eine Reproduzierbarkeit von $0,28\%$ aufwies (siehe Anhang B.10).

Für die Probe 1851 konnte eine Genauigkeit von $0,21\%$ ermittelt werden, unter der Annahme, dass der Granat der Probe eine relativ einheitlich Sauerstoffisotopie hat. Für die zweite

Probe (48) konnten definitiv Inhomogenitäten nachgewiesen werden, so dass bei dieser Probe keine genauen Aussagen über die Reproduzierbarkeit erstellt werden konnten. Betrachtet man jedoch Einzelkörner, bei denen Messungen in homogenen Zonen durchgeführt wurden, liegt die Genauigkeit bei 0,15 bis 0,3%.

Generell können folgende **Schlussfolgerungen** gezogen werden: Alle der hier beschriebenen Anlagen liefern innerhalb des Fehlers konsistente Werte und eignen sich somit zur Untersuchungen von Sauerstoffisotopen.

Farquhar und Rumble III (1998) und Fiebig et al. (1999) haben ebenfalls Vergleiche zwischen CO₂ und KrF-Laser, bzw. ArF-Laser angestellt und kommen zu dem Schluss, dass die mit beiden Lasertypen erreichten Messwerte innerhalb der Fehlertoleranz übereinstimmen.

Die erstgenannten Autoren haben einen forsteritreichen Olivin untersucht und führen als eine mögliche Schwierigkeit bei Umsätzen mit CO₂-Lasern an, dass sich über dem reagierenden Mineral eine Schicht aus flüssigem MgF₂ bildet, welches verhindert, dass das restliche Material mit Fluor reagiert und die Reaktion nur durch Konvektion in Gang gehalten wird.

Im Allgemeinen gilt: je kleiner die Geometrie der Anlage ist, um so geringer sind störende Einflüsse, wie z. B. Adsorption von Gasen in Leitungen oder der Probenkammer. Darüber hinaus kann ein besseres Endvakuum erreicht werden. Als sehr vorteilhaft haben sich dabei elektropolierte Leitungen und Kapillarrohr erwiesen. Die Pumpzeiten werden verkürzt und memory-Effekte durch Adsorption sind praktisch nicht vorhanden. Der wesentliche Unterschied zwischen Anlagen, die mit CO₂- und denen, die mit UV-Laser arbeiten besteht in der räumlichen Auflösung.

Vergleich der Massenspektrometer

Die älteren dual-inlet Massenspektrometer benötigen deutlich große Gasmengen als die continuous-flow Massenspektrometer, was eine Begrenzung zu niedrigeren Probenmengen darstellt. Bei den dual-inlet Massenspektrometern ist es unmöglich, die gesamte Probenmenge in das variable Volumen zu transferieren, so dass Proben nicht quantitativ genutzt werden können. Ferner ist ein Druckabgleich bei sehr unterschiedlichen Probenmengen schwierig. Zur Analyse von O₂ ist es essentiell, das Probengas über einen Gaschromatographen zu reinigen, da es bei den Massen 33, 36 etc. zu Interferenzen mit anderen Verbindungen kommt, bei denen es sich hauptsächlich um Fluorverbindungen handelt. Dies ist mit continuous-flow Massenspektrometern gut zu verwirklichen. Sollte kein Gaschromatograph vorhanden sein, kann ¹⁷O nicht analysiert werden. Um die störenden Einflüsse bei der Messung von ¹⁸O möglichst gering zu halten, sollten mindestens zwei Reinigungsstufen für kommerzielles Fluorgas vorhanden sein.

Vergleich der Lasertypen

Aus der Wirkungsweise von CO₂-Lasern, ergibt sich, dass sich dieser Laser-Typ nicht zur In-situ-Analyse eignet, da es beim Schmelzprozess in den Randzonen der Laserbestrahlung zu Fraktionierungen kommt (Sharp 1992). Mineralseparate und Einzelkörner hingegen können ohne Probleme analysiert werden.

UV-Laser eignen sich gut zur In-Situ-Analyse von Mineralen (Rumble III et al. 1998; Wiechert und Hoefs 1995; Fiebig et al. 1999). Die Auflösung wird dabei durch den Fokus des Lasers bestimmt. Der Vorteil ist, dass Mineralparagenesen direkt im Kornverband analysiert werden können. Soll ein Kornverband mit einem CO₂-Laser untersucht werden, ist dies nur mit hohem Aufwand erreichbar. Eine Möglichkeit ist die Proben zu sägen (Kohn und Valley 1998b) oder Minerale aus z. B. einem Dickschliff heraufzubohren, wobei der (angrenzende) Materialverlust groß ist.

Die Genauigkeit der hier verwendeten Anlagen wurde zuvor ausführlich beschrieben. Generell erreichen verschiedene Autoren sehr unterschiedliche Genauigkeiten ihrer Messergebnisse mit denen von ihnen verwendeten Apparaturen. Elsenheimer und Valley (1992) berichten von einer Reproduzierbarkeit von 0,5‰ für die In-Situ-Analyse von Quarz und Feldspat mit einem Nd:YAG Laser, der auch zu den IR-Lasern gehört. Diese Aussage gilt jedoch nur für

ausgewählte Proben. Betrachtet man jedoch die Messserien im einzelnen, zeigt sich, dass die Standardabweichung teilweise deutlich größer sind (bis zu $\pm 1\%$).

Young et al. (1998), Young et al. (1998) und Jones et al. (1999) erreichen mit der von ihnen verwendeten Apparatur eine räumliche Auflösung von $80 \times 100 \times 50 \mu\text{m}$ mit einer Präzision von $0,4\%$ für ^{17}O und $0,3\%$ für ^{18}O . Diese Anlage ist im Gegensatz zu den hier beschriebenen deutlich anders konzipiert.

Beaudoin und Taylor (1994) berichtet hingegen, dass Sulfide mit einer Präzision von $0,03 - 0,09\%$ analysiert werden können. Fraktionierungen, die bei der In-Situ-Analyse von Sulfiden auftreten, können durch einen Mindest-Fluordruck verhindert werden. Bei dem von Beaudoin und Taylor (1994) beschriebenen Verfahren wird der Schwefel direkt unter Fluor Atmosphäre zu SF_6 umgesetzt.

Teil II

Sächsisches Granulitgebirge

Kapitel 7

Das Sächsische Granulitgebirge

Das Sächsische Granulitgebirge (SGM, Saxon Granulite Massif) ist schon seit Anfang des Jahrhunderts Gebiet petrologisch-geologischer Forschung. Innerhalb der Varisciden Europas ist es der größte und bedeutendste zusammenhängende Granulitkomplex. Er stellt die Typuslokalität der Granulite dar und wurde schon zu Beginn des letzten Jahrhunderts untersucht. 1803 wird der Begriff "Granulit" von Weiss vorgeschlagen. Im Rahmen des DFG-Projekts: "Orogene Prozesse - Quantifizierung und Simulation am Beispiel der Europäischen Varisziden" wurden von 1993-1999 nochmals intensive Untersuchungen vor allem zur granulitfaziellen Metamorphose und zur Geochronologie durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass die in Teil I beschriebenen Methoden der Sauerstoffisotopen-Untersuchungen geeignet sind, Einzelkörner zu analysieren und bei geeigneter Korngröße sogar die Analyse von Isotopen-Zonierungen innerhalb einzelner Körner zulassen. Darüber hinaus soll gezeigt werden, dass mit Hilfe dieser Methoden, insbesondere durch die Reduktion des benötigten Probenmaterials auch feinkörnige Proben und Akzessorien analysiert werden können. Die Analyse der O-Isotopenzusammensetzung komplexer Mineralparagenesen hochmetamorpher Gesteine hat zum Ziel, Aussagen über den Gleichgewichtszustand der Paragenese zu ermöglichen: Im Falle eines Isotopengleichgewichts können annähernd peak-metamorphe Temperaturen bestimmt werden, während aus Mineralungleichgewichten Abkühlungsgeschwindigkeiten abgeschätzt werden können. Ferner soll noch mit Hilfe von Monazit-Datierung mit der EMS der Zeitpunkt der Metamorphose eingegrenzt werden.

7.1 Geologischer Überblick

Der Sächsische Granulitkomplex und die strukturell aufgelagerten, niedergradigen metamorphen Einheiten haben eine domartige Struktur innerhalb des variscischen Basements. Der Komplex liegt am Nordwest-Rand der Böhmisches Masse und ist durch Scherbahnen im Kontakt zu niedrig gradigen altpaläozoischen Einheiten der Elbe-Zone im Nordosten getrennt. An der Südost Flanke ist er gegen die sehr niedrig metamorphen (liegenden) Einheiten des Frankenberg Massifs, welche zusammen mit Münchberg- und Wildenfels Massif tektonische Klippen darstellen (Franke 1993), gefaltet. Diese spröden Verwerfungen sind oberkarbonischen Alters und schneiden etwa 300 Ma mafische Dykes (Rauche 1994) und sind nach der Exhumierung und dem Abkühlen der Granulite entstanden. Im Nordwesten schließt sich das Nordwestsächsische Vulkanitbecken, mit Oberkarbonischen und Rotliegend Sedimenten an. Im Westen ist das Sächsische Granulitgebirge durch das Thüringer Becken (Zechstein und mesozoische Einheiten) begrenzt, welches im Südwesten in das Erzgebirge Becken übergeht.

Die strukturell höchste Einheit ist der Schiefermantel, der eine regionale, durchgehende Sedimentation vom späten Proterozoikum (Heuse et al. 1994) bis zum oberen Devon rekonstruieren lässt. Bis zum Ende des Ordoviz sind silikaklastische Schelfsedimente vorherr-

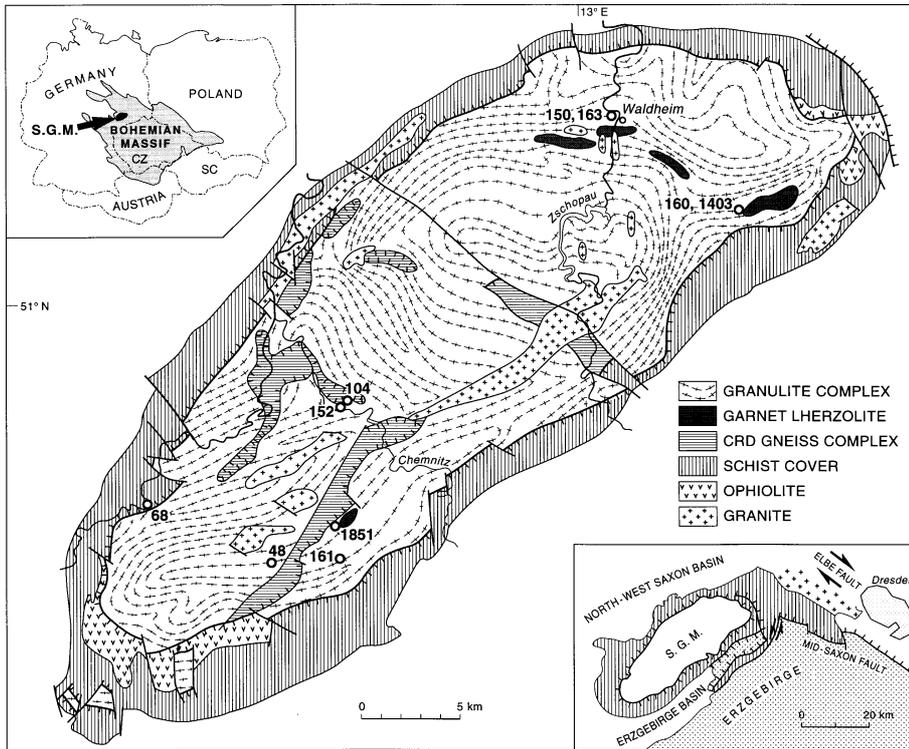


Abbildung 7.1: Geologische Karte des Sächsischen Granulitgebirges nach Rötzer et al. (1994).

Probenbezeichnung	Probennr.	Lokalität
felsischer Granulit	161	Röhrsdorf
	68b	Wolkenburg
	68c	Wolkenburg
mafischer Granulit	1851	Hartmannsdorf
Kalksilikatgranulit	152	Mohsdorf
Granatgneis	48	Limbach
Granat-Serpentinit	160	Klatschmühle
retrograder Klinopyroxengranulit	1403	Rubinberg
Kornerupingranulit	163	Waldheim
Cordieritgneis	104	Mohsdorf

Tabelle 7.1: Liste der untersuchten Proben.

schend. Schwarzschiefer und Schiefer-Kalkstein Sequenzen treten im Silur bis zum mittleren Devon auf, während das obere Devon hauptsächlich durch submarinen, bimodalen Vulkanismus und später küstennahe, klastische Sedimente gekennzeichnet ist. Dieser Schiefermantel kann nochmals in einen inneren und einen äußeren Schiefermantel unterteilt werden (Behr 1961). Zum Granulitkomplex hin weist der innere Schiefermantel ein progrades, stark komprimiertes Metamorphoseprofil auf. Der äußere Schiefermantel (das Hangende) umfasst Phyllite und anchimetamorphes Paläozoikum.

Der Übergang zwischen dem Schiefermantel und den eigentlichen Kerngranuliten wird von einer Mylonitzone gebildet, die durch intensive Scherprozesse entstanden ist. Auf den Granuliten, innerhalb dieser Mylonit-Zone, liegen in isolierten Vorkommen Gesteine des sogenannten Cordieritgneis-Komplexes. Dieser ist überwiegend aus Cordieritgneisen aufgebaut, untergeordnet kommen aber auch Granatgneise vor, die ausschließlich im Liegenden, d. h. im Kontakt zu den Granuliten, zu finden sind. Die Cordieritgneise bestehen im Wesentlichen aus Cordierit, Quarz, Plagioklas, Biotit, Alkalifeldspat, Granat und Sillimanit. Die Granatgneise hingegen enthalten bis zu 45 Vol.-% Granat, daneben Quarz, Biotit, Sillimanit, untergeordnet Plagioklas und Cordierit. Beide werden petrographisch als Metapelite angesprochen (Bergner 1990; Rötzler 1994; Rötzler 1989), wobei die Granatgneise auch als Restite charakterisiert werden (Reinhardt und Kleemann 1994). Neben den Cordieritgneisen und Orthogneisen enthält diese Mylonitzone losgelöste Einheiten von mafischen-ultramafischen Gesteinen. Es handelt sich um granatfreie harzburgitische-dunitische Serpentinite, Metagabbros und -diabase. Diese wurden als Decke auf die Granulite obduziert und sind heute nur noch reliktsch vorhanden, im Besonderen am südwestlichen und nordöstlichen Rand (Werner 1994). Werner (1994) charakterisiert diese Gesteine anhand ihrer Geochemie eindeutig als Ophiolith-Serie, mit vermutlich oberproterozoischem Alter.

Den Kern der Domstruktur bilden die Granulite, die nach geochemischen und isotopischen Untersuchungen fast ausschließlich Metavulkanite darstellen. Abwechselnde Lagerung von felsischen und mafischen Gesteinseinheiten in Teilen dieses Komplexes sprechen gegen eine intrusive Herkunft der Protolithe. Der bimodale Charakter des Magmatismus reicht von komateitischen, tholeiitischen und kalkalkalischen, bis zu ultramafischen Gesteins-Assoziationen (Werner 1987; Werner 1994). Die dominierende lithologische Einheit sind felsische Granat-Kyanit Granulite (Meta-Rhyolithe), in die Granat-Orthopyroxen (Rhyodazitische-Andesitische Zusammensetzung), Granat-Zwei-Pyroxen und Granat-Klinopyroxen Granulite (Meta-Tholeiite) eingelagert sind. Ebenso treten ultramafische Gesteine auf.

Untergeordnete Metasedimente bestehen aus quarz- oder borsilikathaltigen felsischen Granuliten, sowie ausgesprochen Ca-reiche Granulite. Letztere werden von Werner (1994) als Kalksilikatfelse angesprochen und entsprechen einem kieseligen Dolomit-Mergel, der eine Metasomatose durch an den Rhyolith-Vulkanismus gebundene Hydrothermen erlebt hat.

In der Hauptfoliation der Granulite treten serpentinierte Körper auf, die bis zu einigen Quadratkilometern Ausdehnung haben können. Hier herrschen Granat-Peridotite vor, die mit granatfreien Peridotiten, Granat-Pyroxeniten und Granat-Klinopyroxen Granuliten vergesellschaftet sind. Letztere werden als tektonische Einschaltungen/Abschürfungen von Mantelspanen mit einhergehender Dekompression gedeutet (Schmaedicke und Evans 1997). Auf eine ausführliche Beschreibung der Gefüge in den Granuliten und Schiefermantel wird hier verzichtet; es sollen nur die wichtigsten Deformationen der Vollständigkeit halber erwähnt werden. Das Gefüge der Granulite und des inneren Schiefermantels lassen mehrere Gefügeprägungen erkennen: die Hauptfoliation D1 der Granulite stellt eine tiefkrustale isoklinale Verfaltung da, wobei das Streckungslinear der Minerale NE-SW gerichtet ist. Diese Hauptfoliation wird von Scherbewegung mit Top Südost gerichtetem Schersinn im Kontakt zu den Granuliten überprägt. Letztere wird wiederum selbst von einer Bewegung von der Antiklinalachse weg überprägt. Diese sind mit dem Prozess der Exhumierung und der Entwicklung von Scherzonen verknüpft. Ausführliche Struktur-Untersuchungen wurden von Kroner (1995)

und Reinhardt und Kleemann (1994) durchgeführt.

Jüngere, unterkarbonische Granite finden sich sowohl in dem Granulit-Kernkomplex als auch im Schiefermantel, allerdings zeigen sie unterschiedliche Deformationsgrade. Die Lagergranite im inneren Schiefermantel sind meist eingeregelt, was dafür spricht, dass sie an die Entwicklung der Mylonitzone gekoppelt sind. Der Chemismus der Granite im Granulitkomplex und im Schiefermantel ist recht ähnlich. Untersuchungen der Zirkone in den Graniten weisen darauf hin, dass die Granulite das Ausgangsmaterial für die Granite gewesen sind.

Kapitel 8

Petrographie und Mineralchemie

Im Allgemeinen besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Fähigkeit eines Minerals O^{18} anzureichern und damit seiner O-Isotopie. Eine bis heute noch nicht geklärte Frage ist, wie sich die chemische Zonierung innerhalb einzelner Mineralkörner auf die O-Isotopie auswirkt. Die Mineralchemie spielt für die hier untersuchten Gesteine eine untergeordnete Rolle. Einerseits sind die untersuchten Proben so feinkörnig, dass für die meisten Phasen nur Mineralseparate untersucht werden konnten. Wenn andererseits In-Situ-Analysen möglich waren, wurden ganze Mineralkörner untersucht. In beiden Fällen kann eine chemische Zonierung nicht berücksichtigt werden. Die einzige Probe, die grobkörnig genug ist, um den Zusammenhang zwischen chemischer und sauerstoffisotopischer Zonierungen zu untersuchen, ist der Granatgneis. Es kann für diese Probe gezeigt werden, dass die isotopische Inhomogenität der Probe unabhängig von der chemischen Zusammensetzung ist (siehe Kapitel 11). Aus diesen Gründen soll hier nur ein Überblick gegeben werden. Ausführliche Beschreibungen der Mineralchemie dieser Gesteine finden sich bei Rötzler (1994), Hagen (1994), Werner (1994) und Rötzler und Romer (2001). Der Kornerupin-Granulit wurde ausführlich von Grew (1986) und Grew (1989) beschrieben.

8.1 Mafische Granulite und retrograder Cpx-Granulit

Die mafischen Granulite (Proben 152 und 1851) finden sich als Einschaltungen zwischen den felsischen Granuliten und bestehen aus Granat, Klino- und/oder Orthopyroxen, Amphibol, Plagioklas, Ilmenit, Magnetit. Teilweise finden sich Quarz (152), Rutil (1851) und akzessorisch Apatit. Biotit kommt nur sehr selten vor. Makroskopisch ist nur der Granat gut zu erkennen, der sich in einer dunklen, massigen Matrix befindet. Alle Minerale sind xenoblastisch, der Granat ist leicht gestreckt. Diese Granulite zeigen im Gegensatz zu den felsischen Granuliten keine Lamination.

Der Plagioklas hat eine Anorthit-Komponente von 60-80 Mol-% in den Koronen um Granat, wohingegen die Matrix-Plagioklase intermediäre Zusammensetzung aufweisen. Der Granat enthält 44-57 Mol-% Almandin. Pyrop und Grossular kommen etwa zu gleichen Anteilen vor. Dies sind durchschnittliche Zusammensetzungen, da alle Granate zoniert sind. Die Kerne der Granate sind grossularreicher, die Ränder pyrop- und spessartinreicher. Einschlüsse von Plagioklas, Quarz und Orthopyroxen im Granat lassen den Schluss zu, dass die granatbildende Reaktion nach dem Muster



abgelaufen ist. Bei dem Orthopyroxen handelt es sich um Hypersthen. Als typische Dekompressionstexturen finden sich Orthopyroxen-Plagioklas-Koronen um Granat (siehe Reaktion

8.1). Amphibol zeigt ein erstes retrogrades Stadium an und findet sich um Granat und Orthopyroxen.

Der retrograde Klinopyroxengranulit (1403) unterscheidet sich von den mafischen Granuliten durch die Abwesenheit von Orthopyroxen. Der Klinopyroxen (Diopsid) ist überwiegend amphibolitisiert. Die Kerne des Klinopyroxens weisen einen höheren Jadeit-Anteil auf als die Ränder.

Die Granatzusammensetzung ist deutlich pyropreicher (34-43 Mol-%). Almandin hat einen Anteil von 32-42 und Grossular von 22-29 Mol-%. Auch in diesem Gestein finden sich sowohl Oligoklas als auch Labradorit. In dieser Probe finden sich um den Ilmenit Reaktionssäume, die aus Biotit und Quarz bestehen.

8.2 Felsische Granulite

Im Handstück zeigen alle Proben (161, 68b und 68c) eine ausgeprägte Lamination mit durch Größe und Farbe makroskopisch erkennbarem Granat, Kyanit und Mesoperthit. Quarz und Plagioklas bilden eine feinkörnig rekristallisierte Matrix, mit einer durchschnittlichen Korngröße von 100 μm , in der sich Diskenquarze, ausgewalzte Mesoperthite, sowie Granat- und Kyanitblasten befinden. Durchschnittliche Zusammensetzungen sind für den Granat: 50% Almandin, 35% Grossular und 15% Pyrop; der Plagioklas hat einen Albitanteil von 70-75%. Unterschiede im Modalbestand (siehe Anhang D.1) zwischen den einzelnen Proben ergeben sich aus dem Gesamtgesteinschemismus, der immer granitisch ist, und dem Grad der retrograden Überprägung. Akzessorisch treten Sillimanit, Rutil, Apatit und Zirkon hinzu. In der Probe 161 kommen zusätzlich Monazit und Graphit vor.

Kyanit wird häufig in einem späteren Stadium von Sillimanit überwachsen oder völlig ersetzt. Der Sillimanit ist nicht mehr eingeregelt, woraus gefolgert werden kann, dass sein Wachstum unter statischen Metamorphosebedingungen erfolgt ist. Mitunter finden sich um den Sillimanit Koronen von Spinell-Ilmenit bzw. Sillimanit-Biotit (Rötzler, unveröffentlichte Daten).

Kyanit ist häufig von Granat überwachsen oder findet sich als Einschluss in Granat und weist selbst folgende Einschlüsse auf: Quarz, Plagioklas, Rutil, Biotit und Mesoperthit.

Ist der Kyanit stark korrodiert, finden sich Plagioklas-Spinell-Koronen um den Disthen, mit einer weiteren äußeren Korona von Plagioklas. Dies deutet nach Rötzler und Romer (2001) auf den Abbau der ehemaligen Granatränder um den Disthen hin. Biotit bildet sich sekundär als Abbauprodukt von Granat oder sprosst, zumeist entlang der Lamination, neu.

8.3 Einzelvorkommen

8.3.1 Kornerupin-Granulit

Hierbei handelt es sich um einen intermediären Granulit mit einer seltenen Mineralparagenese. Dieses Gestein enthält einen hohen Anteil an den Borsilikaten Turmalin und Kornerupin. Es hat einen hohen Al_2O_3 -Gehalt (24,3 Gew.-%), was zur Bildung von Korund führt. Der Plagioklas hat einen Albit-Anteil zwischen 86 und 89 Mol-% und weist ein granoblastisches Gefüge auf. Der Granat ist nur noch reliktdisch vorhanden und von Biotit-Koronen umgeben. Der in diesem Gestein vorkommende Granat hat den höchsten Almandin-Gehalt aller Proben. Sillimanit ist idiomorph ausgebildet und bildet Cluster. Zu diesen Hauptbestandteilen treten akzessorisch Sapphirin, Quarz, Rutil, Ilmenit und Monazit hinzu. Im Gegensatz zu den felsischen Granuliten zeigt dieses Gestein keine ausgeprägte Lamination.

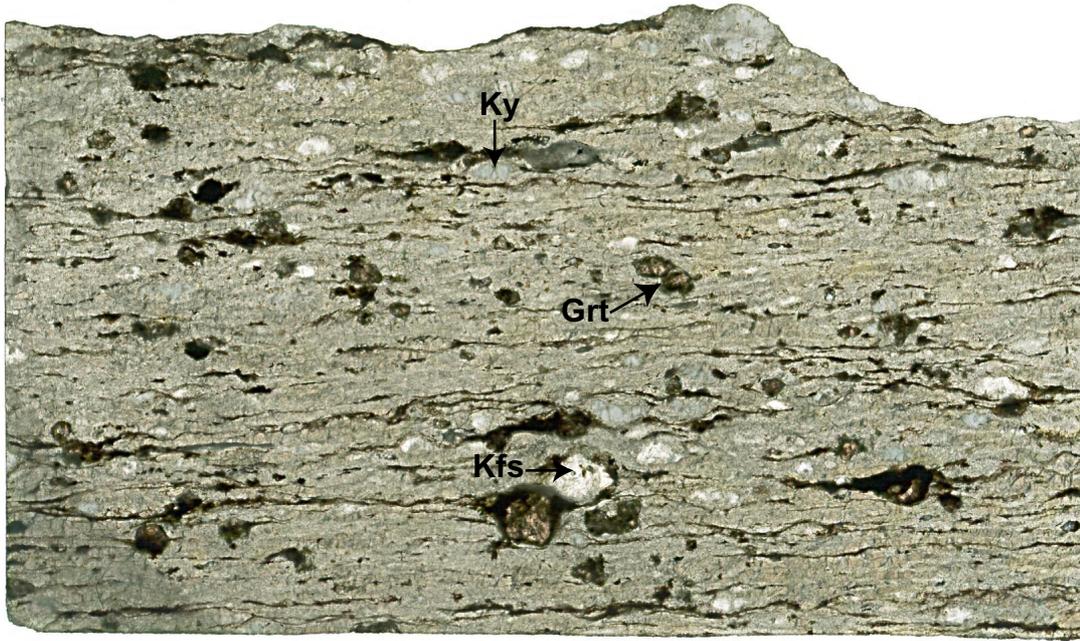


Abbildung 8.1: Dickschliff eines typischen felsischen Granulites des Kernbereiches des SGM. Die Matrix besteht aus feinkörnig rekristallisiertem Quarz - Feldspat. Die Originalgröße beträgt etwa 3,5 x 2,5 cm.

8.3.2 Kalksilikat-Granulit

Kalksilikat-Granulite bilden einen weiteren exotischen Granulittyp. Die Bezeichnung wurde von Werner (1987) eingeführt. Bei diesen Gesteinen handelt es sich um extrem CaO-reiche (bis zu 25 Gew.-%) Gesteine. Die Mineralparagenese besteht aus Klinopyroxen, Granat, Titanit, Feldspat sowie Magnetit und Apatit. Aus dem Ca-Reichtum ergibt sich, dass der Granat dieser Probe einen höheren Grossularanteil (um 70 Mol-%) und der Klinopyroxen einen CaSiO_3 Anteil bis zu 56 Mol-% hat. Um letzteren sind häufig Symplektite ausgebildet die aus Feldspat und Amphibol bestehen. Diese Vorkommen sind sehr inhomogen und der Modalbestand kann stark schwanken (siehe RFA-Analysen der Probe 143 und 150 in Anhang B.11). Der Amphibol hat pargasitische Zusammensetzung. Im Gegensatz zu den felsischen und mafischen Kerngranuliten, die mylonitischen Charakter haben, ist dieser Granulit relativ grobkörnig. Er weist eine stoffliche Bänderung von granat- und pyroxenreichen Lagen auf.

8.3.3 Granat-Serpentinit

Im Hangenden der Granulite, seltener als Einschaltungen, kommen ultrabasische Gesteine vor, zu denen auch Granat-Serpentinite gehören. Der untersuchte Granat-Serpentinit enthält in einer Chrysotil-Matrix, die dem Gestein eine grünlich-schwarze Farbe gibt, bis zu 1 cm große almandinreiche Granate. Ferner sind noch reliktsch Olivin (Fo50), Orthopyroxen (Fs50) und Klinopyroxen vorhanden, die nur mikroskopisch zu erkennen sind. Akzessorisch tritt Ilmenit hinzu. Granat, Orthopyroxen und Olivin, die zum primären Stoffbestand gehören, zeigen ausgeprägte Koronen von radialstrahligem Chrysotil, weisen selten Einschlüsse, aber häufig Risse auf.

8.3.4 Granatgneis

Das Gestein enthält Granat, Sillimanit, Quarz, Biotit und untergeordnet Ilmenit. Das Handstück zeigt ein nur schwach ausgeprägtes Gefüge, deutlich ist der hohe Anteil (über 50 Gew.-%) an Granat erkennbar. Im Schliff ist das schwach ausgeprägte Gefüge erkennbar (siehe Abbildung 11.1), welches hauptsächlich von Sillimanit getragen wird. Der Biotit bildet sich hauptsächlich im Druckschatten von Granat und ist mit Sillimanit stark verwachsen. Häufig findet man Biotit auch als Einschluß in den Randzonen von Granat. Sillimanit findet sich als gerichtet gewachsene Einschlüsse in Granat und wächst auch über die Korngrenzen von Granat hinweg. Daneben kommen als Einschlüsse im Granat auch Quarz und Ilmenit vor. Die Ilmenit-Einschlüsse der Granate sind gerichtet eingewachsen und bilden teilweise ein sigmoidales Gefüge. Quarz bildet unregelmäßig geformte Cluster und ist stellenweise mit einer zweiten Granat-Generation verwachsen. Diese Granate sind deutlich kleiner als die ideomorph ausgebildeten Kristalle, und weisen kaum Einschlüsse auf. Ilmenit ist teilweise mit Sillimanit verwachsen, zeigt dann unregelmäßige Korngrenzen und passt sich dem Gefüge von Sillimanit und Biotit an.

8.4 Metamorphose

Wie schon im Kapitel vorher erwähnt wurde, gibt es insgesamt drei verschiedene metamorphe Einheiten: die Kern-Granulite, die aufgelagerte Mylonitzone und den äußeren und inneren Schiefermantel. Alle 3 Einheiten haben unterschiedliche Metamorphosebedingungen erfahren und folgen verschiedenen Pfaden.

Die Schieferhülle weist dabei ein metamorphes Profil mit einer engen P-T Schleife auf, die einem fast isobaren Aufheizen bis zu hochgradigen Metamorphosebedingungen entspricht (Rötzler 1992). Die Isograden verlaufen konzentrisch um den Kerngranulit-Komplex, wobei der Metamorphosegrad zu den Granuliten hin zunimmt. Es kann eine Staurolith-Andalusit-Zone, eine Sillimanit-Muskovit- und eine Sillimanit-Alkalifeldspat-Zone unterschieden werden, wobei letztere die maximalen P-T Bedingungen von 670°C und 3,4 kbar reflektiert (Rötzler 1992). Reinhardt und Kleemann (1994) haben mit Granat-Biotit-Thermometrie eine maximale Temperatur von 680°C für Sillimanit-Schiefer in der Nähe zum Granulitkontakt ermittelt. Für einen staurolithführenden Glimmerschiefer hat Rötzler (1994) mit dem Programm TWEEQU von Berman (1988) Gleichgewichtsbedingungen von 2,2 kbar und 607°C berechnet. Reinhardt und Kleemann (1994) beschreiben auch hier sehr ähnlichen Temperaturen von 550-600°C.

Die Gesteine des Cordieritgneis-Komplexes zeigen für Granat- und Cordieritgneise leicht verschiedene Peak-Bedingungen. Die Granatgneise haben ein Maximum von 730°C und 6,4 kbar, wogegen die Cordieritgneise bei 780°C und 4,8 kbar ihr Metamorphosemaximum haben (Rötzler 1994). Möglicherweise hat dieser Komplex eine granulitfazielle Metamorphose erlebt, wurde aber amphibolitfaziell vollständig überprägt. Rötzler (1994) folgert, dass die Temperaturerhöhung in dem Cordieritgneiskomplex durch die Auflagerung auf die heißen, isothermal herausgehobenen Granulite verursacht wird. Reinhardt und Kleemann (1994) haben die untere Stabilitätsgrenze der Paragenese Granat-Sillimanit-Alkalifeldspat-Wasser nach Spear und Cheney (1987) extrapoliert und folgern daraus Temperaturen von über 800°C für den Cordieritgneis-Komplex. Reinhardt und Kleemann (1994) weisen darauf hin, dass die pyropreichen Ränder der Granate in den Granatgneisen höhere Drücke repräsentieren als aus der Einschlussparagenese (Sillimanit, Quarz, hercynitischer Spinell) zu erwarten ist, also nicht mit einem einfachen clockwise P-T Pfad zu erklären ist.

Die Metamorphosebedingungen für die felsischen und mafischen Granulite sind leicht unterschiedlich. In den Quarz-Feldspat Granuliten wurden von Rötzler (1994) mit dem Feldspat Thermometer von Fuhrman und Lindsley (1988) und dem GASP Geobarometer von Koziol

und Newton (1995) Temperaturen zwischen 880 - 1000°C und ein Druck von 18 kbar berechnet. Die P-T Bestimmungen an Granat-Klinopyroxen Granuliten führen zu leicht höheren Temperaturen und Drücken. Jadeit-Albit-Quarz- und Granat-Klinopyroxen-Plagioklas-Quarz-Geobarometer ergeben mit Granatkernen und Matrix-Plagioklasen einen Maximaldruck von 20 kbar. Die maximalen Metamorphosetemperaturen wurden mit verschiedenen Granat-Klinopyroxen-Thermometern ermittelt und liegen bei 1050°C (Rötzler et al. 1994). Die Granulite selber folgen einem nahezu isothermalen Dekompressionspfad. Dies ergibt sich aus folgenden Mineralgefügen: Granat bildet Koronen von Orthopyroxen und Plagioklas (An60). In manchen Granuliten kann eine Neusprossung von Granat/Sillimanit unter statischen Bedingungen beobachtet werden (Kroner 1995). Amphibol-Plagioklas Koronen belegen eine amphibolitfazielle Überprägung bei 880-890°C und 9 kbar (Rötzler et al. 1994). Diese retrograde Überprägung konnte auch von Behr (1978) an fluid inclusions in Quarzen nachgewiesen werden. Für Diskenquarze ermittelte er Metamorphosebedingungen von 7-8 kbar und 700-850°C, wogegen die Plattenquarze 550-650°C und 2-4 kbar ergeben. Die Basis-Ultrabasite haben möglicherweise Drücke von 20 kbar und 1200-1600°C erreicht (Reiche und Bausch 1984).

8.5 Altersdatierungen

Obwohl vielfältige Anstrengungen unternommen wurden, Magmatismus und Metamorphose im SGM zeitlich festzulegen, gibt es immer noch Unsicherheiten über das Alter der Protolith. Der Zeitpunkt der granulitfaziellen Metamorphose kann mittlerweile gut eingegrenzt werden. Im Laufe der Zeit wurden mehr oder weniger umfangreiche Studien durchgeführt, wobei einige Altersdaten eine deutliche Diskrepanz aufweisen. Darüber hinaus fällt auch die Interpretation der Altersmarken durch die verschiedenen Autoren teilweise sehr unterschiedlich aus.

Erste Altersdaten für das Sächsische Granulitgebirge wurden von Jäger und Watznauer (1969) und Watznauer (1974) durchgeführt. Die erstgenannten Autoren haben aus einer Rb-Sr Gesamtgesteinsisochrone ein Alter von 454 ± 26 Ma ermittelt und deuteten dies als granulitfazielle Metamorphose. Spätere umfassendere Untersuchungen von Watznauer (1974) ergaben K-Ar Alter an Biotiten und Gesamtgesteinen von 338-356 Ma, überwiegend an felsischen Granuliten bestimmt, was von ihm als "petrogenetische Entwicklung mit einem Diaphtorese Stadium" beschrieben wurde.

Untersuchungen von Vinogradov und Pokrovsky (1987) ergaben zwei unterschiedliche Rb-Sr Gesamtgesteinsisochronen von 374 ± 5 und 323 ± 4 Ma. Beide Alter wurden von den Autoren als geologisch signifikant angesehen, aber nicht näher erläutert. Gorokhov et al. (1987) haben an Dünnschliffen von leukokraten Lagen in Granuliten Rb-Sr Datierungen durchgeführt und erhielten Alter von 342 ± 8 , 321 ± 30 Ma und um 460 Ma. Das erste Datum wurde von ihnen als retrograde Amphibolitfazies und das zweite als intermediäre Granulitfazies angesprochen. Von Quadt (1993) hat sowohl felsische Granulite als auch je einen mafischen Granulit und einen Granat-Pyroxenit datiert, die Sm-Nd und U-Pb Alter zwischen 335 und 352 Ma ergeben. Dieses Alter wird hier als Zeitpunkt der granulitfaziellen Metamorphose gedeutet. Bei einem weiteren Granat-Pyroxenit wurde ein Alter von $380 \text{ Ma} \pm 14 \text{ Ma}$ bestimmt. Von Quadt (1993) deutete dieses Alter als eklogitfazielles Metamorphostadium.

Untersuchungen von Baumann et al. (1997) an dem gleichen Gestein (Granatpyroxenit, Klatschmühle) konnten dieses Alter jedoch nicht bestätigen. Zusätzlich wurde von von Quadt (1993) noch ein Granit datiert, mit einem Alter von 338 ± 5 Ma. Dies stimmt mit den Untersuchungen von Baumann et al. (1997) überein, der keinen signifikanten Altersunterschied zwischen den Graniten des SGM und den Granuliten ermittelt. Baumann et al. (1995) beschreiben Zirkon-Alter in Graniten von 337-422 Ma, wobei die älteren Zirkone eindeutig eine

ererbte Komponente aufweisen.

Baumann et al. (1995) und Baumann et al. (1997) haben Altersdatierungen sowohl an Monaziten als auch an Zirkonen durchgeführt. Die Monazite ergeben ein deutlich jüngeres, mittleres U-Pb Alter von 315 ± 4 Ma, welches als Abkühlalter interpretiert wird. Die von diesen Autoren untersuchten Zirkone ergeben in Abhängigkeit von der jeweiligen Morphologie unterschiedliche Alter. Zirkone mit granulitfazielltem Habitus liegen im wesentlichen bei 343 Ma, wogegen solche mit länglichem Habitus auch Alter um 400 Ma ergeben. Dieses Alter wird als Hinweis auf das Protolith-Alter gesehen.

Jüngste Datierungen von Kröner et al. (1998) ergeben ein Pb-Pb Alter von etwa $339-340 \pm 1$ Ma als Metamorphosealter für die felsischen Granulite. Bei Untersuchungen mit der SHRIMP wurde erkannt, dass diese Zirkone in Kern-Rand-Bereichen keine Altersunterschiede zeigen. Es gibt aber ebenso Zirkone die ältere Kerne von 470-485 Ma aufweisen. Kröner et al. (1998) interpretieren sonstige Alter zwischen 365-380 bzw. 460-465 Ma als Mischanalysen aus jüngeren Rändern und älteren Kernen. Ein Zirkon mit der Evaporationstechnik analysiert ergab ein Alter von 565 ± 2 Ma und wird von den Autoren als Bestandteil der Granulit-Protolithede gedeutet. Es kann nicht genau gesagt werden, ob diese Zirkone möglicherweise schon von dem Protolith ererbt wurden, oder ob dies das Alter der Bildung der Protolithede ist. Des weiteren wurde für einen jüngeren Granit ein Alter von 333 ± 6 Ma bestimmt.

Romer und Rötzler (2001) haben anhand von U-Pb Datierungen für die von ihnen untersuchten Zirkone ein Alter von $341,5 \pm 0,8$ Ma ermittelt, der untersuchte Titanit ergibt ein Alter von $342,0 \pm 0,8$ Ma. Des weiteren ermitteln diese Autoren ein minimales Alter für Monazit von $338,0 \pm 0,5$ Ma. Das von ihnen bestimmte Alter für Biotit ist $323,0 \pm 2,3$ Ma. Romer und Rötzler (2001) halten es für am wahrscheinlichsten, dass es sich bei den Altern von Zirkon und Titanit um Bildungsalter handelt und die aus diesen Mineralen bestimmten Zeitpunkte dem Peak der granulitfaziellen Metamorphose entsprechen. Das Alter von Biotit wird als Abkühlalter interpretiert (siehe auch Kapitel 15).

Für den Schiefermantel haben Werner und Reich (1997) ^{40}Ar - ^{39}Ar Abkühlalter an Glimmern von 333 Ma ermittelt, was gut in Einklang mit dem Metamorphosealter von 340 Ma der Granulite ist. Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: die granulitfazielle Metamorphose fand im oberen Devon, d. h. zwischen 339 und 343 Ma statt. Dieser Event ist in den Granuliten der gesamten Varisciden nachvollziehbar. So finden sich Granulite dieses Alters in den Vogesen, der Böhmisches Masse und in Spanien. Die Zeitmarke von 370-380 Ma belegt im Sächsischen Granulitgebirge möglicherweise eine Hochdruckmetamorphose. Das Alter der Protolithede ist noch vage. Die genannten Zeitmarken schwanken zwischen 400 Ma und 565 Ma. Die granulitfazielle Metamorphose zieht die Bildung von Graniten und des Schiefermantels vor 333 Ma nach sich.

Kapitel 9

Altersdatierung von Monazit mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde

In den letzten Jahren wurde u. a. von Montel et al. (1996) ein Verfahren entwickelt, Monazite mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS) zu datieren.

Monazit und einige ihm verwandte Minerale sind die einzigen, welche bei der Bildung kein Blei einbauen, aber Uran und Thorium in einer Menge anreichern, die ausreicht, radiogenes Blei in größerem Maße zu akkumulieren, so dass die Konzentrationen von Blei, Thorium und Uran mit der EMS problemlos gemessen und das Alter numerisch berechnet werden kann. Es gilt die Annahme eines geschlossenen Systems, d. h. es tritt kein Blei-Verlust auf.

Vorteilhafterweise können mit dieser Methode sowohl direkt an einem Dünnschliff als auch an Separaten Altersdatierungen vorgenommen werden. Die räumliche Auflösung entspricht der von herkömmlichen EMS-Analysen (etwa $2 \mu\text{m}$). Daraus folgt, dass selbst an einem einzelnen Korn eine Vielzahl von Analysen gemacht werden und Zonierungen genau untersucht werden können, bzw. dass auch sehr kleine Körner untersucht werden können. In polierten Dünnschliffen hat man zusätzlich den großen Vorteil, dass die gewonnenen Altersdaten in direktem textuellen Zusammenhang untersucht werden können.

Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode, gegenüber konventionellen Altersbestimmungen, ist die relativ große Unsicherheit im Alter. Durchschnittlich ist mit einer Unsicherheit von $\pm 30\text{-}50 \text{ Ma}$ zu rechnen.

Da Monazit selbst bei höchsttemperierten Metamorphosebedingungen keinen vollständigen Blei-Verlust erleidet, ist er in der Lage, mehrphasige Entwicklungsgeschichten von metamorphen Gesteinen zu konservieren.

9.1 Grundlagen der Methode

Für dieses Verfahren eignet sich eine Gruppe von wasserfreien Phosphaten ohne fremde Anionen, d. h. allen Mineralen dieser Gruppe ist der Anionenkomplex $[\text{PO}_4]^{3-}$ gemeinsam. Dazu gehören Monazit $((\text{Ce}, \text{REE})[\text{PO}_4])$, Xenotim $((\text{Y}, \text{REE})[\text{PO}_4])$ und Brabantit $(\text{CaTh}[\text{PO}_4]_2)$. Coffinit (USiO_4) und Huttonit (ThSiO_4) sind zwei weitere wichtige Minerale, die mit den Phosphat-Mineralen eine Mischungsreihe bilden. Huttonit ist das wichtigste Thorium-Mineral und hat, ebenso wie Brabantit, die gleiche Struktur wie Monazit (monoklin); Xenotim hingegen hat eine tetragonale Kristallstruktur, da Y einen kleineren Ionenradius hat.

Als Kationen können in diesen Mineralen Y, Ce, REE, Th, U, Ca und Si bedingt diadoch in den Strukturen ersetzt werden. Die LREE (La-Eu) und Th (Th^{4+} : $1,02 \text{ \AA}$) haben einen ähnlichen Ioneneradius wie Ce (Ce^{3+} : $1,034 \text{ \AA}$) und werden deshalb bevorzugt in Monazit eingebaut, wogegen die Ionenradien der HREE (Gd-Lu) eher dem von Y (Y^{3+} : $0,93 \text{ \AA}$) gleichen und deshalb in Xenotim akkumuliert werden. Auch Uran (U^{4+} : $0,97 \text{ \AA}$) wird in die

Kristallstruktur dieser Minerale eingebaut. Trotz seines etwas größeren Ionenradius wird es bevorzugt in Xenotim eingebaut (Franz et al. 1996).

Thorium und Uran als radioaktive Elemente zerfallen mit einer bestimmten Halbwertszeit zu stabilen Bleisotopen. Auf die komplexen Zerfallsreihen soll hier nicht näher eingegangen werden, sondern nur die Details besprochen werden, die zur Altersdatierung benötigt werden. Die Zerfallsreihen sind in Anhang C dargestellt. Insgesamt gibt es drei relevante Zerfallsreihen: die Thorium-, die Aktinium- und die Uran-Zerfallsreihe. Das Mutterisotop für die Thorium-Reihe ist das Thorium- Isotop ^{232}Th , für die Aktinium-Reihe das Uran-Isotop ^{235}U und für die Uran-Zerfallsreihe das ^{238}U . Die beiden Letztgenannten kommen mit einer Häufigkeit von 0,715% und 99,28% vor. Die stabilen Endprodukte sind die Bleisotope mit den Massen 208 (^{208}Pb), 207 (^{207}Pb) und 206 (^{206}Pb). Daneben kommen innerhalb der Zerfallsreihen weitere Thorium, Uran und auch Blei-Isotope als radioaktive Elemente vor, u. a. ^{234}U . Dies ist ein relativ langlebiges Uran-Isotop ($t^{1/2} = 2,48 \cdot 10^5$ a), welches allerdings nur mit 0,0058 % vorkommt und deshalb vernachlässigt werden kann. Viele der Zwischenprodukte sind allerdings nur relativ kurzlebig. Die Halbwertszeit $t^{1/2}$ ist die Zeit, nach der die ursprüngliche Konzentration (N_0) an radiogenen Mutterisotopen um $e^{-\lambda t}$ abgefallen ist, wobei λ die Zerfallskonstante ist und $\ln 2/t^{1/2}$ entspricht. Die Halbwertszeiten betragen für die folgenden Isotope in Jahren:

- $t^{1/2}(^{232}\text{Th}) = 1,4 \cdot 10^{10}$
- $t^{1/2}(^{235}\text{U}) = 7,13 \cdot 10^8$
- $t^{1/2}(^{238}\text{U}) = 4,49 \cdot 10^9$

Obwohl mit der EMS nur das Gesamt-Uran gemessen werden kann, ist es möglich, mit Hilfe der Kenntnis des prozentualen Auftretens der beiden Uranisotope, den Anteil des jeweiligen Isotops an der gemessenen Pb-Konzentration zu berechnen. Iterativ kann ein Alter für jede EMS-Analyse aus der folgenden Gleichung bestimmt werden, wobei λ^{232} , λ^{235} und λ^{238} den Zerfallskonstanten der jeweiligen radiogenen Isotope und τ dem zu berechnenden Alter entsprechen. Pb, Th und U sind die jeweils gemessenen Konzentrationen der Isotope in ppm (Montel et al. 1996):

$$\begin{aligned} \text{Pb} = & \frac{\text{Th}}{232} [\exp(\lambda^{232}\tau) - 1] 208 + \\ & \frac{\text{U}}{238,04} 0,9928 [\exp(\lambda^{238}\tau) - 1] 206 + \\ & \frac{\text{U}}{238,04} 0,0072 [\exp(\lambda^{235}\tau) - 1] 207 \end{aligned} \quad (9.1)$$

Aus jeder Mikrosondoanalyse kann ein Alter τ iterativ berechnet werden. Anschließend können mit Hilfe des Least-Square-Verfahrens ein oder mehrere gewogene Mittel aus der Gesamtheit aller berechneten Alter bestimmt werden (siehe Anhang A.3 und Kapitel 9.3). Diese Mittelwerte stellen Zeitpunkte geologisch signifikanter Ereignisse dar.

9.2 EMS-Analysen

Die Monazite stammen aus der Kornfraktion 0,125-0,25 mm des felsischen Granulits 161. Die Körner sind durchscheinend, weisen hohe Brechungsindizes ($n_{\alpha,\beta,\gamma} \sim 1,8$) auf, sind von grünlich-gelber Farbe und zeigen nur xenomorphe Kornformen.

Nachdem die Körner durch die gängigen Trennungsmethoden separiert worden sind, wurden einzelne Körner in Epoxidharz eingebettet und mit Kohlenstoff bedampft. Die Anregungsbedingungen der EMS waren: Filamentstrom: 60 nA, Beschleunigungsspannung: 20 kV, take

off angle 40° . Insgesamt wurden zwei einzelne Körner untersucht, die hier Monazit 1 und Monazit 2 genannt werden. Die Mikrosondenanalysen für die hier beschriebenen Monazite finden sich im Anhang B.12. Dort sind auch die Messzeiten für die einzelnen Elemente aufgelistet. Laut Montel et al. (1996) tragen längere Messzeiten zur Minimierung des Fehlers bei. Der Monazit 1 wurde mit einem verkürzten Messprogramm analysiert, wobei nur die für die Altersdatierung wichtigen Elemente und Yttrium gemessen wurden und die anderen Elementkonzentrationen vorgegeben waren. Bei einem hohen Yttrium- und niedrigem Bleigehalt in einer Probe kann es aufgrund der Überlagerung der Y L_γ - und der Pb M_α -Linie zu einer Überbestimmung von Blei und somit zu einem zu hohen berechneten Alter kommen. Die bei diesen Proben bestimmten Yttrium-Gehalte sind allerdings so niedrig, dass dieser Fehler zu vernachlässigen ist. Eine weitere Schwierigkeit ist nach Franz et al. (1996) die Überlagerung von HREE (L_{β_1}) sowie Yttrium (L_{α_1}) Untergrund-Linien mit der Phosphor-Linie (K_{α_1}), woraus zu geringe Phosphor-Konzentrationen abgeleitet werden. Da Monazit, im Gegensatz zu Xenotim, kaum HREE einbaut, ist dieser Effekt für die hier bearbeiteten Proben nicht zu beobachten.

Die Monazite zeigen eine homogene Zusammensetzung über das ganze Korn, mit einer Aus-

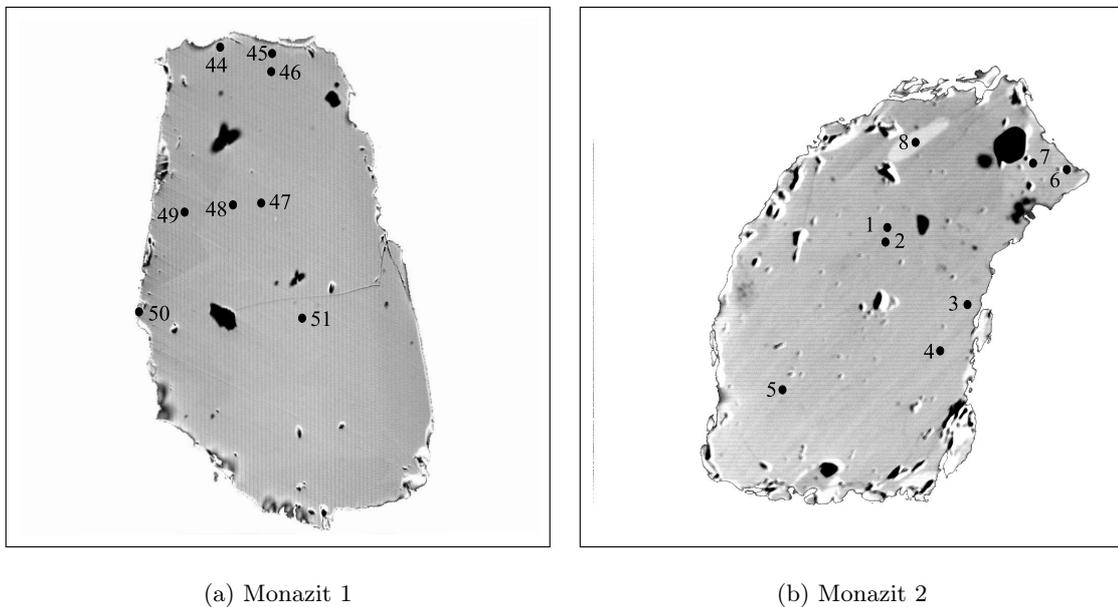


Abbildung 9.1: BSE-Aufnahmen der datierten Monazite, hellere Bereiche kennzeichnen höhere Thorium-Gehalte. Die Längsachse der Körner beträgt etwa $150 \mu\text{m}$.

nahme (Messpunkt 8). Diese Analyse wird gesondert betrachtet.

Auffällig ist der hohe Lanthan-Gehalt mit etwa 12,8 Gew.-%. Die LREE Samarium, Neodym und Praseodym kommen in den folgenden Konzentrationen vor: Sm_2O_3 : 0,86 - 0,92, Nd_2O_3 : 7,3 - 7,5 und Pr_2O_3 : 2,1 - 2,2 Gew.-%. Ceer hat neben Thorium und Phosphor den größten Anteil mit etwa 23,5 Gew.-%. Für Th, U, Pb und Y wurden im Monazit 1 geringere Konzentrationen gemessen als im Monazit 2, wobei der Unterschied für Uran am deutlichsten ist. Der UO_2 -Gehalt liegt zwischen 0,46 und 0,55 Gew.-% bei dem erstgenannten und zwischen 0,94 und 1,2 Gew.-% bei dem zweiten Korn. Der ThO_2 -Gehalt schwankt zwischen 18,5 und 21,7 Gew.-%, wobei der Monazit 1 Gehalte 18,85 - 19,95 Gew.-% aufweist und das zweite Korn 20,5 - 22,9 Gew.-% ThO_2 enthält. Die Unterschiede bei PbO_2 sind geringfügig und liegen zwischen 0,27 und 0,46 Gew.-%, einschließlich Messpunkt 8. Yttrium sowie die anderen HREE sind nur in geringen Konzentrationen von 0,002 - 0,5 Gew.-% enthalten. Da

dieser felsische Granulit auch Granat enthält, werden die HREE und Yttrium in diesen eingebaut.

Der Messpunkt 8 hat einen deutlich höheren ThO_2 -Gehalt als die anderen Messpunkte (26,75 Gew.-%). Damit geht eine geringere Konzentration von P_2O_5 und La_2O_3 einher. Die Konzentrationen der gesamten HREE sind bei diesem Messpunkt ebenfalls deutlich geringer. Die gemessene Urankonzentration liegt bei 0,55 Gew.-% und ist damit um die Hälfte niedriger als bei den anderen Messpunkten desselben Korns. Die LREE unterscheiden sich dagegen nicht so deutlich. Der Sm_2O_3 -Gehalt unterscheidet sich mit 0,9 Gew.-% nicht von den anderen Messwerten. Nd_2O_3 liegt mit 8,8 Gew.-% etwa 1% und Pr_2O_3 mit 2,4 Gew.-% nur um 0,2% über den anderen Werten. Auffällig ist der verhältnismäßig hohe Anteil an SiO_2 , dessen Konzentration mit 4,01 Gew.-% doppelt so hoch ist wie bei den anderen Messpunkten. Der P_2O_5 -Gehalt beträgt für den Messpunkt 8 21,76 Gew.-% und liegt für die anderen Messpunkte zwischen 24,78 und 26,64 Gew.-%

Um die hier untersuchten Proben besser in dem Mischkristallsystem Huttonit-Monazit-Brabantit charakterisieren zu können, wurden diese Minerale nach der Nomenklatur von Bowie und Horne (1953) verrechnet (siehe Anhang B.13). Danach handelt es sich bei den hier untersuchten Körnern um Monazit.

9.3 Ergebnisse der Altersberechnungen

In Tabelle 9.1 sind die für jeden Messwert berechneten Altersdaten aufgeführt. Die Berechnung der Alter erfolgte durch iteratives Lösen der Gleichung 9.1. Die Fehler der Gehalte wurden in einem Vertrauensintervall von 95% (2σ) berechnet. Der Fehler der Alter wurde berechnet, indem die Fehler der Gehalte in der Gleichung 9.1 propagiert wurden.

Monazit1, Datum:03.05.99

Nr	Pb[ppm]	$\pm\text{Pb}$ [ppm]	Th[ppm]	$\pm\text{Th}$ [ppm]	U[ppm]	$\pm\text{U}$ [ppm]	T[Ma]	$\pm\text{T}$ [Ma]
44	3252	411	190006	1085	5590	454	350	47
45	3204	414	189597	1087	5467	457	346	48
46	3098	414	192574	1092	5905	455	328	47
47	3217	418	198377	1109	5617	456	333	46
48	3488	418	198967	1112	5432	455	361	47
49	3093	412	192780	1093	5065	454	331	47
50	3175	417	194641	1102	5609	456	334	47
51	3384	422	200588	1122	5812	461	345	46

Monazit2, Datum:22.04.99

Nr	Pb[ppm]	$\pm\text{Pb}$ [ppm]	Th[ppm]	$\pm\text{Th}$ [ppm]	U[ppm]	$\pm\text{U}$ [ppm]	T[Ma]	$\pm\text{T}$ [Ma]
1	3293	394	186676	1160	9028	468	342	44
2	3589	402	182339	1146	8972	471	380	46
3	3268	393	188752	1168	8490	472	339	44
4	3497	400	188577	1166	8259	473	364	45
5	3259	399	194154	1185	8782	470	328	43
6	3180	398	193039	1179	8242	467	324	43
7	3706	398	190566	1173	8291	470	381	44
8	4233	408	234949	1308	4885	457	378	40

Tabelle 9.1: Blei-, Uran- und Thorium-Gehalte und berechnete Alter der Monazite.

Die Einzelalter wurden in Abbildung 9.2 als Gauss-Kurven dargestellt, da eine EMS-Analyse, und somit auch die daraus berechneten Alter, gut durch diese Wahrscheinlichkeitsverteilung angenähert werden kann. Aus allen ermittelten Alterskurven wurde die Summenkurve gebildet. Diese Summenkurve lässt es sinnvoll erscheinen, zwei Alter zu modellieren.

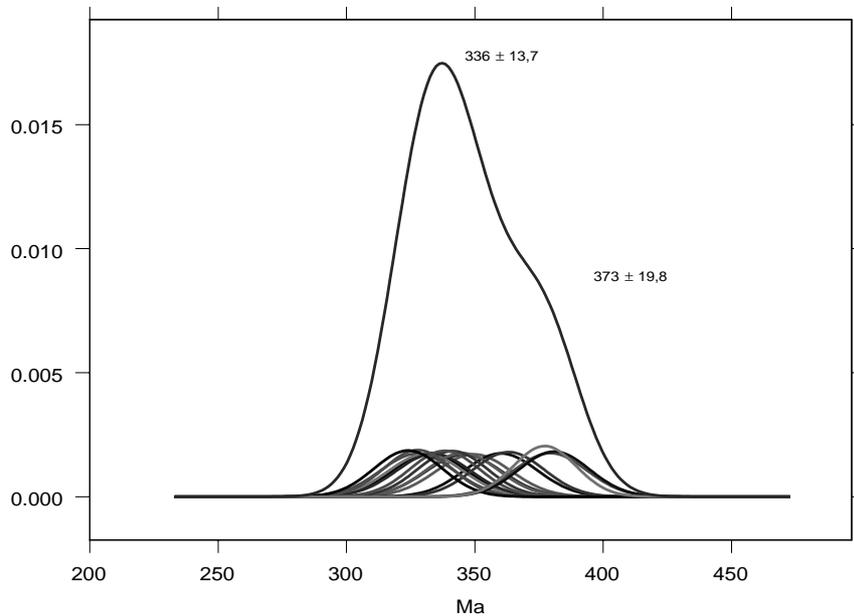


Abbildung 9.2: Wahrscheinlichkeitsverteilung der berechneten Alter der einzelnen Messpunkte und aus den Einzelkurven resultierende Summenkurve. Die zusätzlich eingetragenen zwei Alter und deren Fehler wurden nach dem Least-Square-Verfahren berechnet und aus Tabelle 9.2 übernommen.

Die Berechnung der beiden Alter a und b und deren Fehler erfolgte mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate (siehe Anhang A.3 und Tabelle 9.2). Für zwei Alter, a und b , werden die geordneten Messwerte in 2 Gruppen aufgeteilt und für jede Gruppe ein gewogenes Mittel berechnet. Um nun herauszufinden, welche Wertepaare die optimale Annäherung an die wahren Alter sind wird versucht den Fehler der Wahrscheinlichkeitsverteilung zu minimieren. Der Fehler wird minimal, wenn der Term S (siehe Anhang A.3) minimal wird. Bei den Wertepaare in Tabelle 9.2 weist der Fall $n = 10$ den minimalen Fehler S auf und daher sind die Alter 336 und 373 Ma die optimale Annäherung an die wahren Alter.

n	S	a	σ_a	b	σ_b
0	2,574	324,00	43,000	349,99	11,685
1	2,296	326,00	30,406	351,74	12,141
2	2,024	326,59	25,529	353,44	12,568
3	1,785	327,59	22,433	355,17	13,043
4	1,544	328,63	20,163	357,11	13,601
5	1,291	329,47	18,530	359,22	14,209
6	1,095	330,90	17,078	361,57	15,013
7	0,926	332,36	15,920	364,15	15,972
8	0,797	333,71	15,045	366,78	17,032
9	0,642	334,81	14,356	369,77	18,217
10	0,529	336,10	13,730	373,27	19,762
11	0,705	338,06	13,179	375,90	21,781
12	0,920	340,11	12,648	379,55	24,890
13	1,733	343,55	11,665	381,00	44,000

Tabelle 9.2: Altersbestimmung und Fehlerberechnung nach dem Least-Square-Verfahren von 2 geologischen bedeutsamen Ereignissen, a und b. Der Fall $n = 10$ weist den minimalen Fehler S auf und ist daher die optimale Annäherung.

Die zwei hier ermittelten Altersdaten sind 336 ± 14 Ma und 373 ± 20 Ma. Die hier ermittelten Alter stimmen im wesentlichen mit Altersdaten von Vinogradov und Pokrovsky (1987), Kröner et al. (1998) und von Quadt (1993) überein und bestätigen hiermit das Alter für die granulitfazielle Metamorphose im unteren Karbon.

Bei Zirkonen aus felsischen Granuliten des SGM konnten ältere Kerne identifiziert werden (Kröner et al. 1998), was hier nicht möglich war. Möglicherweise sind aber die Daten um 373 Ma Mischalter aus älteren Kernen und den jüngeren Rändern oder sie spiegeln ein älteres geologisches Ereignis wieder (?Hochdruckmetamorphose). Dies wäre ein Indiz dafür, dass die Monazite unter den granulitfaziellen Bedingungen nicht vollständig homogenisiert wurden. Wie Monazite aus granulitfaziellen Gebieten, z. B. Südiindiens (Simmat und Raith 1998; Dobmeier und Simmat 2002), zeigen, können durchaus mehrere geologische Ereignisse in einzelnen Monazitkörnern nachvollzogen werden.

Die hier untersuchten Monazite sind innerhalb eines einzelnen Kornes weitgehend homogen (bis auf eine Ausnahme, Messpunkt 8 bei Monazit 2), allerdings bestehen durchaus chemische Variationen zwischen den beiden Körnern. Da Monazite allgemein einen sehr großen Zusammensetzungsbereich haben und epigenetische Körner sehr unterschiedliche chemische Zusammensetzungen haben können (Förster 1998), ist es möglich, dass die Körner trotz chemischer Variabilität einheitliche Alter ergeben.

Die gewonnenen Daten stimmen nicht mit denen von Baumann et al. (1997) überein. Letztgenannte Autoren ermitteln ein ^{207}Pb - ^{235}U -Alter von 315 ± 4 Ma, was als Abkühlungsalter interpretiert wird. Die hier angewendete statistische Methode hat einen deutlich größeren Fehlerbereich als die konventionell bestimmten Alter. Auch die Datenmenge ist vergleichsweise gering.

Die in dieser Arbeit ermittelten Alter stimmen gut mit den von Romer und Rötzler (2001) bestimmten Altersdaten überein, die ein minimales Alter von $338,0 \pm 0,5$ Ma für Monazit bestimmen (siehe auch Kapitel 15).

Kapitel 10

In-Situ Messungen in Verbindung mit einem Dual-inlet Massenspektrometer

In den nun folgenden Kapiteln werden die analytischen Ergebnisse, die mit den in Teil I beschriebenen Anlagen gewonnen wurden, vorgestellt. Zunächst werden die In-Situ-Messungen und anschließend die Analysen der Mineralseparate beschrieben und interpretiert.

10.1 Granat-Serpentinit

Die In-situ-Messungen wurden an zwei größeren Granaten des Granat-Serpentinites mit der unter 4.4 beschriebenen Anlage durchgeführt. Die Granate wurden direkt aus dem Gestein gebrochen und anschließend in 1 mm dicke Scheiben gesägt. Die Auflösung betrug etwa 1 x 0,5 mm. Die Messungen erstreckten sich über eine Tag. Als Standard-Mineral wurde ein Olivin verwendet (Fin 9506-1). Der bestimmte $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für diesen Olivin beträgt $5,082 \pm 0,08\%$. Zu Beginn der Messreihe ist der Standard zweimal gemessen worden um Präzision und Reproduzierbarkeit der Messungen zu überprüfen. Später ist der Olivin nochmals gemessen worden, um eine Drift-Korrektur für den Messtag durchführen zu können. Mit der folgenden Formel wurde sowohl die Tagesdrift als auch die Abweichung vom Soll-Wert des Standard-Olivins korrigiert:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{korr}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{roh}} + 0,0408 \cdot (t - 1) - 0,5255, \text{ wobei } t = 1-9 \text{ ist.}$$

Die Messwerte sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst.

Nr	Probe	Mineral	Yield (mbar)	Yield (μmol)	$\delta^{18}\text{O}$ roh	$\pm 1 \sigma$	$\delta^{18}\text{O}$ korr
1	Fin 9506-1	Olivin	1,20	5,00	5,60	0,031	5,08
2	Fin 9506-1	Olivin	1,10	4,58	5,57	0,018	5,09
3	160	Granat	0,59	2,46	5,60	0,030	5,15
4	160	Granat	0,69	2,88	5,61	0,039	5,20
5	160	Granat	0,82	3,42	5,44	0,015	5,08
6	160	Granat	0,85	3,54	5,65	0,022	5,33
7	Fin 9506-1	Olivin	0,97	4,04	5,36	0,032	5,08
8	160	Granat	0,73	3,04	6,43	0,036	6,19
9	160	Granat	0,73	3,04	5,86	0,023	5,66

Tabelle 10.1: Messwerte vom 20.02.1998

Die Messwerte innerhalb des einen Granates zeigen einheitliche Werte zwischen $5,08\%$ und $5,33\%$ und spiegeln damit eine Isotopie eines Granat-Peridotites (siehe Kyser (1986) und

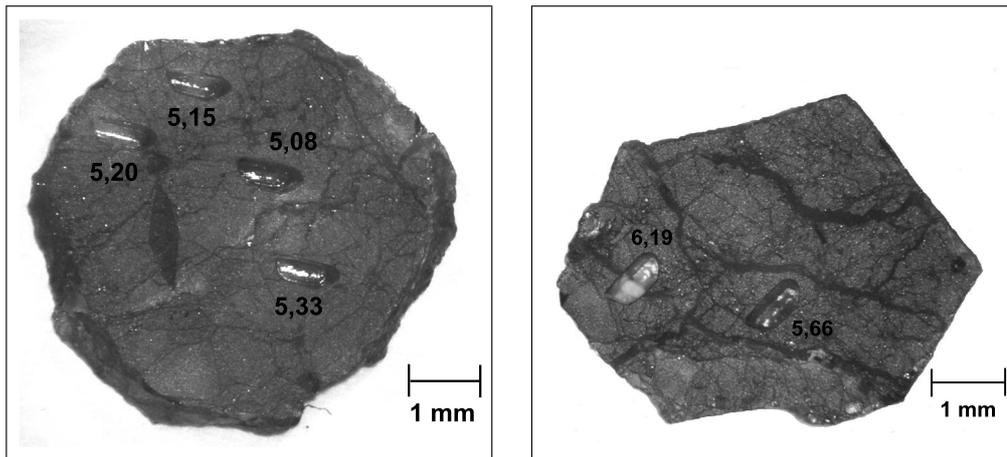


Abbildung 10.1: Die beiden analysierten Granate mit den entsprechenden Messwerten.

dort aufgeführte Literatur) wieder. Bei dem kleineren der beiden Granate ist eine Messung in der Nähe von einem Riss, eine weitere direkt auf einem Riss durchgeführt worden. Die hier gemessenen Werte sind deutlich schwerer, 5,66‰ und 6,19‰. Der letztgenannte Wert liegt im Bereich des Gesamtgesteinsisotopie. Entlang des Risses kam es wahrscheinlich zur Bildung sekundäre Minerale (Chrysotil), die für die Verschiebung zu schwereren Werten verantwortlich sind. Die Gesamtgesteinsisotopie ist mit der konventionellen Anlage in Bonn bestimmt worden und liegt mit 6,28‰ in einem für Serpentinite durchschnittlichen Bereich (Wenner und Hugh 1974). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der anderen Minerale können aus den folgenden Überlegungen abgeschätzt werden. Geht man davon aus, dass der $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sys}}$ -Wert des Gesamtsystems der Summe der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der einzelnen Minerale entspricht und man für Olivin und Orthopyroxen durchschnittliche $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für Peridotite (Mattey et al. 1994) von 5,18 und 5,69‰ annimmt, liegt der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Chrysotil bei etwa 7,3‰. Die Serpentinisierung beinhaltet, dass das Ausgangsgestein mit einer Fluiden bei relativ niedrigen Temperaturen in Wechselwirkung getreten sein muss. Daraus folgt, dass Granat und Chrysotil erwartungsgemäß nicht im Gleichgewicht stehen. Um mehr über die Fluide aussagen zu können müssten δD -Werte bestimmt werden.

Zusätzlich zu den In-situ-Messungen in Göttingen sind zwei Granat- und ein Matrix-Bruchstück in Bonn mit den Anlagen 4.3 und 4.1 gemessen worden. Die gemessenen Werte für den Granat (5,21 und 5,34‰) stimmen mit den In-situ-Messungen ohne Einfluss von Sekundärmineralen gut überein. Das Matrixbruchstück ist gegenüber der Gesamtgesteinsisotopie noch um 0,2‰ schwerer (6,45‰). Der Wert stellt eine Mischanalyse aus Chrysotil, Olivin und Orthopyroxen dar.

Kapitel 11

In-Situ Analyse mit CF-Technik

Im August 1999 wurden an einem Granatgneis (Probe 48) und einem mafischen Granulit (Probe 1851) In-Situ Analysen am Geochemischen Institut in Göttingen durchgeführt. Beprobte wurden etwa $1,5 \text{ cm}^2$ große und $1,5 \text{ mm}$ dicke, auf einer Seite anpolierte Gesteinsstücke. Durchgeführt wurden die Analysen mit der unter Kapitel 4.5 beschriebenen Anlage. Die Auflösung betrug $280 \text{ }\mu\text{m}$. Dies entspricht einer Gasmenge von etwa 250 nmol .

11.1 O-Isotopie der Granate des Granatgneises

Beprobte wurden ausschließlich große teilweise idiomorphe Granate, die eine deutliche Zonierung aufweisen. Diese Zonierung lässt sich sowohl anhand der Mineralzusammensetzung (siehe Abschnitt 11.2) als auch am Wechsel von einschlussreichen und -freien Zonen erkennen. Es wurden äußere, klare Zonen von Granaten, die einschlussreiche Kerne aufweisen und Körner, die kaum Einschlüsse haben, analysiert. Es zeigt sich, dass die gemessenen Isotopieen deutlich schwanken. Bei den größeren Granaten ist zu erkennen, dass innerhalb der einzelnen Körner die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte weitestgehend homogen sind, die Schwankungen betragen in diesen Fall maximal $0,6\text{‰}$.

Es konnte nicht festgestellt werden, dass die klaren, äußeren Zonen verschiedener Granate eine einheitliche Isotopie haben, ebensowenig wie die im wesentlichen einschlussfreien Granate. Daneben treten aber auch kleinere Granate auf (links oben und rechts unten jeweils am Schlifftrand), deren Isotopie innerhalb eines Kornes um über 1‰ schwankt (Granat links oben: $9,2$ und $10,4$, Granat rechts unten: $9,0$ und $10,8\text{‰}$). Betrachtet man alle gemessenen Werte (mit einer Ausnahme), so schwanken diese zwischen $8,98$ und $11,74\text{‰}$, ein Unterschied von $2,76 \text{ ‰}$. Diese Schwankungen liegen außerhalb jeder analytischen Ungenauigkeit und können von daher als isotopische Inhomogenität angesehen werden. Die Werte sind zwischen diesen Grenzen jedoch nicht statistisch verteilt, sondern bilden Cluster um folgende Werte: $9,21 \pm 0,16\text{‰}$; $11,61 \pm 0,15\text{‰}$ und $10,44\text{‰} \pm 0,51\text{‰}$, wobei innerhalb der letzten Gruppe nochmals zwei Gruppen unterteilt werden können ($9,83 \pm 0,09$ und $10,75 \pm 0,26\text{‰}$). Ein Wert ist mit $8,53\text{‰}$ deutlich leichter als alle anderen.

Da die einzelnen Phasen im Auflicht schlecht zu erkennen sind und durch Ablation ein etwa $160 \text{ }\mu\text{m}$ tiefer Krater entsteht, ist es bei keinem der Messpunkte gänzlich auszuschließen, dass keine Fremdphase mitgemessen wurde. Um besser beurteilen zu können, welche Qualität die einzelnen Messungen haben, ist anschließend ein Dünnschliff hergestellt worden. Es zeigt sich, dass bei drei Messpunkten definitiv eine Kontamination vorliegt: bei dem Granat Mitte rechts am Schlifftrand (siehe Abbildung 11.1) sind drei Messpunkte vorhanden, wobei der Wert von $9,93\text{‰}$ eine Sillimanit-Komponente enthält, da der Granat hier eine Zone von feinen Sillimanit-Einschlüssen parallel zu den Wachstumsflächen aufweist. Sillimanit ist in Bonn mehrfach analysiert worden und zeigt ebenfalls eine größere Streubreite an

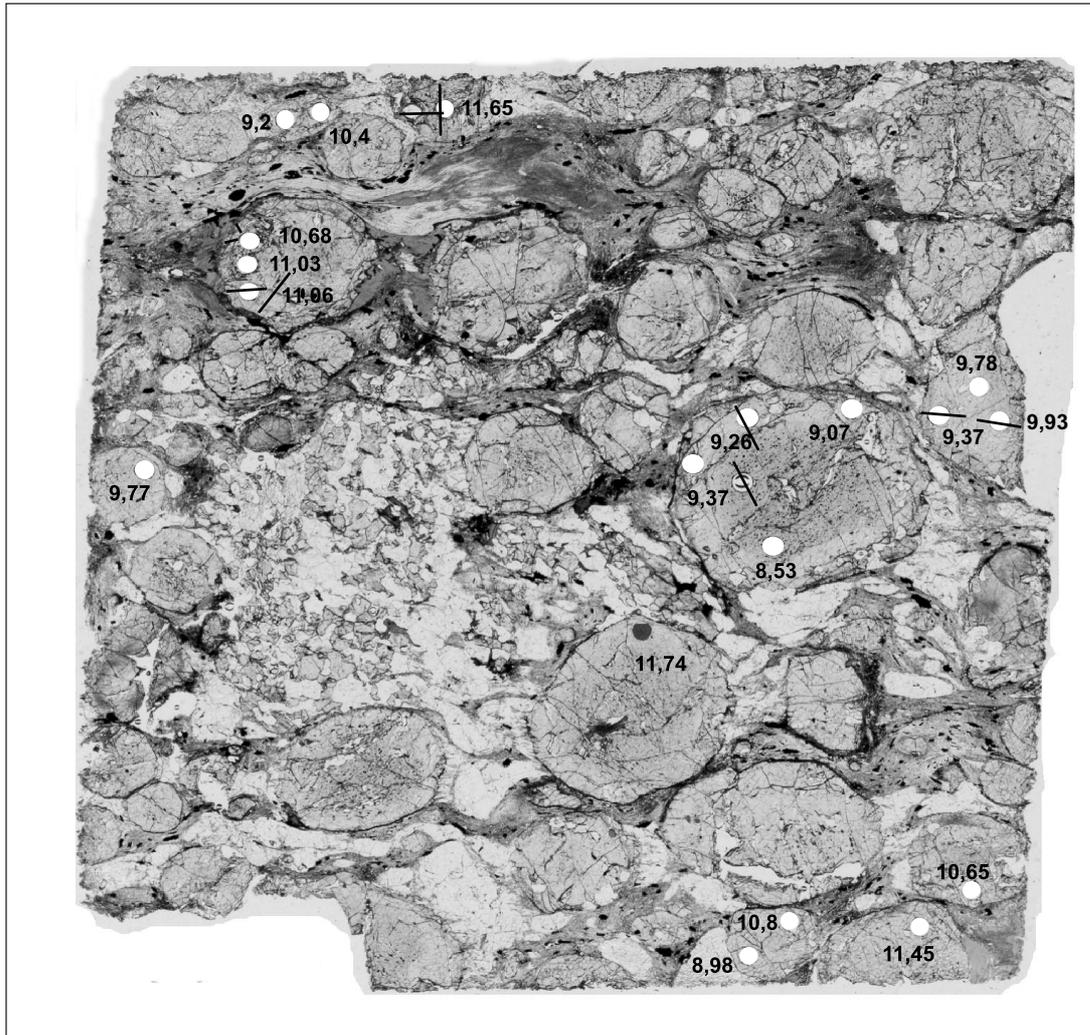


Abbildung 11.1: Dünnschliff der Probe 48; gut zu erkennen sind die (hyp-)idiomorphen, bis zu 5mm großen Granate. Die ganz hellen Bereiche sind Quarz, die dunklen Bereiche Sillimanit und Biotit. Der Biotit findet sich hauptsächlich im Druckschatten der Granate. Ilmenit hebt sich hier als schwarze Flecken hervor. Es lassen sich Al- und Si-reiche Bereiche erkennen. Der helle Bereich in der linken Mitte besteht aus Quarz verwachsen mit einer 2.Granat-Generation. Die kreisrunden Löcher sind die Messpunkte für die Sauerstoffisotopie. Die angegebenen Werte sind $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in ‰. Die eingezeichneten Linien entsprechen den Profilen, die mit der EMS gemessen wurden. Die untere Bildkante entspricht einer Länge von etwa 1,5 cm.

$\delta^{18}\text{O}$ -Werten: 10,35, 11,06, 12,04 (Korngröße 0,25-0,5 mm), 10,29 und 10,61‰ (Korngröße 0,125-0,25 mm) und 10,43‰ (Korngröße 0,063-0,125 mm). Die Analysen wurden in Bonn mit den Anlagen 4.1, 4.2 und 4.3 durchgeführt. Konventionell wurden folgende $\delta^{18}\text{O}$ -Wert gemessen: 10,97 und 11,09‰. Es zeigt sich, dass Sillimanit im Verhältnis zum Granat isotopisch etwas schwerer ist. Daraus folgt, dass der Messwert von 9,93‰ zu einem etwas leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Wert korrigiert werden müsste.

Unten rechts am Schlifftrand ist ein Wert von 11,45‰ gemessen worden, dessen Isotopie durch einen angrenzenden und zum Teil mitanalysierten Quarz-Einschluss zu einem schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Wert verschoben ist. Für den Quarz wurden Werte von 12,40 und 12,97‰ konventionell bestimmt. Für die Korngrößen 0,5-0,25 mm und 0,25-0,125 mm betragen die Messwerte 12,97 und 12,86‰ sowie 12,77 und 12,40‰. Für die Korngröße von 0,125-0,063 mm werden liegen 3 Analysen vor, die in einem deutlich größeren Bereich streuen: 12,45, 10,93 und 11,69‰. Die Messwerte für Quarz und Sillimant belegen, ebenso wie die Messwerte für Granat eine

größere Streubreite der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und belegen damit eine isotopische Inhomogenität für dieses Gestein. Bei dem Messwert 11,74‰ (Schliffmitte) schien während des Umsatzes eine Korngrenze bzw. ein Riss getroffen worden zu sein.

Im Vergleich zu den anderen Messwerten zeigt sich aber, dass die Kontamination jedoch nicht so groß ist, dass es zu einer starken Verfälschung dieser $\delta^{18}\text{O}$ -Werte kommt.

Bei dem großen Granat rechts in der Mitte wurde bei der Analyse mit dem Wert 8,53‰ Ilmenit mit umgesetzt. Ilmenit wurde nicht auf seine Isotopie hin untersucht, gehört aber zu den Mineralen, die ^{18}O in nur geringem Maße anreichern und isotopisch leichter sind als die anderen Minerale der Paragenese. Folglich ist dieser Wert zu einer leichteren Isotopie verschoben. Dieser Messwert ist der einzige, der eine deutliche Kontamination aufweist.

Die Ergebnisse der Granat-Analysen stimmen sehr gut mit den konventionellen und den Ergebnissen der Körnerpräparate, die mit dem CO_2 -Laser umgesetzt wurden, überein. Die konventionell bestimmten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit einem Durchschnittswert von 10,41‰ bilden eine bulk-Analyse und stimmen mit dem Durchschnittswert aller In-Situ Analysen von 10,21‰ überein. Mit dem CO_2 -Laser sind die Korngrößen 0,125-0,25 und 0,25-0,5 mm untersucht worden. Die größere Korngröße ergab $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von 10,77 und 9,82‰, die feinere Körnung 9,96 und 9,91‰. Diese Werte lassen sich gut in die oben beschriebenen Gruppen einordnen.

11.2 Chemische Zusammensetzung der Granate des Granatgneises

Bei dem Granatgneis konnten zwei Granat-Generationen identifiziert werden: eine, die während der Deformationsphase gewachsen ist, wogegen die zweite Generation sich in einem postdeformativen Stadium gebildet hat. Untersuchungen mit der EMS belegen eine Zonierung der syntkinematischen Granate, wogegen der postdeformative Granat keinerlei stoffliche Zonierung hat. Letzterer ist hypideomorph, gleichkörnig (feinkörnig) und regellos. Im Schliff ist er mit Quarz vergesellschaftet (linke Schliffseite, heller Bereich). Diese Granate sind für Sauerstoffisotopenuntersuchungen aufgrund ihrer zu geringen Größe nicht geeignet.

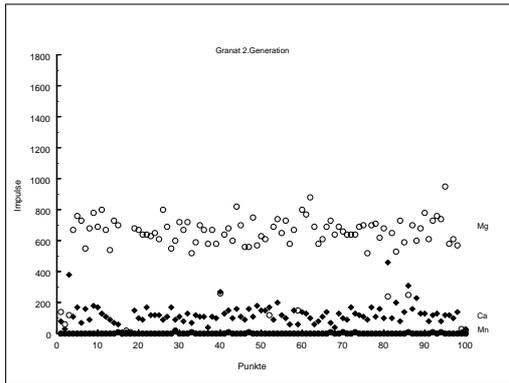
Der synkinematische Granat weist deutliche Wachstumszonen auf, welche sowohl durch Art und Orientierung der Einschlüsse als auch durch die chemische Zusammensetzung gekennzeichnet sind.

Vom Rand zum Kern hin steigen Grossular- und Spessartin-Gehalt an, wohingegen die Pyrop-Komponente deutlich abfällt. Der Almandin-Gehalt fällt zum Kern hin mäßig ab.

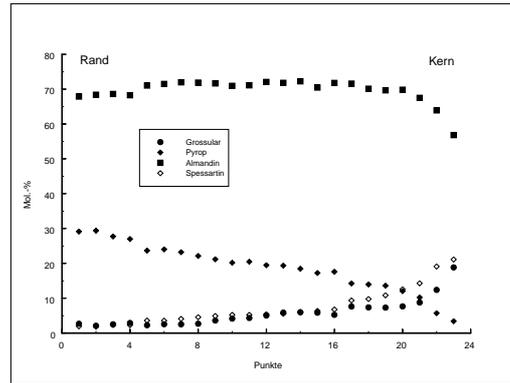
Der Anstieg bzw. der Abfall der einzelnen Komponenten verläuft zunächst vom Rand zum Kern gleichmäßig bis zu einer Zone, in der es zu einem sprunghaften Anstieg bzw. Abfall der einzelnen Komponenten kommt. Dieses Zonierungsmuster ist allen synkinematischen Granaten gemeinsam.

Im äußersten Randbereich mancher Granate zeigt sich nochmals ein starker Abfall der Pyrop-Komponente und ein komplementärer Anstieg des Almandin-Gehaltes. Der Abfall von Mg und der Anstieg von Fe sind vermutlich durch retrograden, diffusiven Austausch mit dem angrenzenden Mineral (z. B. Biotit) entstanden. Als direkte Nachbarn von Granat sind häufig Quarz und Sillimanit zu finden. Es wurde nicht untersucht, ob eine derartige Randzone auch in diesem Fall auftritt. Der Anstieg der Spessartin-Komponente spricht für ein progrades Wachstum der Granate. Die gleichen Beobachtungen haben Reinhardt und Kleemann (1994), Kroner (1995) und Rötzler (1994) gemacht.

Die gemessenen Stoffmengenanteile schwanken zwischen 1,60 (Rand) und 18,88 (Kern) Mol-% für Grossular und zwischen 0,93 (Rand) und 21,64 (Kern) Mol-% für Spessartin. Der Pyrop-Gehalt liegt zwischen 3,33 (Kern) und 33,84 (Rand), der Almandin-Anteil schwankt zwischen 56,69 (Kern) und 80,21 (Rand) Mol-%. Die Stoffmengenanteile für den unzonierten Granat liegen für Grossular zwischen 2,41 und 3,31, für Pyrop bei 26,07 und 29,85, für Almandin



(a)



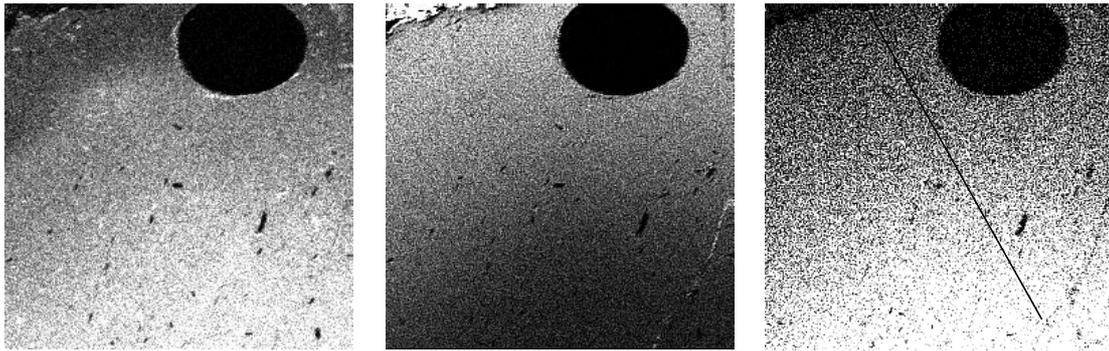
(b)

Abbildung 11.2: a) Profil eines postdeformativen Granates. b) Profil eines synkinematischen Granates; Länge des Profils: $1530 \mu\text{m}$. Der Spessartin-Gehalt steigt von etwa 2 Mol-% am Rand bis zu über 21 Mol-% im Kern; Pyrop nimmt von 30 Mol-% auf 3 Mol-% ab. Grossular steigt von 2,7 auf knapp 19 Mol-% und der Almandin-Gehalt fällt von 67 auf etwa 57 Mol-% ab

zwischen 65,31 und 70,76 und für Spessartin bei 1,34 und 2,53. Die Ergebnisse der EMS-Analysen finden sich im Anhang B.14, die Verrechnungen in Molanteile nach Spear (1993) finden sich in Anhang B.15.

11.3 Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und O-Isotopie

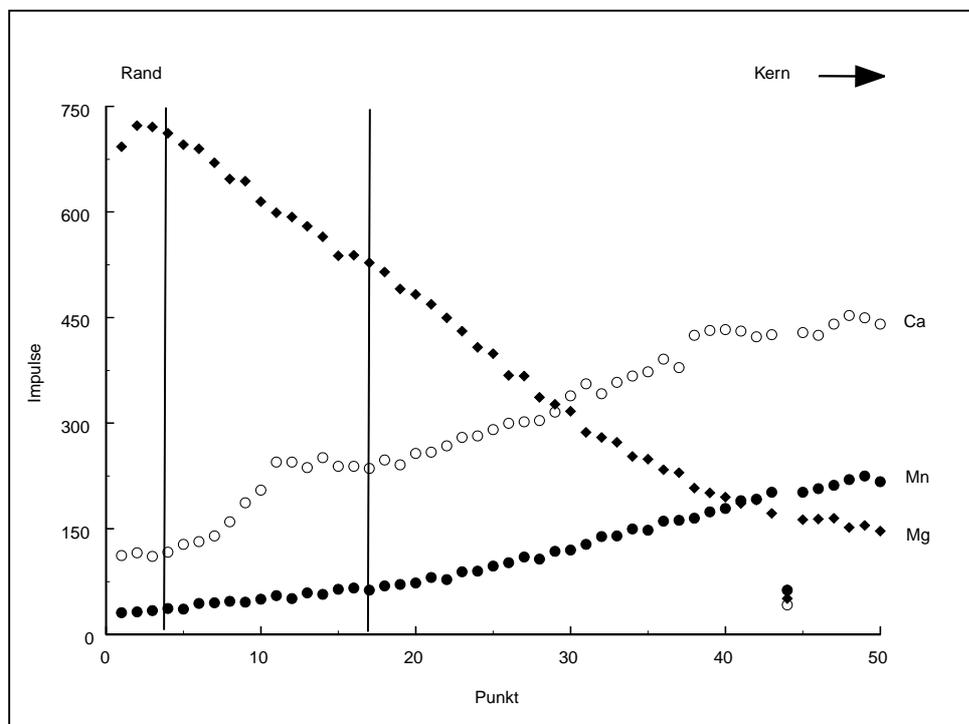
Insgesamt wurden an fünf Granaten Teilprofile und um einen Messpunkt Elementverteilungen mit der EMS gemessen. Die Profile befinden sich im Anhang B.15. Die in Abbildung 11.3 beobachtete Elementverteilung ist, wie bereits weiter oben im Text erwähnt, bei allen großen, synkinematischen Granaten zu erkennen. In dieser Abbildung zeigt sich besonders deutlich für Calcium, dass Zonen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung in eine O-Isotopen-Analyse einfließen. Man kann einen relativ starken Anstieg der Calcium-Konzentration beobachten, bis bis zu einer Zone, in der der Anstieg deutlich abflacht. Der Messpunkt für die O-Isotopie liegt zum Teil in der Zone des relativ steilen Anstiegs, teilweise aber auch in der Zone, wo die Ca-Konzentration sich fast nicht verändert. Der Anstieg von Mn und der Abfall von Mg ist gleichmäßig. In dem Profil (d) der Abbildung 11.3 wird durch die beiden senkrechten Striche gekennzeichnet, welcher Bereich der chemischen Zusammensetzung bei dem Messpunkt in den Wert der O-Isotopie mit eingeht.



(a)

(b)

(c)



(d)

Abbildung 11.3: Elementverteilung von (a) Ca, (b) Mg und (c) Mn einem randlichen Bereich eines untersuchten Granates; hellere Bereiche kennzeichnen eine höhere Konzentration; das schwarze Loch ist ein mit UV-Laser abladierter Bereich ($\delta^{18}\text{O} = 11,74 \text{ ‰}$). Eingezeichnet ist das unter d) dargestellte Profil. (d) Das gemessene Profil mit einer Länge von $920 \mu\text{m}$. Die senkrechten Striche markieren den Bereich der O-Isotopenmessung.

Bei so stark zonierten Granaten wie in dieser Probe zeigt sich, dass durch die Größe der Messpunkte für die O-Isotopie in einen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert chemisch unterschiedlich zusammengesetzte Zonen einfließen. Obwohl die chemische Zusammensetzung variabel ist, sind die Sauerstoffisotopenkonzentrationen innerhalb eines Korns zumeist homogen. Als Beispiel sind in der folgenden

Tabelle die chemischen Zusammensetzungen des einschlussarmen Granates mittig am rechten Schliffrand in Zusammenhang zu den gemessenen O-Isotopendaten aufgelistet (Tabelle 11.3). Innerhalb dieses Profils verändern sich die Stoffmengenanteile um bis zu 10 Mol-% der Almandin und der Pyrop-Komponente. Grossular- und Spessartin-Komponenten verändern sich nur um etwa 1 Mol-%, abgesehen von Punkt 18. Der Unterschied zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Messwerten beträgt etwa 0,6‰, wobei der Wert von 9,93‰ möglicherweise durch die Verunreinigungen von Sillimanit ein wenig zu hoch ist. Da der Unterschied zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten in diesem Korn relativ gering ist, ergibt sich bereits, dass der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die O-Isotopie von untergeordneter Bedeutung ist.

Messpunkt	Grossular	Pyrop	Almandin	Spessartin	$\delta^{18}\text{O}$ -Wert [‰]
5	2,72	30,79	68,06	1,48	
4	2,86	29,53	68,25	1,32	
13	2,52	29,81	67,09	1,53	9,37
1	3,78	26,96	68,60	1,24	
2	3,96	27,44	68,70	1,02	9,37
6	3,86	24,21	73,49	1,09	9,37
7	3,77	22,82	73,56	0,98	
8	3,88	22,23	73,97	0,93	
9	3,91	19,48	76,79	1,36	9,78
10	3,91	18,81	76,90	1,49	
11	3,61	18,14	77,67	1,59	
12	3,74	18,36	77,05	1,63	9,93
14	3,48	17,49	78,10	1,87	9,93
15	3,40	17,37	79,40	1,74	
16	3,67	16,83	80,21	1,53	
17	3,93	16,90	79,06	1,69	
18	5,59	16,06	77,84	1,78	

Tabelle 11.1: Gemessenes Profil über den einschlussarmen Granat rechts mittig in Abbildung 11.1. Die Komponenten sind in Mol-% angegeben. Bei Punkt 18 ist ein deutlicher Anstieg des Grossular-Gehaltes zu erkennen. Hierbei handelt es sich um den sprunghaften Anstieg zum Kern des Granats hin. Die Messwerte, hinter denen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte eingetragen sind, sind Messwerte direkt am Rand einer O-Isotopenmessung. Die einzige Ausnahme ist Punkt 9, bei welchem die Zuordnung von $\delta^{18}\text{O}$ -Wert und EMS-Analyse durch Extrapolation entlang der Wachstumsflächen erfolgte.

Vergleicht man nun die jeweiligen chemischen Zusammensetzungen zwischen unterschiedlichen Granatindividuen, so kann man folgendes beobachten: bei chemisch sehr ähnlicher Zusammensetzung finden sich innerhalb der Fehlertoleranzen gleiche O-Isotopien. Der Messwert von 9,26‰ (großer Granat Mitte rechts) und von 9,37‰ des Granats rechts daneben, stimmen bei nur 1-2 Mol-% Unterschied in der chemischen Zusammensetzung überein. Andererseits finden sich bei annähernd gleicher chemischer Zusammensetzung, diese schwankt bei den verglichenen Körnern insgesamt um 2 Mol-%, ein Unterschied in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von 2‰. Verglichen wurden hier die Werte des großen Granats rechts in der Mitte mit denen des Granats auf der linken Schliifseite oben. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte betragen für den Erstgenannten u. a. 9,37‰ und für den Zweitgenannten 11,65‰ (vergleiche Tabelle 11.3 und Tabelle B.15 in Anhang B.15).

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Granat-Chemismus und den Sauerstoffisotopendaten hergestellt werden kann. Für die beiden Granate, deren Isotopie innerhalb des Kornes um über 1‰ schwankt, kann geschlos-

Messpunkt	Grossular	Pyrop	Almandin	Spessartin	$\delta^{18}\text{O}$ -Wert [‰]
2	3,11	28,92	66,54	2,26	11,06
3	3,77	26,93	66,87	4,17	11,06
4	3,78	26,34	66,42	4,75	11,06
7	4,34	25,87	66,38	5,21	11,03
8	8,31	21,94	64,72	6,05	11,03
11	3,12	27,95	66,25	3,11	10,68
14	3,00	28,82	65,48	2,04	10,68

Tabelle 11.2: Ausgewählte chemische Analysen eines zonierten Granates links oben in der Abbildung 11.1 und zugehörige $\delta^{18}\text{O}$ -Werte.

sen werden, dass die unterschiedliche Chemie nicht die Ursache für den Unterschied in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten ist.

Kohn und Valley (1998a) haben den Zusammenhang zwischen Kation-Substitution von Ca, Fe^{3+} und Al an granulitfaziellen Gesteinen der Adirondacks und an eklogitfaziellen Gesteinen aus Syros und den Alpen untersucht. Die Autoren haben festgestellt, dass Fe-reicher Al-ärmer Granat sowohl gegenüber Grossular als auch gegenüber Diopsid an ^{18}O angereichert ist. Auch Ca-ärmer Granat ist gegenüber Grossular an ^{18}O angereichert. Bei den untersuchten Gesteinen handelt es sich im wesentlichen um Granat-Klinopyroxen-Wollastonit bzw. um Granat-Klinopyroxen Paragenesen, in denen die einzelnen Minerale keine chemische Zonierung aufweisen. Deshalb ist ein direkter Vergleich mit der hier untersuchten Probe nicht möglich. Es kann allerdings gefolgert werden, dass in dem hier untersuchten Granatgneis andere Mechanismen die O-Isotopie bestimmen als der diffusive Austausch und die Mineralzusammensetzung. Anhand dieser Beobachtungen zeigt sich, dass bei der Betrachtung von Sauerstoffisotopen-Verteilungen nicht alle Proben gleichermaßen zur Rekonstruktion von peakmetamorphen Bedingungen oder zur empirischen Kalibrierung von Mineral Fraktionierungen eignen, sondern dass bestimmte Kriterien (keine retrorade Reequilibration, diffusiver Austausch, bestimmter Modalbestand) erfüllt sein müssen, damit sinnvolle Ergebnisse erzielt werden können (siehe auch Farquhar et al. (1993) und Kohn und Valley (1998a)).

11.4 O-Isotopie des Granats des mafischen Granulits

Bei diesem Granulit handelt es sich um die Probe 1851, einen Zwei-Pyroxen-Granulit. Die Probe sollte dahingehend untersucht werden, wie homogen das Probenstück, bezogen auf die Sauerstoffisotopie, ist. Da die Granate häufig eine Größe von $250\ \mu\text{m}$ unterschreiten, waren nur wenige Granate gut messbar. Eine weitere Schwierigkeit geeignete Messpunkte auszuwählen ergab sich daraus, dass das Gesteinsstück im Auflicht sehr dunkel ist und eine Identifikation guter Messpunkte erschwert wurde.

Insgesamt sind 8 Analysen durchgeführt worden, von denen 6 $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen 5,48 und 5,98‰ haben. Die Standardabweichung beträgt 0,2‰. Damit kann die O-Isotopie der Granate dieses Granulits als homogen angesehen werden.

Zwei Messwerte sind von den übrigen deutlich verschieden: 6,53 und 4,6‰, wobei letzterer ein Signal von 7,2 mV ergab, was deutlich über der normalen Signalthöhe von etwa 5 mV liegt. Daraus lässt sich schließen, dass eine Fremdkomponente in dem Probengas vorhanden war. Eine Erklärung für den verhältnismäßig schweren Wert mit 6,53‰ könnte eine Kontamination durch andere Mineralphasen (z. B. Amphibole, Plagioklas) sein. Beim Umsatz konnte jedoch nichts ungewöhnliches festgestellt werden. Die Signalthöhe betrug hier 4,80 mV.

Der mit Messpunkt 1 gekennzeichnete Granat platzte während des Umsatzes teilweise weg.

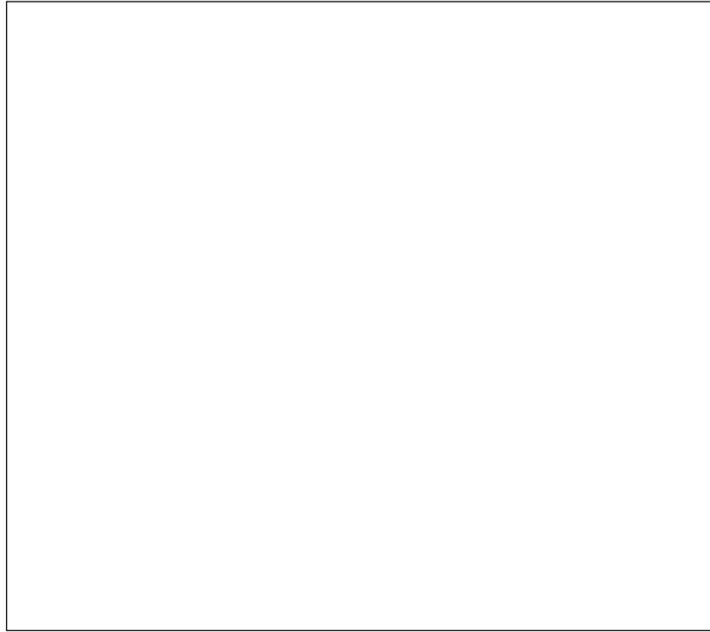


Abbildung 11.4: Untersuchtes Probenstück des Granulites 1851 im Durchlicht.

Der einzige zur Analyse hinreichend große Plagioklas erwies sich beim Umsatz als zu dünn, woraus eine für eine Analyse zu geringe Probenmenge resultierte.

11.5 Petrologische Deutung

An diesen Proben zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen Granuliten und aufliegenden Gesteinen: die granulitfaziellen Bedingungen sorgen bei den Granuliten für eine Homogenisierung der Sauerstoffisotopie, wogegen in dem Granatgneis große Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung festgestellt werden.

Die Metamorphosebedingungen in den Granatgneisen, die am Top des eigentlichen Granulitkernkomplexes zu finden sind, erreichen 750°C und 5-7 kbar (Rötzler 1994) und sind nicht ausreichend um die ursprünglichen isotopischen Inhomogenitäten auszulöschen. Auffällig ist, dass der Unterschied der O-Isotopen davon abhängig ist, welche Nachbarphasen der Granat hat: liegt Quarz als Partner vor, liegt die Isotopie im Mittel bei $9,8\text{‰}$, wogegen bei benachbartem Aluminosilikat der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte deutlich höher ist ($10,8\text{‰}$). Diese Tatsache lässt sich sogar an einem Granat-Individuum beobachten. Auffällig ist weiterhin eine Bänderung die sowohl aus dem Stoffbestand als auch von der Sauerstoffisotopie her zu beobachten ist.

Dies lässt darauf schließen, dass sich die Inhomogenitäten des Ausgangsmaterials bis zu diesen Metamorphosebedingungen durchpausen. Die hier gewonnenen O-Isotopendaten lassen den Schluss zu, dass ein sehr unreifes Sediment, mit einem Wechsel von tonigen Lagen mit einem hohen authigenen Anteil und sandigeren Lagen, der Vorläufer dieser Granatgneise ist. Die Gesamtgesteinsisotopie ist mit $10,35\text{‰}$ für einen Metapelit recht niedrig, liegt aber im Bereich von unreifen Sedimenten.

Seit langer Zeit wird über die Genese des Cordieritgneis-Komplexes kontrovers diskutiert. Einerseits wird behauptet, dass die Gesteine des Granat-Cordieritgneis-Komplexes aus den Granuliten hervorgehen. Dem gegenüber steht die Annahme, dass die hangenden Einheiten tektonisch mit den Granuliten verschweisst wurden. Kroner (1995) leitet aus den Gefügeentwicklungen ab, dass es durchaus möglich ist, aus den Granuliten durch Stoffmobilisation Granatgneise, die wiederum das Ausgangsmaterial für die Cordieritgneise sind, zu generie-

ren. Die hier gewonnenen Daten sprechen eindeutig dagegen. Betrachtet man die Geochemie (besonders die Spurenelemente) der Granulite einerseits und Granat- und Cordieritgneise andererseits, wird klar, dass es unmöglich ist, aus der Granuliten eine Komponente zu extrahieren, die eine ähnlich Zusammensetzung hat wie die aufliegenden Schichten.

Die Granulite haben im wesentlichen granitische Zusammensetzung, der Granat-Gneis pelitische Zusammensetzung (siehe Anhang B.11). Reinhardt und Kleemann (1994) weisen darauf hin, dass die Granatgneise aufgrund ihrer niedrigen Si-, K- und Na-Gehalte eher als Restite zu deuten sind, denn als isocheme, metamorph überprägte pelitische Gesteine. Diese Möglichkeit lässt sich hier nicht ausschließen, die isotopische Inhomogenität deutet aber eher auf ein sedimentäres Edukt.

Kapitel 12

Ergebnisse der O-Isotopen-Untersuchungen mit CO₂-Laser kombiniert mit CF-irmMS

12.1 Korngrößenbetrachtungen

Um eine mögliche Korngrößenabhängigkeit der gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zu überprüfen, wurden für bestimmte Phasen folgende Korngrößen untersucht: 0,063-0,125, 0,125-0,25 und 0,25-0,5 mm. Für die Granate der Proben 161, 68b und 68c, sowie für Quarz und Sillimanit der Probe 48 wurden alle drei Korngrößen analysiert. Letztere soll hier nicht mit in die Betrachtungen einfließen, da in Kapitel 11 gezeigt werden konnte, dass es in dieser Probe große Inhomogenitäten gibt, welches auch für Quarz und Sillimanit gilt und somit für die Fragestellung dieses Kapitels keine eindeutigen Schlussfolgerungen zulässt. Die Daten für diese Probe sind in Kapitel 11 diskutiert. Betrachtet man die einzelnen Messwerte für die Granatkorngrößen, so ergeben sich zwischen den einzelnen Fraktionen zwar Unterschiede, aber ein systematischer Trend zu leichteren oder schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten ist nicht festzustellen.

Die Analysen der drei Korngrößen liegen mit $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von 9,46, 9,12 und 9,36‰ für die Probe 161 innerhalb der Messgenauigkeit der Anlagen (siehe Kapitel 6), was nahelegt, dass der Granat dieser Probe eine homogene O-Isotopenzusammensetzung hat. Dieses Ergebnis korrespondiert mit dem der In-Situ-Analysen des mafischen Granulits 1851, welches ebenfalls eine homogene Sauerstoffisotopie für die Granate nahelegt. Die Analysen für die Proben 68b und 68c schwanken mit Unterschieden von 1,3 bzw. 0,8‰ deutlich stärker, wobei

Probe	Korngröße [mm]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]
68b	0,063-0,125	8,59 ± 0,19
	0,125-0,25	9,41 ± 0,18
	0,25-0,5	8,12 ± 0,14
68c	0,063-0,125	9,23 ± 0,07
	0,125-0,25	8,42 ± 0,46
	0,25-0,5	8,39 ± 0,07
161	0,063-0,125	9,46 ± 0,33
	0,125-0,25	9,12 ± 0,03
	0,25-0,5	9,36 ± 0,11

Tabelle 12.1: Messwerte der Korngrößenanalysen für Granat; Mittelwerte aus jeweils einer Doppelbestimmung.

für die Probe 68c die Messung der Korngröße von 0,125 - 0,25 mm einen größeren Fehler aufweist. Die beiden Einzelmessungen für diese Probe haben $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von 8,88 und 7,95‰, allerdings ist keine der beiden Einzelmessungen von der Gesamtheit der für diese Probe gemessenen Werte so weit entfernt, dass sie als äußerst unwahrscheinlich charakterisiert und aus der Betrachtung ausgeschlossen werden könnten. Folglich zeigt sich möglicherweise an diesen Proben eine Inhomogenität der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für Granat, wobei sich zwei Bereiche erkennen lassen, einer zwischen 8,1 und 8,6‰, der andere zwischen 9,2 und 9,4‰.

Für einige andere Minerale wurden zumindest noch jeweils zwei unterschiedliche Korngrößen gemessen. Dazu gehört der Disthen der Probe 68c, Quarz der Probe 152, Granat der Probe 1403 und von der Probe 163 kommen Kornerupin und Korund hinzu. Es wurden jeweils die Korngrößen zwischen 0,125-0,25 und 0,25-0,5 mm untersucht. Hier ergibt sich, dass die untersuchten Fraktionen innerhalb der Messgenauigkeit der Anlagen übereinstimmen. Es gibt zwar einen Unterschied von etwa 0,2‰ zwischen den einzelnen Korngrößen der jeweiligen Proben, allerdings kann auch hier kein allgemeiner Trend zu leichteren oder schwereren Werten bei einer bestimmten Korngröße festgestellt werden. Besonders gut stimmen die Analysen für den Korund der Probe 163 überein; es wurden 6,81‰ für die erstgenannte Korngröße und 6,80‰ für 0,25-0,5 mm gemessen. Die Werte für den Kornerupin liegen bei 6,68 und 6,21 (0,25-0,5 mm) und 6,8‰ (0,125-0,25 mm), wobei der letztgenannte Wert singulär ist. Der Fehler für die erstgenannte Korngröße ist mit ($\pm 0,33\%$) relativ groß. Es ergibt sich gegenüber den anderen Mineralen für den Kornerupin mit 0,36‰ ein etwas größerer Unterschied zwischen den analysierten Korngrößen.

Die Messwerte in Bonn wurden mit unterschiedlich konzipierten Anlagen gewonnen (siehe Kapitel 6). Von den Proben 68c und 161 wurde die Korngröße 0,25-0,5 mm für den Kyanit jeweils mit den Anlagen ab Ende 1997 und ab April 1999 analysiert, so dass ein direkter Vergleich zwischen den Messwerten, die mit unterschiedlichen Anlagen gewonnen wurden, möglich ist. Für die Probe 68c ergibt sich ein Unterschied von 0,36‰ (siehe unten) zwischen den Analysen der unterschiedlichen Anlagen, wogegen sich die Messwerte für die Probe 161 (9,85 und 9,74‰) nur um 0,11‰ unterscheiden. Die Ergebnisse für die Probe 161 werden zudem noch durch frühere Analysen unterstützt, die an der unter 4.1 beschriebenen Anlage durchgeführt wurden. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der früheren Einzelmessungen haben folgende Werte: 9,61, 9,44 und 9,67‰.

Von den Messwerten (8,65 und 9,01‰) für die Korngröße 0,25-0,5 mm der Probe 68c, korrespondiert der Wert von 8,65‰ gut mit dem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Korngröße 0,125-0,25 mm von 8,40‰. Damit ergibt sich wie für den Kyanit wie auch für den Granat dieser Probe eine etwas größere Streubreite der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte.

Schlussfolgerungen

Aus diesen Messwerten ist keine Abhängigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von der Korngröße erkennbar, wie er von Foulliac und Girard (1996) festgestellt wurde. Spicuzza et al. (1998) haben feinkörnige Quarzproben mit Hilfe der RHD (rapid heating, defocused laser beam technique) untersucht und stellen ebenfalls keinen Zusammenhang zwischen Korngröße und gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten fest. Für die Proben 68b und 68c wurde sehr feinkörniger Quarz (0,063-0,125 mm) analysiert. Die Proben wurden zunächst mit defokussiertem Laserstrahl langsam erhitzt und eventuell verbliebene Reste mit fokussiertem Strahl umgesetzt. Dieser hat mit 11,24 und 11,19‰ für die Probe 68b und 11,24 und 11,19‰ für die Probe 68c einen sehr geringen Fehler, so dass die RHD nicht notwendigerweise eingesetzt werden musste.

Ferner lässt sich kein systematischer Unterschied in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der mit unterschiedlichen Anlagen analysierten Proben feststellen.

Probe	Mineral	$\delta^{18}\text{O}$ konventionell	$\delta^{18}\text{O}$ Laser
163	Korund	10,14 9,85	6,80 6,81
	Kornerupin	7,72 7,86	6,44 6,8
68b	Kyanit	9,86 10,12	9,36*
1403	Granat	5,35 5,65 6,22	4,24 4,01
	Plagioklas	6,71 6,86	6,31
68c	Quarz	10,72 10,7	11,22
	Kyanit	7,92 8,36 9,35	8,65 8,40 9,01
163	Sillimanit	7,46 7,34	7,27 7,41
	Plagioklas	8,32 8,18	8,12
152	Plagioklas	7,03 7,05	7,08 6,67 6,49
	Orthopyroxen	6,25 6,20	6,14
	Granat	6,17 5,58 8,3	5,78*
161	Granat	9,01 9,32	9,12 9,36 9,46
	Kyanit	9,67 10,03	9,85 9,74
68b	Quarz	11,26 11,32	11,16
	Granat	8,4 8,83	8,12 8,59 9,41
68c	Granat	9,19 8,59	8,39 8,42 9,23

Tabelle 12.2: Vergleich von Einzelmessungen der konventionellen Methode und Durchschnittsanalysen der einzelnen Korngrößen, die mit CO₂-Laser aufgeschlossen wurden. Die Werte sind in ‰ angegeben. Der obere Teil der Tabelle zeigt größere Abweichungen, wogegen im unteren Teil die gut übereinstimmenden Analysen aufgeführt sind. *: Erklärungen im Text.

12.2 Vergleich mit den konventionellen Daten

Für einen Teil der Proben wurden ebenfalls konventionelle Analysen durchgeführt. Wie bereits in Kapitel 6 erläutert, sind refraktäre Minerale in konventionellen Anlagen nur z. T. umsetzbar, was häufig in einer größeren Streubreite der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und geringeren Ausbeuten zum Ausdruck kommt. Ferner lassen sich Akzessorien, auf Grund der für konventionelle Anlagen benötigten Mengen, nur mit hohem präparativen Aufwand analysieren. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte unterscheiden sich für refraktäre Minerale wie Korund, Kornerupin (beide Probe 163), Kyanit (68c) und Granat (1403) teilweise sehr deutlich. Andererseits ergeben sich für die überwiegende Anzahl der Proben sehr gute Übereinstimmungen.

Die Streubreite ist bei den konventionellen Analysen des Kyanits der Probe 68c, des Granats 68b und des Granats 152 deutlich größer als die der Laseranalysen. Mit Hilfe der Lasertechnik konnten diese Streubreiten reduziert werden.

Die Laserdaten für den Disthen der Probe 68b und den Granat der Probe 152 haben mit 0,47 und 0,44‰ große Fehler. Die Werte der Einzelmessungen betragen 8,89 und 9,82‰ für den Kyanit und 6,22 und 5,34‰ für den Granat. Damit ergibt sich eine gute Übereinstimmung für den Kyanit von 9,82‰ mit den konventionellen Daten, wogegen die Streubreite der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für den Granat der Probe 152 der konventionellen Methode entspricht.

Für die Probe 161 ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung sowohl für Kyanit als auch für Granat.

Eine Ausnahme bildet der Quarz für die Probe 68c. Hier ergibt sich ein deutlicher Unterschied zwischen der konventionellen Analyse (10,21‰) und der Analyse, die mit Hilfe der Lasertechnik gewonnen wurde (11,19‰), obwohl Quarz zu den wenig refraktären Mineralen gehört. Der Fehler für beide Analysen ist mit 0,01 und 0,06‰ sehr gering, so dass ausgeschlossen werden kann, dass es sich hierbei um ein analytisches Problem gehandelt hat. Möglicherweise enthielt die konventionell analysierte Probe eine Fremdkomponente von Feld-

spat. Es konnten folgende Fehlerquellen erkannt werden: Bei sehr feinkörnigen Proben oder Mineralen die opak sind, ist die Gefahr von Verunreinigungen durch Fremdkomponenten gegeben. Außerdem spritzt Material von feinkörnige Proben, welches meistens bereits teilweise reagiert hat, sehr leicht weg, wenn diese zu schnell erhitzt werden. Dies gilt besonders für Granat, der, sobald sich Schmelze gebildet hat, sehr heftig reagiert.

12.3 Akzessorien

Von zwei Proben konnten Rutil (163 und 161) und Zirkon (161 und 68c) gemessen werden, sowie Biotit für die Proben 68c, 48 und 163. Weiterhin wurden Fibrolith in der Probe 68c und der in der Probe 152 nur als Nebengemengteil auftretende Quarz analysiert.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Biotite für die Proben 163 und 68c sind mit 6,56 (Einzelanalyse) und 6,25

Probe	Mineral	$\delta^{18}\text{O}$
163	Rutil	$3,26 \pm 0,05$
	Biotit	6,56
161	Rutil	$4,62 \pm 0,04$
	Zirkon	$9,29 \pm 0,08$
152	Quarz	$8,12 \pm 0,56$
	Quarz	$8,21 \pm 0,33$
68c	Zirkon	8,71
	Biotit	$6,25 \pm 0,14$
	Fibrolith	7,54
48	Biotit	$9,46 \pm 0,19$

Tabelle 12.3: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Akzessorien. Für einige Proben waren nur Einzelanalysen möglich.

$\pm 0,14\text{‰}$ sehr ähnlich. Deutlich verschieden von diesen beiden Werten der Kerngranulite sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für den Biotit des Granat-Gneises (48) aus den auflagernden Schichten. Dieser hat $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von 9,65 und 9,26‰. Dies liegt im Rahmen der Messgenauigkeit, allerdings ist der Biotit der Probe 48 häufig stark mit Sillimanit verwachsen und bei der untersuchten Korngröße (0,25-0,5 mm) ist nicht auszuschließen, dass die undurchsichtigen, fast schwarzen Biotite eine Sillimanit-Komponente enthalten. Allerdings kann es sich um eine natürliche Schwankungsbreite handeln (siehe Abbildung 14.3(a)). Biotit gehört zu den Mineralen, die unter Fluoratmosphäre sehr leicht reagieren und es ist unsicher, wie die eingebauten OH-Gruppen reagieren. Aus diesen Gründen ist es schwierig die Proben unter Fluoratmosphäre vor der Messung zu belassen. Daraus resultiert, dass bei diesen Messungen häufig höhere Blanks gemessen werden, die die Messergebnisse hier allerdings nicht beeinflusst haben.

Die Rutilite beider Proben waren häufig idiomorph ausgebildet und haben sehr leichte $\delta^{18}\text{O}$ -Werte: 4,62‰ für die Probe 161 und 3,26‰ für den Kornerupin-Granulit. Neben dem Ilmenit der Probe 152 sind dies die leichtesten hier gemessenen Werte. Beide Analysen haben eine sehr gute Reproduzierbarkeit von 0,04 bzw. 0,05‰.

Der Zirkon der Probe 161 hat mit $9,29 \pm 0,08\text{‰}$ ebenfalls eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Für den Zirkon und den Fibrolith der Probe 68c waren leider nur Einzelanalysen möglich.

Ferner wurde Quarz der Probe 152 analysiert. Für den Quarz wurden die beiden Korngrößen 0,125-0,25 und 0,25-0,5 mm untersucht, die im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen. Die beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Werte betragen 8,21 und 8,12‰, wobei die Korngröße 0,25-0,5 mm mit $\pm 0,56\text{‰}$ einen sehr großen Fehler hat. Die beiden Einzelwerte betragen 8,68 und 7,56‰. Möglicherweise enthielt die Probe mit dem leichteren Wert einen Anteil Plagioklas.

Kapitel 13

Sauerstoffisotopen-Thermometrie

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Bestimmung von peaknahen Metamorphose-Temperaturen. Dass O-Isotope vom Prinzip her dazu geeignet sind, wird in den nächsten Kapiteln gezeigt. Am Beispiel des Sächsischen Granulitgebirges kann im folgenden nachgewiesen werden, dass es sich hierbei um einen hochgradig metamorph überprägten Gesteinskomplex handelt, bei dem einige Minerale die O-Isotopen Fraktionierungen konserviert haben, die sich zum Zeitpunkt der Peakmetamorphose eingestellt haben. Es wird eine Methode angewandt, die es mit Hilfe des Fraktionierungskoeffizienten eines bei hoher Temperatur schließenden Minerals und dem Fraktionierungskoeffizienten des Gesamtgesteins in Kombination mit den gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten erlaubt, peaknahe Metamorphose-Temperaturen zu bestimmen. Phasen, die während der Abkühlung bei niedrigeren Temperaturen reequilibrieren, sind für diese Methode nicht geeignet.

13.1 Grundlagen: Fraktionierung

Fraktionierung allgemein beruht auf der Tatsache, dass Verbindungen mit schwereren Isotopen eines Elementes auf Grund ihrer höheren Bindungsenergien und niedrigeren Nullpunktenergie (Vibrationsenergie am absoluten Nullpunkt) weniger leicht dissoziieren als die Verbindungen mit leichteren Isotopen. Bei einer Temperaturerhöhung kommt es zu einer Anregung des Moleküls auf höhere potentielle (Vibrations-) Energiebänder. Der Zusammenhang zwischen Vibrationsfrequenz und Masse ist über das Hook'sche Gesetz eines harmonischen Oszillators gegeben:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (13.1)$$

ν entspricht der Frequenz, k ist eine Konstante und μ entspricht der reduzierten Masse. Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass kleinere Massen höhere Vibrationsfrequenzen haben als größere Massen und letztendlich leichter dissoziieren. Die Energiedifferenzen bei diesen Vorgängen sind sehr gering, so dass sie nicht Auslöser einer chemischen Reaktion sein können.

Wie für chemische Gleichgewichte kann auch für Isotopensysteme eine *Gleichgewichtsreaktion* und eine *Gleichgewichtskonstante*, der sogenannte **Fraktionierungsfaktor** α zwischen zwei Phasen A und B formuliert werden:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (13.2)$$

wobei R das Verhältnis des schweren zum leichten Isotop (z. B. $\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}$) ist.

Üblicherweise unterscheiden sich absoluten Isotopenhäufigkeiten in der vierten Nachkommastelle. Nier (1950) hat für geologisch relevante Proben die folgenden absoluten Isotopenverhältnisse gemessen: $^{33}\text{R} = 7,55 \pm 0,01 \times 10^{-4}$ und $^{34}\text{R} = 4,103 \pm 0,005 \times 10^{-3}$, woraus für $^{17}\text{R} = 3,775 \pm 0,074 \times 10^{-4}$ und $^{18}\text{R} = 2,0514 \pm 0,18 \times 10^{-3}$ resultieren (zur Notation der R-Werte siehe Anhang A.2).

Da sich absolute Isotopenhäufigkeiten nicht so genau bestimmen lassen und die Verhältnisse der einzelnen Isotope im Vergleich zu einem Standard aber sehr viel besser und damit die Notation nicht zu unübersichtlich wird, ist der δ -Wert eingeführt worden.

$$\delta_x = \frac{R_x - R_{Std}}{R_{Std}} \cdot 1000 [\text{‰}] \quad (13.3)$$

Im allgemeinen wird dieser Wert gegen internationale Standards angegeben, für Sauerstoff gegen V-SMOW (Vienna-Standard Mean Ocean Water), der definitionsgemäß einen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von 0‰ hat.

Die *Fraktionierung* steht in direktem Zusammenhang zur Temperatur, der in folgender Gleichung ausgedrückt wird:

$$1000 \ln \alpha = \delta_A - \delta_B = A \cdot \frac{10^6}{T^2} \quad (13.4)$$

Dabei sind δ_A und δ_B die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der jeweiligen Phasen und A der Fraktionierungskoeffizient dieser beiden Phasen.

Dies liefert den Ansatz zur Isotopen-Thermometrie: aus den gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und bekannten Fraktionierungsfaktoren A zwischen den Phasen A und B ist es möglich (Metamorphose-)Temperaturen zu berechnen. Welche Aussagekraft diese Temperatur hat, hängt sehr von dem Gestein und dessen Entwicklungsgeschichte ab. Da sich eine ganze Reihe von Faktoren auf Isotopen-Gleichgewichte auswirken, wie z. B. Anwesenheit von Fluiden bei metamorphen Prozessen, hydrothermale Alteration, Rückstellung von Gleichgewichten durch polyphase Metamorphose etc., ist es nicht immer möglich, signifikante Aussagen zur Gleichgewichtseinstellung zwischen den Mineralen und damit auch zur Temperatur zu machen.

Um nun diesen theoretischen Ansatz zu nutzen, werden die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte benötigt und es müssen die Fraktionierungskoeffizienten bekannt sein. Letzteren liegen experimentell bestimmte Fraktionierungskurven zwischen Mineralen oder zwischen Mineralen und einer fluiden Phase zu Grunde. Da experimentelle Daten dieser Art sehr aufwendig sind, ist die Anzahl der Datensätze beschränkt und zudem sind die von verschiedenen Arbeitsgruppen ermittelten Daten häufig nicht miteinander in Einklang zu bringen.

Aus dieser Problematik resultieren verschiedene semi-theoretische Ansätze, Fraktionierungsfaktoren aus den Bindungsverhältnissen der Kristallstruktur zu berechnen (Hoffbauer et al. 1994; Kieffer 1982; Zheng 1991; Zheng 1993; Zheng 1995).

13.2 Inkrement-Methode

Die Inkrement-Methode ist eine semi-empirische Methode, die die Grundlage der hier berechneten Fraktionierungskoeffizienten bildet. Schütze (1980) liefert mit dieser Methode, die von Hoffbauer et al. (1994) verfeinert wurde, einen Ansatz zur Berechnung von Fraktionierungskoeffizienten. Grundlage dieses Modells ist es, dass die Kationen Sauerstoff unterschiedlich stark binden, wobei davon ausgegangen wird, dass Silizium die stärkste Bindung hat, folglich ^{18}O am stärksten anreichert. Zwei- und dreiwertige kleinere Kationen wie Fe, Mg oder Mn binden Sauerstoff nur schwach.

In die Berechnung der Inkremente gehen Masse, Valenz, Radius der Kationen sowie Radius

des Sauerstoffs ein. Aus den Inkrementen der Kationen, Valenz, Anzahl von Kationen und Anionen lassen sich dann zunächst *Isotopenindizes* berechnen. Um den Isotopenindex $I^{18}\text{O}$ in Zusammenhang mit quantitativen Fraktionierungsfaktoren zu setzen, werden experimentell gut bestimmte Fraktionierungskurven benötigt. Mehrere der experimentell bestimmten Fraktionierungskurven können kombiniert werden, um die temperaturabhängigen Gleichgewichtsfaktoren, die sogenannten β -Faktoren, zu berechnen. Der Zusammenhang zwischen Isotopenindex und den temperaturabhängigen β -Faktoren ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$1000\ln\alpha_{A-B} = I^{18}\text{O}_A \cdot 1000\ln\beta_{Ref.Min.} - 1000\ln\beta_B \quad (13.5)$$

Mit den von Clayton et al. (1989) und Chiba et al. (1989) bestimmten Quarz-Kalzit ($1000\ln\alpha_{Qz-Cc} = 0,38 \cdot 10\exp6/T^2$) und Quarz-Anorthit ($1000\ln\alpha_{An-Cc} = -1,61 \cdot 10\exp6/T^2$) Fraktionierungskurven erhält man durch einsetzen in die obige Gleichung und simultanes auflösen der beiden Gleichungen folgendes Ergebnis:

$$1000\ln\alpha_{Mineral-Cc} = I^{18}\text{O}_{Mineral} \cdot 8,257 \cdot \frac{10^6}{T^2} - 7,877 \cdot \frac{10^6}{T^2} \quad (13.6)$$

Es entsprechen $I^{18}\text{O}$ dem Isotopenindex, $8,257 \cdot 10\exp6/T^2$ dem $1000\ln\beta_{Qz}$ und $7,877 \cdot 10\exp6/T^2$ dem $1000\ln\beta_{Cc}$.

Damit ist es möglich, für jedes Mineral und auch Mischkristallzusammensetzungen einen Fraktionierungsfaktor bezüglich eines Referenzminerals zu berechnen. Für die hier untersuchten Proben wurde Quarz als Referenzmineral gewählt.

13.2.1 Fraktionierungskoeffizienten

Die für diese Arbeit verwendeten Fraktionierungskoeffizienten sind größtenteils mit Hilfe der Inkrementmethode nach Hoffbauer et al. (1994) berechnet worden oder dort entnommen. Für die Minerale, für die es experimentell bestimmte Fraktionierungskoeffizienten gibt, wird im Folgenden ein Vergleich zwischen theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Werten angestellt. Sowohl die experimentellen Daten als auch die mit Hilfe der Inkrementmethode berechneten, sind häufig als A(Min-Cc) angegeben. Da die Fraktionierung zwischen Quarz und Kalzit bekannt ist (0,38 (Chiba et al. 1989) kann A(Min-Qz) berechnet werden. Bei den von Zheng (1993) und Zheng (1991) erzielten Daten handelt es sich um ebenfalls mit einer modifizierten Inkrementmethode berechnete Werte, die einen intern konsistenten Datensatz darstellen. Dieser wird nicht weiter in Betracht gezogen, da zwischen den Fraktionierungsdaten nach Zheng und allen anderen Methoden z. T. erhebliche Diskrepanzen bestehen.

A(Quarz-Granat):

Rosenbaum und Matthey (1995): A(Cc-Grt) = 2,77, woraus ein A(Qz-Grt) von **3,15** resultiert. Die Kalibration wurde in einem Temperaturbereich von 800-1200°C und bei einem Druck von 23 kbar durchgeführt.

Matthews (1994): A(Qz-Gross) = **3,03**. Matthews (1994) kombiniert Mineral-Wasser Fraktionierungskurven mit den Daten von Chiba et al. (1989) und Clayton et al. (1989), um einen intern konsistenten Datensatz zu erhalten.

Lichtenstein und Hoernes (1992): A(Qz-Grt) = **2,83** im Temperaturbereich von 500-750°C und 2-12 kbar.

Hoffbauer et al. (1994): A(Qz-Grt) = **3,22**, berechnet nach der Inkrement-Methode.

Die berechneten Fraktionierungskoeffizienten für Granat liegen zwischen 3,20 und 3,24 und stimmen gut mit den von Matthews (1994) und Rosenbaum und Matthey (1995) experimentell bestimmten Fraktionierungskoeffizienten überein. Moecher und Sharp (1999) und Sharp (1995) nehmen für A(Qz-Grt) einen Wert von 3,1 als Mittelwert aus der aktuellen Literatur

an. Der Fraktionierungskoeffizient von Lichtenstein und Hoernes (1992) ist in einem niedrigeren PT-Bereich kalibriert worden, als der von Rosenbaum und Matthey (1995), woraus möglicherweise der Unterschied zwischen den beiden Fraktionierungskoeffizienten resultiert. Der für die hier untersuchten Proben anzunehmende PT-Bereich entspricht eher dem Kalibrationsbereich von Rosenbaum und Matthey (1995).

A(Quarz-Pyroxen):

Chiba et al. (1989): A(Qz-Diopsid) = **2,75** im PT-Bereich von 600-1300 °C und 15-16 kbar.

Matthews et al. (1983): A(Qz-Diopsid) = **2,08** im Bereich von 400-800 °C und 1-24 kbar.

Matthews (1994): A(Qz-socic pyroxene) = **2,75-1,06X_{Jd}**.

Rötzler (1994) stellt für die Proben hier eine starke Zonierung der Klinopyroxene fest. Der X_{Jd} schwankt zwischen 10 und 30 Mol-%. Bei einem durchschnittlichen X_{Jd} von 20 Mol-% ergibt sich ein A von 2,54. Dieser Wert stimmt hinreichend mit den berechneten A-Werten überein. Der Wert von Chiba et al. (1989) passt hervorragend zu den mit der Inkrement-Methode berechneten Werten von 2,78 für Klinopyroxen und 2,73 für Orthopyroxen. Im Verhältnis zu diesen beiden Werten ist der von Matthews, Goldsmith, und Clayton (1983) ermittelte Fraktionierungskoeffizient zu niedrig.

A(Quarz-Alumosilikate):

Tennie et al. (1998): A (Qz-Ky) = **3,0** im PT-Bereich von 625-775°C und 13 kbar.

Sharp (1995): A(Qz-Als) = **2,25**; Durchschnittswert der von ihm ermittelten Qz-Ky (A(Qz-Ky) = 2,17) und Qz-Sill ((Qz-Sill) = 2,36) Fraktionierungskoeffizienten.

Hoffbauer et al. (1994): A(Qz-Als): **2,87** für Kyanit und **2,22** für Sillimanit, nach der Inkrementmethode berechnet.

Da der Wert von Tennie et al. (1998) ein experimentell bestimmter ist, wird er für die Temperaturbestimmungen verwendet.

Die Werte von Sharp (1995) sind empirisch aus Fraktionierungen von natürlichen Gesteinen unterschiedlichsten Metamorphosegrades im Verhältnis zur Quarz-Granat Fraktionierung hergeleitet worden. Der angenommene A(Qz-Grt) ist 3,1 und der ermittelte Zusammenhang ist $1000\ln_{\alpha(Qz-Als)} = 0,73 (\pm 0,02) 1000\ln_{\alpha(Qz-Grt)}$.

A(Quarz-Feldspat):

Chiba et al. (1989): A(Qz-Ab) = **0,94** und A(Qz-An) = **1,99** im PT-Bereich von 600-1300 °C und 15-16 kbar.

Matthews (1994): A(Qz-Ab) = **0,5** und A(Qz-An) = **1,59**.

Mit Hilfe der Inkrementmethode konnte für jede Feldspatmischkristall-Zusammensetzung ein Fraktionierungskoeffizient berechnet werden. Die Fraktionierungskoeffizienten liegen für die untersuchten Proben bei 1 (Kfs), 1,1 (Ab90) 1,3 und 1,49 (An30 und An50).

A(Qz-Glimmer):

Bei wasserhaltigen Phasen kann der Vergleich der Fraktionierungsfaktoren nicht so einfach wie bei wasserfreien Phasen durchgeführt werden, weil sich das Fraktionierungsverhalten in der Regel nicht durch eine einfache lineare Beziehung darstellen lässt. Ein Vergleich ist aber auf der Basis von Temperaturberechnungen möglich. In der folgenden kleinen Tabelle sind berechnete Ergebnisse nach der Inkrementmethode solchen mit Mineral-Wasser Fraktionierungen gegenüber gestellt. Angenommen ist ein Biotit der Zusammensetzung $K_2Fe_4Fe^{3+}1,33Si_6Al_2O_{20}(OH)_4$. Die berechneten Temperaturen sind in °C angegeben.

$\Delta(Qz - Bio)$	Inkementmethode	auf Basis von Mineral-Wasser Fraktionierungen
5	497	483
4	588	563
2	944	834

Wie ersichtlich, sind erst bei sehr kleinen, in der Natur kaum jemals realisierten Quarz-Biotit Fraktionierungen, signifikante Abweichungen festzustellen.

Die berechneten A-Werten liegen für die Biotite dieser Gesteine zwischen 3,1 und 3,21.

A(Quarz-Rutil):

Chacko et al. (1996): $\Delta Qz-Rt = 4,858x + 0,245x^2 + 0,0090x^3$, mit $x = 10\exp(6/T^2)$ im PT-Bereich 800-1000°C und 1 bar.

Matthews (1994): $A(Qz-Rt) = 5,02$

A(Quarz-Apatit):

Fortier und Lüttge (1995): $A(Cc-Ap) = 1,60$, woraus ein $A(Qz-Ap)$ von **1,98** resultiert, im PT-Bereich von 350-800°C und 1,1GPa.

A(Quarz-Zirkon):

$A(Qz-Zr) = 2,06$ ist aus Hoffbauer et al. (1994) entnommen.

A(Quarz-Ilmenit):

Chiba et al. (1989): $A(Qz-Mt) = 6,29$, PT-Bereich von 600-1300 °C und 15-16 kbar.

Matthews et al. (1983): $A(Qz-Mt) = 6,11$, im Bereich von 400-800 °C und 1-24 kbar.

Mit der Ilmenit Korrektur von Friedman und O'Neil (1977) ergibt sich für $A(Qz-Ilm)$: **5,98** bzw. **5,8**.

A(Quarz-Kornerupin):

$A(Qz-Krn) = 3,48$.

Die Isotopenindizes sind auf der Basis von Mikrosondenanalysen berechnet worden. Für den Kornerupin ergab sich das Problem, dass bei eigenen Mikrosondenanalysen Bor analytisch nicht erfasst wurde. Da die Probe aus dieser Lokalität (Waldheim) jedoch von Grew (1986) sehr detailliert untersucht wurde, ist A hier mit Hilfe der Daten von Grew (1986) berechnet worden. Die Strukturformel für Kornerupin ist die von Klaska und Grew (1991) beschriebene, wobei das Bor auf der Tetraederposition verrechnet wurde.

13.3 Methodik

Nicht alle Minerale bzw. Mineralkombinationen eignen sich um peakmetamorphe Temperaturen abzuleiten, da es von der Schließtemperatur T_c des jeweiligen Minerals und dem Modalbestand des Gesteins abhängt, ob und in welchem Maße O-Isotope während der Abkühlung diffusiv ausgetauscht werden und somit Gleichgewichtsverteilungen erhalten bleiben (Eiler et al. 1992; Eiler et al. 1993; Giletti 1986; Jenkin et al. 1994; Krylov 1982; Krylov 1985). Aus der Tatsache, dass die meisten Minerale unterschiedliche Schließtemperaturen besitzen ergibt sich, dass Isotopengleichgewichte in hochmetamorphen Gesteinen nur unter ganz bestimmten Umständen erhalten bleiben, z. B. bedingt durch eine extrem rasche Abkühlung oder durch besonders niedrige Wasseraktivitäten, unter denen die Diffusion von Sauerstoff kinetisch gehemmt wird.

Mineral-Mineral-Fraktionierungen sind daher nur in in den seltenen Fällen der Erhaltung eines isotopischen Gleichgewichts in der Lage, tatsächlich peaknahe Metamorphosetemperaturen wiederzugeben. Aus diesem Grund wurde hier ein anderer Ansatz gewählt, der auf der Kombination von whole rock-Daten und Mineralfraktionierungen beruht.

Eine Voraussetzung für die erstmals von Hoernes et al. (1994) beschriebene Methode ist die Annahme, dass es sich im Größenbereich der Gesamtgesteinsprobe um ein geschlossenes

System handelt. Für den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Gesamtsystems muss gelten: $\delta_{\text{Sys}} = \text{constant}$. Der Fraktionierungskoeffizient $A_{w.r.-Qz}$ des Gesamtgesteins (w.r. = whole rock) kann durch eine einfache Summation der Fraktionierungsfaktoren unter der Berücksichtigung der modalen Anteile der einzelnen Phasen berechnet werden. werden:

$$A_{w.r.-Qz} = \sum_i x_i \cdot A_i \quad (13.7)$$

A_i steht für die jeweiligen Mineral-Quarz Fraktionierungen und x_i für die Gewichtsfraktion der einzelnen Phasen. Ist die Grundvoraussetzung (geschlossenes System) erfüllt und enthält das untersuchte Gestein ein oder mehrere Minerale, deren Schließtemperatur T_c so hoch ist, dass nach Unterschreiten der maximalen Metamorphose-Temperatur kein O-Isotopen-Austausch mehr möglich ist, kann aus den gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und den Fraktionierungskoeffizienten der Phasen, die bei hoher Temperatur für Sauerstoffisotopenaustausch schließen und dem Gesamtgestein eine maximale Temperatur abgeleitet werden: trägt man den Fraktionierungskoeffizienten zwischen einer Referenzphase (in der Regel Quarz) und dem betrachteten Mineral oder auch dem Gesamtgestein gegen den gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert auf, müssen im Falle eines isotopischen Gleichgewichtes zwischen den untersuchten Mineralen und whole rock alle darstellenden Punkte auf einer Geraden liegen, deren Steigung proportional zur Temperatur der Gleichgewichtseinstellung ist.

Wie aber bereits ausgeführt, sind isotopische Gleichgewichte eher die Ausnahme denn die Regel. Fälle, bei denen aus einer komplexen Paragenese ein Isotopen-Gleichgewicht abgeleitet werden kann, sind daher extrem selten. Hier setzt nun aber der Vorteil der hier angewandten Methode ein. Wenn ein Mineral bei hohen Temperaturen für den Isotopenaustausch schließt, wird es in Kombination mit dem whole rock Wert eine Maximaltemperatur oder zumindest eine peaknahe Temperatur ergeben.

Im folgenden wird gezeigt, dass im Sächsischen Granulitgebirge mit dieser Methode extrem hohe Metamorphose-Temperaturen nachgewiesen werden können.

Kapitel 14

Bestimmungen von Temperaturen mit Hilfe von O-Isotopen

Insgesamt wurden für 8 Proben detaillierte O-Isotopenuntersuchungen durchgeführt, um mit Hilfe des unter 13.2 beschriebenen Verfahrens peaknahe Metamorphose-Temperaturen abzuleiten. Es wurden insgesamt **3 felsische Granulite, 161, 68b und 68c**, untersucht. Bei allen drei Proben wurden Granat und Kyanit sowohl mit konventionellen Methoden als auch mit der Laserfluorination untersucht. Als weitere Hauptgemengteile wurden für alle Proben Quarz und bei den Proben 161 und 68b zusätzlich Kalifeldspat analysiert. Die Akzessorien sind bei der Besprechung der jeweiligen Proben aufgeführt.

Für die **Probe 68b** 14.1(a) zeigen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Gegensatz zu den anderen beiden felsischen Granuliten eine große Streubreite sowohl für Granat als auch für den Disthen. Die konventionellen Granat-Analysen stimmen gut mit der Laseranalyse für die Korngröße 0,063-0,125 mm überein. Aus Granat (konventionell und 0,063-0,125 mm) und whole rock und dem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für Kyanit von 8,89‰ (0,125-0,25 mm) ergibt sich hier eine Temperatur von 915°C ($R^2 = 0,99$). Der Wert für den Kyanit der Korngröße 0,125-0,25 mm hat einen großen Fehler von 0,47 ‰. Die Einzelwerte betragen 8,9 und 9,9‰, wobei ersterer sehr gut mit den Werten, die zur Temperaturbestimmung verwendet werden, übereinstimmt und deshalb in die Berechnung mit eingeht.

Quarz und Kalifeldspat sind die beiden Phasen, die in dieser Paragenese die niedrigsten Schließtemperaturen haben, somit wird Sauerstoff bis zu deutlich niedrigeren Temperaturen ausgetauscht als bei Granat oder Disthen. Hieraus resultiert, dass diese sich von der Gleichgewichtslinie entfernt haben.

Die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der **Probe 68c** 14.1(b) liegen für Granat bis auf den Wert für die Korngröße 0,063-0,125 mm in einem engen Bereich zusammen. Die aus Granat-Kyanit-whole rock ermittelte peaknahe Metamorphosetemperatur ist 1020°C ($R^2 = 0,95$). Von der Berechnung ausgenommen sind die Analysen für den Granat der Korngröße 0,063-0,125 mm und für den Disthen eine der Analysen für 0,25-0,5 mm.

Weiterhin konnten Zirkon, Fibrolith und Biotit als Akzessorien analysiert werden. Alle drei Minerale liegen wie Quarz nicht auf der Hochtemperatur-Gleichgewichtslinie. Von den beiden Erstgenannten konnte jeweils nur eine Analyse durchgeführt werden, so dass über den Fehler keine Aussage gemacht werden kann. In dieser Probe überwächst der Fibrolith den Kyanit, ist also nicht peakmetamorph gebildet und steht deshalb nicht mit Kyanit und Granat im Gleichgewicht. Biotit ist ebenfalls eine späte Bildung, so dass für Biotit das gleiche gilt wie für den Fibrolith.

Obwohl Zirkon zu den refraktären Mineralen gehört, scheint er im Bezug auf die Sauerstoffisotopie nicht im Gleichgewicht mit den anderen Phasen der Peak-Paragenese zu stehen. Kieffer (1982) hat theoretische Berechnungen über Gitterschwingungen angestellt und be-

rechnet eine sehr geringe theoretische Fraktionierung von Granat und Zirkon bei hohen Temperaturen. Sie berechnet eine Δ Pyrop-Zirkon von 0,1‰ und Δ Grossular-Zirkon von 0,0‰ bei 727°C. Dies wird auch durch Zheng (1993) gestützt, der mit Hilfe der Inkrementmethode ebenfalls eine sehr geringe Fraktionierung von -0,04‰ für Pyrop-Zirkon und -0,08‰ für Grossular/Almandin-Zirkon bei Temperaturen von 700-1100°C berechnet. Valley et al. (1994) haben für schwach paramagnetische Zirkone ebenfalls keine Fraktionierung zwischen Zirkon und Granat in granulitfaziellen Gesteinen der Adirondacks feststellen können. Das Δ Granat-Zirkon für diese Probe beträgt etwa -0,3‰ für die Korngrößen 0,125-0,25 und 0,25-0,5 mm. Diese Beobachtungen legen nahe, den hier aus Hoffbauer et al. (1994) entnommenen A-Wert zu überprüfen. Betrachtet man die Paragenese Biotit-Fibrolith-whole rock und Quarz (Laseranalyse der Korngröße 0,063-0,125 mm), ergibt sich für diese sekundäre Phasen eine Temperatur von 520°C ($R^2=1$). Diese kann als finale Schließtemperatur des Systems gedeutet werden.

Zusätzlich zu diesen beiden felsischen Granuliten wurde die **Probe 161** 14.2(a), untersucht. Die Granatanalysen umfassen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von 9,12-9,46‰, was innerhalb der Messgenauigkeit liegt. Die aus allen Granat-Analysen und whole rock bestimmte Temperatur beträgt 1030°C ($R^2=0,95$). Rutil, Kalifeldspat und Quarz befinden sich eindeutig nicht mit den anderen Phasen im Gleichgewicht. Für den Zirkon zeigt sich ein ähnliches Bild wie für den felsischen Granulit 68c. Das Δ (Granat-Zirkon) beträgt für diese Probe etwa 0,05‰. Dies ist ein Hinweis auf eine Gleichgewichtsfractionierung zwischen Granat und Zirkon, wenn die theoretischen Betrachtungen (Kieffer 1982) gültig sind. Aus Rutil-whole rock lässt sich eine Temperatur von 530°C ($R^2 = 0,99$) rekonstruieren, die sehr gut mit der Temperatur der finalen Gleichgewichtseinstellung der Probe 68c korrespondiert. Nach Rötzler (1994) und Rötzler und Romer (2001) gehört Rutil in den felsischen Granuliten des SGM in einem, zur Probe 163 ähnlichen, sapphirinführenden Granulit, mit zur Peak-Paragenese. Dies bedeutet, dass Rutil in der Lage ist, bis zu relativ niedrigen Temperaturen Sauerstoff retrograd auszutauschen. Bei allen drei Proben zeigt der Kyanit eine größere Streubreite der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte. Dies deutet auf ein analytisches Problem hinweisen. In der Tat beobachtet man hier oft große Abweichungen zwischen der Laseranalytik und konventionell bestimmten Werten. Lediglich bei der Probe 68c fällt Disthen auf die Hochtemperaturisotherme von Granat und Gesamtgestein; in den beiden anderen felsischen Granuliten liegt der darstellende Punkt von Disthen rechts von der Isotherme, was zu unrealistisch hohen Temperaturen führen würde. Der Grund für dieses Verhalten ist nicht vollständig geklärt. Möglicherweise behält der Kyanit auf Grund seines extrem refraktären Verhaltens eine Isotopie, die während des prograden Metamorphosepfades erworben wurde. Dies aber würde implizieren, dass das Gesamtsystem zwischen der Kristallisation von Disthen und der granulitfaziellen Überprägung zu leichteren Werten verschoben wurde. Die weitestgehende Entwässerung des Systems bzw. die Extraktion granitischer Teilschmelzen würde diesen Effekt erklären, dennoch wäre eine Festlegung der beobachteten Isotopenverhältnisse auf diese Prozesse auf der Basis der bestehenden Daten spekulativ.

Für den **Kornerupin-Granulit 163** (14.2(b)) ergibt sich ein Gleichgewicht zwischen Kornerupin, Granat, Sillimanit (ohne den konventionellen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert), whole rock und Plagioklas. Die für diese Paragenese ermittelte Temperatur beträgt 1020°C mit einem R^2 von 0,96. Nicht im Gleichgewicht mit diesen Phasen befinden sich Rutil und Biotit, wobei letzterer als sekundäre Phase gebildet wurde. Die aus whole rock-Rutil abgeleitete Temperatur beträgt 580°C. Diese ist im Vergleich zu den aus der gleichen Paragenese abgeleiteten Temperaturen von 530°C für die Probe 161 und 520°C für die Probe 68c leicht erhöht.

Die Analysenwerte für den Kornerupin schwanken zwischen 7,79‰ für die konventionelle Methode und 6,44 und 6,80‰ für die beiden Korngrößen, die mit dem CO_2 -Laser aufgeschlossen wurden. Dabei zeigt sich für den konventionellen Wert eine deutliche Abweichung von der Gleichgewichtslinie. Vermutlich wurde bei dieser Analyse nicht die gesamte Substanz

umgesetzt. Gleiches gilt für den Sillimanit dieser Probe, woraus sich der Vorteil der Lasertechnik zum Aufschluss refraktärer Minerale erkennen lässt. Der leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der beiden Laseranalysen (6,44‰) wurde möglicherweise durch kleinste Rutil-Einschlüssen im Kornerupin oder durch einem Reaktionssaum, aus Glimmer bestehend, der nicht vollständig entfernt wurde, verfälscht. Für den Korund konnte kein Fraktionierungskoeffizient berechnet werden, da sich die Inkrementmethode nur auf Silikate anwenden lässt. Rötzler und Romer (2001) und Grew (1986) beschreiben, dass Korund nach dem Peak der Metamorphose während der Dekompression gebildet wurde, so dass sich Korund nicht notwendigerweise mit den Phasen des Peakstadiums im isotopischen Gleichgewicht befinden muss.

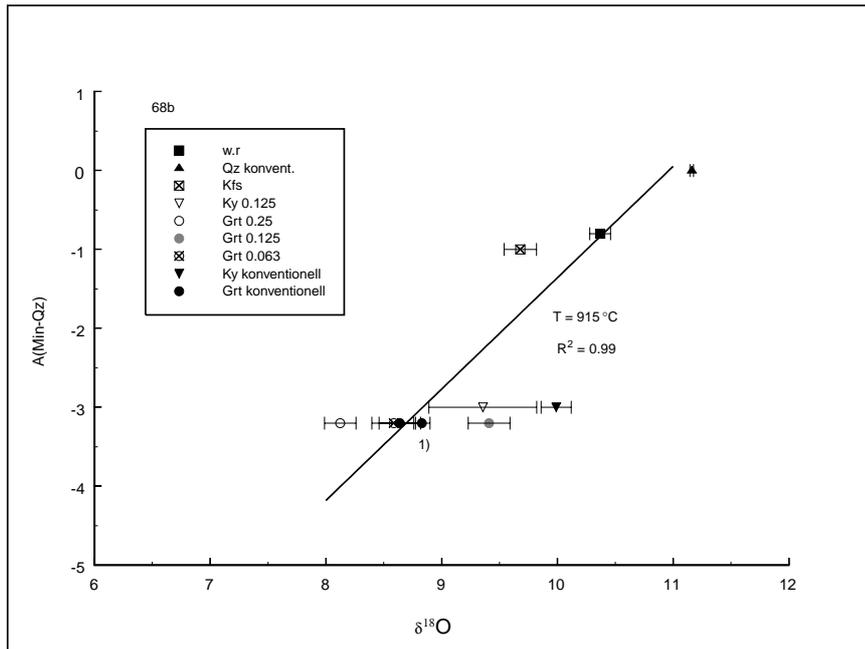
In Abbildung 14.3(a) sind alle für den **Granat-Gneis (48)** erzielten Messwerte eingetragen. Man erkennt eine große Spannbreite der Werte, was mit dem Hintergrund der In-situ-Analyse zeigt, wie inhomogen diese Probe ist, so dass eine Auswertung mit der für die anderen Proben angewandten Methode nicht sinnvoll ist. Damit ist die von Hagen (1994) mit Hilfe der O-Isotopen-Thermometrie ermittelte Temperatur für dieses Gestein wenig aussagekräftig. Um relevante Aussagen zu Gleichgewichtsfraktionierungen machen zu können, müssten mit Hilfe der In-Situ-Technik benachbarte Mineralparagenesen analysiert werden, was bei der bis heute erreichbaren Auflösung bei diesem relativ feinkörnigen Gestein nur bedingt möglich wäre.

Der **Kalksilikat-Granulit 150** 14.3(b) repräsentiert ein deutliches Ungleichgewicht zwischen den einzelnen Phasen. Auffällig ist, dass der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für den Klinopyroxen sehr weit vom darstellenden Punkt des Gesamtgesteins entfernt ist. Mit über 66 Gew.-% sollte der darstellende Punkt des Klinopyroxens sehr nahe an dem von whole rock liegen. Dieses Gestein ist schon im Handstück sehr inhomogen. Die extreme Inhomogenität dieser Lokalität kann an einer weiteren Gesamtgesteinsanalyse deutlich gemacht werden, die von einer räumlich sehr nahen Probe gemacht wurde und sich deutlich von der RFA-Analyse für diese Probe unterscheidet (siehe Anlage B.11, Analysen 150 und 143). Es lassen sich granat- und klinopyroxenreiche Lagen erkennen. Vermutlich wurde die Analyse des Gesamtgesteins an einem Probenstück durchgeführt, dass die Gesamtzusammensetzung nicht gut genug annähert. Zusätzlich ist der Klinopyroxen häufig in Umwandlung begriffen, so dass auch bei dieser Analyse die Möglichkeit besteht, dass eine Fremdkomponente mitanalysiert wurde. Auch anhand dieser Probe können somit keine signifikanten Aussagen zur Metamorphose-Temperatur gemacht werden. Extreme isotopische Inhomogenitäten in Kalksilikaten granulitfazieller Areale sind durchaus häufig (Hoffbauer und Spiering 1994).

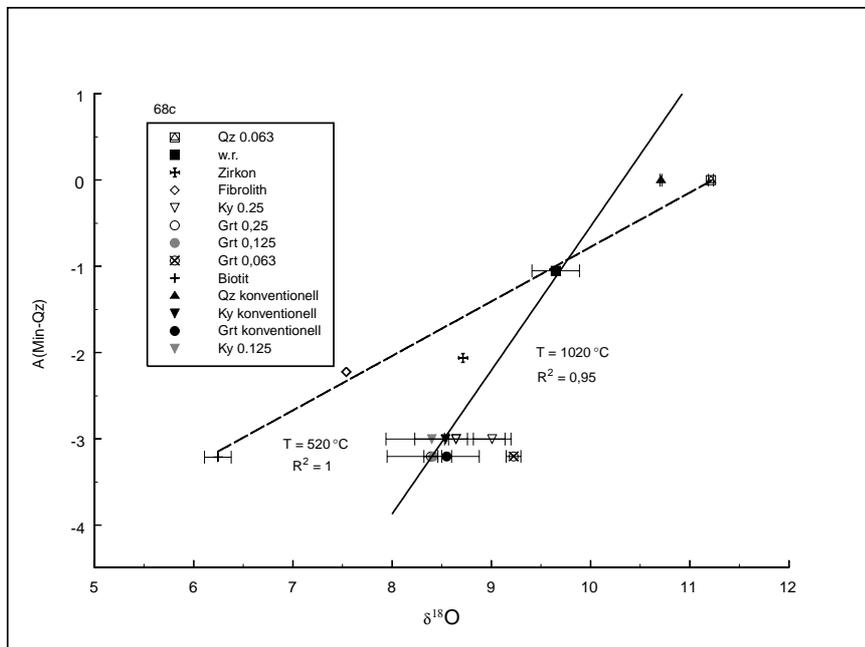
Für den retrograden **Cpx-Granulit (1403)** 14.4(b) zeigt sich ein deutliches Ungleichgewicht. Klinopyroxen zeigt deutliche Anzeichen der Umwandlung zu Amphibol und befindet sich deshalb im Ungleichgewicht mit den restlichen Phasen des Gesteins. Im Gegensatz zu dem Kalksilikat-Granulit lässt sich hier aus Granat-whole rock eine Temperatur von 1005 °C ($R^2 = 1$) herleiten, wobei nur die konventionelle Analyse eine sinnvolle Temperatur ergibt. Die beiden Laser-Granatanalysen für die Korngrößen 0,125-0,25 und 0,25-0,5 mm weisen, ähnlich wie der Klinopyroxen, auf ein Ungleichgewicht, bzw. auf eine retrograde Gleichgewichtseinstellung bei wesentlich niedrigeren Temperaturen hin. Die Schlussfolgerung hieraus sind isotopische Inhomogenitäten im Kleinstbereich und die Notwendigkeit einer hochauflösenden In-Situ-Analytik, wenn die thermische Entwicklung eines Gesteins im Detail rekonstruiert werden soll.

Für den **mafischen Granulit 152** 14.4(a) ergibt sich für Granat, Klino- und Orthopyroxen, whole rock und Plagioklas ein Gleichgewicht. Für diese Probe unterscheiden sich die Laserdaten nur geringfügig von den konventionellen Messwerten. Die aus diesen Phasen (alle Analysen) ermittelte Temperatur beträgt 1060 °C mit einem R^2 von 0,91.

Ilmenit und Quarz befinden sich im Ungleichgewicht mit diesen Phasen. Ilmenit ist zumeist xenomorph ausgebildet und als Zwickelfüllung zwischen Pyroxen oder Amphibol zu finden.

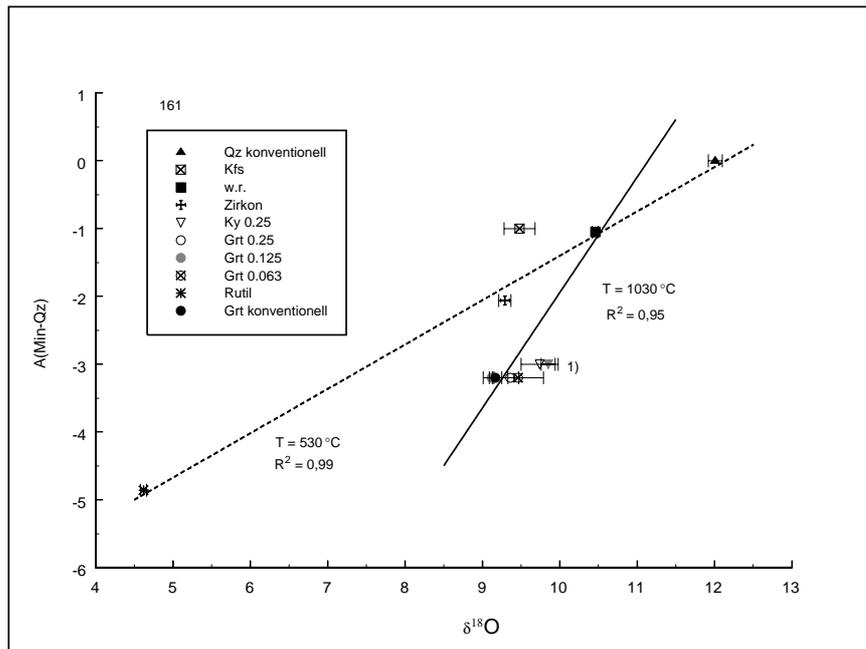


(a) Felsischer Granulit 68b. 1) Dieses Symbol stellt keinen konventionellen, sondern einen früheren, mit der Lasertechnik gewonnenen, $\delta^{18}\text{O}$ -Wert dar.

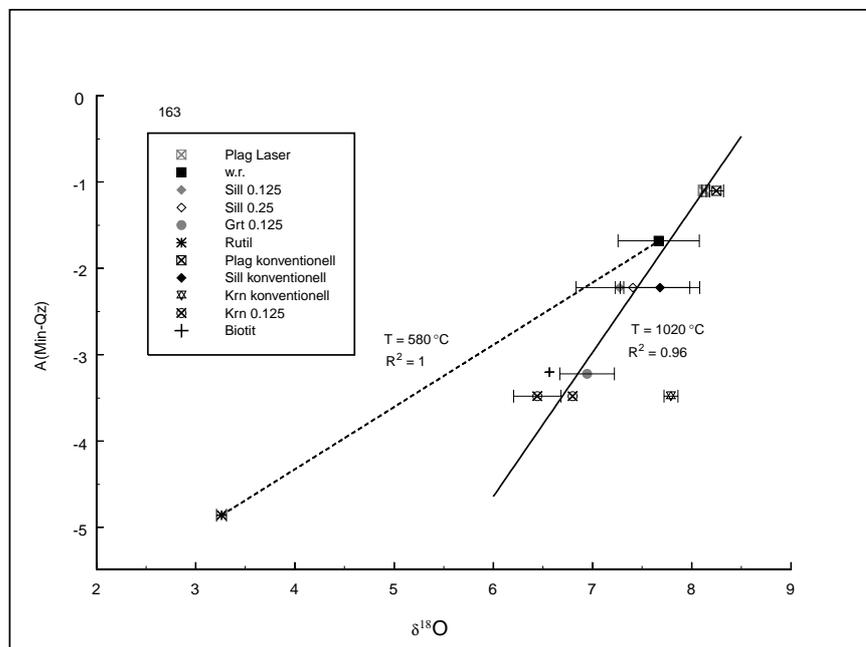


(b) Felsischer Granulit 68c: für den Kyanit der Korngröße 0,25-0,5 mm wurden Daten mit zwei verschiedenen Apparaturen mit der CF-Technik gewonnen.

Abbildung 14.1: A(Min-Qz) gegen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für die beiden felsischen Granulite 68b und 68c.

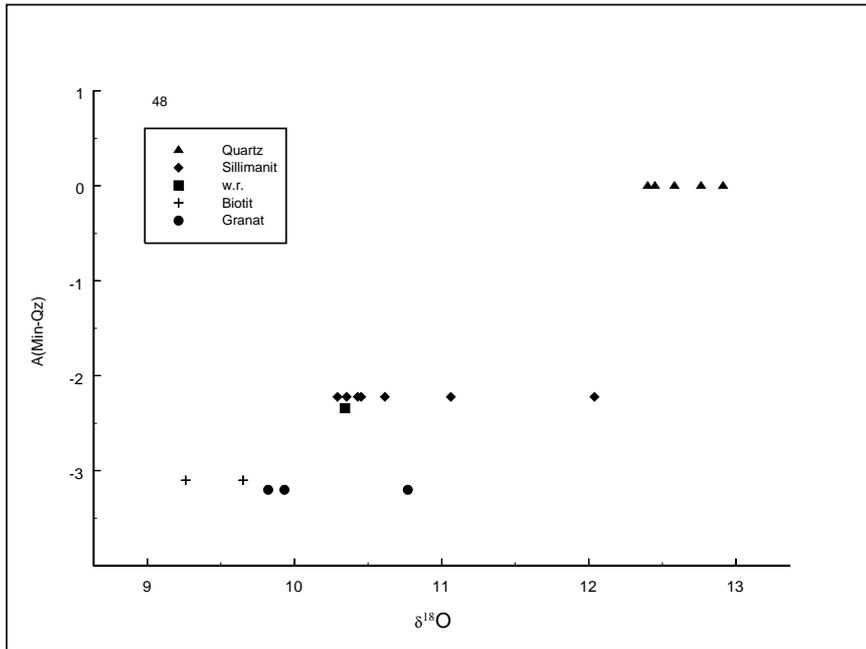


(a) Felsischer Granulit 161. 1) Das graue Symbol bedeutet, dass der konventionelle und der mit der Lasertechnik gewonnene $\delta^{18}\text{O}$ -Wert zusammenfallen.

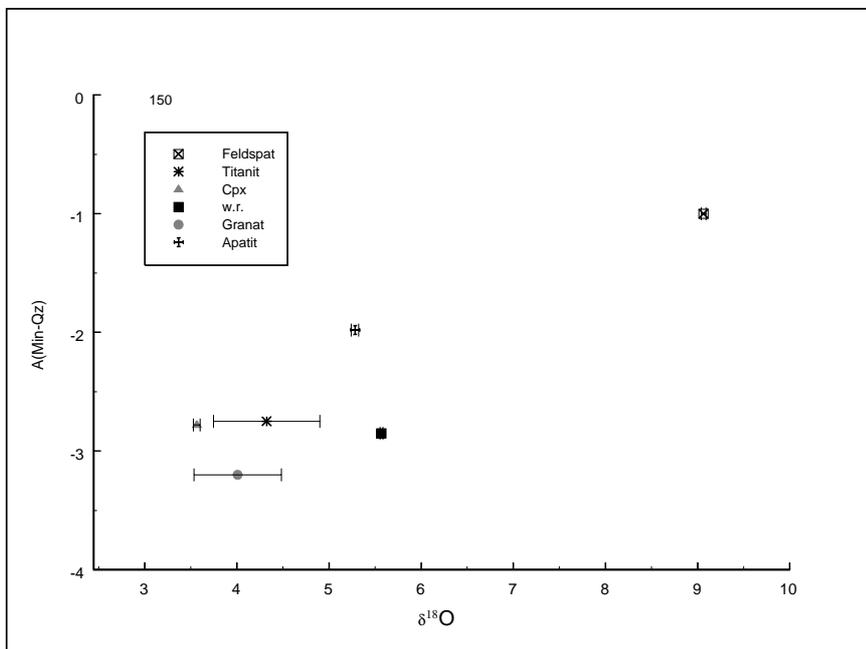


(b) Korerupin-Granulit 163

Abbildung 14.2: A(Min-Qz) gegen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für den felsischen Granulit 161 und den Korerupin-Granulit 163.

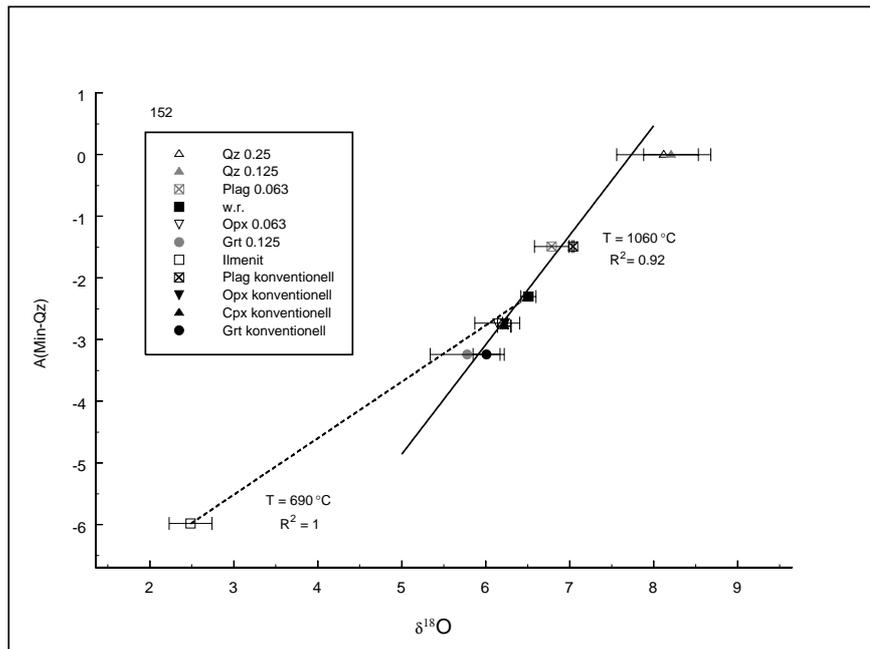


(a) Granatgneis (48) aus dem Cordieritgneis-Komplex. Die eingetragenen Werte sind Einzelanalysen und beinhalten sowohl die Laseranalysen als auch die konventionellen Daten.

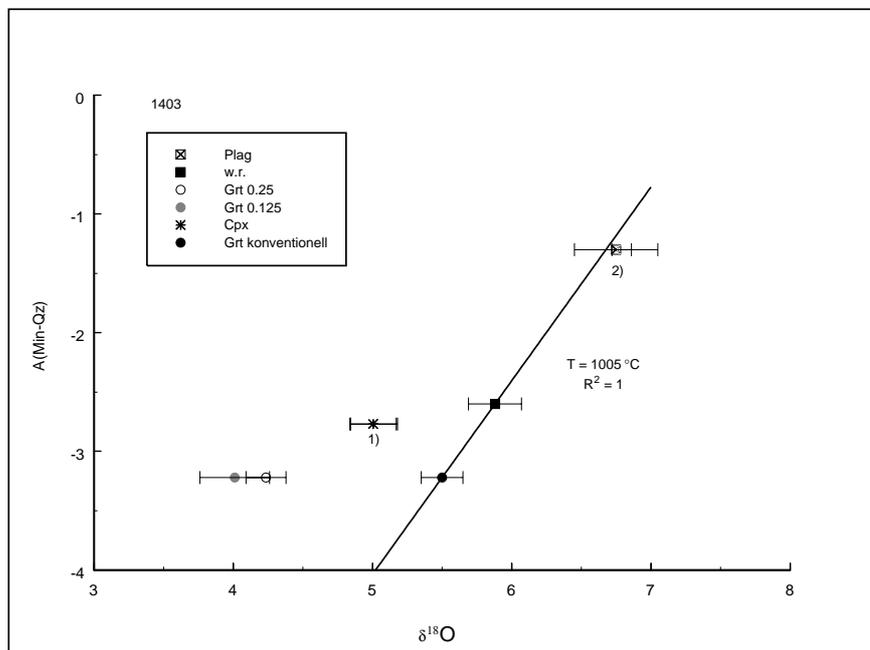


(b) Kalksilikat-Granulit 150: die Phasen befinden sich im Ungleichgewicht.

Abbildung 14.3: $A(\text{Min-Qz})$ gegen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für den Granatgneis (48) aus dem Cordieritgneis-Komplex und den Kalksilikat-Granulit (150).



(a) Mafischer Granulit 152: bis auf Ilmenit und Quarz befinden sich alle Phasen im Gleichgewicht



(b) Mafischer Granulit 1403: repräsentiert ein deutliche Ungleichgewicht. Die Punkte für Klinopyroxen (1) und Plagioklas (2) bestehen aus je einem Laser- und einem konventionellen Messwert.

Abbildung 14.4: A(Min-Qz) gegen δ¹⁸O-Wert für den mafischen Granulit 152 und den retrograd überprägten Cpx-Granulit (1403).

Dies zeigt, dass Ilmenit in einem späteren Stadium gebildet wurde und nicht zur Peakparagenese gehört. Quarz hingegen gehört mit zur Peakparagenese (Rötzler et al. 1994), hat seine Sauerstoffisotopie aber durch retrograden Austausch verändert. Aus Ilmenit und whole rock lässt sich eine Temperatur von 690°C ($R^2=1$) ermitteln.

Ergebnisse

Für die Granulite lassen sich mit der hier angewandten Methode peaknahe Metamorphose-Temperaturen von $915\text{-}1060^{\circ}\text{C}$ rekonstruieren. Die für den felsischen Granulit 68b ermittelte Temperatur liegt mit $915\pm 18^{\circ}\text{C}$ deutlich unter den für die anderen Kerngranulite bestimmten Temperaturen. Diese Probe zeigt die größte Streubreite der Analysen für Granat und Kyanit, woraus sich generell eine größere Unsicherheit bei der Bestimmung der Temperatur ergibt.

Zur Abschätzung des Fehlers wird der relative Fehler der Steigung betrachtet. Zunächst hat jede der Messungen ihren Fehler, der hier typischerweise bei unter 4% liegt. Aus den Einzelfehlern der Analysen wurde ein durchschnittlicher relativer Fehler der einzelnen Geraden berechnet. Die Berechnungen für die relativen Fehler der Temperatur finden sich im Anhang D.3. Insgesamt ergeben sich Fehler zwischen 15 und 33°C . Diese Genauigkeit entspricht etwa der von konventioneller Kationen-Austausch-Thermometrie. Diese Betrachtung berücksichtigt nicht die möglichen Fehler der Kalibrierung der O-Isotopenfraktionierung.

Probe	Paragenese	Steigung	R^2	T [$^{\circ}\text{C}$]	relativer Fehler von T [$^{\circ}\text{C}$]
68b	Grt-w.r.	1,41	0,99	915	18
68c	Grt-Ky-w.r.	1,67	0,95	1020	18
	Bt-w.r.-Qz-Fibrolith	0,63	1	520	19
161	Grt-w.r.	1,70	0,95	1030	25
	Rt-w.r.-Zirkon-Qz	0,65	0,99	530	15
163	Krn-Grt-w.r.-Plag-Sill	1,67	0,96	1020	20
	Rt-w.r.	0,72	1	580	24
152	Cpx-Grt-Opx-Plag-w.r.	1,78	0,91	1060	24
	Ilm-w.r.	0,92	1	690	33
1403	Grt-w.r.	1,63	1	1005	23

Tabelle 14.1: Zusammenfassung der bestimmten Metamorphosetemperaturen.

Bisher wurden von Rötzler (1994), Rötzler et al. (1994), Rötzler et al. (1998) und Rötzler und Romer (2001) Versuche unternommen, die Temperaturen der Peakmetamorphose zu für die Gesteine des SGM ermitteln. Für die felsischen Granulite des SGM ermittelt Rötzler (1994) mit dem Feldspatthermometer von Fuhrman und Lindsley (1988) und dem GASP Geobarometer von Koziol und Newton (1995) Temperaturen von $880\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ und Drücke zwischen $16\text{-}18$ kbar.

Rötzler et al. (1994) können mit Hilfe von verschiedenen Granat-Klinopyroxen-Thermometern (Ellis und Green 1979; Krogh 1988; Pattison und Newton 1989) für basische und intermediäre Granulite peakmetamorphe Temperaturen von etwa 1050°C ableiten. Das Jadeit-Albit-Quarz- sowie das Granat-Plagioklas-Klinopyroxen-Quarz-Geobarometer liefern Drücke von 20 kbar.

Rötzler et al. (1998) ermittelt mit Hilfe des TWQ-Programms (Berman 1991) für den mafischen Granulit 1403 eine Temperatur von 1020°C bei einem Druck von $20,8$ kbar.

Rötzler und Romer (2001) haben an 24 Mesoperthiten aus einem sapphirinführenden Granulit mit reintegriertem ternären Feldspat (Fuhrman und Lindsley 1988) eine durchschnittliche Minimumtemperatur von $967 \pm 12^{\circ}\text{C}$ bei 22 kbar erhalten. Für den Kalksilikat Granulit,

der sich für die Sauerstoffisotopen-Thermometrie als unbrauchbar erwiesen hat, ermitteln sie einen Temperaturbereich von 1014-1062°C bei 22 kbar. Die Druckabschätzung erweist sich für diese Probe als schwierig, da Plagioklas nur in Symplektiten auftritt. Mit Mischungsmodellen für Klinopyroxen (Holland 1990) und Plagioklas (Fuhrman und Lindsley 1988) kann mit dem Geobarometer von Holland (1980) ein Maximaldruck von 17 kbar für diese Koronen berechnet werden.

Es zeigt sich, dass die mittels O-Isotopie abgeleiteten Temperaturen mit den peakmetamorphen Temperaturen, welche durch Kationen-Austausch-Thermometrie bestimmt wurden, hervorragend überein stimmen. Granulite die ähnliche PT-Bedingungen erfahren haben, finden sich häufiger innerhalb der Varisciden; unter anderem in den zentralen polnischen Sudeten (Kryza et al. 1996; Bröcker und Klemd 1996) und der Böhmisches Masse (Carswell und O'Brian 1993).

Carswell und O'Brian (1993) haben an HP-Granuliten aus dem Moldanubikum der Böhmisches Masse (Niederösterreich) mit Hilfe von Fe-Mg Verteilung zwischen Granat und Ilmenit (Pownceby et al. 1987) Temperaturen von 743°C (6,6 kbar) und 786°C (9,2 kbar) berechnet. Die aus Ilmenit-whole rock ermittelte Temperatur ist mit 690°C geringfügig niedriger, wobei der Ilmenit der hier untersuchten Proben auf Grund seiner extremen Feinkörnigkeit einen analytischen Fehler von 0,25‰ hat. Betrachtet man nur den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von 2,74‰, ergibt sich eine Temperatur von 720°C, welche gut mit den von Carswell und O'Brian (1993) ermittelten Temperaturen der von ihnen untersuchten Granat-Kyanit Granulite übereinstimmt. Carswell und O'Brian (1993) folgern, dass Ilmenit nicht zur Peak-Paragenese gehört oder, wenn doch, dieser während des Aufstiegs equilibriert hat. Rötzler et al. (1994) beschreibt, dass Ilmenit Rutil und Titanit in den Granat-Klinopyroxen Granuliten überwächst und somit ein erstes retrogrades Stadium anzeigt. Daraus lässt sich für die Probe 152 schließen, dass es sich bei der aus Ilmenit-whole rock ermittelten Temperatur um die Schließtemperatur für Ilmenit in diesem System handelt.

Carswell und O'Brian (1993) deuten Temperaturen von 520-630°C bei 5 kbar für die von ihnen untersuchten Granulite als Abkühlungstemperaturen (blocking temperatures) für die jeweiligen retrograden Paragenesen. Die PT-Bedingungen wurden von mit koexistierenden Feldspäten (Fuhrman und Lindsley 1988) in Kombination mit Fe-Mg-Verteilung zwischen Granatrand und Matrixbiotit ermittelt. Die für diese Proben berechneten Temperaturen von 520-580°C, die aus retrograd gebildeten oder equilibrierten Phasen in Kombination mit whole rock berechnet wurden, legen die gleiche Interpretation nahe.

14.1 Mineral-Mineral-Temperaturen

Aufgrund der Fraktionierung von O-Isotopen zwischen den einzelnen Phasen kann auch versucht werden, Mineral-Mineral-Temperaturen abzuleiten (siehe Gleichung 13.4).

Moecher und Sharp (1999) konnten für amphibolit- bis granulitfaziell überprägte Schiefer und Gneise eine gute Übereinstimmung von konventioneller Thermometrie und Granat-Alumosilikat-Quarz O-Isotopen-Thermometrie feststellen. Die aus Isotopen-Fraktionierungen abgeleiteten Temperaturen stimmen mit 850°C für migmatische, granulitfazielle Metapelite gut mit konventioneller Thermometrie überein. Für mittel- bis oberamphibolitfazielle Gesteine können sie ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen den Methoden belegen, wenn die untersuchten Gesteine nur eine Phase von Mineralwachstum und Rekristallisation erfahren haben und grobkörnig sind. Bei der Abkühlung der Proben darf keine wässrige Fluide anwesend gewesen sein.

Ghent und Valley (1998) haben Quarz- Al_2SiO_5 -Paare an pelitischen Gesteinen verschiedener Metamorpher Zonen des Mica Creek Gebietes, Britisch Columbia, untersucht. Sie kommen zu dem Schluss, dass bimineralische Gesteine, in denen das weniger häufige Mineral

den Sauerstoff langsamer diffundieren lässt, zur Rekonstruktion peaknaher Metamorphose-Temperaturen geeignet sind. Für die Staurolith-Kyanit und die Kyanit-Sillimanit Zone können auch Ghent und Valley (1998) eine gute Übereinstimmung zwischen konventioneller und Isotopen-Thermometrie zeigen. Für die Sillimanit Zone beträgt die Abweichung etwa 50°C zwischen den Methoden.

Es soll überprüft werden, ob aus den Fraktionierungen zwischen Quarz, Kyanit und Granat ähnliche Temperaturen bestimmt werden können, wie mit der in Kapitel 14 angewandten Methode. Da bei der Untersuchungen verschiedenener Korngrößen einer Mineralart zum Teil recht große Unterschiede, die jedoch nicht systematischer Art sind, auftraten, ist auch eine große Schwankungsbreite bei den in diesem Unterkapitel berechneten Temperaturen zu erwarten. Wo es möglich war, wurden die Analysenwerte sinnvoll zusammengefasst (siehe dazu auch Tabelle 14.2). Zunächst werden die Ergebnisse betrachtet, in die der Fraktionierungskoeffizient Quarz-Kyanit mit 3,0 eingeht.

Die mit der **Granat-Alumosilikat Fraktionierung** von 0,12 berechnete Temperatur für die Probe 68c ergibt 1064°C. Dieser Wert stimmt mit den zuvor bestimmten Temperaturen überein. Alle anderen aus der Granat-Kyanit Fraktionierung hergeleiteten Temperaturen sind mit einer Ausnahme (1654°C), viel zu niedrig.

Aus dem $\Delta Qz-Ky$ von 1,81 ergibt sich für die Probe 68b eine Temperatur von 1016°C, die gut mit den erwarteten Temperaturen übereinstimmt. Für die Probe 161 ergeben aus dem gleichen Mineralpaar 926°C, die der Minimumtemperatur von Rötzler und Romer (2001) für den sapphirinführenden Granulit entsprechen. Für die Probe 68c ergeben sich aus der **Quarz-Kyanit Fraktionierung** mit 883 und 893°C um etwa 100 °C zu niedrige Temperaturen.

Die aus der **Quarz-Granat Fraktionierung** berechnete Temperatur für die Probe 161 ist mit 817°C deutlich zu niedrig. Für die Probe 152 ergibt sich aus der Quarz-Granat Fraktionierung von 2,39 eine Temperatur von 893°C, die um etwa 100°C zu niedrig ist. Für die Proben 68c und 68b ergeben sich aus den großen Unterschieden der Analysen für die einzelnen Korngrößen sehr verschiedene Temperaturen. Für jeweils eine Korngröße ergibt sich eine gut mit den erwarteten Temperaturen übereinstimmender Wert von 997 und 1079°C, die einer Fraktionierung von 1,99 bzw. 1,75 entsprechen. Für die deutlich größeren Fraktionierungen von 2,81 (Probe 68c) und 2,58 bzw. 3,04 (Probe 68b) ergeben sich viel zu niedrigere Temperaturen.

Zum Vergleich wurden die Berechnungen auch noch mit dem von Sharp (1995) empirisch ermittelten $A(Qz-Als)$ von 2,25 und einem $A(Qz-Grt)$ von 3,1 durchgeführt, woraus sich ein $\Delta Grt-Als = 0,85$ ergibt. Für die Probe 161 ergibt sich aus der Granat-Kyanit Fraktionierung von 0,47 eine Temperatur von 1072°C.

Für die Probe 68b wurden 3 Granat- und eine Kyanit Korngröße analysiert. Aus keiner Kombination dieser Werte ergibt sich eine realistische Temperatur.

Für die Probe 68c ergibt sich aus der Granat-Alumosilikat Fraktionierung von 0,22 eine Temperatur von 987°C. Alle anderen Granat-Alumosilikat Fraktionierungen ergeben auch für diese Probe keine sinnvollen Temperaturen.

Die aus den Quarz-Kyanit Fraktionierungen für die Proben 161, 68b und 68c berechneten Temperaturen sind alle deutlich zu niedrig.

Berechnet man Temperaturen mit dem Quarz-Alumosilikat Fraktionierungskoeffizienten von 2,25 und setzt den nach der Inkrementmethode berechneten Fraktionierungskoeffizienten $A(Quarz-Granat) = 3,2$ ein, so ergibt sich eine Granat-Alumosilikat Fraktionierung von 0,95. Die berechneten Temperaturen sind folglich im Vergleich zu den Werten in der Spalte 2) um mindestens 50°C erhöht.

Für die Granat-Kyanit Fraktionierungen von 0,12, die Quarz-Granat Fraktionierungen von 1,99 und die Quarz-Kyanit Fraktionierungen von 2,23 und 1,81 ergeben sich erwartete Temperaturen in einem Bereich von 926 bis 1079°C. Somit stellen diese Temperaturen eine gute Annäherung an die mit konventioneller Thermometrie (vergl. Rötzler et al. (1998), Rötzler

Probe	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	A[Qz-Min]		Δ	T [°C] 1)	T [°C] 2)
68c						
Qz	11,22	0	Grt-Als	0,12 0,22	1064 714	2417 713
			Grt-Als	0,6 0,7	274 316	896 987
Ky	8,52 9,01	3	Qz-Als	2,69 2,21	883 893	289 348
Grt	8,41 9,23	3,21	Qz-Grt	2,81 1,99	796 997	
68b						
Qz	11,16	0	Grt-Als	1,23 0,05 0,77	130 1654 237	558 3699 778
Ky	9,36	3	Qz-Als	1,81	1016	844
Grt	8,13 9,41 8,59	3,2	Qz-Grt	3,04 1,75 2,58	754 1079 842	
161						
Qz	12,01	0	Grt-Als	0,47	379	1072
Ky	9,87	3	Qz-Als	2,23	926	345
Grt	9,31	3,2	Qz-Grt	02,7	817	
152						
Qz	8,17	0				
Grt	5,78	3,24	Qz-Grt	2,39	893	

Tabelle 14.2: Aus Als-Grt-Qz Paragenesen berechnete Temperaturen. In der ersten Spalte finden sich, soweit eine sinnvolle Zusammenfassung möglich war, Mittelwerte der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der unterschiedlichen Korngrößenanalysen. Für die Probe 68c sind die Unterschiede in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten so groß, dass jeweils nur zwei Korngrößen für Granat und Kyanit zusammengefasst wurden. Bei der Probe 68b liegen die Analysen für Granat so weit auseinander, dass keine sinnvolle Zusammenfassung möglich war. Ad 1) Diese Temperaturen wurden mit dem A(Qz-Ky) von 3,0 (Tennie 1998) berechnet. Ad 2) Bei diesen Berechnungen ist der empirisch bestimmte A(Qz-Ky) von 2,25 in die Berechnung mit eingegangen und die Fraktionierung zwischen Granat-Alumosilikat mit 0,85 angenommen (siehe Sharp (1995)).

und Romer (2001)) und mit der in Kapitel 13.3 beschriebenen Methode erzielten Ergebnisse dar.

Generell hat die Betrachtung von Mineral-Mineral-Temperaturen den Nachteil, dass das Gesamtsystem als solches nicht betrachtet wird. Möglicherweise trägt die extreme Feinkörnigkeit der Granulite dazu bei, dass mit der Quarz-Granat-Alumosilikat-Thermometrie für die hier untersuchten Proben des Sächsischen Granulitgebirges keine einheitlichen Ergebnisse erzielt werden können und diese somit nur geringe Aussagekraft haben.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass Mineral-Mineral-Fraktionierungen nur in einzelnen Fällen Temperaturen ergeben, die mit Kationenaustausch-Thermometrie bzw. der in Kapitel 13.3 vorgestellten und hier angewandten Methode gut übereinstimmen.

Es zeigt sich, dass selbst so refraktäre Phasen wie Granat und Kyanit häufig ein deutlich komplexeres Diffusionsverhalten zeigen, als es zu vermuten wäre. Phasen, die zu deutlich niedrigeren Temperaturen, sei es für Kation- oder Sauerstoff-Diffusion, offen sind, sind von vorneherein nicht dazu geeignet peakmetamorphe Bedingungen zu rekonstruieren. Diese Minerale eignen sich nur zur Bestimmung von Schließtemperaturen. Die Diffusion einzelner Phasen bis zu unterschiedlichen Schließtemperaturen hat aber auch Vorteile: diese Tatsache kann genutzt werden, um Rückschlüsse auf die Abkühlgeschwindigkeit oder Abkühlpfade von Gesteinen zu ziehen. Im folgenden Kapitel werden auf Grund genau dieser unterschiedlichen Schließtemperaturen Abkühlgeschwindigkeiten modelliert.

Kapitel 15

Bestimmung von Abkühlraten mit Hilfe von O-Isotopen

Bei Kenntnis bestimmter Parameter für die verschiedenen Minerale, auf die weiter unten im Text eingegangen wird, können aus den gemessenen O-Isotopenfraktionierungen Abkühlraten berechnet werden und damit sind Aussagen über die Hebungsgeschwindigkeiten des betrachteten Krustenabschnitts möglich. Nachdem Dodson (1973) grundlegend die Beziehung zwischen Abkühlungsgeschwindigkeit und Schließtemperatur hergeleitet hat und Giletti (1986) weiterführend den Einfluss von Modalbestand, Korngröße etc. erläuterte, wurde an einer Vielzahl von geologischen Systemen der Versuch unternommen, Schließtemperaturen von Mineralen zu bestimmen und auf Gleichgewichtssituationen zu schließen (Jenkin et al. 1994; Edwards und Valley 1998; Sharp et al. 1988; Ghent und Valley 1998; Kohn und Valley 1998b).

Der Zusammenhang zwischen Diffusion und der Schließtemperatur eines Minerals ist über die folgende Arrhenius-Gleichung gegeben:

$$D = D_0 e^{\frac{E_a}{RT_c}} \quad (15.1)$$

Dabei entspricht D der Diffusionskonstante in dem Mineral, D_0 dem präexponentiellen Faktor, E_a der Aktivierungsenergie, R der universellen Gaskonstante ($R = 8,31441 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) und T_c der Schließtemperatur in Kelvin. Um den Zusammenhang zur Abkühlungsgeschwindigkeit herzustellen, müssen noch einige Komponenten zusätzlich in Betracht gezogen werden. Dazu gehören mineralspezifische Faktoren, die sich auf die Symmetrie (im Bezug auf die Diffusionsrichtungen) und die Größe der Minerale beziehen. Dies ist in der von Dodson (1973) formulierten Gleichung in Beziehung gesetzt:

$$T_c = \frac{\frac{E_a}{R}}{\ln \frac{-ART_c^2 \frac{D_0}{a^2}}{E_a \left(\frac{dT}{dt} \right)}} \quad (15.2)$$

A ist der Anisotropiefaktor für das jeweilige Mineral (55 für eine Kugel, 27 für eine Platte und 8,7 für einen Zylinder), a ist die Korngröße und $\frac{dT}{dt}$ die Abkühlungsgeschwindigkeit. Diese Gleichung kann nur iterativ gelöst werden. Für die untersuchten Proben wurden mit Hilfe des Fortran Programms "Cool" von Jenkin et al. (1989) Schließtemperaturen und Abkühlraten berechnet. Als problematisch erweisen sich die Parameter Aktivierungsenergie E_a und präexponentieller Diffusionskoeffizient D_0 . Auf die Bestimmung dieser Daten soll im nächsten Kapitel näher eingegangen werden.

15.1 Berechnung von Diffusionskoeffizienten nach Fortier und Giletti

Experimentelle Diffusionsdaten für Sauerstoff sind aufwendig zu bestimmen und längst nicht für alle Minerale vorhanden. Da es für einige in dieser Arbeit analysierten Phasen überhaupt keine experimentell bestimmten Diffusionsdaten gibt (z. B. Al_2SiO_5 Polymorphe, Kornerupin), wurde für dieser Minerale ein D_0 berechnet. Fortier und Giletti (1989) haben ein empirisches Modell zur Abschätzung von Diffusionskoeffizienten in Mineralen entwickelt, das im Wesentlichen die Packungsdichte in der Elementarzelle berücksichtigt, die als totale Ionenporosität Z ausgedrückt wird. Z ist definiert als:

$$Z = \left[1 - \frac{V_i}{V_c} \right] \cdot 100 \quad (15.3)$$

mit V_i als das Gesamtvolumen der Kationen und Anionen in der Elementarzelle, V_c ist dabei das Volumen der Einheitszelle. Der Zusammenhang zum Logarithmus des Diffusionskoeffizienten ist gegeben durch:

$$\log D = \alpha + \left(\frac{\beta}{T} \right) + \left\{ \left[\gamma + \left(\frac{\delta}{T} \right) \right] Z \right\} \quad (15.4)$$

wobei $\alpha = -2 \pm 1$, $\beta = -(3,4 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{K}$, $\gamma = -0,13 \pm 0,03$ und $\delta = (0,64 \pm 0,6) \cdot 10^2$ sind. Aus den angegebenen Fehlern ergibt sich eine Schwankungsbreite der berechneten Werte um 3 bis 4 Größenordnungen. Aus diesem Ansatz ergibt sich, dass in Mineralen mit einer höheren Packungsdichte die Diffusion langsamer abläuft.

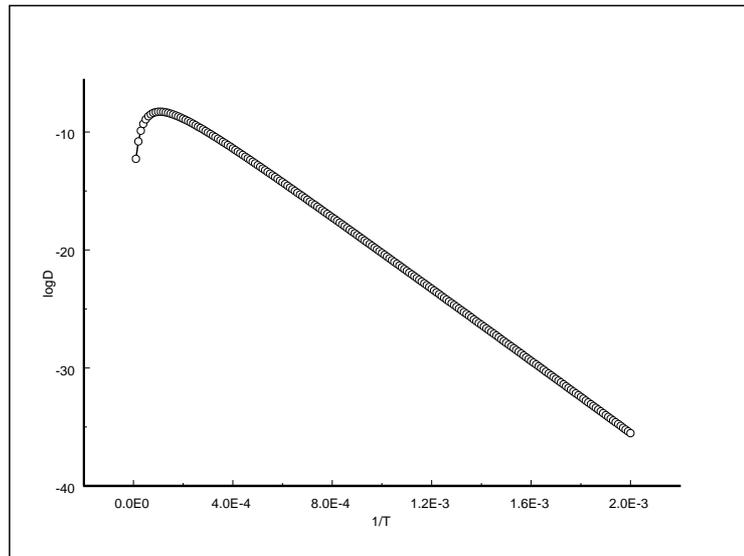
Prinzipiell ist es möglich, aus dieser Gleichung auch den präexponentiellen Faktor D_0 und die Aktivierungsenergie E_a zu bestimmen, die für die Gleichung 15.1 benötigt werden. Dabei stellt D_0 die Diffusionskonstante bei einer unendlichen hohen Temperatur dar. Die Funktion 15.1 ist zwar über einen großen Bereich linear, aber bei hohen Temperaturen hat sie einen Wendepunkt und fällt anschließend steil ab.

Bei unendlich hoher Temperatur vereinfacht sich die Gleichung 15.1 zu

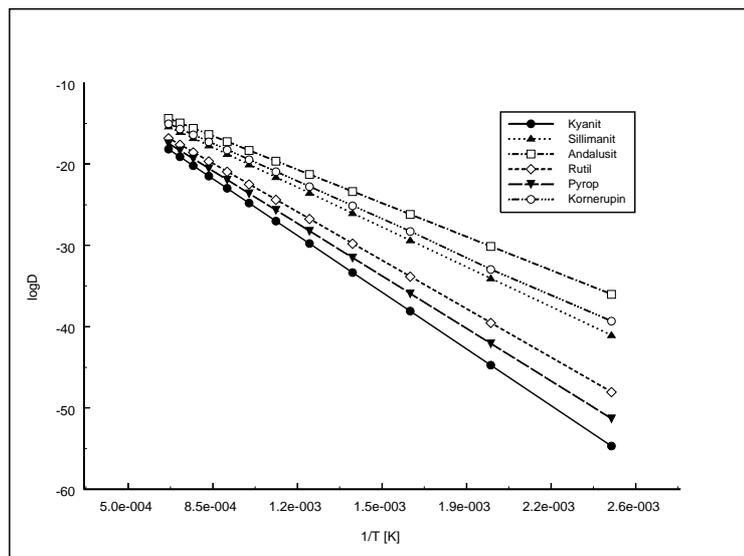
$$\log D_0 = \alpha + (\gamma \cdot Z) \quad (15.5)$$

Generell gilt, je kleiner die Aktivierungsenergie E_a ist, um so größer ist $\log D$. Das Diffusionsverhalten von Sauerstoff in einigen relevanten Phasen ist in Abbildung 15.1b dargestellt. Das extrem refraktäre Verhalten von Disthen ist besonders auffällig. Weitere Daten finden sich in Tennie et al. (1998).

Ein ähnlichen Ansatz haben Zheng und Fu (1998) entwickelt: sie definieren als Grundlage die Anionenporosität Φ in der Elementarzelle. Dieser Ansatz wurde hier nicht näher verfolgt, da es sich um einen sehr ähnlichen, ebenfalls theoretischen Ansatz handelt, der keine grundsätzlich andere Herangehensweise darstellt. Für viele der gängigen Minerale, wie z. B. Quarz, Feldspat oder Glimmer, gibt es experimentell bestimmte Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien. Die Verfahren beruhen im wesentlichen auf dem Austausch der Probe mit einer isotopisch angereicherten Fluide. Dies erhöht die Reaktionsgeschwindigkeiten, macht es aber sehr schwierig für trockene Systeme experimentelle Daten zu erhalten. Nach Freer und Dennis (1982) differieren die Diffusionskoeffizienten in trockenen und wassergesättigten Systemen im Falle der Feldspäte jedoch um mehrere Größenordnungen. Die nach Fortier und Giletti (1989) berechneten Diffusionsdaten befinden sich in Anhang D.4, die bekannten experimentellen Diffusionsdaten sind dem Anhang D.5 zu entnehmen.



(a)



(b)

Abbildung 15.1: a) Genereller Verlauf der Funktion 15.1 b) Berechnete Diffusionskoeffizienten nach Fortier und Giletti (1989).

15.2 Berechnungen mit “COOL“

“Cool“ ist ein Fortran 77 Programm das es ermöglicht Schließtemperaturen T_c und Abkühlraten zu berechnen. Die neueste Version dieses von Jenkin et al. (1989) entwickelten Programms

ist im Internet zu finden unter: <http://www.le.ac.uk/geology/grtj1/COOL.html>.

Folgende Parameter werden für die Input-Files benötigt: präexponentieller Diffusionskoeffizient D_0 , Aktivierungsenergie E_a , Fraktionierungskoeffizient A , Korndurchmesser in mm, Anisotropie Parameter, Volumenprozent der Phasen und die Konzentration von Sauerstoff in den einzelnen Phasen.

Die ersten drei Parameter wurden bereits ausführlich in den vorangegangenen Unterkapiteln erörtert (siehe 15.1 sowie 13.2.1). Für den Diffusionskoeffizienten D_0 und die Aktivierungsenergie E_a wurden, so weit vorhanden, experimentelle Daten eingesetzt, falls dies nicht möglich ist, wurden die nach Fortier und Giletti (1989) berechneten Werte eingesetzt. Welche Parameter im einzelnen verwendet wurden, wird bei der Besprechung der einzelnen Proben angegeben. Die verwendeten Korngrößen wurden größtenteils von Dr. J. Rötzer freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Bei Mineralen die sowohl in der Matrix als auch als Blasen vorkommen wurden die Durchschnittswerte der Matrixkorngrößen verwendet. Wenn andere Korngrößen verwendet wurden, ist dies angegeben. Die bestimmten Korngrößen finden sich in Anhang D.6. Als Volumenfraktion wurden die von Dr. J. Rötzer bestimmten Werte eingesetzt. Da von den Proben nicht alle Phasen isotopisch untersucht werden konnten, wurden die Volumenanteile der untersuchten Phasen auf 100% normiert (Anhang D.2).

Darüber hinaus wird der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Gesamtgesteins und der einzelnen Phasen benötigt. Welche Werte hier verwendet wurden, ist bei der Diskussion der einzelnen Proben erläutert. Die Anisotropiefaktoren wurden entsprechend der Symmetrie des jeweiligen Minerals angenommen: isotrope Minerale wurden als Kugel angenommen, erhalten also den Anisotropiefaktor 55, tetragonale, hexagonale und trigonale Minerale wurden als Zylinder mit einem Faktor von 27 angenommen und trigonale, monokline und orthorhombische Minerale wurden als Platte mit einem Anisotropiefaktor von 8,7 angesehen.

Die Elementkonzentrationen sind in $1000\text{-Mol}/\text{cm}^3$ angegebenen. Die für die Berechnungen notwendigen Angaben zur Dichte ρ und das Molgewicht der einzelnen Phasen befinden sich in Anhang D.7. Das Molgewicht für die Mischkristallzusammensetzung wurde aus den Mikrosondenanalysen (Hagen 1994) berechnet.

Für die **Probe 68b** wird im Folgenden exemplarisch ein vollständiges Input File (68b.in) besprochen:

```
# number of minerals in model
4
#mineral Do      Eact      grain dim diff anisot frac  frac  frac volm conc
#          cm2/sec kcal/mol (mm)   param*  file  A    B  frac elm
'K-fsp'  3.95e-8 26.08    0.13    8.7    'coeff' -1.0 0.0 .566 73.29
'Kyanit' 9.73e-6 87.72    0.34    8.7    'coeff' -3.0 0.0 .012 111.08
'Granat' 6.5e-5 72.01    0.52    55     'coeff' -3.21 0.0 .036 103.65
'Quarz'  2.1e-8 38.04    0.08    27     'coeff' 0.0 0.0 .386 88.20
#D0, Eact:Kyanit berechnet nach Fortier und Giletti (1989),
#Granat: Coghlan (1990, Kalifeldspat: Freer et al. (1997);
#Quarz: Sharp et al. (1991).
#Frac A: mit Hilfe der Inkrementmethode berechnet
#Hoffbauer et al.(1994),
#Kyanit: Tennie et al. (1998).
#
# if Do is input as -1 then the closure temperature is taken as being the value
# in the Eact column.
# if the mineral-z fractionations are given in a file, then if fracA and fracB
# are given as 1e6, they are printed as stars in the output.
#
```

```

# print switches: ps1 =1 print closure temperatures and number of iterations
#                   used in calculation
#                   =11 stop program after printing closure temperatures
#                   =0 do not print
#
#                   ps2 =1 print ordered data used in mass balance calculation
#                   and mass balance and delta data during cooling
#                   =0 do not print
#
#                   ps3 =1 print Delta(min-z) if opt=0, or alpha (min-z) if opt=1
#                   at each temp
#                   =0 do not print
#
#                   ps4 =1 print delta(min)(i) and delta(z) at each temp
#                   =0 do not print
#
#                   ps5 =1 print tables of apparent mineral-mineral Deltas
#                   and temperatures etc. If opt=1 apparent mineral-mineral
#                   alphas are also printed.
#                   =0 do not print
#   ps1      ps2      ps3      ps4      ps5
#         1         0         0         0         1
#
# option switch: opt =1 for alpha model
#                 =0 for 1000 ln alpha approximation
#   opt
#         0
# The next line is the starting temperature for modeling (startT).
# This can be any number between 1799 and -1799. If startT is between
# 1799 and 1, then this is taken literally as the starting temperature.
# If startT is 0, then the program starts at the highest Tc of all the
# minerals in the assemblage. If startT is <0, then the program starts at
# the absolute value of startT, but the mineral start option is used.
#   1700
# The next line depends on the value of startT (above). If startT is between
# 1799 and 0, then the delta value of the system is input. If startT is
# negative, so that the mineral start option is being used, then the delta
# values are input on this line in the same order as the minerals are given
# above. The delta value of the system is then calculated from these values.
#   10.37
# The next line is the finishing temperature for modelling (stopT).
# This can be any number less than 1800. If stopT is between 1799 and 0
# then it is taken literally as being the stopping temperature. If stopT is
# less than zero, then the stopping temperature is taken to be the lowest Tc
# of all the minerals in the assemblage.
#   25
# cooling rate in degrees C/million years
#   -1
# if the cooling rate is input as -1 then it is calculated by finding the
# cooling rate which gives the minimum standard error of the differences
# between calculated and observed delta values, which are input below

```

```

# experimentally determined values for minerals in the same order as
# listed above:
  9.68  9.36  8.12  11.29
#Alle Delta-Werte entsprechen den Laseranalysen, Qz:konventionell
# a nominal value for analytical uncertainty on delta value of each mineral
# (+/-) is input below, this allows realistic limits for the uncertainty on
# the cooling rate to be calculated.
  0.2
# *=8.7 for plate model, 27 for cylinder model, 55 for spherical model.
# fracA and fracB are the fractionation coefficients in the equation
#  $1000\ln(\alpha)=A*(1000000/T^2+B)$ .
# the grain dimension in this case is the sphere or cylinder diameter or the
# plate thickness, in contrast to other programs.
# input concentration of element in mineral as (moles of O/H/S /cm3 )*1000

```

Die mit # gekennzeichneten Zeilen sind Kommentarzeilen. Die Kommentare über Diffusions-Konstanten und den Fraktionierungskoeffizienten A, sowie zu den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der einzelnen Phasen sind von mir hinzugefügt. Die verwendeten Parameter wie Starttemperatur, Wert für die analytische Ungenauigkeit, Endtemperatur, print und option switches sind für alle Proben identisch.

Die verwendete $10^3\ln\alpha$ Approximation trifft bei den Berechnungen die vereinfachende Annahme, dass $1000\ln\alpha_{A-B} = \delta_A - \delta_B$ ist. Ein anderes Modell zur Berechnung ist die sogenannte Alpha-Methode, welcher folgende Formel zu Grunde liegt: $\alpha_{i-j} = (\delta+1000)/(\delta-1000)$. Die Berechnungen wurden mit beiden Methoden durchgeführt.

“Cool“ schreibt die berechneten Ergebnisse in eine Output-Datei, in der folgende Werte zu finden sind: zunächst wird über eine Massenbilanz der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von whole rock berechnet. Dies ist eine erste Kontrolle, ob sich die Probe für weitere Berechnungen eignet. Über eine iterative Berechnung werden zunächst die Schließtemperaturen T_c berechnet. Anschließend wird ebenfalls ein iteratives Verfahren zur Berechnung der Abkühlraten angewandt. Dazu werden zu Anfang der Berechnungen Abkühlraten zwischen 10^7 und 10^{-2} °C/Ma angenommen und für die berechneten finalen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Minerale ausgerechnet. Die beste Abschätzung der Abkühlrate ergibt sich für die Werte, bei denen die Standardabweichung minimal wird. Es werden insgesamt drei Durchläufe gestartet für die Bereiche von 2, 0,2 und 0,02 logarithmischen Einheiten.

Im Folgenden werden für die einzelnen Proben die relevanten *Ausschnitte* des von “Cool“ gelieferten Output-Files wiedergegeben. Für die **Probe 68b** werden folgende Ergebnisse erzielt:

OUTPUT FROM COOL - STABLE ISOTOPE MODELLING PROGRAM

By Gawen Jenkin

model run on 910 2000 at 22 13 37

1q using COOL version 1.5 last updated 10.3.90 by GJ

```

-- mass balance calculations carried out using the approximation --
-- that Delta = 1000 ln (alpha) --

```

the value of delta(system) calculated from the experimentally determined delta values is 10.289 permil.

Kyanit closure temp is 1225 degreesC no of iterations used= 5

```

Granat closure temp is 860 degreesC no of iterations used= 4
Quarz closure temp is 444 degreesC no of iterations used= 4
K-fsp closure temp is 252 degreesC no of iterations used= 5

```

```

log10 cooling rate std. err. residuals
cooling rate deg Kyanit Granat Quarz K-fsp
1.90 79.43 .23076 -.009 .292 .263 -.072

```

the best estimate of the cooling rate appears to be 79.43 degC/Ma,
or in log10 units: 1.900
the best estimate is accurate to +/- .0100 log10 units

because the standard error that would be expected to
occur as the result of analytical uncertainty is .23094
the cooling rate can only be constrained to be
between 79.43 and 50.12 degC/my.

Die angegebenen Schließtemperaturen gelten für die Berechnungen bei denen die Standardabweichung insgesamt minimal wird. Die Standardabweichung für dieses Minimum, sowie die dazugehörigen logarithmischen Einheiten und die daraus berechnete cooling rate, sowie die der Fehler der für die einzelnen Phasen (residuals) gilt, stehen in den Zeilen unter den Schließtemperaturen. Der rekalkulierte $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Gesamtgesteins beträgt 10,289‰. Der Unterschied zu dem gemessenen Wert von 10,37‰ ist mit 0,08‰ hinreichend klein. Die Input-Dateien wurden folgendermaßen variiert: Der Kyanit hat einen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von 9,36 einem Fehler von 0,46‰. Betrachtet man die beiden Einzelwerte von 8,89 und 9,82‰ ergeben sich Abkühlungsgeschwindigkeiten von 25 bzw. 245 °C/Ma. Die Abkühlrate steigt auf 123°C/Ma, wenn für Quarz der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Laseranalyse von 11,16‰ eingesetzt wird. Der berechnete $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Gesamtgesteins ergibt dann einen etwas niedrigeren Wert von 10,283‰. Nimmt man die Diffusionswerte von Ryerson und McKeegan (1994) für Kalifeldspat ($D_0=8,4\text{e-}9\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $E_a=38,76\text{ kJ/Mol}$) an, ergibt sich eine Abkühlrate von 25°C/Ma. Nutzt man die Alpha Methode zu Berechnung der Abkühlrate, so erhält man mit den angegebenen Werten keine veränderte Abkühlgeschwindigkeit. Es ändert sich jedoch der Bereich für den die Abkühlrate genau bestimmt werden kann. Dieser liegt dann zwischen 51,29 und 100°C/Ma.

Probe 68c:

Für diese Probe wurden weder Plagioklas noch Kalifeldspat analysiert. Da die Volumenprozent der analysierten Phasen auf 100% normiert werden, ist der berechnete Quarz-Anteil so hoch (85,3 Vol.-%), dass der rekalkulierte $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Gesamtgesteins nicht mit dem gemessenen Wert in Einklang zu bringen ist. Die für diese Probe analysierten Phasen sind für die Gesamtgesteinszusammensetzung nicht repräsentativ. Folgende Daten wurden verwendet:

Mineral	Vol-%	Elem Konz.	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]
Biotit	8,7	79.28	6.25
Kyanit	2,9	111.08	8.14
Granat	2,9	104.57	8.39
Quarz	85,3	88.20	10.71
Zirkon	0,1	101.48	8.71
Fibrolith	0,1	100.19	7.54

Die beste berechnete Annäherung an den gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für das Gesamtgestein beträgt 10,18‰ mit den konventionellen Analysen für Quarz (10,71‰) und für Kyanit

(8,14‰). Verwendet man statt dessen den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Laseranalyse von 11,16‰ ergibt sich ein $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für whole rock von 10,62‰. Diese Werte differieren deutlich zu dem gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von 9,65‰.

Aus diesen Gründen ergeben die Berechnungen für diese Probe keine sinnvollen Abkühlungsgeschwindigkeiten

Probe 161:

Für diese Probe konnte ebenfalls kein Plagioklas, jedoch Kalifeldspat analysiert werden. Auch hier ergibt sich das Problem, dass Quarz bei der Umrechnung auf 100% einen Mengenanteil ausmacht, der in einem viel zu hohen rekalkulierten $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Gesamtgesteins resultiert, wenn der Anteil des Plagioklases nicht mit in die Berechnung einbezogen wird. Um eine Berechnung möglich zu machen, wurde der Plagioklas-Anteil zu dem des Kalifeldspates hinzugerechnet.

Berechnet man den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Gesamtgesteins mit den angegebenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten für Quarz (12,01‰), Kalifeldspat (9,28‰), Granat (9,12‰), Kyanit (9,74‰), Rutil (4,62‰) und Zirkon (9,29‰), ergibt sich ein rekalkulierter von 10,757 im Gegensatz zu 10,46‰ für den gemessenen Wert. Die hier verwendeten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Korngrößen für Kyanit und Granat sind die leichtesten Messwerte für diese Minerale. Quarz und Kalifeldspat wurden nur konventionell analysiert. Für Kalifeldspat floss nur der leichteste $\delta^{18}\text{O}$ -Wert in die Berechnungen mit ein. Da dies bereits der minimale berechnete $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Gesamtgesteins ist, wurden keine weiteren Versuche mit anderen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der einzelnen Minerale durchgeführt.

Zur Berechnung der Abkühlraten wurden weiterhin folgende Parameter als Input-Daten verwendet:

# mineral	Do	Eact	grain dim	diff anisot	frac	frac	frac	volm	conc
#	cm ² s ⁻¹	kcal/mol	(mm)	param*	file	A	B	frac	elm
'Quarz'	2.1e-8	38.04	0.07	27	'coeff'	0	0	.522	88.20
K-fsp'	3.95e-8	26.08	0.95	8.7	'coeff'	-1.0	0	.404	73.29
'Granat'	6.5e-5	72.01	0.55	55	'coeff'	-3.2	0	.050	103.54
'Kyanit'	9.73e-6	87.72	0.5	8.7	'coeff'	-3.0	0	.018	111.08
'Rutil'	5.9e-1	78.95	0.175	27	'coeff'	-4.85	0	.005	106.38
'Zirkon'	5.5e-8	50.29	0.1	27	'coeff'	-2.06	0	.001	101.48

#Granat: Coghlan (1990), Kyanit: Fortier und Giletti (1989), Zirkon: Watson und Cherniak (1997),

#Rutil: Moore et al. (1998), Quarz: Sharp et al. (1991), Kalifeldspat: Freer et al. (1997).

#Frac A: mit Hilfe der Inkrementmethode berechnet Hoffbauer et al. (1994),

#Kyanit: Tennie et al. (1998).

Folgende Ergebnisse werden mit diesen Daten erzielt:

OUTPUT FROM COOL - STABLE ISOTOPE MODELLING PROGRAM

```

experimentally determined   Quarz   K-fsp   Granat   Kyanit   Rutil   Zirkon
delta values:  12.010   9.280   9.120   9.740   4.620   9.290

```

```

analytical uncertainty on experimental values estimated
to be .200 permil

```

```

the value of delta(system) calculated from the experimentally
determined delta values is 10.757 permil

```

Kyanit	closure temp is	1240 degreesC	no of iterations used=	5
Granat	closure temp is	848 degreesC	no of iterations used=	4
Rutil	closure temp is	660 degreesC	no of iterations used=	3
Zirkon	closure temp is	635 degreesC	no of iterations used=	3
Quarz	closure temp is	426 degreesC	no of iterations used=	4
K-fsp	closure temp is	331 degreesC	no of iterations used=	5

log10	cooling rate	std. err.	residuals					
cooling rate	degC		Kyanit	Granat	Rutil	Zirkon	Quarz	K-fsp
1.70	50.12	.60851	-.302	-.702	.729	-.648	-.544	.140

the best estimate of the cooling rate appears to be
50.12 degC/Ma, or in log10 units: 1.700
the best estimate is accurate to +/- .0100 log10 units

there was no value of cooling rate in the range 1e7 to
1e-2 degC/Ma which gave a standard error less than that
which would be expected as the result of analytical
uncertainty (.21909 permil) suggesting that this rock does
not conform perfectly to the closed system model.

Für Zirkon wurden zwei unterschiedliche Diffusionsparameter publiziert (Watson und Cherniak 1997), die unter verschiedenen Bedingungen bestimmt wurden. Der hier verwendete Wert entspricht dem unter Drücken von $P_{H_2O} > 7$ kbar ermittelten Wert. Für Rutil werden zwei unterschiedliche Mechanismen für die Diffusion im Mineral vermutet (Moore et al. 1998), wobei der hier verwendete der langsamere ist. Für diese Probe ergibt sich kein Unterschied zwischen der Alpha-Methode und der Approximation.

Probe 163:

Die Rekalkulation des $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für whole rock beträgt 7,778. Der gemessene Wert beträgt 7,67‰. Folgende Minerale mit den zugehörigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten gingen in die Berechnung mit ein: Sillimanit 7,27, Biotit 6,56, Granat 6,94, Kornerupin 6,45, Plagioklas 8,12 und Rutil 3,26. Die Angaben sind in ‰. Auch für diese Probe ergibt sich somit eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und experimentell bestimmten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten für das Gesamtgestein. Zur Berechnung der cooling rate wurden folgende Daten verwendet:

# mineral	Do	Eact	grain dim	diff anisot	frac	frac	frac	volm	conc
#	cm2/sec	kcal/mol	(mm)	param*	file	A	B	frac	elm
'Sill'	6.27e-7	64.1	0.2	27	'coeff'	-2.22	0.0	.0645	100.19
'Biotit'	9.1e-6	34	0.11	8.7	'coeff'	-3.2	0.0	.0215	78.17
'Granat'	6.5e-5	72.01	0.7	55	'coeff'	-3.24	0.0	.0215	103.94
'Krn'	6.06e-7	60.6	0.71	8.7	'coeff'	-3.48	0.0	.0753	96.61
'Plag'	1e-5	56.46	0.4	8.7	'coeff'	-1.10	0.0	.8065	79.87
'Rutil'	5.9e-1	78.95	0.18	27	'coeff'	-4.85	0.0	.0108	106.38

#Biotit: Fortier und Giletti (1991); Rutil: Moore et al. (1998), Plag: Elphick et al. (1988),
#Granat: Coghlan (1990), alle anderen berechnet nach Fortier und Giletti (1989);
#Frac A: Rutil Chacko et al. (1996), sonst mit Hilfe der Inkrementmethode berechnet
#Hoffbauer et al. (1994).

Folgende Ergebnisse werden mit diesen Daten erzielt:

OUTPUT FROM COOL - STABLE ISOTOPE MODELLING PROGRAM

experimentally determined Sillimanit Biotit Granat Krn Plag Rutil

delta values: 7.270 6.560 6.940 6.450 8.120 3.260

analytical uncertainty on experimental values estimated
to be .200 permil

the value of delta(system) calculated from the experimentally
determined delta values is 7.778 permil

Krn	closure temp is	929 degreesC	no of iterations used=	5
Grt	closure temp is	872 degreesC	no of iterations used=	4
Sill	closure temp is	844 degreesC	no of iterations used=	4
Plag	closure temp is	707 degreesC	no of iterations used=	4
Rutil	closure temp is	666 degreesC	no of iterations used=	3
Biotit	closure temp is	282 degreesC	no of iterations used=	4

log10	cooling rate	std. err.	residuals					
	degC			Krn	Granat	Sill	Plag	Rutil Biotit
1.80	63.10	.53058	-.118	-.575	-.162	-.087	.778	-.651

the best estimate of the cooling rate appears to be
63.10 degC/Ma, or in log10 units: 1.800
the best estimate is accurate to +/- .0100 log10 units

Eine Schwierigkeit ergibt sich bei der Berechnung der Element-Konzentration von Sauerstoff in Biotit, welche umgekehrt proportional zur Dichte ist. Da Biotit sehr variabel in der Zusammensetzung ist, ist die Variation in der Dichte ebenfalls sehr groß und folglich ist die Berechnung der Element-Konzentration für Sauerstoff in Biotit mit größeren Unsicherheiten als bei den anderen Mineralen verbunden. Für die Berechnungen hier wurde eine Dichte von 3,0 g/cm³ angenommen.

Verwendet man für Rutil den Fraktionierungskoeffizient von -5.02 von Matthews (1994) ergibt sich eine Abkühlrate von 80°C/Ma.

Mit dem Wert für den schnelleren Diffusionsmechanismus für Rutil ergibt sich eine Abkühlrate von 123°C/Ma. Auch für diese Probe ergibt sich kein Unterschied in den Berechnungen mit der Alpha Methode oder der Approximation.

Probe 152:

Folgende Werte wurden zur Berechnung des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes für whole rock eingesetzt

# mineral	volm	conc	$\delta^{18}\text{O}$
#	frac	elm	‰
'Diopsid'	.105	87.41	6.22
'Opx'	.173	92.71	6.14
'Granat'	.086	102.67	5.78
'Plag'	.346	79.69	6.75
'Ilmenit'	.043	93.71	2.49
'Quarz'	.247	88.2	8.12

Die eingesetzten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind allesamt Laseranalysen. Der berechnete $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für whole rock von 6,626‰ stimmt auch für diese Probe gut mit dem gemessenen Wert von 6,56‰ überein. Setzt man für Granat und Orthopyroxen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der konventionellen Analysen ein, so ergibt sich ein rekalkulierter $\delta^{18}\text{O}$ -Wert Gesamtgestein von 6,669‰. Die berechnete Abkühlungsgeschwindigkeit ist jedoch viel zu hoch. Dies resultiert aus dem isotopischen Gleichgewicht zwischen Plagioklas, Granat, Ortho- und Klinopyroxen. Lediglich Quarz und Ilmenit wurden als Phasen analysiert, die zur Berechnung der Abkühlungsgeschwindigkeit dienen können, da dies die einzigen Phasen sind, die Sauerstoff bei der Abkühlung austauschen. Möglicherweise schließt aber Ilmenit bei einer Temperatur, die zu hoch ist um eine sinnvolle Berechnung der Abkühlrate möglich zu machen. Zur Paragenese dieses Gesteins gehört Rutil, mit dem eine Berechnung der cooling rate eventuell zu einem sinnvollen Ergebnis führt.

Probe 1403:

Die beste Annäherung an den gemessenen Wert von whole rock mit 5,75‰ ergibt sich mit den konventionellen Werten von Granat (5,74‰), Klinopyroxen (5,3‰) und Plagioklas mit 6,79‰. Der mit diesen Werten berechnete $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Gesamtgesteins beträgt 5,59‰. Klinopyroxen und Granat haben allerdings relativ große Fehler, 0,44 und 0,36‰, woraus sich für den berechneten Wert für whole rock eine große Schwankungsbreite ergibt.

#mineral	Do	Eact	grain dim	diff anisot	frac	frac	frac	volm	conc
'Plag'	8.4e-9	38.76	0.14	8.7	'coeff'	-1.3	0.0	.101	79.75
'Diopsid'	6.3e-6	74.16	0.9	8.7	'coeff'	-2.77	0.0	.584	88.59
'Granat'	6.5e-5	72.01	1.4	55	'coeff'	-3.22	0.0	.315	103.17

Granat: Coghlan (1990), Diopsid: Pacaud et al. (1999),

#Plagioklas: Ryerson und McKeegan (1994)

Mit den Diffusionsdaten von Coghlan (1990) für Granat, Ryerson und McKeegan (1994) für Plagioklas, sowie Pacaud et al. (1999) für Diopsid ergibt sich eine Abkühlrate von 300°C/Ma. Die konventionellen Daten eignen sich bei dieser Probe deutlich besser als die Laseranalysen. Verwendet man die Werte der Laseranalysen für Granat und Plagioklas von 4,24 und 6,31‰ ergibt sich ein $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Gesamtgesteins von 4,95‰, wobei die berechnete Abkühlrate drastisch ansteigt. Auch für diese Probe gilt, dass die analysierten Phasen bei Temperaturen schließen, die so hoch sind, dass eine sinnvolle Berechnung der Abkühlgeschwindigkeit nicht möglich ist. Zudem ergibt sich das Problem, dass der Klinopyroxen hier stark zersetzt ist, so dass die Isotopie des analysierten Klinopyroxens nicht mehr der ursprünglichen Isotopie entspricht. Des weiteren ergibt sich daraus, dass bei der Modellierung der Abkühlgeschwindigkeiten keine Diffusionsdaten vorhanden sind, die der augenblicklichen Modifikation des Klinopyroxens entsprechen.

Probe 150:

Folgende Parameter wurden zu Berechnung des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes für des Gesamtgesteins eingesetzt:

# mineral	volm	conc	$\delta^{18}\text{O}$
#	frac	elm	‰
'Fsp'	.205	79.48	10.060
'Diopsid'	.625	87.41	3.570
'Granat'	.140	102.07	5.380
'Apatit'	.015	73.76	5.280
'Titanit'	.015	89.27	4.320

Der rekalkulierte $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für whole rock ist um 0,47‰ leichter als der gemessenen Wert (5,57‰), selbst wenn von allen Proben die schwersten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte Werte in die Berechnung mit einfließen. Es ergibt sich ein rekalkulierter Wert für das Gesamtgestein von 5,104‰. Selbst bei 20 Vol-% Fsp mit einem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von 10,6‰ ist keine Übereinstimmung zwischen berechnetem und experimentell bestimmten Delta-Wert zu erreichen. Wie bereits zuvor erwähnt, unterscheidet sich der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Klinopyroxens deutlich von dem Wert des Gesamtgesteins. Hier gelten die gleichen Schlußfolgerungen, die bei der Bestimmung der Metamorphosetemperaturen aufgeführt wurden (siehe Kapitel 14). Aus diesem Grund eignet sich diese Probe nicht zur Bestimmung von Abkühlraten.

Probe 48:

Folgende Input-Daten wurden verwendet (die verwendeten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der einzelnen Phasen finden sich in dem Auszug des Output-Files):

# mineral	Do	Eact	grain dim	diff anisot	frac	frac	frac	volm	conc
#	cm2/sec	kcal/mol	(mm)	param*	file	A	B	frac	elm
'Sill'	6.27e-7	64.1	0.12	27	'coeff'	-2.22	0.0	.255	100.19
'Biotit'	9.1e-6	34	0.26	8.7	'coeff'	-2.34	0.0	.064	85.28
'Granat'	6.5e-5	72.01	1.9	55	'coeff'	-3.2	0.0	.521	104.35
'Quarz'	2.1e-8	38.4	0.6	27	'coeff'	0.0	0.0	.160	88.20

#D₀, E_a: Biotit: Fortier und Giletti (1991); Sillimanit berechnet nach Fortier und Giletti (1989),

#Granat: Coghlan (1990), Quarz: Sharp et al. (1991).

#Fraktionierungskoeffizienten berechnet nach Hoffbauer et al. (1994).

“Cool“ liefert folgende Ergebnisse:

OUTPUT FROM COOL - STABLE ISOTOPE MODELLING PROGRAM

experimentally determined	Sillimanit	Biotit	Granat	Quarz
delta values:	10.450	9.460	9.830	12.910

analytical uncertainty on experimental values estimated
to be .200 permil

the value of delta(system) calculated from the experimentally
determined delta values is 10.406 permil

Granat	closure temp is	925 degreesC	no of iterations used=	4
Sill	closure temp is	791 degreesC	no of iterations used=	4
Quarz	closure temp is	544 degreesC	no of iterations used=	4
Biotit	closure temp is	303 degreesC	no of iterations used=	4

log10	cooling rate	std. err.	residuals			
cooling rate	degC		Granat	Sillimanit	Quarz	Biotit
1.58	38.02	.16496	-.004	-.068	-.167	-.221

the best estimate of the cooling rate appears to be
 38.02 degC/Ma, or in log10 units: 1.580
 the best estimate is accurate to +/- .0100 log10 units

because the standard error that would be expected to
 occur as the result of analytical uncertainty is .23094
 the cooling rate can only be constrained to be
 between 125.89 and 10.00 degC/my

Auf Grund der starken Inhomogenität der Isotopenwerte der Minerale wurden hier zur Berechnung des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes von whole rock solche $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der einzelnen Phasen gewählt, die bei der Berechnung des $\delta^{18}\text{O}$ von whole rock eine möglichst gute Übereinstimmung ergeben haben. Der rekalkulierte Wert für das Gesamtgestein liegt mit 10,406‰ nahe bei dem gemessenen Wert von 10,35‰. Die mit Hilfe dieser Probe berechnete Abkühlgeschwindigkeit ist geringfügig geringer als bei den felsischen Granuliten. Bei den Input-Daten wurden keine weiteren Variationen durchgeführt.

Ergebnisse

Zusammenfassend ergibt sich für die felsischen Granulite 68b und 161 eine Abkühlrate von 80°C/Ma bzw. von 50°C/Ma. Der intermediäre Granulit 163 liefert eine Abkühlrate von 60°C/Ma. Für den Granat-Gneis 48 beträgt die berechnete cooling rate 40°C/Ma.

Diese Werte können nur als Richtwerte fungieren. Wie man aus den Ergebnissen für die Proben 68b und 48 bereits entnehmen kann ist der Fehler bei dieser Art von Berechnungen sehr groß, so dass sich die Ergebnisse zumeist nur innerhalb einer Größenordnung genau bestimmen lassen. Möglicherweise hat es sich während der Abkühlung nicht um ein vollständig geschlossenes System gehandelt (siehe Output der Probe 161), so dass keine genauere Bestimmung der Abkühlraten möglich ist.

Die berechneten Schließtemperaturen der einzelnen Phasen stimmen für die untersuchten Proben gut überein. Die Schließtemperatur von Granat liegt zwischen 848 und 872°C, die von Kyanit bei 1225 und 1240°C und die von Quarz bei 444 und 426°C. Für Rutil ergeben sich 660 und 666°C. Die Temperaturen für Kalifeldspat differieren deutlich zwischen 331 und 252°C.

Die Schließtemperaturen von Granat (925°C) und Sillimanit (791°C) des Granat-Gneises unterscheiden sich um etwa 50°C von denen der felsischen Granulite. Für Quarz (544°C) beträgt der Unterschied etwa 100°C. Die Schließtemperatur von 303°C für Biotit der Probe 48 stimmt gut mit der für die Probe 163 ermittelten Temperatur von 282°C überein. Die hier berechneten Schließtemperaturen stimmen im Wesentlichen mit den Modellierungen von Kohn und Valley (1998b) und Giletti (1986) überein. Im Vergleich mit den Daten von Kohn und Valley (1998b), die an amphibolitfazialen Schiefen gewonnen wurden, sind die Schließtemperaturen von Quarz, die für die felsischen Granulite berechnet wurden, geringfügig zu

niedrig. Die Temperatur von 331°C für den Kalifeldspat der Probe 161 ist gegenüber der von Giletti (1986) für die Paragenese Quarz-Hornblende-Kalifeldspat ermittelten Temperatur um etwa 50°C zu hoch.

Die mafischen Granulite 1403 und 152, sowie der Kalksilikatgranulit 150, eignen sich auf Grund der analysierten Paragenesen nicht, Abkühlgeschwindigkeiten zu berechnen.

Mit den bekannten Rahmenbedingungen können folgende Überlegungen zur Abkühlgeschwindigkeit angestellt werden:

Die Peak-Metamorphose fand um 340 Ma statt. Die maximalen Metamorphose-Bedingungen betragen etwa 20 kbar bei einer Temperatur von etwa 1050°C. Zur Berechnung der Tiefe die diesem Druck entspricht, wurde die durchschnittliche Dichte der Kruste mit 2,7 g/cm³ angenommen. Daraus resultiert, dass sich die Granulite in einer Tiefe von mindestens 70 km befanden. Um 333 Ma kommt es zur Intrusion verschiedener Granite. Ein Ar-Ar Alter aus dem Schiefermantel wird ebenfalls mit 333 Ma angegeben. Die Metamorphose-Bedingungen des Schiefermantels werden auf 2,2 kbar und 600°C bestimmt. Geht man nun davon aus, dass die Kerngranulite durch ihren Aufstieg die Wärmequelle für die Metamorphisierung der Schieferhülle waren und es durch isothermale, schnelle Druckentlastung zur Bildung der granitischen Schmelzen kam, ergibt sich daraus, dass sich bei 333 Ma die Granulite nur noch in einer Tiefe von 8 km ($P = 2,2$ kbar) befanden, bei einer Temperatur von 600°C. Es ergeben sich somit Aufstiegsraten von etwa 9 mm/a bzw. Abkühlraten von 60°C/Ma. Diese Werte gelten nur für den Teil des Metamorphosepfades, der die isothermale Dekompression betrifft. Romer und Rötzler (2001) ermitteln ähnliche Abkühlraten mit Hilfe der von ihnen für Monazit, Zirkon, Titanit und Biotit ermittelten Altersdaten. Sie ermitteln für Monazit ein Alter von $338,0 \pm 0,5$ Ma, für Zirkon $341,5 \pm 0,8$ Ma und für Titanit ein Alter von $342,0 \pm 0,8$ Ma. Das bestimmte Alter für Biotit ist $323,0 \pm 2,3$ Ma. Die Autoren haben zwei verschiedene Modellierungen anhand der folgenden Annahmen durchgeführt:

Für das erste Modell gehen Romer und Rötzler (2001) davon aus, dass die Alter von Zirkon und Titanit Bildungsalter sind. Für Monazit wird ein Abkühlalter angenommen. Es wurden zwei unterschiedliche Schließtemperaturen von 950 und 750 °C für die Berechnungen angenommen. Mit diesen Randbedingungen berechnen Romer und Rötzler (2001) Abkühlraten von 25-50°C/Ma bzw. Hebungsrate von 9-18 mm/a (für T_c Monazit = 950°C) und 14-28 mm/a bzw. 75-150°C/Ma (für T_c Monazit = 750°C). Auch für Biotit wird ein Abkühlalter angenommen und mit zwei unterschiedlichen Schließtemperaturen für Biotit von 450 und 350°C, wurde der weitere Abkühlpfad modelliert. Es ergibt sich eine deutliche Abflachung des Metamorphosepfades. Als Hebungsrate bzw. Abkühlgeschwindigkeiten ergeben sich für die unterschiedlichen Schließtemperaturen von Biotit 2 mm/a und 33°C/Ma bzw. 1,8 mm/a bzw. 40°C/Ma.

Für das zweite Modell wird davon ausgegangen, dass es sich bei den bestimmten Altern von Zirkon und Titanit um Abkühlalter handelt. Für diese beiden Minerale werden 3 verschiedene Schließtemperaturen modelliert: 1050, 950 und 850°C. Die Schließtemperatur von Monazit wird in diesem Modell mit 750°C angenommen. Damit ergeben sich Abkühlraten von 75-150°C/Ma und eine Hebungsrate von 14-28 mm/a für die höchste angenommene Schließtemperatur von 1050°C. Für die Schließtemperatur von 950°C ergeben sich Werte von 6-12 mm/a und 50-100°C/Ma. Für die niedrigste Schließtemperatur ergibt sich eine Hebungsrate von 2-5 mm/a und eine Abkühlrate von 25-50°C/Ma. Für Biotit werden die gleichen Annahmen getroffen wie in Modell 1. Daraus ergeben sich für den flacheren Metamorphose-Pfad Hebungsrate von <0,2mm/a und Abkühlraten von 20 bzw. 27°C/Ma.

Die beste Übereinstimmung mit den hier ermittelten Abkühlraten ergibt sich für das Modell 1, sowohl für den sehr steilen Dekompressionspfad als auch für den flacheren Metamorphosepfad. Die hier bestimmten Abkühlraten für den steilen Dekompressionspfad entsprechen dem unteren Bereich der Werte, die mit einer angenommenen Schließtemperatur von 750°C für Monazit modelliert wurden. Die Granatgneise des Cordieritgneis-Komplexes

erreichen ihr Metamorphose-Maximum bei 740°C und 6,5 kbar. Geht man davon aus, dass die Metamorphisierung dieser Gesteine durch ein Verschweissen mit den heißen Kerngranuliten hervorgerufen wird, bedeutet dies, dass nach dem Verschweissen dieser Einheiten diese einem gemeinsamen Abkühlpfad folgen. Dieser verläuft nach den Modellierungen von Romer und Rötzler (2001) deutlich flacher, als der Dekompressionspfad der Kerngranulite. Die hier mit Hilfe von O-Isotopen bestimmte Abkühlrate für den Granatgneis von 38°C spiegelt den flacheren Abschnitt des Metamorphosepfades wieder. Hier wird eine gute Übereinstimmung mit der Modellierung, bei der eine Schließtemperatur von 350°C für Biotit angenommen wurde, erzielt.

Kapitel 16

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden methodische Untersuchungen zur LASER-Fluorinierung und zur massenspektrometrischen Messung der Probengase durchgeführt. Soweit es möglich war, wurden Verbesserungen der Messtechnik vorgenommen. Es konnte belegt werden, dass die hier angewandten Methoden für hochauflösende Thermometrie mit Hilfe von Sauerstoffisotopen geeignet sind.

Es konnte ferner gezeigt werden, dass sehr geringe Probenmengen zur Analyse ausreichen und dass Untersuchungen an einzelnen Mineralkörnern möglich sind. Aufgrund der geringen Probenmengen und bei einer hinreichend genauen Reproduzierbarkeit, eignen sich die hier angewandten Analysemethoden um Fragen der Gleichgewichtseinstellung komplexer Mineralparagenesen hochmetamorpher Gesteine zu untersuchen.

Die benötigten Probenmengen liegen bei 3 - 30 μmol für die Analyse mit CO_2 -Laser - und bei etwa 250 nmol für die In-Situ-Technik in Kombination mit continuous-flow Technik. Die Messgenauigkeit der einzelnen Apparaturen liegt zwischen 0,12‰ und 0,35‰. Im Besonderen eignen sich UV-Laser zur In-Situ-Analyse von Dickschliffen. Mit geeigneten Präparationsmethoden ist auch mit CO_2 -Lasern in gewissem Maße In-Situ-Analytik möglich, wenn auch nicht mit der räumlichen Auflösung wie bei UV-Lasern. Als besonders günstig für den Betrieb von Laserfluorinations-Anlagen haben sich die Minimierung von Volumina von Probenkammer, Ventilen und Leitungen erwiesen. Darüber hinaus erwiesen sich Membranventile mit sehr niedrigen Leckraten als gut geeignet. Besonders störend sind Stickstoff-Fluor Verbindungen bei den Analysen. Durch diese Verbindungen wird im Speziellen die Analyse von $\delta^{17}\text{O}$ gestört.

Im Falle von Isotopengleichgewichten können Temperaturen bestimmt werden, die dem Höhepunkt der thermischen Entwicklung eines Krustensegments entsprechen, während aus Mineralungleichgewichten Abkühlungsgeschwindigkeiten von Orogenen abgeschätzt werden können.

Mit der hier angewandten Methode Temperaturen aus Fraktionierungskoeffizienten und den gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zu berechnen, ist es möglich peaknahe Temperaturen der Metamorphose abzuleiten, auch bei partieller Rücksetzung von O-Isotopen Gleichgewichten. Granat erweist sich für diese Methode als besonders geeignet, da die Fraktionierungskoeffizienten experimentell gut bestimmt sind und er sich nicht so refraktär verhält wie z. B. Disthen. Die maximalen Temperaturen liegen zwischen 915 und 1060°C, wobei 915°C geringfügig von den anderen Proben abweicht. Von 6 Proben liegen 5 zwischen 1005 und 1060°C. Diese Daten befinden sich in sehr guter Übereinstimmung mit den maximalen P-T-Daten von Rötzler et al. (1998) und Rötzler und Romer (2001) mit etwa 23 kbar und 1050°C. Die Proben hier stellen folglich ein weiteres Beispiel guter Übereinstimmung von Kationen-Austausch-Thermometrie und Sauerstoff-Isotopen-Thermometrie dar (siehe auch Moecher und Sharp (1999) und Ghent

und Valley (1998)).

Für den Granat des felsischen Granulits 161 und des mafischen Granulits 1851 kann die Homogenität der Sauerstoff-Isotopieen nachgewiesen werden. Im deutlichen Gegensatz dazu kann für die Probe des Cordieritgneis-Komplexes eine eindeutige Inhomogenität der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für die Phasen des Granatgneises aufgezeigt werden.

Für einen Granat-Peridotit 160 konnten ebenfalls weitestgehend homogene $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für Granat ermittelt werden. Diese entsprechen mit Werten zwischen 5,08 und 5,33‰ einer typischen Mantelisotopie.

Das von Kröner et al. (1998), Baumann et al. (1995), von Quadt (1993) und Romer und Rötzler (2001) bestimmte Alter der Metamorphose von 340 Ma kann hier durch Altersdatierungen mit Hilfe der EMS an Monaziten gestützt werden, wogegen das von Baumann et al. (1997) bestimmte Alter für Monazite von 315 Ma hier nicht bestätigt werden kann.

Die hier modellierten Abkühlgeschwindigkeiten liegen zwischen 50 und 80°C/Ma. Diese Werte stimmen mit den von Romer und Rötzler (2001) modellierten Daten gut überein. Solche Abkühlraten entsprechen Hebungsraten von mehr als 9 mm/a. Diese liegen deutlich höher als publizierte Daten von etwa 3,6 mm/a (Henk 1995) bzw. von 2,4 mm/a (6°C/Ma) (Baumann et al. 1997). Reinhardt und Kleemann (1994) geben als minimale Aufstiegsraten für das SGM 3 mm/a an. Schmaedicke und Evans (1997) erzielen ähnliche Abkühlraten wie die hier ermittelten für granatführende Ultramafite des Erzgebirges.

Aus diesen Beobachtungen lassen sich für die Entwicklung der untersuchten Proben folgende Aussagen treffen: Wie für viele der HP-HT Granulite in den östlichen Varisciden ergibt sich auch für die Granulite des Sächsischen Granulitgebirges aus den Abkühlraten eine nahezu isothermale Abkühlung (ITC). Das maximale Metamorphosestadium wurde während des Maximums der Kontinent-Kontinent-Kollision während der variscischen Orogenese erreicht (Bröcker und Klemd 1996; Kryza et al. 1996; Carswell und O'Brian 1993). Für die hier untersuchten Granulite kann kein Stadium festgestellt werden, in dem sich die Gesteine in einem tieferen Krustenniveau stagnierten und es zu einer vollständigen Reequilibrierung kam. In den Granuliten des Sächsischen Granulitgebirges sind Mineral-Gleichgewichte erhalten geblieben, sowohl was die Kationen-Verteilungen als auch die Sauerstoff-Isotopie angeht. Die Orogenese führt zu einer zu mächtigen, gravitativ instabilen Kruste. Als Folge kommt es zu einem gravitativen Kollaps des Orogens, welcher sich zu einer Extension führt, in deren Rahmen es zu dem Aufstieg des Sächsischen Granulitgebirges kommt. Der rasche Aufstieg der Granulite ist nach Reinhardt und Kleemann (1994) und Kroner (1995) auf eine asymmetrische krustale Extension im Visé entlang einer low angle detachment zone zurückzuführen.

Literatur

- Asprey, L. B. (1976). The Preparation of Very Pure Fluorine Gas. *Journal of Fluorine Chemistry* 7, 359–361.
- Baumann, N., J. Pilot, C. D. Werner, und W. Todt (1997). Zur Geochronologie und Isotopengeochemie des Sächsischen Granulitgebirges. *Terra Nostra* 97(5), 19–22.
- Baumann, N., J. Pilot, C. D. Werner, W. Todt, J. L. Wendt, und A. W. Hofmann (1995). Datierungen im Sächsischen Granulitgebirge. *Terra Nostra* 95(8), 81.
- Beaudoin, G. und B. Taylor (1994). High precision and spatial resolution sulfur isotope analysis using MILES laser microprobe. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(22), 5055–5063.
- Bechtel, A. (1988). Die interne Fraktionierung der Sauerstoffisotope im Experiment und in der Natur: Der Beitrag von Sauerstoffisotopenuntersuchungen zur Klärung hydrothermalen Prozesse. Master's thesis, Universität Bonn.
- Behr, H. J. (1961). Beiträge zur petrographischen und tektonischen Analyse des Sächsischen Granulitgebirges. *Freiberger Forschungshefte h c 119*, 146 Seiten.
- Behr, H. J. (1978). Subfluenz-Prozesse im Grundgebirgs-Stockwerk Mitteleuropas. *Zeitschrift der geologischen Gesellschaft* 129, 283–318.
- Bergner, R. (1990). Vergleichende Untersuchungen an temperaturbetont metamorphisierten Gesteinen des Saxothuringikums. *Freiberger Forschungshefte C439*, 6–68.
- Berman, R. G. (1991). Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications. *Canadian Mineralogist* 29, 833–855.
- Borthwick, J. und R. S. Harmon (1982). A note regarding ClF₃ as an alternative to BrF₅ for oxygen isotope analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1665–1668.
- Bowie, S. H. U. und J. E. T. Horne (1953). Cheralite, a new mineral of the monazite group. *Mineralogical Magazine* 30, 93–99.
- Brand, W. A. (1996). High Precision Isotope Monitoring Techniques in Mass Spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* 31, 225–235.
- Bröcker, M. und R. Klemd (1996). Ultrahigh-Pressure Metamorphism in the Snieznik Mountains (Sudetes, Poland): P-T Constraints and Geological Implications. *The Journal of Geology* 104, 417–433.
- Carswell, D. A. und P. J. O'Brian (1993). Thermobarometry and Geotectonic Significance of High-Pressure Granulites: Examples from the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif in Lower Austria. *Journal of Petrology* 34(3), 427–459.
- Castle, J. E. und P. L. Surman (1969). The self-diffusion of oxygen in magnetite: The effect of anion vacancy concentration and cation distribution. *Journal of Physical Chemistry* 73, 632–634.

- Chacko, T., X. Hu, T. K. Mayeda, N. R. Clayton, and J. R. Goldsmith (1996). Oxygen isotope fractionations in muscovite, phlogopite and rutile. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(14), 2595–2608.
- Chiba, H., T. Chacko, N. R. Clayton, and J. R. Goldsmith (1989). Oxygen isotope fractionations involving diopside, forsterite, magnetite and calcite: application to geothermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2985–2995.
- Clayton, N. R., J. R. Goldsmith, and T. K. Mayeda (1989). Oxygen isotope fractionation in quartz, albite, anorthite and calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 725–733.
- Clayton, N. R. and T. K. Mayeda (1963). The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27, 43–52.
- Coghlán, R. A. (1990). *Studies in diffusional transport: grain boundary transport of oxygen, strontium and REE's in garnet and thermal history of granitic intrusion in south-central Maine using oxygen isotopes*. Ph. D. thesis, Brown University, Providence, Rhode Island. unpublished.
- Connolly, C. and K. Muehlenbachs (1988). Contrasting oxygen diffusion in nepheline, diopside and other silicates and their relevance to isotopic systematics in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1585–1591.
- Deer, W. A., R. A. Howie, and Z. J. (1977). *An Introduction to the rock forming minerals*. Longman Group Limited, London. 10th Impression, 528 pp.
- Deer, W. A., R. A. Howie, and Z. J. (1992). *An Introduction to the rock forming minerals*. Longman Scientific & Technical, London. 2nd Edition, 696 pp.
- Dennis, P. F. (1984). Oxygen self-diffusion in quartz under hydrothermal conditions. *Journal of Geophysical Research* 89(B6), 4047–4057.
- Derdau, D., R. Freer, and K. Wright (1998). Oxygen diffusion in anhydrous sanidine feldspar. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 133, 199–204.
- Dobmeier, C. and R. Simmat (2002). Post-Grenvillian transpression in the Chilka Lake area, Eastern Ghats Belt-implications for the geological evolution of peninsular India. *Precambrian Research* 113(3-4), 243–268.
- Dodson, M. H. (1973). Closure temperatures in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 40, 259–274.
- Edwards, K. J. and J. W. Valley (1998). Oxygen isotope diffusion and zoning in diopside: the importance of water fugacity during cooling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(13), 2265–2277.
- Eiler, M. J., L. P. Baumgartner, and J. W. Valley (1992). Intercrystalline stable isotope diffusion: a fast grain boundary model. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 112, 543–557.
- Eiler, M. J., J. W. Valley, and L. P. Baumgartner (1993). A new look at stable isotope thermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2571–2583.
- Ellis, D. J. and D. H. Green (1979). An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 71, 13–22.
- Elphick, S. C. and C. M. Graham (1990). Hydrothermal oxygen diffusion in diopside at 1 kbar, 900–1200 °C, a comparison with oxygen diffusion in forsterite and constrains on oxygen isotope disequilibrium in peridotite nodules. *Terra Abstracts* 7, 72.

- Elphick, S. C., C. M. Graham, und P. F. Dennis (1988). An ion microprobe study of anhydrous oxygen diffusion in anorthite: a comparison with hydrothermal data and some geological implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 100, 490–495.
- Elsenheimer, D. und J. W. Valley (1992). In situ oxygen isotope analysis of feldspar and quartz by Nd:YAG laser microprobe. *Chemical Geology* 101, 21–42.
- Farquhar, J., T. Chacko, und B. R. Frost (1993). Strategies for high-temperature oxygen isotope thermometry: a worked example from the Laramie Anorthosite Complex, Wyoming, USA. *Earth and Planetary Science Letters* 117, 407–422.
- Farquhar, J. und D. Rumble III (1998). Comparison of oxygen isotope data obtained by laser fluorination of olivine with KrF excimer laser and CO₂ laser. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(18), 3141–3149.
- Farver, J. R. (1989). Oxygen self-diffusion in diopside with application to cooling rate determinations. *Earth and Planetary Science Letters* 92, 386–396.
- Farver, J. R. und B. Giletti (1985). Oxygen diffusion in amphibole. *Chemical Geology* 49, 179–185.
- Farver, J. R. und B. Giletti (1989). Oxygen and strontium diffusion kinetics in apatite and potential applications to thermal history determinations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 1621–1631.
- Farver, J. R. und R. A. Yund (1990). The effect of hydrogen, oxygen and water fugacity on oxygen diffusion in alkali feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2953–2964.
- Farver, J. R. und R. A. Yund (1991). Oxygen diffusion in quartz: Dependence on temperature and water fugacity. *Chemical Geology* 90, 55–70.
- Fiebig, J., U. Wiechert, D. Rumble III, und J. Hoefs (1999). High-precision in-situ oxygen isotope analysis of quartz using an ArF-laser. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(5), 1097–1118.
- Förster, H.-J. (1998). The chemical composition of REE-Y-Th-U rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany, Part I: The monazite-(Ce)-brabantite solid solution series. *American Mineralogist* 83, 259–272.
- Fortier, S. M. und B. J. Giletti (1989). An Empirical Model for Predicting Diffusion Coefficients in Silicate Minerals. *Science* 245, 1481–1484.
- Fortier, S. M. und B. J. Giletti (1991). Volume self-diffusion of oxygen in biotite, muscovite, and phlogopite micas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1319–1330.
- Fortier, S. M. und A. Lüttge (1995). An experimental calibration of the temperature dependence of oxygen isotope fractionations between apatite and calcite at high temperature 350–800 °C. *Chemical Geology* 125, 281–290.
- Foulliac, A. M. und J. P. Girard (1996). Laser oxygen analysis of silicate/oxygen grain separates: evidence for a grain size effect? *Chemical Geology* 130, 31–54.
- Franke, W. (1993). The Saxonian Granulites: a metamorphic core complex? *Geologische Rundschau* 82(3), 505–515.
- Franz, G., G. Andrehs, und D. Rhede (1996). Crystal chemistry of monazite and xenotime from Saxothuringian-Moldanubian metapelites, NE Bavaria, Germany. *European Journal of Mineralogy* 8, 1097–1118.
- Freer, R. und P. F. Dennis (1982). Oxygen diffusion studies I. A preliminary ion microprobe investigation of oxygen diffusion in some rock-forming minerals. *Mineralogical Magazine* 45, 179–192.

- Freer, R., K. Wright, H. Kroll, und J. Göttlicher (1997). Oxygen diffusion in sanidine feldspars and a critical appraisal of oxygen isotope-mass-effect measurements in non-cubic materials. *Philos Mag A* 75, 485–503.
- Friedländer, G. und J. W. Kennedy (1962). *Lehrbuch der Kern- und Radiochemie*. Verlag Karl Thimig, München.
- Friedman, I. und J. R. O’Niel (1977). Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *Geological Survey Professional Papers*, 440KK.
- Fuhrman, M. L. und D. H. Lindsley (1988). Ternary-feldspar modeling and thermometry. *American Mineralogist* 73(3), 201–215.
- Geiger, C. A. und A. Feenstra (1997). Molar volumes of mixing of almandine-pyrope and almandine-spessartine garnets and the crystal chemistry and thermodynamic-mixing properties of the aluminosilicate garnets. *American Mineralogist* 82, 571–581.
- Ghent, E. D. und J. W. Valley (1998). Oxygen isotope study of quartz-Al₂SiO₅ pairs from the Mica Creek area, British Columbia: implications for the recovery of peak metamorphic temperatures. *Journal of Metamorphic Geology* 16, 223–230.
- Giletti, B. J. (1986). Diffusion effects on oxygen isotope temperatures of slowly cooled igneous and metamorphic rocks. *Earth and Planetary Science letters* 77, 218–229.
- Giletti, B. J. und T. F. Anderson (1986). Studies in Diffusion, II. Oxygen in phlogopite micas. *Earth and Planetary Science letters* 77, 218–229.
- Giletti, B. J. und K. C. Hess (1988). Oxygen diffusion in magnetite. *Earth and Planetary Science letters* 89, 115–122.
- Giletti, B. J., M. P. Semet, und R. A. Yund (1978). Studies in Diffusion, III. Oxygen in feldspars: an ion microprobe determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 45–57.
- Gorokhov, I. M., E. B. Anderson, N. N. Melnikov, F. P. Mitrofanov, E. P. Kutuyavin, M. B. Bizunok, und O. N. Rocheva (1987). Geochronology of metamorphic rocks of the Sächsische Granulitgebirge. *ZfI Mitteilungen* 133, 43–62.
- Grew, E. S. (1986). Petrogenesis of kornepirine in Waldheim, Saxony. *Zeitschrift geologische Wissenschaft* 14, 525–558.
- Grew, E. S. (1989). A second occurrence of kornepirine in Waldheim, Saxony. *Zeitschrift geologische Wissenschaft* 17, 67–76.
- Hagen, B. (1994). Thermometrie und Geochemie an Gesteinen des Sächsischen Granulitgebirges. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Universität Bonn.
- Henk, A. (1995). Variscan exhumation of the Saxonian Granulite Massif - preliminary results from two-dimensional thermal-kinematic modeling. *Terra Nostra* 95(8), 29–35.
- Heuse, T., M. Kurze, und R. E. (1994). Paläontologischer Nachweis von Oberproterozoikum (Vendium) in der Zone Münchberg-Frankenbergr. *Neues Jahrbuch Geologie Paläontologie, Monatshefte*, 95–107.
- Hoernes, S., R. Hoffbauer, und E. Fiorentini (1994). Oxygen isotope fractionation patterns in high-grade rocks from Sri Lanka as a key for the reconstruction of physical conditions during cooling. *Journal of the Geological Society of Sri Lanka* 5, 59–68.
- Hoffbauer, R., S. Hoernes, und E. Fiorentini (1994). Oxygen isotope thermometry based on a refined increment method and its application on granulite-grade rocks from Sri Lanka. *Precambrian Research* 66, 199–220.

- Hoffbauer, R. und B. Spiering (1994). Petrologic phase equilibria and stable isotope fractionations of carbonate-silicate parageneses from granulite-grade rocks of Sri Lanka. *Precambrian Research* 66, 325–349.
- Holland, T. J. B. (1980). The reaction albite=jadeite+quartz determined experimentally in the range 600–1200 °C. *American Mineralogist* 65, 129–134.
- Holland, T. J. B. (1990). Activities of components in omphacite solid solutions. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 105, 446–453.
- Hovis, G. L. und A. Graeme-Barber (1997). Volumes of K-Na mixing for low albite-microcline crystalline solutions at elevated temperature: A test of regular solution thermodynamic models. *American Mineralogist* 82, 158–164.
- Jäger, E. und A. Watznauer (1969). Einige Rb/Sr-Datierungen an Granuliten des Sächsischen Granulitgebirges. *Mitteilungsberichte Deutsch Akademischen Wissenschaft* 11, 420–426.
- Jenkin, G. R. T., A. E. Fallick, und C. M. Farrow (1989). *Cool: Computer program for modelling stable isotopes in cooling closed systems*. SURRC. SURRC, 113 pp.
- Jenkin, G. R. T., C. M. Farrow, A. E. Fallick, und D. Higgins (1994). Oxygen isotope exchange and closure temperatures in cooling rocks. *Journal of Metamorphic Geology* 12, 221–235.
- Jones, A. M., P. Iacumin, und E. D. Young (1999). High-resolution $\delta^{18}\text{O}$ analysis of tooth enamel phosphate by isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry and ultraviolet laser fluorination. *Chemical Geology* 153, 241–248.
- Kieffer, S. W. (1982). Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals: Application to Phase Equilibria, Isotopic Fractionation and High-Pressure Thermodynamic Properties. *Reviews of Geophysics and Space Physics* 20(4), 827–849.
- Klaska, R. und E. S. Grew (1991). The crystal structure of B-free kornerupine: Conditions favouring the incorporation of variable amounts of B through $^{[4]}\text{B} \rightleftharpoons ^{[4]}\text{Si}$ substitution in kornerupine. *American Mineralogist* 76(4), 1824–1835.
- Kohn, M. J. und J. W. Valley (1998a). Effects of cation substitution in garnet and pyroxene on equilibrium oxygen isotope fractionations. *Journal of Metamorphic Geology* 16, 625–639.
- Kohn, M. J. und J. W. Valley (1998b). Obtaining equilibrium oxygen isotope fractionations from rocks: theory and examples. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 132, 209–224.
- Koziol, A. M. und R. C. Newton (1995). Redetermination of the anorthite breakdown reaction and improvement of the plagioclase-garnet- Al_2SiO_5 -quartz geobarometer. *American Mineralogist* 80, 1252–1260.
- Krogh, E. J. (1988). A garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer—a reinterpretation of existing experimental data. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 99, 44–48.
- Kröner, A., P. Jaeckel, T. Reischmann, und U. Kroner (1998). Further evidence for an early Carboniferous (340 Ma) age of high-grade metamorphism in the Saxonian granulite complex. *Geologische Rundschau* 86, 751–766.
- Kroner, U. (1995). Postkollisionale Extension am Nordrand der Böhmisches Masse - Die Exhumierung des Sächsischen Granulitgebirges. *Freiberger Forschungshefte C457*, 114 Seiten, 68 Abb.
- Krylov, D. P. (1982). Oxygen isotopes distribution in polymetamorphic complexes. *Geochim. Intl.* 6, 31–36.

- Krylov, D. P. (1985). Model temperatures estimated using oxygen isotopic distribution. *Doklady Akad. Nauk SSSR* 285(5), 1201–1204. Trans. USSR Acad. Sci.
- Kryza, R., C. Pin, und D. Vielzeuf (1996). High-pressure granulites from the Sudetes (south-west Poland): evidence of crustal subduction and collisional thickening in the Variscan belt. *Journal of Metamorphic Geology* 14, 531–546.
- Kyser, T. K. (1986). Stable Isotope Variations in the Mantle. In J. W. Valley, H. P. J. Taylor, und R. O’Neil, J (Eds.), *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*, Volume 16, pp. 141–164. Mineralogical Society of America.
- Lichtenstein, U. (1989). *Gleichgewichtsverteilung und Kinetik des Sauerstoffisotopen-Austausches im System Granat-Wasser*. Ph. D. thesis, Universität Bonn.
- Lichtenstein, U. und S. Hoernes (1992). Oxygen isotope fractionation between grossular-spessartine garnet and water : an experimental investigation. *European Journal of Mineralogy* 4, 239–249.
- Maiman, T. H. (1960). Stimulated optical radiation in ruby. *Nature* 187, 493–494.
- Mattey, D., D. Lowry, und C. MacPherson (1994). Oxygen isotope composition of mantle peridotite. *Earth and Planetary Science letters* 128, 231–241.
- Mattey, D. und C. MacPherson (1993). High precision oxygen isotope microanalysis of ferromagnesian minerals by laser fluorination. *Chemical Geology* 105, 305–318.
- Matthews, A. (1994). Oxygen isotope geothermometers for metamorphic rocks. *Journal of Metamorphic Geology* 12, 211–219.
- Matthews, A., J. R. Goldsmith, und R. N. Clayton (1983). Oxygen isotope fractionations involving pyroxenes: the calibration of mineral-pair geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 631–644.
- Metzner, C. und W. Grimmeisen (1990). MONA—a userfriendly computer-program for calculating the modal mineralogy of rocks from chemical analyses. *EJM* 2, 735–738.
- Moecher, D. P. und Z. D. Sharp (1999). Comparison of conventional and garnet-alumosilicate-quartz O isotope thermometry: Insights for mineral equilibration in metamorphic rocks. *American Mineralogist* 84, 1287–1303.
- Montel, J.-M., S. Foret, M. Veschambre, C. Nicollet, und A. Provost (1996). Electron microprobe dating of monazite. *CG* 2043, –.
- Moore, D. K., D. J. Cherniak, und E. B. Watson (1998). Oxygen diffusion in rutile from 750 to 1000 °C and 0.1 to 1000 MPa. *American Mineralogist* 83, 700–711.
- Muehlenbachs, K. und I. Kushiro (1974). Oxygen isotope exchange and equilibrium of silicates with CO₂ or O₂. *Carnegie Institute of Washington Yearbook* 73, 232–236.
- Nier, A. O. (1950). A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Physical Reviews* 77, 789–793.
- Pacaud, J., J. Ingrin, und O. Jaoul (1999). High temperature diffusion of oxygen in sythetic diopside measured by nuclear reaction analysis. *Mineralogical Magazine* 63(5), 673–686.
- Pack, A. (2000). *Tracing the origin of oxide inclusions in continuously casted steel using stable oxygen isotopes-An interdisciplinary approach*. Ph. D. thesis, Universität Bonn. unveröffentlichte Dissertation.
- Pattison, D. R. M. und R. C. Newton (1989). Reversed experimental calibration of the garnet-clinopyroxen Fe-Mg exchange thermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 101, 87–103.

- Pownceby, M. I., V. J. Wall, und H. S. C. O'Neill (1987). Fe-Mn partitioning between garnet and ilmenite: experimental calibration and applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 97, 116–126.
- Rauche, H. (1994). Kinematics and timing of the ductile to brittle transition in mylonites from the Elbe zone-Erzgebirge border shear zone (Mid-Saxonian fault, eastern Saxothuringian). *Journal of the Czech Geological Society* 39, 88–89.
- Reiche, M. und H.-J. Bausch (1984). Entmischungsdstrukturen in Pyroxenen aus eklogitischen Gesteinen. *Freiberger Forschungshefte C393*, 19–33.
- Reinhardt, J. und U. Kleemann (1994). Extensional unroofing of lower granulitic crust and related low-pressure, high-temperature metamorphism in the Saxonian Granulite Massif, Germany. *Tectonophysics* 238, 71–94.
- Romer, R. L. und J. Rötzler (2001). P-T-t evolution of ultrahigh-temperature granulites from the Saxon Granulite Massif, Germany. Part II: Geochronology. *Journal of Petrology* 42(11), 2015–2032.
- Rosenbaum, J. M. und D. Matthey (1995). Equilibrium garnet-calcite oxygen isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(13), 2839–2842.
- Rötzler, J. (1989). *Petrologische, geochemische und geothermobarometrische Untersuchungen zur Petrogenese der mittel- und hochgradigen Metapelite und der pyroxenfreien Granulite des Sächsischen Granulitgebirges*. Ph. D. thesis, Bergakademie Freiberg.
- Rötzler, J. (1992). Zur Petrogenese im Sächsischen Granulitgebirge. Die pyroxenfreien Granulite und Metapelite. *Geotektonische Forschung* 77, 1–100.
- Rötzler, J. (1994). Excursion Guide. In P. Bankwitz und A. Frischbutter (Eds.), *Excursion Guide, 11th International Conference on Basement Tectonics '94*, pp. 7–52.
- Rötzler, J., H. Budzinski, und G. Budzinski (1994). Evidence for Early Variscian very high temperature ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) - high pressure metamorphism of garnet-clinopyroxene granulites in the Saxon Granulite Massif, Germany. *Beihefte zum European Journal of Mineralogy* 6, 234.
- Rötzler, J., B. Hagen, und H. S. (1998). Ultra high-temperature high-pressure metamorphism in the Saxon Granulite Massif, Germany. *Terra Nostra* 98(2), 130–131.
- Rötzler, J. und R. L. Romer (2001). P-T-t constraints on the exhumation of ultrahigh-temperature granulites from Saxony, Germany. Part I: Thermobarometry. *Journal of Petrology* 42(11), 1995–2014.
- Rumble III, D., J. Farquhar, E. D. Young, und C. P. Christensen (1998). In situ oxygen isotope analysis with an excimer laser using F_2 and BrF_5 reagents and O_2 as an analyte. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(19), 4229–4234.
- Ryerson, F. J. und K. D. McKeegan (1994). Determination of oxygen self-diffusion in akermanite, anorthite, diopside, and spinel: Implications for isotopic anomalies and the thermal histories of Ca-Al-rich inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(17), 3713–3734.
- Santrock, J., A. Studley, und J. M. Hayes (1985). Isotopic Analyses Based on the Mass Spectrum of Carbon Dioxide. *Analytical Chemistry* 57, 1444–1448.
- Schmaedicke, E. und B. W. Evans (1997). Garnet-bearing ultramafic rocks from the Erzgebirge, and their relation to other settings in the Bohemian Massif. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 127, 57–74.

- Schütze, H. (1980). Der Isotopenindex - eine Inkrementmethode zur näherungsweise Berechnung von Isotopenaustauschgleichgewichten zwischen kristallinen Substanzen. *Chemie der Erde* 39, 321–334.
- Sharp, Z. D. (1991). Determination of oxygen diffusion rates in magnetite from natural isotopic variations. *Geology* 19, 653–656.
- Sharp, Z. D. (1992). In situ laser microprobe technique for stable isotope analysis. *Chemical Geology* 101, 3–19.
- Sharp, Z. D. (1995). Oxygen isotope geochemistry of the Al₂SiO₅ polymorphs. *American Journal of Science* 295, 1058–1076.
- Sharp, Z. D., B. J. Giletti, und H. S. J. Yoder (1991). Oxygen diffusion rates in quartz exchanged with CO₂. *Earth and Planetary Science letters* 107, 339–348.
- Sharp, Z. D. und G. R. T. Jenkin (1994). An empirical estimate of the diffusion rate of oxygen in diopside. *Journal of Metamorphic Geology* 12, 89–97.
- Sharp, Z. D., J. R. O’Neil, und E. J. Essene (1988). Oxygen isotope variations in granulite-grade iron formations: constraints on oxygen diffusion and retrograde isotopic exchange. *Chemical Geology* 107, 339–348.
- Simmat, R. und M. M. Raith (1998). EPMA monazite dating of metamorphic events in the Eastern Ghats Belt of India. *BEJM* 10, 276.
- Spear, F. S. (1993). *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time-Paths*. Washington: Mineralogical Society of America. Monography, 798 pp.
- Spear, F. S. und J. T. Cheney (1987). A petrogenetic grid for pelitic schists in the system SiO₂-Al₂O₃-FeO-MgO-K₂O-H₂O. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 101, 149–164.
- Spicuzza, M. J., J. W. Valley, M. J. Kohn, J. P. Girard, und A. M. Fouillac (1998). The rapid heating defocused beam technique: a CO₂-laser-based method for highly precise and accurate determination of δ¹⁸O values for quartz. *Chemical Geology* 144, 195–203.
- Taylor, H. P. und S. Epstein (1962). Relationship Between O¹⁸/O¹⁶ Ratios in Coexisting Minerals of Igneous and Metamorphic Rocks. *Bulletin of the Geological Society of America* 73, 461–480.
- Tennie, A., R. Hoffbauer, und S. Hoernes (1998). The oxygen isotope fractionation behaviour of kyanite in experiment and nature. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 133, 346–355.
- Valley, J. W., J. R. Chiarenzelli, und J. M. McLelland (1994). Oxygen isotope geochemistry of zircon. *Earth and Planetary Science letters* 126, 187–206.
- Vinogradov, V. I. und B. G. Pokrovsky (1987). O-18 and Rb-Sr systematics in metamorphic rocks of the Saxonian granulite massif. *ZfI-Mitteilungen* 133, 73–87.
- von Quadt, A. (1993). The Saxonian Granulite Massif: new aspects from geochronological studies. *Geologische Rundschau* 82(3), 516–530.
- Watson, E. B. und D. J. Cherniak (1997). Oxygen diffusion in zircon. *Earth and Planetary Science letters* 148, 527–544.
- Watznauer, A. (1974). Beitrag zur Frage des zeitlichen Ablaufes der Granulitgenese (Sächsischen Granulitgebirge). *Krystallinikum* 10, 181–192.
- Wenner, B. W. und J. Hugh, P. T. (1974). D/H and O¹⁸/O¹⁶ studies of serpentinisation of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 1255–1286.

- Werner, C. D. (1987). Saxonian Granulites - a contribution to the geochemical diagnosis of original rocks in high metamorphic complexes. *Gerlands Beiträge zur Geophysik* 96, 271–290.
- Werner, C. D. (1994). Granulite des Saxothuringikums. *European Journal of Mineralogy* 6(Beiheft 2), 44 Seiten.
- Werner, O. und S. Reich (1997). ^{40}Ar - ^{39}Ar -Abkühlalter von Gesteinen mit unterschiedlicher P-T-Entwicklung aus dem Schiefermantel des Sächsischen Granulitgebirges. *Terra Nostra* 97(5), 196–198.
- Wiechert, U. und J. Hoefs (1995). An excimer laser-based micro analytical preparation technique for in-situ oxygen isotope analysis of silicate and oxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(19), 4093–4101.
- Young, E. D., D. W. Cottus, und D. Kapitan (1998). UV laser ablation and irm-GCMS microanalysis of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ with application to a calcium-aluminium-rich inclusion from the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(18), 3161–3168.
- Young, E. D., M. L. Fogel, D. Rumble III, und T. C. Hoering (1998). Isotope-ratio-monitoring of O_2 for microanalysis of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ in geological materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(18), 3087–3094.
- Yund, R. A. und T. F. Anderson (1978). The effect of water, pressure and strain on Al/Si order-disorder kinetics in feldspar. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 72, 297–302.
- Zheng, Y.-F. (1991). Calculation of oxygen isotope fractionation in metal oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 2299–2307.
- Zheng, Y.-F. (1993). Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 1079–1091.
- Zheng, Y.-F. (1995). Oxygen isotope fractionations: Application to paleotemperature determination. *Chemical Geology* 127, 177–187.
- Zheng, Y.-F. und B. Fu (1998). Estimation of oxygen diffusivity from anion porosity in minerals. *Geochemical Journal* 32, 71–89.

Anhang A

Formalismen

A.1 Mathematische Bedingungen für Laser

Verstärkungsfaktor γ

$$\gamma(\nu) = (N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1) \cdot \frac{c'^2}{8\pi\nu^2\tau_{sp}} \quad (\text{A.1})$$

N : Besetzungsdichten und g : Entartungsgrade der Energieniveaux; τ : Kehrwert der Einsteinkoeffizienten, c' : Lichtgeschwindigkeit, ν : Frequenz der Spektrallinie.

Schwellenbedingung zur Realisierbarkeit für Laser

$$\sigma_{thr} = \frac{8\pi\nu^2}{c'^2 g(\nu)} (\alpha(\nu) - \frac{1}{2L} \ln(R_{Sp1} R_{Sp2})) \quad (\text{A.2})$$

σ_{thr} : Schwellenbesetzungsinversion, c' : Lichtgeschwindigkeit, $\alpha(\nu)$: Verlustkonstante, L : Länge des Mediums, R_{Sp} : Reflexionskoeffizient der Spiegel, ν : Frequenz der Spektrallinie.

Schwellenverstärkung

$$\gamma_{thr}(\nu) = \alpha(\nu) - \frac{1}{2L} (\ln(R_{Sp1} R_{Sp2})) \quad (\text{A.3})$$

$\alpha(\nu)$: Verlustkonstante, L : Länge des Mediums, R_{Sp} : ist der Reflexionskoeffizient der Spiegel.

A.2 Formalismus für die Kalkulation von Isotopenverhältnissen

$${}^nR = \frac{\textit{isotopic species of the mass } n}{\textit{base species related to } n} \quad (\text{A.4})$$

$${}^{32}R = \textit{base species} = \frac{{}^{16}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \quad (\text{A.5})$$

$${}^{33}R = 2 {}^{17}R \quad (\text{A.6})$$

$${}^{34}R = 2 {}^{18}R + {}^{17}R^2 \quad (\text{A.7})$$

$${}^{35}R = 2 {}^{17}R \cdot {}^{18}R \quad (\text{A.8})$$

$${}^{36}R = {}^{18}R^2 \quad (\text{A.9})$$

$${}^{17}R = {}^{32}R/2 \quad (\text{A.10})$$

$${}^{18}R = {}^{34}R/2 - {}^{17}R^2/2 \quad (\text{A.11})$$

A.3 Modellierung der Gesamalter und deren Fehler

Die Wahrscheinlichkeitsdichte einer EMS-Messung und auch die daraus berechneten Alter können durch die **allgemeine Normalverteilung** beschrieben werden. Aus dieser Normalverteilung resultiert ein Fehler δ , der der folgenden Funktion f gehorcht:

$$f(\delta) = \frac{1}{\sigma_{T_i} \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{T_i - t_0}{\sigma_{T_i}} \right)^2 \right] \quad (\text{A.12})$$

wobei T_i den ermittelten Mikrosondenalter der einzelnen Messungen, σ_{T_i} der Standardabweichung der Mikrosondenalter und t_0 dem exakten wahren Alter entspricht.

Betrachtet man nun nicht nur ein einzelnes Alter, sondern die Gesamtheit der berechneten Alter, so kann mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ein gewogenes Mittel aller Werte berechnet werden:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{T_i}{\sigma_{T_i}^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_{T_i}^2}} \quad (\text{A.13})$$

wobei T_i die Mikrosondenalter und σ_{T_i} die Standardabweichungen der Mikrosondenalter sind.

Fehler des gewogenen Mittel ist folgendermaßen definiert:

$$\sigma_a = \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_{T_i}^2}}} \quad (\text{A.14})$$

Die Gleichung A.3 und damit der Fehler wird minimal, wenn der Term S minimal wird. Der minimale Fehler stellt die beste Annäherung an das wahre Alter dar:

$$S = \sum_{i=1}^n \left(\frac{T_i - a}{\sigma_{T_i}} \right)^2 \quad (\text{A.15})$$

a ist das gesuchte Alter, T_i die Mikrosondenalter, σ_{T_i} die Standardabweichung der Mikrosondenalter.

Diese Gleichungen gelten, wenn es nur ein Alter a gibt, welches alle Messwerte gleich gut annähert. Nun kann es aber sein, dass die Messwerte mehrere Alter beschreiben.

Für zwei Alter, a und b , werden die geordneten Messwerte in 2 Gruppen aufgeteilt und für jede Gruppe ein gewogenes Mittel berechnet.

Mit diesem Verfahren gilt nun für den Term S :

$$S_m = \sum_{i=1}^m \left(\frac{T_i - a_m}{\sigma_{T_i}} \right)^2 + \sum_{i=m+1}^n \left(\frac{T_i - b_m}{\sigma_{T_i}} \right)^2 \quad (\text{A.16})$$

Auch hier gilt, die beste Annäherung an den wahren Wert ist gefunden, wenn der Term S_m minimal ist. a_m und b_m werden analog zu der Gleichung A.3 berechnet. Die Fehler σa_m und σb_m werden analog zu der Formel A.3 berechnet.

Anhang B

Messwerte und Analysen

B.1 Messungen der Standardgase bis 1997

	CO ₂ [‰]	Datum	Sira 9 [‰]	O2 ohne F ₂ [‰]	O2 mit + F ₂ [‰]	O2 mit F ₂ [‰]
	34,15	06.05.96	6,24	5,99	6,19	5,83
	33,77		5,99	6,19	6,31	6,21
	34,45		6,14	6,31	6,13	6,34
	34,4		6,17	6,86	6,24	7,1
	34,63		6,12	6,29	6,39	6,07
	33,08			6,2	6,14	5,75
	33,73	09.05.96		6,22	6,29	5,22
	33,24		6,24	6,24	6,55	7,87
	33,63		5,98	5,98	6,28	6,34
	33,51		6,09	6,09	6,21	6,35
	32,94				6,35	5,88
	33,45				6,25	5,78
	34,39				6,05	5,91
	34,45				6,35	5,79
	33,52				6,36	6,13
	33,6				6,25	5,85
	34,38				6,08	
	35,03				6,22	
	34,55				6,09	
	34,52				6,26	
	33,96			6,04		
	33,9			5,84		
	34,35			5,88		
	34,28			5,83		
	34,24			6,12		
	34,29			6,13		
	34,26			6,00		
	33,84			5,97		
	34,1			5,92		
	34,17	10.05.96			6,16	
	34,22				6,09	
	34,32				5,73	
	34,36	13.05.96			5,92	
	34,19	22.05.96			5,79	
	34,27	23.05.96			6,01	
	34,31					
	34,24					
Mittelwert	34,07		6,18	6,04		6,02
$\pm \sigma$	0,46		0,06	0,05		0,17

B.2 Chemische Analysen von KBr und KCl

	KBr M = 119,01 g/mol	KCl M = 74,56 g/mol
Chlorid	<0,45	
Iodid	entspricht	<0,002
Sulfat	<0,005	<0,01
Schwermetalle (als Pb)	<0,001	<0,00005
Ba	entspricht	<0,001
Ca	<0,005	<0,005
Fe	<0,001	<0,001
Mg	<0,002	<0,005
Na	<0,15	<0,05
Zn		<0,0025
As		<0,000005
Al		<0,0001
Br		<0,1
Trocknungsverlust	<0,5	<0,5

Alle Angaben in %.

B.3 Messergebnisse der Standardgase: Bonn ab 1997

	ohne einfrieren [%o]	mit Einfrieren [%o]	mit F ₂ [%o]
	6,08	6,36	7,33
	5,95	6,09	7,19
	5,86	6,36	7,55
	5,96	6,02	7,16
	5,94	6,07	7,2
	5,82	6,39	7,51
	5,87	6,24	7,12
	6,12	6,13	7,43
	5,89	6,3	7,48
	5,9	6,32	
	5,92	6,22	
	5,86	6,33	
	5,85		
	5,99		
	6,51		
	6,21		
	6,17		
	6,06		
	6,34		
	6,33		
	6,24		
	5,98		
	5,95		
	5,83		
	5,77		
Mittelwert	6,01	6,24	7,33
$\pm\sigma$	0,19	0,12	0,16

Der Sollwert für das zweite verwendete Standardgas ist 7,48‰.

B.4 Bestimmung der Offsets für das PRISM I

Messungen gegen Karbonatit KA = NBS-18 mit den Offsets:

2/1: -5,0 ‰, ohne Craig-Korrektur, "Prism-Software"

3/1: 17,4 ‰

Tabelle B.1: Eichungen von Referenzgasen vom 30.06.1997

Probe	$\delta^{13}\text{C}$	$\pm\sigma$	$\delta^{18}\text{O}$	$\pm\sigma$	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW	$\pm\sigma$	$\delta^{13}\text{C}$ PDB	$\pm\sigma$
Proz	-19,51	0,02	-6,18	0,03	11,15		-25,5	
	-19,5	0,02	-6,16	0,02	11,17		-25,5	
	-19,54	0,02	-6,17	0,02	11,16		-25,53	
	-19,5	0,02	-6,3	0,05	11,2		-25,49	
	-19,53	0,04	-6,16	0,04	11,17		-25,52	
	-19,53	0,01	-6,2	0,05	11,13		-25,52	
Ø	-19,52	0,02	-6,2	0,05	11,16	0,02	-25,51	0,01
Soll					11,05		-25,47	
Quell	0,41	0,03	16,31	0,04	34,01		-5,14	
	0,44	0,05	16,3	0,05	34		-5,11	
	0,46	0,03	16,36	0,06	34,07		-5,09	
	0,49	0,02	16,31	0,02	34,01		-5,06	
	0,48	0,04	16,31	0,03	34,01		-5,1	
	0,45	0,01	16,3	0,02	34		-5,1	
Ø	0,46	0,03	16,32	0,02	34,02	0,02	-5,1	0,02
Soll					34,4		-5,2	
Campo Lungo	-21,47	0,02	8,78	0,02	26,39		-28,15	
	-21,47	0,02	8,81	0,03	26,42		-28,18	
	-21,49	0,02	8,77	0,02	26,38		-28,11	
	-21,5	0,01	8,73	0,02	26,34		-28,12	
Ø	-21,48	0,01	8,77	0,03	26,38	0,03	-28,14	0,03
Soll					26,7			
O2 ohne F2	-22,08	0,02	-10,66	0,04	6,59		-28,08	
	-22,06	0,01	-10,69	0,02	6,56		-28,06	
	-22,08	0,02	-10,73	0,03	6,52		-28,08	
	-22,06	0,03	-10,62	0,02	6,63		-28,06	
Ø	-22,07	0,01	-10,68	0,04	6,58	0,04	-28,07	0,03
Soll					6,15			
LM	6,66	0,01	17,82	0,04	35,53		1,44	
	6,7	0,02	17,85	0,02	35,56		1,49	
	6,67	0,04	17,84	0,02	35,55		1,45	
	6,69	0,01	17,82	0,01	35,53		1,47	
	6,67	0,05	17,84	0,06	35,55		1,45	
Ø	6,68	0,01	17,83	0,01	35,54	0,01	1,46	0,02
Soll					36,12		1,53	

Messungen gegen Proz mit den neu bestimmten Offstes:

2/1: -25,51‰

3/1: 11,16 ‰

Tabelle B.2: Eichungen von Referenzgasen vom 30.06.1997

Probe	$\delta^{13}\text{C}$	$\pm\sigma$	$\delta^{18}\text{O}$	$\pm\sigma$	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW	$\pm\sigma$	$\delta^{18}\text{O}$ PDB
KA	19,89	0,02	6,19	0,05	17,38		-5,01
	19,93	0,02	6,18	0,05	17,37		-4,97
	19,93	0,01	6,26	0,05	17,45		-4,97
	19,93	0,02	6,28	0,02	17,47		-4,98
Ø	19,92	0,02	6,23	0,04	17,42	0,04	-4,98
Soll					17,4		-5
Quell	20,36	0,03	22,75	0,02	34,14		-5,11
	20,38	0,01	22,78	0,02	34,17		-5,08
	20,35	0,01	22,76	0,02	34,15		-5,11
	20,35	0,03	22,76	0,08	34,15		-5,12
Ø	20,36	0,01	22,76	0,01	34,15	0,01	-5,11
Soll					34,4		-5,2
Campo Lungo	-2,03	0,02	14,99	0,04	26,34		-28,15
	-2,06	0,02	14,95	0,04	26,3		-28,18
	-2,04	0,01	14,91	0,02	26,26		-28,16
	-2,01	0,02	14,98	0,03	26,32		-28,03
Ø	-2,04	0,02	14,96	0,03	26,31	0,03	-28,13
Soll					26,7		
O2 mit F2	-2,59	0,02	-4,42	0,03	6,69		-28,05
	-2,64	0,03	-4,67	0,04	6,44		-28,09
	-2,65	0,01	-4,41	0,03	6,7		-28,11
	-2,68	0,01	-4,83	0,01	6,27		-28,13
	-2,61	0,02	-4,43	0,02	6,69		-28,07
	-2,71	0,04	-4,57	0,04	6,54		-28,17
	-2,58	0,03	-4,54	0,03	6,57		-28,03
Ø	-2,64	0,05	-4,55	0,15	6,56	0,15	-28,09
Soll					6,15		
LM	26,69	0,02	24,24	0,04	35,64		1,43
	26,67	0,02	24,2	0,03	35,6		1,41
	26,68	0,02	24,22	0,01	35,62		1,42
	26,69	0,02	24,29	0,02	35,68		1,43
Ø	26,68	0,01	24,24	0,03	35,64	0,03	1,42
Soll					36,12		1,53

B.5 Messergebnisse für Standardminerale Bonn bis 1997

Standard	Quell	mg	GW-Qz	mg	Periklas	mg	UWG-Grt	mg	Diopsid	mg	Pyrop	mg	C.Lungo	mg	Monticellit
	34,01	34,01	11,89	4	21,53	1,3	5,58	1,3	20,09	2,0	5,4	1,64	26,00	3,3	21,69
	34	34,03	11,99	3,2	21,67	1,61	6,2	1,61	20,18	1,44	5,37	1,75	26,02	2,5	21,05
	34,09	34,09	11,92	1,0	21,00	0,9	5,57	0,9	20,09	0,59	5,35	0,93	26,00	1,68	21,73
	34,04	34,03	12,04	1,5	21,23	1,57	5,36	1,57	20,09	0,54	5,2	1,47	26,27	1,34	21,5
	34,12	34,11	12,16	2,8	21,31	1,18	5,63	1,18	20,09	0,57	5,77	1,02	25,85	1,5	21,32
	34,11	34,00	12,28	0,7	21,08	0,8	5,21	0,8	20,09	0,72	5,14	0,83	25,81	1,88	22,33
	34,23	34,46	12,25	0,6	21,12	0,7	6,1	0,7	20,09	0,5	5,07			1,34	
	34,05	34,44	12,15	0,9	21,25	1,22	5,41	1,22	20,09	1,38	5,66				
	34,19	34,43	11,99	2,7	21,31	1,08	5,57	1,08	20,09	0,6	6,33				
	34,09	34,39	11,98	1,37	21,46	0,79	5,21	0,79	20,09	1,1	5,76				
	34,2	34,42	11,88	1,7	21,59	0,76	5,4	0,76	20,09						
	34,09	34,19	12,13	0,7	21,45	0,99	5,76	0,99	20,09						
	34,09	34,18	11,97	1,1	21,55	0,63	5,49	0,63	20,09						
	34,13	34,3	11,94	1,92	21,26	0,65	5,32	0,65	20,09						
	34,17	34,35	11,88	0,99	21,33	0,89	5,13	0,89	20,09						
	34,16	34,38	11,5	0,82	21,84	1,2	6,44	1,2	20,09						
	34,21	34,43	11,49	0,43	22,79	0,22	5,04	0,22	20,09						
	34,11	34,42	11,5	0,9	21,48	0,28	6,08	0,28	20,09						
	34,13	34,5	11,63	0,7	22,6	1,0	5,33	1,0	20,09						
	34,15	34,18		0,9	22,73	1,4	5,61	1,4	20,09						
	34,01	34,23		1,3	21,88	0,8	5,63	0,8	20,09						
	34,04	34,26				0,7	5,43	0,7	20,09						
	34,16	34,18							20,135						
	34,07	34,33							0,05						
	34,3	34,25													
	34,18	34,09													
	34,31	34,21													
	34,2	34,26													
	34,06	34,25													
Mittelwert	34,19		11,93		21,59		5,57		20,135		5,51		25,99		21,59
$\pm 1\sigma$	0,13		0,25		0,51		0,35		0,05		0,36		0,15		0,37

B.6 Messergebnisse in Bonn ab 1997

Standard	Periklas	C.Lungo	UWG-Grt	GW-Qz	NBS28	Diopsid
	22,35	27,25	6,21	12,41	9,91	21,39
	22,63	26,18	6,31	12,6		21,75
	22,67	26,9	4,96	12,95	9,83	21,43
	22,51	27,23	6,4	12,97	10,47	20,76
	22,48	26,5	5,1	12,5		20,06
	22,11	26,74	5,94	12,99		20,31
	21,44	26,97		12,68		
	22,41	27,14		12,83		
	22,13	27,03		12,90		
	22,25	27,03		13,01		
				12,15		
				12,55		
Mittelwert	22,30	26,90	5,82	12,71	10,07	20,95
$\pm\sigma$	0,34	0,32	0,58	0,26	0,28	0,62

B.7 Messwerte der konventionell aufgeschlossenen Proben

Probe	$\delta^{18}\text{-O}$	$\delta^{18}\text{-O}$		\emptyset	Std.Err	\emptyset	Std.Err(alle)
48							
Grt	10,69	10,12				10,41	0,29
Sil	10,97	11,09				11,03	0,06
Qz	12,90	12,86				12,88	0,02
w.r.	10,39	10,30				10,35	0,05
68c							
Qz	10,72	10,7				10,71	0,01
Ky	7,92	8,36	9,35	8,14	0,22	8,54	0,60
Grt	9,19	8,59	8,50	8,55	0,05	8,76	0,31
w.r.	9,41	9,89				9,65	0,24
68b							
Kfs	8,44	9,54	9,82	9,68	0,14	9,27	0,60
Qz	11,26	11,32				11,29	0,03
Ky	9,86	10,12				9,99	0,13
Grt	8,40	8,83				8,64	0,22
w.r.	10,46	10,28				10,37	0,09
161							
Kfs	10,29	10,46				10,38	0,09
Qz	11,91	12,10				12,01	0,10
Ky	9,67	10,03				9,85	0,18
Grt	9,01	9,32				9,17	0,16
w.r.	10,42	10,49				10,46	0,04
152							
Cpx	6,3	6,57	6,14	6,22	0,08	6,44	0,18
Opx	6,25	6,2				6,23	0,03
Grt	6,17	5,85				6,01	0,16
Plag	7,03	7,05				7,04	0,01
w.r.	6,60	6,42				6,51	0,09
1403							
Grt	5,35	5,65	6,22	5,50	0,15	5,74	0,36
Plag	6,71	6,86				6,79	0,08
Cpx	5,90	4,84	5,17	5,01	0,17	5,30	0,44
w.r.	6,07	5,69	5,80	5,76	0,06	5,85	0,16
163							
Sill	7,46	7,34	8,25	7,86	0,06	7,68	0,40
Krn	7,86	7,72				7,79	0,07
Cdm	10,14	9,85				10,00	0,15
Bt	6,67	6,56				6,62	0,06
Plag	8,32	8,18				8,25	0,07
w.r.	7,49	8,31	7,20			7,67	0,47
1851							
w.r.	6,11	6,19				6,15	0,04
150							
w.r.	5,61	5,53				5,57	0,04
160							
w.r.	6,22	6,34				6,28	0,06

Die in der vorletzten Spalte eingetragenen Werte sind Durchschnittswerte aus allen Analysen für das jeweilige Mineral. Da die Fehler hier teilweise relativ groß sind, finden sich in der 5. Spalte Durchschnittswerte aus den zwei Analysen, die die kleinste Differenz aufweisen.

B.8 Messungen der Standards ab 1999

	Diopsid	GW-Qz	Periklas	NBS-28	UWG-Grt	O ₂ -Gas
	20,56	12,17	22,29	9,05	4,85	7,24
	20,33	11,93	22,49	9,02	6,29	7,17
		12,63	21,84			7,31
		12,65	21,95			7,46
		13,47				
		12,19				
		12,43				
		12,99				
		13,27				
		12,15				
Meßwert	20,45	12,59	22,14	9,04	5,57	7,29
±σ	0,11	0,49	0,26	0,02	0,72	0,11
Soll	20,9	12,67	22	9,64	5,74	7,28

B.9 Zusammenfassung der Messwerte: Laserfluorinierung

B.10 Messwerte der Standards in Göttingen 1999

	Std.-Gas [‰]			Olivin [‰]
	8,40	8,38	8,43	5,61
	7,91	8,41	8,47	5,17
	8,45	8,39	8,55	5,73
	8,38	8,59	8,53	5,19
	8,18	8,33	8,58	5,56
	8,16	8,43	8,35	5,15
	8,37	8,23	8,52	5,68
	8,25	8,51	8,52	
	8,31	8,48	8,58	
	8,11	8,41	8,38	
	8,27	8,38	8,38	
	8,10	8,50	8,34	
	8,28	8,38	8,51	
	8,16	8,49	8,54	
	8,49	8,48	8,62	
	8,62	8,33	8,50	
	8,56	8,50	8,32	
	8,52	8,33	8,34	
	8,32	8,33	8,72	
	8,45	8,00	8,37	
	8,36	8,48	8,60	
	8,39	8,22	8,66	
	8,25	8,57	8,34	
	8,51	8,55	8,36	
	8,38	8,60		
	8,35	8,58		
Mittelwert	8,41			5,44
$\pm\sigma$	0,15			0,24

B.11 RFA-Analysen der untersuchten Proben

Channel	Unit	163	1851	68b	104	68c	162	1403	161	48	150	160	152	143
SiO ₂	%	60,41	50,33	76,12	59,22	75,4	68,71	47,54	71,48	45,82	43,89	39,68	52,14	56,05
TiO ₂	%	0,98	2,41	0,16	1,39	0,26	0,54	1,44	0,42	1,47	0,62	0,14	2,36	2,1
Al ₂ O ₃	%	24,27	14,54	13,13	21,42	13,19	15,59	17,3	14,77	27,1	14,36	3,35	13,41	16,78
Fe ₂ O ₃	%	0,81	13,9	1,65	9,53	2	3,9	11,8	3,19	21,31	12,23	8,41	13,79	9,38
MnO	%	0,01	0,18	0,02	0,34	0,03	0,05	0,19	0,04	0,6	0,18	0,12	0,18	0,08
MgO	%	1,04	7,46	0,25	2,29	0,36	1,01	8,25	0,9	4,5	8	34,21	5,88	2,14
CaO	%	1,34	9,54	0,74	0,68	0,91	2,66	11,35	1,51	0,76	17,13	1,51	9,24	4,91
Na ₂ O	%	7,24	2,22	2,55	1,27	2,88	3,33	2,42	2,77	0,1	0,78	0,24	2,84	2,33
K ₂ O	%	1,62	0,04	5,1	2,91	4,54	3,78	0,18	4,59	0,31	1,7	0	0,19	2,84
P ₂ O ₅	%	0,03	0,23	0,09	0,06	0,07	0,09	0,21	0,13	0,04	0,23	0,01	0,45	0,325
SO ₃	%	0,05	0,09	0,02	0,05	0,03	0,04	0,07	0,04	0,07	0,03	0,03	0,1	<0,012
SUMME	%	97,87	101,01	99,91	99,33	99,74	99,85	100,83	99,96	102,02	99,19	88,1	100,65	98,92
Sc	ppm	18	19	0	19	0	4	30	0	59	11	11	14	10
V	ppm	140	244	7	151	16	45	297	42	197	78	67	175	173
Cr	ppm	107	321	5	102	7	23	210	25	194	56	2237	172	108
Co	ppm	1	60	79	36	36	15	78	14	78	0	69	66	99
Ni	ppm	19	117	5	77	2	12	80	27	111	39	1930	85	75
Cu	ppm	0	47	0	104	0	0	32	0	42	0	15	18	27
Zn	ppm	11	125	17	113	40	43	58	81	137	104	25	164	32
Ga	ppm	23	16	14	26	17	16	12	19	19	14	0	15	29
As	ppm	0	8	16	4	6	0	11	0	12	3	0	0	26
Rb	ppm	59	0	204	147	206	76	3	147	14	95	0	6	198
Sr	ppm	210	80	36	153	36	80	131	75	4	71	6	141	36
Y	ppm	9	24	33	38	29	39	23	34	173	32	3	31	58
Zr	ppm	88	134	67	249	50	207	50	128	254	157	2	137	75
Nb	ppm	20	20	1	21	0	0	0	2	32	12	0	27	27
Mo	ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7
Ba	ppm	192	0	322	685	254	899	56	619	50	103	31	1	110
La	ppm	6	0	0	82	0	31	0	14	17	2	0	0	52
Ce	ppm	31	0	4	162	7	53	0	53	24	20	0	1	103
Pr	ppm	3	0	0	15	1	7	0	5	5	2	0	1	7
Nd	ppm	17	0	8	67	7	26	0	32	12	20	2	8	39
Sm	ppm	2	3	2	11	2	5	2	6	1	3	1	4	6
Pb	ppm	0	0	0	42	0	0	0	0	0	0	0	0	6
Th	ppm	9	1	0	29	0	13	3	8	6	4	0	2	6
U	ppm	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	0	0	<2
														3

B.12 EMS-Analysen von Monazit

Tabelle B.6: EMS-Analysen Monazit 2, alle Angaben sind in Gew.-%.

Element	MP1	MP2	MP3	MP4	MP5	MP6	MP7	MP8	t[s]
Al ₂ O ₃	0,0043	0,0043	0,0054	0,0182	0,0266	0,0043	0,0043	0,0063	20
SiO ₂	2,000	2,0153	2,4445	2,5982	2,6058	2,7907	2,5226	4,0077	20
P ₂ O ₅	26,6376	26,5333	25,9066	25,6241	25,3176	24,8736	25,282	21,76406	20
CaO	1,7046	1,7351	1,5175	1,5209	1,5306	1,4149	1,5707	1,0888	40
Y ₂ O ₃	0,2852	0,2770	0,2147	0,2323	0,2538	0,2172	0,2793	0,0089	40
La ₂ O ₃	12,8261	12,8099	12,8193	13,1216	12,7239	12,8448	12,7186	9,4274	20
Ce ₂ O ₃	23,5519	23,6423	23,9586	23,9835	23,5698	23,9539	23,686	22,6941	20
Pr ₂ O ₃	2,1644	2,1602	2,1634	2,1668	2,1518	2,2391	2,2479	2,4327	40
Nd ₂ O ₃	7,2995	7,3113	7,4670	7,5317	7,3235	7,4633	7,4450	8,8257	20
Sm ₂ O ₃	0,8676	0,8672	0,8653	0,8470	0,8806	0,9261	0,9224	0,8876	40
Gd ₂ O ₃	0,4870	0,4435	0,4696	0,3929	0,4760	0,4722	0,4976	0,3345	40
Dy ₂ O ₃	0,1055	0,2112	0,0724	0,1370	0,0534	0,1349	0,1070	0,0577	40
Er ₂ O ₃	0,0607	0,0488	0,0492	0,0598	0,1477	0,0015	0,0787	0,0015	40
Yb ₂ O ₃	0,0063	0,0015	0,0015	0,0015	0,0241	0,0408	0,0496	0,0015	40
PbO	0,3547	0,3866	0,3520	0,3767	0,3511	0,3425	0,3992	0,4560	100
ThO ₂	21,2419	20,7484	21,4781	21,4582	22,0928	21,9659	21,6845	26,7349	80
UO ₂	1,0242	1,0178	0,9631	0,9369	0,9963	0,9350	0,9406	0,5541	80
Summe	100,6215	100,2137	100,7482	101,0073	100,5254	100,6207	100,436	99,284	

Tabelle B.7: EMS-Analysen Monazit 1, verkürztes Messprogramm

	MP 44	MP 45	MP 46	MP 47	MP 48	MP 49	MP 50	MP 51
Y ₂ O ₃	0,13	0,10	0,11	0,09	0,10	0,08	0,11	0,11
PbO	0,28	0,28	0,27	0,28	0,31	0,27	0,28	0,30
ThO ₂	18,89	18,85	19,15	19,73	19,79	19,71	19,35	19,95
UO ₂	0,51	0,50	0,55	0,52	0,50	0,46	0,52	0,54

B.13 Berechnete Mischkristall-Zusammensetzung von Monazit

Oxid	MP1	MP2	MP3	MP4	MP5	MP6	MP7	MP8
SiO ₂	0,328	0,331	0,402	0,426	0,431	0,463	0,418	0,695
P ₂ O ₅	3,694	3,687	3,605	3,560	3,547	3,494	3,545	3,195
Al ₂ O ₃	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,000	0,000	0,001
Pr ₂ O ₃	0,129	0,129	0,130	0,130	0,130	0,135	0,136	0,154
Dy ₂ O ₃	0,006	0,013	0,004	0,008	0,003	0,008	0,006	0,004
PbO	0,016	0,017	0,016	0,017	0,016	0,015	0,018	0,021
ThO ₂	0,792	0,775	0,803	0,801	0,832	0,830	0,817	1,055
UO ₂	0,037	0,037	0,035	0,034	0,037	0,035	0,035	0,021
CaO	0,299	0,305	0,267	0,267	0,271	0,252	0,279	0,202
Ce ₂ O ₃	1,412	1,421	1,442	1,441	1,428	1,455	1,436	1,441
Nd ₂ O ₃	0,427	0,429	0,438	0,441	0,433	0,442	0,440	0,547
Yb ₂ O ₃	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,000
La ₂ O ₃	0,775	0,775	0,777	0,794	0,777	0,786	0,777	0,603
Er ₂ O ₃	0,003	0,003	0,003	0,003	0,008	0,000	0,004	0,000
Sm ₂ O ₃	0,049	0,049	0,049	0,048	0,050	0,053	0,053	0,053
Gd ₂ O ₃	0,026	0,024	0,026	0,021	0,026	0,026	0,027	0,019
Y ₂ O ₃	0,014	0,014	0,011	0,012	0,013	0,011	0,014	0,000
Σ	8,008	8,008	8,008	8,007	8,006	8,008	8,008	8,012
1) Brab = Ca	0,2991	0,3051	0,2673	0,2674	0,2714	0,2516	0,2787	0,2023
2) Huttonit = Si	0,3276	0,3307	0,4018	0,4264	0,4313	0,4631	0,4178	0,6950
3) Rest Th = Th-Si	0,4642	0,4442	0,4016	0,3750	0,4008	0,3664	0,3995	0,3601
4) (RestTh+U+Pb)-Ca	0,2180	0,1933	0,1852	0,1585	0,1818	0,1647	0,1733	0,2005
5) Monazit = REE + Y	2,8427	2,8561	2,8793	2,8987	2,8689	2,9195	2,8965	2,8207
6) Rest P	0,8509	0,8306	0,7258	0,6616	0,6786	0,5750	0,6486	0,3746
7) Rest P - 2 Brab	0,2526	0,2204	0,1913	0,1267	0,1357	0,0718	0,0911	-0,0300
8) Monazit	2,8427	2,8561	2,8793	2,8987	2,8689	2,9195	2,8965	2,8207
Huttonit	0,3276	0,3307	0,4018	0,4264	0,4313	0,4631	0,4178	0,6950
Brabantit	0,2991	0,3051	0,2673	0,2674	0,2714	0,2516	0,2787	0,2023
Σ	3,4694	3,4919	3,5483	3,5926	3,5716	3,6341	3,5930	3,7180
Monazit	0,8194	0,8179	0,8114	0,8069	0,8033	0,8033	0,8061	0,7587
Huttonit	0,0944	0,0947	0,1132	0,1187	0,1207	0,1274	0,1163	0,1869
Brabantit	0,0862	0,0874	0,0753	0,0744	0,0760	0,0692	0,0776	0,0544
Σ	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
9) 2 Monazit	5,6854	5,7121	5,7586	5,7975	5,7378	5,8390	5,7930	5,6415
2 Huttonit	1,7018	1,6612	1,4517	1,3232	1,3571	1,1500	1,2971	0,7492
Brabantit	0,2991	0,3051	0,2673	0,2674	0,2714	0,2516	0,2787	0,2023
Σ	7,6864	7,6785	7,4775	7,3881	7,3663	7,2405	7,3688	6,5930
2 Monazit	0,7397	0,7439	0,7701	0,7847	0,7789	0,8064	0,7861	0,8557
2 Huttonit	0,2214	0,2163	0,1941	0,1791	0,1842	0,1588	0,1760	0,1136
Brabantit	0,0389	0,0397	0,0357	0,0362	0,0368	0,0347	0,0378	0,0307
Σ	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

MP = Messpunkt

Die Komponenten wurden wie folgt berechnet: 1) Brabantit entspricht der Menge von Ca. 2) Huttonit entspricht der Menge an Si und benötigt genau so viel Th wie Si. 3) Die Menge an Th, die in die Huttonit-Komponente verrechnet wurde, wird vom Gesamt-Th abgezogen. 4) U und Pb wird mit dem Rest Th in die Brabantit-Komponente verrechnet. 4) entspricht also der Th-Menge, die nach der Verrechnung von Huttonit und Brabantit übrig bleibt (überschüssiges Thorium). 5) Monazit entspricht der Summe von REE und Y. 6) Von der Gesamtmenge P wird zunächst die Monazit-Komponente abgezogen. 7) Das restliche Phosphor wird in die Brabantit-Komponente verrechnet. Dies entspricht der Menge des überschüssigen Phosphors. 8) Verrechnung auf die Stoffmengenanteile. 9) Verrechnung auf 2 Monazit und 2 Huttonit, da dies der Nomenklatur nach Bowie und Horne (1953) entspricht. Minerale dieser Gruppe mit einem Stoffmengenanteil > 75% (Ce, REE)[PO₄] werden als Monazite bezeichnet. Damit entsprechen die Messpunkte 3-8 Monazit, 1 und 2 sind als huttonitischer Monazit zu bezeichnen.

B.14 EMS-Analysen für den Granat des Granatgneises

Tabelle B.9: Ergebnisse der EMS-Analysen für zonierte Granate

Label	Point	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (c)	FeO	MnO	MgO	CaO	Σ
1	1	36,59	0,01	21,99	0,04	1,69	29,37	0,55	6,81	1,33	98,38
Grt1 2	2	36,8	0,03	22,4	0,01	2,37	29,24	0,46	7,03	1,41	99,74
Grt1 3	3	36,42	0	21,97	0,07	2,9	28,29	0,59	7,5	1,01	98,76
Grt1 4	4	36,53	0,04	21,99	0,04	2,22	28,42	0,61	7,54	0,97	98,35
Grt1 5	5	36	0,03	21,92	0	3,91	27,25	0,66	7,81	0,96	98,53
Grt1 6	6	35,84	0,05	21,66	0	3,4	29,84	0,48	6,08	1,35	98,7
Grt1 7	7	37,37	0,04	21,75	0,03	1,47	32,18	0,44	5,83	1,34	100,45
Grt1 8	8	37,53	0,05	21,65	0,02	1,2	32,61	0,42	5,68	1,38	100,54
Grt1 9	9	36,65	0,03	21,43	0	1,86	32,76	0,6	4,9	1,37	99,61
Grt1 10	10	36,83	0,04	21,48	0,04	1,5	33,2	0,66	4,74	1,37	99,86
Grt1 11	11	36,86	0,01	21,71	0,03	1,62	33,57	0,71	4,59	1,27	100,36
Grt1 12	12	36,66	0,04	21,65	0,04	1,47	33,24	0,72	4,62	1,31	99,75
Grt1 13	13	38,11	0,02	22,06	0	1,24	29,93	0,7	7,74	0,91	100,69
Grt1 14	14	37,11	0	21,36	0,01	1,09	34,12	0,83	4,41	1,22	100,14
Grt1 15	15	36,38	0	21,55	0,01	2,43	33,42	0,77	4,37	1,19	100,1
Grt1 16	16	36,46	0,02	21,55	0	2,65	33,71	0,68	4,25	1,29	100,61
Grt1 17	17	36,4	0	21,75	0	2,36	33,4	0,75	4,26	1,38	100,31
Grt1 18	18	36,71	0,03	21,57	0,01	1,75	33,41	0,79	4,05	1,96	100,27
Grt1 19	19	37,14	0,01	21,47	0,09	1,7	33,1	0,64	4,92	1,48	100,56
Grt1 20	20	36,52	0,04	21,63	0,03	2,7	32,15	0,57	5,17	1,37	100,17
Grt2a 2	22	36,72	0,28	20,75	0	2,21	30,12	4,16	3,59	2,68	100,52
Grt2a 3	23	36,88	0,6	21,19	0	1,25	31,26	3,03	4,46	1,85	100,52
Grt2a 5	25	37,26	0,04	20,95	0,01	0,93	30,61	4,34	3,52	2,59	100,25
Grt2a 6	26	36,39	0,07	20,95	0,01	2,6	29,93	2,69	4,63	2,09	99,36
Grt2a 7	27	36,91	0,01	21,25	0,02	2,55	30,19	2,49	4,92	2,08	100,41
Grt2a 8	28	36,97	0,01	21,21	0,03	1,96	30,71	2,41	4,93	1,78	100
Grt2a 9	29	37,14	0,03	21,37	0,03	1,37	30,85	2,34	5,19	1,54	99,86
Grt2a 10	30	37,2	0	21,85	0	1,27	31,04	2,36	5,14	1,48	100,34
Grt2a 11	31	37,02	0,02	21,36	0	1,57	30,87	2,19	5,36	1,28	99,68
Grt2a 12	32	37,14	0	21,4	0	1,48	31,12	2,05	5,61	0,95	99,75
Grt2a 13	33	37,46	0,02	21,4	0	1,74	31,2	1,85	5,94	0,9	100,51
Grt2a 14	34	37,81	0,03	21,79	0	0,83	30,49	1,05	6,93	1,04	99,97
Grt2a 15	35	37,64	0,02	21,76	0,07	1,57	30,05	1,06	7,14	0,91	100,21
Grt2a 16	36	37,76	0,07	21,66	0,01	1,76	29,86	0,85	7,59	0,76	100,32
Grt2a 17	37	37,88	0,04	21,7	0,02	1,66	29,77	0,89	7,53	0,97	100,45
Grt2a 18	38	36,94	0,02	21,85	0,03	1,47	30,8	1,62	6,01	0,81	99,55
Grt2a 19	39	36,4	0	21,55	0	2,32	29,97	1,59	6,05	0,9	98,79
Grt2a 20	41	37,07	0,03	21,34	0,02	0,41	31,14	2,83	4,33	2,05	99,21
Grt2a 21	42	36,71	0,06	20,78	0,05	1,19	29,85	4,75	3,39	2,54	99,32
Grt2a 22	43	36,14	0,03	21,04	0,01	2,29	28,91	5,51	3	2,66	99,6
Grt2a 23	44	36,91	0,1	21,06	0,01	0,81	29,38	6,29	2,56	3,06	100,16
Grt2a 24	45	36,34	0,07	21,11	0,02	1,5	26,98	8,37	1,43	4,29	100,12

Label	Point	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (c)	FeO	MnO	MgO	CaO	Σ
Grt2a 25	46	36,91	0,13	20,59	0,01	0	25,05	9,2	0,85	6,49	99,22
Grt2b 1	47	37,78	0,04	22,4	0,05	0,06	31,23	1,04	6,6	0,92	100,1
Grt2b 2	48	37,55	0	21,53	0,04	0,12	31,5	1,57	5,87	1,06	99,24
Grt2b 5	51	37,04	0,05	21,37	0,04	0,28	30,75	1,84	5,1	2,05	98,5
Grt2b 6	52	36,94	0,01	21,29	0,04	0,53	30,97	2,94	4,2	2,14	99,07
Grt2b 7	53	36,75	0,12	21,05	0,04	0,55	30,66	3,99	3,57	2,33	99,05
Grt2b 8	54	36,64	0,09	20,85	0,05	0,67	26,52	8,69	1,25	4,95	99,71
Grt2b 9	55	36,58	0,1	20,78	0	0,28	24,66	9,39	0,82	6,4	99,02
Grt3 1	56	37,58	0,04	21,85	0,04	0	29,57	0,86	7,33	0,84	98,11
Grt3 2	57	37,96	0,03	21,01	0	0	29,39	1,28	6,65	2,17	98,5
Grt3 3	58	37,74	0,03	21,38	0	0,42	29,65	1,15	6,48	2,18	99,02
Grt3 4	59	37,76	0,01	20,78	0,02	0,13	29,55	1,26	6,55	2,07	98,13
Grt3 5	60	37,32	0,05	21,29	0	0,94	29,64	1,18	6,93	1,15	98,5
Grt3 6	61	37,73	0,07	21,17	0	0,05	30,29	1,15	6,72	1,36	98,54
Grt3 7	62	37,73	0,03	21,15	0,01	0,14	29,58	1,13	6,81	1,78	98,35
Grt3 8	63	37,94	0,05	21,29	0	0	28,8	1,2	6,6	2,12	98,02
Grt3 9	64	37,98	0,05	21,42	0,01	0,62	29,39	0,81	8,15	0,57	99
Grt3 10	65	38,23	0,03	21,56	0,02	0	29,38	0,78	7,82	1,04	98,85
Grt3 11	66	38,26	0,02	21,61	0	0	29,72	0,85	7,56	0,6	98,63
Grt3 12	67	37,89	0,02	21,35	0,07	1,86	29,74	1,27	6,87	1,61	100,68
Grt5 1	68	37,98	0,13	21,6	0	0,38	29,97	0,88	7,51	1	99,46
Grt5 2	69	37,44	0,05	21,98	0,04	1,44	29,13	1,02	7,42	1,11	99,62
Grt5 3	70	36,93	0,06	21,54	0	1,98	28,45	1,86	6,83	1,33	98,98
Grt5 4	71	37,69	0,03	21,28	0,01	0,99	29,27	2,13	6,71	1,34	99,45
Grt5 5	72	37,08	0,01	21,57	0,01	1,54	28,45	2,59	6,45	1,4	99,1
Grt5 6	73	37,34	0,07	20,89	0,02	1,34	28,01	3,52	5,16	3,08	99,44
Grt5 7	74	37,14	0	21,25	0,05	1,7	28,43	2,32	6,55	1,53	98,98
Grt5 8	75	37,72	0,08	20,84	0	0,33	28,83	2,69	5,54	2,92	98,97
Grt5 9	76	37,13	0,12	20,82	0,06	0,05	28,91	4,85	3,79	3,07	98,81
Grt510	77	37,05	0,13	20,62	0,09	0	28,5	5,52	3,46	3,22	98,59
78	78	38,41	0,03	21,64	0	0,26	30,23	1,41	7,21	1,12	100,33
79	79	38,18	0	21,76	0	0	29,86	0,95	7,48	1,1	99,33
80	80	38,03	0,07	21,26	0,05	0	30,31	0,94	6,8	1	98,47
81	81	38,3	0	21,76	0,02	0	29,93	0,92	7,39	1,07	99,4
82	82	37,77	0,04	21,95	0	0,91	29,48	0,86	7,51	1,15	99,68
83	83	38,16	0,07	21,26	0,01	0	30,88	0,87	6,74	1,08	99,07
84	84	38,36	0,05	21,56	0,03	0	30,03	1,97	6,66	1,33	100
85	85	37,79	0,17	21,82	0	0,35	29,44	0,93	7,59	1,13	99,21
86	86	36,9	0,04	21,32	0,03	0,68	30,83	1	6,23	0,96	97,98
87	87	36,67	0,07	21,02	0,01	0,52	27,9	5,51	3,6	3,14	98,43
88	88	37,13	0,06	21,75	0,03	0,73	28,84	1,88	6,7	1,38	98,5
89	89	37,43	0,05	21,96	0	2,26	29,3	0,92	7,4	1,07	100,41
90	90	36,98	0,04	22,07	0,01	2,28	27,21	0,55	8,41	1,18	98,74
91	91	36,9	0,1	21,92	0,07	2,71	26,98	0,62	8,5	1,13	98,93

Tabelle B.10: Ergebnisse der EMS-Analysen für einen unzonierten Granat

Label	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (c)	FeO	MnO	MgO	CaO	Summe
78	38,50	0,04	21,03	0		29,54	0,60	7,58	1,24	98,55
80	38,03	0,10	21,19	0,07		32,26	0,83	6,67	1,10	100,24
81	37,87	0,05	21,77	0,04		31,44	0,8	7,67	1,10	100,75
82	37,84	0,05	22,09	0,08		30,91	0,67	7,53	1,27	100,47
83	37,81	0,03	21,97	0,02		30,76	0,74	7,63	1,33	100,29
84	37,65	0,03	22,02	0,02		31,24	0,76	7,43	1,50	100,67
85	38,31	0	22,03	0,06		30,82	0,82	7,39	1,45	100,89
86	37,84	0,05	21,51	0,03		33,05	1,14	5,75	1,27	100,63

B.15 Berechnete Mischkristall-Zusammensetzung für den Granat des Granatgneises

Tabelle B.11: Berechnete Mischkristall-Zusammensetzung aus den EMS-Analysen.

Label/MP	Point	Grossular	Pyrop	Almandin	Spessartin	Summe
1	1	3,78	26,96	68,60	1,24	100,58
Grt1 2	2	3,96	27,44	68,70	1,02	101,11
Grt1 3	3	2,86	29,53	68,24	1,32	101,94
Grt1 4	4	2,75	29,75	67,33	1,37	101,20
Grt1 5	5	2,72	30,79	68,06	1,48	103,05
Grt1 6	6	3,86	24,21	73,49	1,09	102,64
Grt1 7	7	3,77	22,81	73,56	0,98	101,12
Grt1 8	8	3,88	22,23	73,97	0,93	101,01
Grt1 9	9	3,91	19,48	76,78	1,36	101,53
Grt1 10	10	3,91	18,80	76,91	1,49	101,10
Grt1 11	11	3,61	18,14	77,66	1,59	101,00
Grt1 12	12	3,74	18,36	77,05	1,63	100,77
Grt1 13	13	2,52	29,82	67,09	1,53	100,95
Grt1 14	14	3,48	17,49	78,09	1,87	100,93
Grt1 15	15	3,40	17,37	79,40	1,74	101,91
Grt1 16	16	3,67	16,83	80,21	1,53	102,25
Grt1 17	17	3,93	16,90	79,06	1,69	101,59
Grt1 18	18	5,59	16,06	77,84	1,78	101,27
Grt1 19	19	4,19	19,37	76,51	1,43	101,50
Grt1 20	20	3,89	20,42	76,62	1,28	102,21
Grt2a 2	22	7,66	14,27	71,62	9,40	102,95
Grt2a 3	23	5,26	17,63	71,80	6,80	101,48
Grt2a 5	25	7,40	13,99	70,14	9,80	101,34
Grt2a 6	26	6,00	18,49	72,29	6,10	102,88
Grt2a 7	27	5,89	19,40	71,86	5,58	102,73
Grt2a 8	28	5,06	19,51	72,09	5,42	102,08
Grt2a 9	29	4,38	20,51	71,14	5,26	101,29
Grt2a 10	30	4,18	20,21	70,98	5,27	100,64
Grt2a 11	31	3,64	21,22	71,69	4,93	101,48
Grt2a 12	32	2,70	22,16	71,93	4,60	101,40
Grt2a 13	33	2,53	23,27	72,00	4,12	101,92
Grt2a 14	34	2,91	27,01	68,31	2,33	100,57
Grt2a 15	35	2,54	27,78	68,67	2,34	101,33
Grt2a 16	36	2,12	29,44	68,42	1,87	101,85
Grt2a 17	37	2,70	29,16	67,91	1,96	101,72
Grt2a 18	38	2,30	23,70	71,07	3,63	100,70
Grt2a 19	39	2,57	24,06	71,54	3,59	101,77
Grt2a 20	41	5,88	17,27	70,51	6,41	100,07

Label/MP	Point	Grossular	Pyrop	Almandin	Spessartin	Summe
Grt2a 21	42	7,33	13,62	69,70	10,84	101,49
Grt2a 22	43	7,69	12,06	69,87	12,59	102,21
Grt2a 23	44	8,80	10,24	67,53	14,29	100,85
Grt2a 24	45	12,41	5,75	63,95	19,14	101,25
Grt2a 25	46	18,88	3,44	56,86	21,15	100,32
Grt2b 1	47	2,57	25,69	68,32	2,30	98,88
Grt2b 2	48	3,01	23,19	70,06	3,52	99,79
Grt2b 5	51	5,88	20,36	69,43	4,17	99,84
Grt2b 6	52	6,15	16,79	70,55	6,68	100,17
Grt2b 7	53	6,73	14,34	70,23	9,11	100,41
Grt2b 8	54	14,35	5,04	61,39	19,92	100,71
Grt2b 9	55	18,66	3,33	56,69	21,64	100,31
Grt3 1	56	2,38	28,94	65,49	1,93	98,75
Grt3 2	57	6,16	26,26	65,12	2,87	100,42
Grt3 3	58	6,16	25,49	66,27	2,57	100,5
Grt3 4	59	5,91	26,00	66,08	2,84	100,83
Grt3 5	60	3,27	27,41	67,64	2,65	100,97
Grt3 6	61	3,86	26,57	67,27	2,58	100,29
Grt3 7	62	5,06	26,92	65,89	2,54	100,41
Grt3 8	63	6,04	26,16	64,06	2,70	98,96
Grt3 9	64	1,60	31,84	65,63	1,80	100,87
Grt3 10	65	2,92	30,57	64,43	1,73	99,66
Grt3 11	66	1,69	29,69	65,47	1,90	98,75
Grt3 12	67	4,49	26,66	68,39	2,80	102,34
Grt5 1	68	2,80	29,30	66,34	1,95	100,4
Grt5 2	69	3,11	28,92	66,54	2,26	100,84
Grt5 3	70	3,77	26,93	66,87	4,17	101,73
Grt5 4	71	3,78	26,34	66,42	4,75	101,29
Grt5 5	72	3,97	25,44	66,01	5,81	101,23
Grt5 6	73	8,76	20,42	64,87	7,92	101,97
Grt5 7	74	4,34	25,87	66,38	5,21	101,8
Grt5 8	75	8,31	21,94	64,73	6,05	101,04
Grt5 9	76	8,85	15,21	65,19	11,06	100,31
Grt510	77	9,33	13,94	64,44	12,64	100,35
78	78	3,13	28,00	65,86	3,11	100,10
79	79	3,08	29,17	65,33	2,11	99,69
80	80	2,84	26,89	67,24	2,11	99,08
81	81	3,00	28,82	65,48	2,04	99,34
82	82	3,24	29,42	64,79	1,91	99,35
83	83	3,05	26,52	68,16	1,94	99,67
84	84	3,73	25,96	65,68	4,36	99,73
85	85	3,18	29,7	64,64	2,07	99,59
86	86	2,77	25,01	69,43	2,28	99,49
87	87	9,13	14,57	63,34	12,67	99,71
88	88	3,94	26,63	64,31	4,25	99,13
89	89	3,03	29,18	64,82	2,06	99,09
90	90	3,37	33,41	60,65	1,24	98,67
91	91	3,23	33,84	60,27	1,40	98,75
Unzonierter Granat						
78		2,78	29,85	65,31	1,34	99,28
80		2,43	26,07	70,76	1,83	101,10
81		2,41	29,63	68,13	1,76	101,93
82		2,80	29,15	67,11	1,47	100,53
83		2,92	29,56	66,88	1,63	100,98
84		3,31	28,73	67,78	1,67	101,49
85		3,18	28,50	66,71	1,79	100,19
86		2,83	22,50	72,62	2,53	100,48

Granat3					
Meßpunkt	Grossular	Pyrop	Almandin	Spessartin	$\delta^{18}\text{O}$ -Wert [‰]
1	2,38	28,94	65,50	1,93	
2	6,16	26,26	65,12	2,87	
3	6,16	25,49	66,28	2,57	11,65
4	5,91	26,00	66,07	2,84	11,65
8	6,04	26,16	64,05	2,70	
7	5,06	26,92	65,89	2,54	
6	3,86	26,57	67,28	2,58	
5	3,27	27,41	67,64	2,65	
12	4,49	26,66	68,39	2,80	
11	1,69	29,69	65,47	1,90	
9	1,60	31,84	65,63	1,80	
10	2,92	30,57	64,44	1,73	

Tabelle B.12: Profile der Granate aus dem Granat-Gneis. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind bei den Meßpunkten eingetragen, die am Rand der Löcher der Sauerstoffisotopen-Untersuchungen liegen.

Granat2a					
Meßpunkt	Grossular	Pyrop	Almandin	Spessartin	$\delta^{18}\text{O}$ -Wert [‰]
17	2,70	29,16	67,91	1,96	
16	2,12	29,44	68,42	1,87	9,26
15	2,54	27,78	68,67	2,34	9,26
14	2,91	27,01	68,32	2,33	9,26
18	2,30	23,70	71,07	3,63	9,26
19	2,57	24,06	71,54	3,59	
13	2,53	23,27	72,00	4,12	
12	2,70	22,16	71,93	4,60	
11	3,64	21,22	71,69	4,93	
10	4,18	20,21	70,98	5,27	
9	4,38	20,51	71,14	5,26	
8	5,06	19,51	72,09	5,42	
7	5,89	19,40	71,86	5,58	
6	6,00	18,49	72,29	6,10	
20	5,88	17,27	70,51	6,41	
3	5,26	17,63	71,80	6,80	
2	7,66	14,27	71,62	9,40	
5	7,40	13,99	70,14	9,80	
21	7,33	13,62	69,69	10,84	
22	7,69	12,06	69,87	12,59	
23	8,79	10,24	67,54	14,29	
24	12,41	5,75	63,95	19,14	
25	18,87	3,44	56,86	21,15	

Tabelle B.13: Profile der Granate aus dem Granat-Gneis

Granat 5					
Meßpunkt	Grossular	Pyrop	Almandin	Spessartin	$\delta^{18}\text{O}$ -Wert [‰]
1	2,8	29,3	66,34	1,95	
18	3,17	29,63	65,16	2,06	
19	2,76	24,88	70,44	2,27	
2	3,11	28,92	66,54	2,26	11,06
3	3,77	26,93	66,87	4,17	11,06
17	3,73	25,96	65,68	4,36	
7	4,34	25,87	66,38	5,21	
4	3,78	26,34	66,42	4,75	11,03
8	8,31	21,94	64,72	6,05	
5	3,97	25,44	66,02	5,8	
6	8,76	20,42	64,87	7,92	
20	9,1	14,51	64,15	12,62	
10	9,33	13,94	64,44	12,64	
9	8,85	15,21	65,18	11,06	
11	3,12	27,95	66,25	3,11	10,68
12	3,08	29,17	65,33	2,11	
13	2,84	26,89	67,24	2,11	10,68
14	3	28,82	65,48	2,04	
15	3,22	29,22	66,14	1,9	
16	3,05	26,52	68,16	1,94	

Tabelle B.14: Profile der Granate aus dem Granat-Gneis

Granat 2b					
Meßpunkt	Grossular	Pyrop	Almandin	Spessartin	$\delta^{18}\text{O}$ -Wert [‰]
1	2,57	25,69	68,32	2,30	9,07
2	3,01	23,19	70,06	3,52	
5	5,88	20,36	69,43	4,17	
6	6,15	16,79	70,55	6,68	
7	6,73	14,34	70,23	9,11	
8	14,35	5,04	61,39	19,92	
9	18,66	3,33	56,69	21,64	

Tabelle B.15: Profile der Granate aus dem Granat-Gneis

Anhang C

Zerfallsreihen der Uran-, Actinium- und der Thorium-Reihe

Diagramme aus (Friedländer und Kennedy 1962)

U	$^{238}\text{U}, \text{U}_I$ (Uran I) $4,49 \times 10^9$ Jahre		$^{234}\text{U}, \text{U}_{II}$ (Uran II) $2,48 \times 10^5$ Jahre				
Pa		$^{234}\text{Pa}, \text{UX}_2$ 1,2 Minuten (99,85%)					
91		$^{234}\text{Pa}, \text{Uz}$ 6,66 Stunden I.U. (0,15%)					
Th	$^{234}\text{Th}, \text{UX}_1$ (Uran X ₁) 24,1 Tage		$^{230}\text{Th}, \text{Io}$ (Ionium) $8,0 \times 10^4$ Jahre				
Ac							
89							
Ra			$^{226}\text{Ra}, \text{Ra}$ (Radium) 1620 Jahre				
88							
Fr							
87							
Rn			$^{222}\text{Rn}, \text{Rn}$ (Radon) 3,825 Tage				
86							
At			^{218}At 2 Sekunden				
85							
Po		$^{218}\text{Po}, \text{RaA}$ (Radium A) 3,05 Minuten	$^{214}\text{Po}, \text{RaC}'$ (Radium C') $1,6 \times 10^{-4}$ Sekunden	$^{210}\text{Po}, \text{RaF}$ (Polonium) 138,5 Tage			
84							
Bi		$^{214}\text{Bi}, \text{RaC}$ (Radium C) 19,7 Minuten	$^{210}\text{Bi}, \text{RaE}$ (Radium E) 5,0 Tage				
83							
Pb		$^{214}\text{Pb}, \text{RaB}$ (Radium B) 26,8 Minuten	$^{210}\text{Pb}, \text{RaD}$ (Radium D) 19,4 Jahre	$^{206}\text{Pb}, \text{RaG}$ (Stabiles Bleisotop)			
82							
Tl			$^{210}\text{Tl}, \text{RaC}''$ (Radium C'') 1,32 Minuten	$^{206}\text{Tl}, \text{RaE}''$ (Radium E'') 4,19 Minuten			
81							

Abbildung C.1: Zerfallsreihe des Uranisotops ^{238}U .

U	$^{235}\text{U}, \text{AcU}$ (Aktinouran) $7,13 \times 10^8$ Jahre				
Pa		$^{231}\text{Pa}, \text{Pa}$ (Protaktinium) $3,43 \times 10^4$ Jahre			
Th	$^{231}\text{Th}, \text{UY}$ (Uran Y) 25,6 Stunden		$^{227}\text{Th}, \text{RdAc}$ (Radioaktinium) 18,2 Tage		
Ac		$^{227}\text{Ac}, \text{Ac}$ (Aktinium) 22,0 Jahre			
Ra			$^{223}\text{Ra}, \text{AcX}$ (Aktinium X) 11,6 Tage		
Fr		$^{223}\text{Fr}, \text{AcK}$ (Aktinium K) 22 Minuten			
Rn			$^{219}\text{Rn}, \text{An}$ (Aktinon) 3,92 Sekunden		
At		^{219}At 0,9 Minuten		^{215}At 10^{-4} Sekunden	
Po			$^{215}\text{Po}, \text{AcA}$ (Aktinium A) $1,83 \times 10^{-3}$ Sekunden		$^{211}\text{Po}, \text{AcC'}$ (Aktinium C') 0,52 Sekunden
Bi		^{215}Bi 8 Minuten		$^{211}\text{Bi}, \text{AcC}$ (Aktinium C) 2,15 Minuten	
Pb			$^{211}\text{Pb}, \text{AcB}$ (Aktinium B) 36,1 Minuten		$^{207}\text{Pb}, \text{AcD}$ (Stabiles Bleisotop)
Tl				$^{207}\text{Tl}, \text{AcC''}$ (Aktinium C'') 4,78 Minuten	
	92				
	91				
	90				
	89				
	88				
	87				
	86				
	85				
	84				
	83				
	82				
	81				

Abbildung C.2: Zerfallsreihe des Uranisotops ^{235}U .

90	Th	$^{232}\text{Th, Th}$ (Thorium) $1,39 \times 10^{10}$ Jahre		$^{228}\text{Th, RdTh}$ (Radiothorium) 1,90 Jahre	
89	Ac		$^{228}\text{Ac, MsTh}_2$ (Mesothorium 2) 6,13 Stunden		
88	Ra	$^{228}\text{Ra, MsTh}_1$ (Mesothorium 1) 6,7 Jahre		$^{224}\text{Ra, ThX}$ (Thorium X) 3,64 Tage	
87	Fr				
86	Rn			$^{220}\text{Rn, Tn}$ (Thoron) 52 Sekunden	
85	At			^{216}At 3×10^{-4} Sekunden	
84	Po		$^{216}\text{Po, ThA}$ (Thorium A) 0,158 Sekunden	$^{212}\text{Po, ThC}'$ (Thorium C') $3,0 \times 10^{-7}$ Sekunden	
83	Bi		$^{212}\text{Bi, ThC}$ (Thorium C) 60,5 Minuten	$^{208}\text{Pb, ThD}$ (Stabiles Bleisotop)	
82	Pb		$^{212}\text{Pb, ThB}$ (Thorium B) 10,6 Stunden		
81	Tl			$^{208}\text{Tl, ThC}''$ (Thorium C'') 3,1 Minuten	

Abbildung C.3: Zerfallsreihe des Thoriumisotops ^{232}Th .

Anhang D

Daten zur Bestimmung der Temperatur und der Hebungsgeschwindigkeiten

D.1 Modalbestand der untersuchten Proben

	Vol.-%		Gew.-%
68c		68c	
Plag	14	Plag(An20)	29,95
Kfs	21	Kfs	17,63
Qz	59	Qz	37,74
Ky	+	Ky	2,02
Bio	6	Biotit	10,33
Rt	+	Rt	0,3
Grt	+	Grt	2,03
Summe	100	Summe	100
68b		68b	
Kfs	47	Kfs	30,32
Qz	32	Qz	38,08
Plag	15	Plag(An10)	24,57
Bt	3	Rt	0,16
Ky	+	Ky	2,1
Grt	3	Grt	4,76
Summe	100	Summe	99,99
161		161	
Kfs	21	Kfs	25,96
Qz	52	Qz	31,42
Ky	1	Ky	1,83
Plag	19	Plag(An20)	28,75
Grt	5	Grt	9,42
Bt	2	Bio0	2,25
		Rt	0,37
Summe	100	Summe	100
152		152	
Cpx	8,5	Cpx	22,16
Opx	14	Opx	9,7
Grt	7	Grt	11,6
Ilm	3,5	Ilm	4,04
Qz	20	Qz	7,2
Hbl	16	Amph	10,21
Bt	1		
Ap	2		
Plag	28	Plag(An50)	35,09
Summe	100	Summe	100

	Vol.-%		Gew.-%
1403		1403	
Grt	28	Grt	38,27
Plag	9	Plag(An30)	29,43
Amph	10	Amph	8,43
Cpx	52	Cpx	21,53
		Ilm	2,34
Summe	99	Summe	100
163		163	
Qz	3		
Sill + Ky	6	Sill	1,32
Grt	2	Grt	3,51
Krn	7	Krn	1,82
Rt	1	Rt	1,02
Ms	3		
Bt	2	Bt	18,93
Chl = Srp	1		
Plag	75	Plag(An10)	74,42
Summe	100	Summe	101,02
150		150	
Cpx	85	Cpx	49,32
Grt	5	Grt	19,9
Ttn	1	Ttn	0,42
Hellgli	3	Cpx	7,83
		Fsp	8,06
		Mt	2,86
Amph	5	Amph	11,6
Summe	99	Summe	99,99
48		48	
Grt	49	Grt	53,5
Sil	24	Sil	24,11
Bt	6	Bt	4,31
Qz	15	Qz	15,67
Ilm	4	Ilm	2,41
Summe	98	Summe	100
1851		1851	
Grt	3	Grt	4,82
Plag	44	Plag	43,17
Cpx	25	Cpx	28,57
Opx	16	Opx	18,77
Ilm	8	Ilm	4,72
Ap	2	Ap	
Am	2	Am	
Summe		Summe	100
		160	
		Grt	17,91
		Ilm	0,28
		Opx	14,67
		Ol	22,63
		Srp	44,51
		Summe	100

Die Modalbestände in Gew.-% wurden mit dem Computerprogramm MONA von (Metzner und Grimmeisen 1990) berechnet.

D.2 Normierte Modalbestände

	Vol.-%	Normiert auf 100%	Gew.-%	Normiert auf 100%
68c				
Biotit	6	8,70	10,33	19,82
Qz	59	85,51	37,74	72,41
Ky	2	2,90	2,02	3,88
Grt	2	2,90	2,03	3,90
Summe	69	100	52,12	100
68b				
Kfs	47	56,63	30,32	40,29
Qz	32	38,55	38,08	50,60
Ky	1	1,21	2,1	2,79
Grt	3	3,61	4,76	6,35
Summe	83	100	75,26	100
161				
Kfs+Plag	40	40,49	54,71	56,0
Qz	52	52,63	31,42	32,14
Ky	1,8	1,82	1,83	1,87
Rt		0	0,37	0,38
Grt	5	5,06	9,42	9,64
Summe	98,8	100	97,75	100
152				
Cpx	8,5	10,49	22,16	24,68
Opx	14	17,28	9,7	10,81
Grt	7	8,64	11,6	12,92
Ilm	3,5	4,32	4,04	4,50
Qz	20	24,69	7,2	8,02
Plag	28	34,57	35,09	39,08
Summe	81	100	89,79	100
1403				
Grt	28	31,46	38,27	42,89
Plag	9	10,11	29,43	32,98
Cpx	52	58,43	21,53	24,13
Summe	89	100	89,23	100
163				
Sill	6	6,45	1,32	1,31
Grt	2	2,15	3,51	3,48
Krn	7	7,53	1,82	1,80
Rt	1	1,08	1,02	1,01
Bt	2	2,15	18,93	18,74
Plag	75	80,65	74,42	73,67
Summe	93	100	101,02	100
48				
Grt	49	52,13	53,5	54,82
Sil	24	25,53	24,11	24,71
Bt	6	6,38	4,31	4,42
Qz	15	15,96	15,67	16,06
Summe	94	100	97,59	100
150				
Cpx	58	84,06	57	66,67
Grt	10	14,49	20	23,40
Ttn		0	0,4	0,47
Ap	1	1,45		0
Fsp		0	8,06	9,43
Summe	69	100	85,46	100

D.3 Berechnungen der relativen Fehler der Steigung der Diagramme

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
68c											
Qz	11,22	0,02	0,22	0		x	Grt-Ky-w.r.				
Ky	8,65	0,11	1,33	3	x		0,73	1,27	0,93	1,93	19,28
	9,01	0,19	2,1	3			Max Fehler				
	8,4	0,17	2,02	3	x		1,55	1,27	1,96	2,96	29,63
Ky konv	8,54	0,11	1,29	3	x						
Grt	8,39	0,07	0,81	3,21	x						
	8,42	0,46	5,51	3,21	x		Bt-w.r.-Qz				
	9,23	0,07	0,81	3,21			-Fibrolith: 0,62	1,27	0,78	1,78	17,84
Grt konv	8,55	0,05	0,58	3,21	x						
Bt	6,25	0,14	2,16			x					
Zr	8,71		0	2,06							
Sill Fibrolith	7,54		0	2,22		x					
w.r.	9,65	0,24	2,49	1,05	x	x					
Ø					2,01	1,62					
68b											
Kfs	9,68	0,14	1,45	1			Grt-w.r.				
Qz	11,16	0,02	0,14	0			0,6	1,27	0,76	1,76	17,6
Ky	9,36	0,47	4,98	3			Max Fehler				
Ky	8,89	0	0	3	x		1,44	1,27	1,83	2,83	28,28
Grt	8,12	0,14	1,68	3,2							
	9,41	0,18	1,92	3,2							
	8,59	0,19	2,2	3,2	x						
Grt konv	8,64	0,14	1,62	3,2	x						
w.r.	10,37	0,09	0,87	0,8	x						
Ø					1,56						
161											
Kfs	10,38	0,09	0,82	1			Grt-w.r.				
Qz	12,01	0,1	0,79	0		x	1,18	1,27	1,49	2,49	24,95
Ky	9,85	0,09	0,9	3			Max Fehler				
	9,74	0,24	2,41	3			1,11	1,27	1,4	2,4	24
Grt	9,36	0,11	1,17	3,2	x						
	9,12	0,03	0,29	3,2	x		w.r.-Rt-Zr				
	9,46	0,33	3,44	3,2	x		0,3	1,27	0,38	1,38	13,77
Grt konv	9,17	0,16	1,74	3,2	x						
Rt	4,62	0,04	0,86	4,85		x					
Zr	9,29	0,08	0,86	2,06		x					
w.r.	10,46	0,04	0,33	1,05	x	x					
Ø					1,4	0,69					

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
152											
Cpx	6,22	0,08	1,29	2,78	x		Cpx-Grt-Opx- Plag-w.r.: 1,13	1,27	1,43	2,43	24,3
Opx	6,14	0,27	4,37	2,73	x		Max Fehler				
Grt	5,78	0,44	7,61	3,24	x						
Ilm	2,49	0,25	10,26	5,98		x	2,36	1,27	2,98	3,98	39,8
Plag	6,79	0,21	3,04	1,49	x						
Qz	8,12	0,56	6,9	0			Ilm-w.r.				
	8,21	0,33	3,97	0			1,61	1,27	2,04	3,04	30,39
Grt konv	6,01		0	3,24							
Opx konv	6,23		0	2,73							
w.r.	6,51	0,09	1,38	-2,3	x	x					
Ø					3,54	5,82					
1403											
Grt	4,24	0,14	3,4	3,22			Grt-w.r.				
	4,01	0,25	6,25	3,22			1,06	1,27	1,34	2,34	23,37
Grt konv	5,5		0	3,22	x		Max Fehler				
Plag	6,31	0,07	1,09	1,3			1,69	1,27	2,14	3,14	31,4
Cpx	5,01	0,17	3,3	2,77							
w.r.	5,88	0,19	3,23	2,6	x						
Ø					3,45						
163											
Sill	7,41	0,57	7,74	2,22	x		Krn-Grt-w.r.- Plag-Sill: 0,8	1,27	1,01	2,01	20,13
	7,27	0,04	0,58	2,22	x		Max Fehler				
Grt	6,94	0,27	3,95	3,22	x		1,96	1,27	2,47	3,47	34,74
Krn	6,44	0,24	3,69	3,48							
	6,8		0	3,48	x						
Cdm	6,8	0,12	1,71								
	6,81	0,05	0,73				Rt-w.r.				
Bt	6,56	0	0	3,2			1,11	1,27	1,4	2,4	24,01
Rt	3,26	0,05	1,53	4,85		x					
Plag	8,12	0,02	0,26	1,1	x						
w.r.	7,67	0,41	5,35	1,68	x	x					
Plag konv	8,25	0,07	0,85	1,1	x						
Ø					2,24	3,44					

Der relative Fehler der Temperatur wurde wie folgt, unter der Annahme daß $\delta(1 \pm \lambda)$ ist, berechnet:

$$(\sqrt{1 + \lambda} - 1) \left(1 + \frac{273}{T}\right) = \text{relativer Fehler der Temperatur in } ^\circ\text{C}. \quad (\text{D.1})$$

- Spalte 1 Probe bzw. Phase
 Spalte 2 $\delta^{18}\text{O}$ -Wert
 Spalte 3 Standardabweichung Spalte 2
 Spalte 4 relativer Fehler Spalte 3 [%] = Spalte 3 *100 /Spalte2
 Spalte 5 Fraktionierungskoeffizient A(Qz-Min.)
 Spalte 6 aus diesen Werten wurde die durchschnittliche Standardabweichung (letzte Zeile für jede Probe) der Peak-Paragenese berechnet
 Spalte 7 aus diesen Werten wurde die durchschnittliche Standardabweichung (letzte Zeile für jede Probe) der retrograden Paragenese berechnet
 Spalte 8 $\sqrt{(1 + x) - 1}$, mit x gleich dem Durchschnittswert aus Spalte 6 oder 7
 Spalte 9 = $1 + 273/\text{ermittelte Temperatur der Probe}$
 Spalte 10 Spalte 8 · Spalte 9
 Spalte 11 = Spalte 10 + 1
 Spalte 12 = relativer Fehler der Temperatur [°C] = Spalte 10 · 1000/100

D.4 Berechnete Diffusionskoeffizienten nach Fortier und Giletti

Tabelle D.4: Berechnungen der Ionemporosität

Mineral	Zusammensetzung	Z	Anionen p. FU	Kationen p. FU	Vi	α	β	γ	a	b	c	Vc(Å)
Kyanit	Al ₂ SiO ₅	4	55,04	1,36	225,59	89,98	78,88	73,99	7,12	7,85	5,57	293,63
Sillimanit	Al ₂ SiO ₅	4	55,04	0,96	224,02	90	90	90	7,48	7,67	5,77	331,03
Andalusit	Al ₂ SiO ₅	4	55,04	1,00	224,17	90	90	90	7,78	7,92	5,57	343,21
Ilmenit	TiFeO ₃ (rhomb.)	2	33,03	2,92	71,88	54,85	54,85	54,85	5,53	5,53	5,53	92,44
Rutil	TiO ₂	2	22,02	0,93	45,89	90	90	90	4,59	4,59	2,96	62,43
Pyrop	Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	8	132,1	10,36	1139,71	90	90	90	11,46	11,46	11,46	1503,29
Grossular	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	8	132,1	19,16	1210,08	90	90	90	11,85	11,85	11,85	1664,43
Almandin	Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	8	132,1	11,25	1146,84	90	90	90	11,53	11,53	11,53	1532,01
Spessartin	Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	8	132,1	12,62	1157,78	90	90	90	11,62	11,62	11,62	1566,96
Zirkon	ZrSiO ₄	4	44,03	0,93	179,87	90	90	90	6,60	6,60	5,98	260,49
a-Qz	SiO ₂	3	22,02	0,07	66,27	90	60	90	4,91	4,91	5,41	112,98
Kalifeldspat	KAlSi ₃ O ₈	4	88,07	16,07	416,54	90,440	115,948	87,674	8,59	12,96	7,22	722,02
Albit	NaAlSi ₃ O ₈	4	88,07	10,10	392,68	93,499	87,302	116,156	8,25	12,86	7,18	681,98
Anorthit	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	8	88,07	7,53	764,75	86,9	64,1	88,7	8,17	12,87	14,17	1337,99
Diopsid	CaMgSi ₂ O ₆	4	66,05	7,60	294,59	90	74,17	90	9,73	8,91	5,25	437,88
Hypersthen	FeMgSi ₂ O ₆	8	66,05	2,56	548,88	90	90	90	18,33	8,95	5,20	853,08
Kornerupin	X ^[8] M ^[6] ₉ T ^[4] ₅ O ₃₀ (OH) ₂	4	242,19	10,01	1008,8	90	90	90	16,12	13,73	6,75	1493,24

Tabelle D.5: Berechnungen der Diffusionskoeffizienten

Mineral	Z	$\log D_0 = -2 + (-0,13 \cdot Z)$	XX-Struktur nach	$\log D_0 \cdot \ln$	Ea [kcal/mol]	$D_0 = \exp(\ln D)$
Kyanit	23,17	-5,01	(Deer et al. 1992)	-11,54	87,72	9,73E-006
Sillimanit	32,33	-6,20	(Deer et al. 1992)	-14,28	60,91	6,27E-007
Andalusit	34,68	-6,51	(Deer et al. 1977)	-14,99	54,00	3,10E-007
Ilmenit	22,24	-4,89	(Deer et al. 1977)	-11,26	90,44	1,29E-005
Rutil	26,5	-5,45	ISTM 21-1276	-12,54	77,97	3,59E-006
Pyrop	24,19	-5,14	(Geiger und Feenstra 1997)	-11,84	84,75	7,18E-006
Grossular	27,3	-5,55	(Deer et al. 1992)	-12,78	75,63	2,83E-006
Almandin	25,14	-5,27	(Geiger und Feenstra 1997)	-12,12	81,95	5,45E-006
Spessartin	26,11	-5,39	(Geiger und Feenstra 1997)	-12,46	79,10	3,89E-006
Zirkon	30,95	-6,02	(Deer et al. 1977)	-13,87	64,94	9,48E-007
Quarz	41,34	-7,37	(Deer et al. 1977)	-16,98	34,50	4,22E-008
Kalifeldspat	42,31	-7,5	(Hovis und Graene-Barber 1997)	-17,27	31,67	3,16E-008
Albit	42,42	-7,51	(Hovis und Graene-Barber 1997)	-17,3	31,35	3,06E-008
Anorthit	42,84	-7,57	(Deer et al. 1992)	-17,43	30,11	4,67E-008
Diopsid	32,72	-6,25	(Pacaud et al. 1999)	-17,47	59,74	2,69E-008
Hypersthen	35,66	-6,64	(Deer et al. 1977)	-15,28	51,15	2,59E-008
Kornerupin	32,44	-6,22	(Klaska und Grew 1991)	-14,32	60,57	6,06E-007

Tabelle D.6: Berechnungen für die Mischkristallphasen

Granat	Alm	Pyr	Gross	Z(Alm)	Z(Pyr)	Z(Gross)	ZmischXX	$\log D_0 \cdot \ln$	Log D0	Ea [kcal/mol]	$D_0 = \exp(\ln D)$
152	0,47	0,12	0,41	25,14	24,19	27,3	25,91	-5,37	-12,36	79,7	4,28E-006
68b	0,73	0,18	0,1	25,14	24,19	27,3	25,44	-5,31	-12,22	81,08	4,93E-006
1403	0,46	0,31	0,22	25,14	24,19	27,3	25,07	-5,26	-12,11	82,16	5,15E-006
68c	0,19	0,7	0,11	25,14	24,19	27,3	24,71	-5,21	-12	83,21	6,13E-006
163	0,63	0,18	0,18	25,14	24,19	27,3	25,11	-5,26	-12,12	82,05	5,45E-006
161	0,69	0,16	0,16	25,14	24,19	27,3	25,59	-5,33	-12,26	80,65	4,72E-006
Plagioklas	Albit	Anorthit		Z(Alm)	Z(An)						
152	0,63	0,37		42,42	42,84		42,58	-7,53	-17,08	30,89	3,81E-006
163	0,9	0,1		42,42	42,84		42,46	-7,52	-16,93	31,23	4,42E-006
1403	0,63	0,37		42,42	42,84		42,58	-7,53	-17,08	30,89	3,81E-006

Tabelle D.7: Verwendete Ionenradien

	O ²⁻	1,38
	Si[4]	0,26
Andalusit	Al[5]	0,48
Sillimanit	Al[4]	0,39
Kyanit, Sillimanit	Al[6]	0,54
Rutil	Ti[6]	0,61
Granat Opx Krn	Fe ²⁺ [8]	0,92
Cpx	Ca[8]	1,12
	Mn[8]	0,96
Krn	Mg[8]	0,89
Zirkon	Zr[4]	0,59
Fsp	K[9]	1,55
Cpx, Opx, Krn	Mg[6]	0,72
Kornerupin	B[4]	0,11
	Ti[6]	0,61
	Fe ²⁺ [6]	0,78
	Fe ²⁺ [8]	0,92

D.5 Übersicht über experimentelle Diffusionsdaten

		$D_0 \parallel c \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$Q \parallel c \text{ (kJ/g-at.O)}$	
Quarz				
Autor P/T-Bereich (°C, kbar)	(Sharp et al. 1991) 745-900, 0,1-7,2 900; 0,1 900; 3,45 900; 7,2	2,35·10exp-15 2,24·10exp-15 8,13·10exp-15	159±13	
Methode Do $\parallel c \text{ (cm}^2/\text{s)}$ Bemerkungen	Trocken, CO2-Austausch 2,1·10exp-8 Do abhängig von f(H2O)			
Autor P/T-Bereich (°C, kbar)	(Farver und Yund 1991) 450-590, 1a 700, 0,05-3,5 b	2,9·10exp-5 (m ² /s)		
Bemerkungen	keine Abhängigkeit von f(O ₂) oder f(H ₂)			
Autor P/T-Bereich (°C, kbar)	(Dennis 1984) 515-850 700; 0,115-1	2,09·10exp-11 (m ² /s)	138,54 ± 19,1 (kJ/mol)	± 1010, 3,16·10exp-10 (m ² /s) ± 1010 203,72 ± 2,28(kJ/mol)
Methode Bemerkungen	hydrothermal keine Abhängigkeit von f(H ₂ O)			
Diopsid				
Autor P/T-Bereich (°C, kbar)	(Farver 1989) 700-1250; 1	1,5·10exp-6	226±21(kJ/mol) oder	
Methode Bemerkungen	hydrothermal 1000-fach geringer als Fsp, 100-fach als Qz			
Autor P/T-Bereich (°C, kbar)	(Connolly und Muehlenbachs 1988) 1150-1350	6,3	405±24(kJ/mol)	
Methode	Trocken			

	Autor P/T-Bereich (°C, kbar)	Methode Bemerkungen	D ₀ c (cm ² /s)	Q c (kJ/g-at.O)	
Autor	(Sharp und Jenkin 1994) 800	Cc-Dio marble IRM	6,4·10exp-20(cm ² /s) 1,2·10exp-20(cm ² /s)	100 (kJ/mol) angenommen 500(kJ/mol) angenommen	
Methode Bemerkungen	FRM 2 Größenordnungen geringer als IRM Empirische Schätzung				
Autor	(Muehlenbachs und Kushiro 1974) 1280;1 trocken		D (1280°C) >2,9·10exp-12		
P/T-Bereich (°C, kbar) Methode	(Elphick und Graham 1990) 900-1200 hydroth.		9·10exp-3	351±21 (kJ/mol)	
Autor	(Ryerson und McKeegan 1994) 1100-1302, 1 bar CO2 Bulk exchange		4,3·10exp-4(m ² /s)	457±26	
P/T-Bereich (°C, kbar) Methode	(Pacaud et al. 1999) 1200-1370 Gas-surface		Log Do=9,2 d0 5,8·10 exp -10(m ² /s)	310±30	
Feldspat					
Autor	(Giletti et al. 1978) 350-700; 1		4,51·10exp-8 (Adular) 2,31·10exp-9 (Ab) 1,39·10exp-7 (An)	25,6 kcal/g-at. 21,3 ± 1,2kcal/g-at. 26,2 kcal/g-at.	Adular Albit Anorthit
P/T-Bereich (°C, kbar)					
Methode Bemerkungen	hydrothermal sehr ähnliche Do in allen Fsp keine einheitliche Tc				

		$D_0 \parallel c \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$Q \parallel c \text{ (kJ/g-at.O)}$	
Autor P/T-Bereich (°C, kbar) Methode	(Yund und Anderson 1978) 650; 0,125 - 4 Aust. mit 2M KCl Lös. keine Berechnung von D_0 , nur experimentelle Bestimmung von D bei $P < \text{wenige } 100 \text{ bar annähernd}$ trockene Diffusionsbedingungen (Muehlenbachs und Kushiro 1974)	D (1280°C) $> 3 \cdot 10 \text{exp-11}$ D (1280°C) $> 5,1 \cdot 10 \text{exp-13}$		
Autor P/T-Bereich (°C, kbar) Methode	1280; 1 trocken			
Autor P/T-Bereich (°C, kbar) Methode	(Ryerson und McKeegan 1994) 1000-1300; 1 bar Trocken	$8,4 \cdot 10 \text{exp-13 (m}^2/\text{s)}$	162 ± 36	Anorthit
Autor P/T-Bereich (°C, kbar) Methode	(Farver und Yund 1990) 650, 5-1500MPa Adular, Albit: D abhängig von $f(\text{H}_2\text{O})$, nicht von $f\text{O}_2$, P , $f\text{H}_2$, $H \pm \text{Konz.}$			
Autor P/T-Bereich (°C, kbar) Methode	(Elphick et al. 1988) 850-1300°C; 1 bar Trocken	$1 \cdot \text{exp-9 (m}^2/\text{s)}$	236 ± 8	Anorthit
Autor P/T-Bereich (°C, MPa) Methode Bemerkungen	(Freer et al. 1997) 550-850, 100 Hydrothermal \perp (001)	$3,95 \cdot \text{exp-12 (m}^2/\text{s)}$	109	Sanidin
Autor P/T-Bereich (°C, MPa) Methode Bemerkungen	(Derdau et al. 1998) 869-1051°C; 0,1 Trocken \perp (001)	$8,4 \cdot \text{exp-11 (m}^2/\text{s)}$	245	Sanidin

		$D_0 \parallel c \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$Q \parallel c \text{ (kJ/g-at.O)}$	
Granat				
Autor P/T-Bereich (°C, kbar) Methode	(Lichtenstein 1989) Berechnet aus (FreerundDennis, 82)	5,69·10exp-12	24,2(Kcal/mol)	
Autor P/T-Bereich (°C, kbar)	(Coghlan 1990)	6,5·10exp-5	301	
Magnetit				
Autor P/T-Bereich (°C, kbar) Methode Bemerkungen	(Sharp 1991) 700-750; 8 natürliche Isotopen-Verteilungen von Cc-Mt Abkühlrate 4°C/my Variation von Do mit Abkühlrate $Do = (dT/dt) \cdot (-1.08 \cdot 10 \text{exp}^{-7})$ Aktivierungsenergie unabhängig von der Abkühlrate	4,3·10exp-7	211±20kJ/mol	
Autor	(Castle und Surman 1969)	1·10exp-6	172	
Autor P/T-Bereich (°C, kbar) Methode	(Giletti und Hess 1988) hydrothermal	2,7·10exp-5	202,6±15,6	

Amphibol		$D_0 \parallel c$ (cm ² /s)	$Q \parallel c$ (kJ/g-at.O)	
Autor P/T-Bereich (°C, kbar)	(Farver und Giletti 1985) 600-800; 1	1·10exp-7 2·10exp-8 3·10exp-4	41±6 (kcal/g-at.) 39±5 (kcal/g-at.) 57±2 (kcal/g-at.)	Hornblende c Tremolit Richterit
Methode Bemerkungen	hydrothermal kaum Einfluß der Mineralchemie auf Do 10-fach schneller als entlang der a-Achse, 20-fach schneller als entlang der b-Achse Do abhängig von f(H ₂ O) OH diff. nicht schneller als O			
Apatit				
Autor P/T-Bereich (°C, kbar)	(Farver und Giletti 1989) 550-1200; 1 bis 2 kbar 800-1100	9·10exp-5	49±3 (kcal/mol)	
Methode Bemerkungen	Hydrothermal, $\perp c$ für Sr-Diff. keine Anisotropie $D \parallel c$ ist 3 Größenordnungen größer als $\perp c$ nur schwach abhängig von f(H ₂ O) kaum Einfluß von F auf Do			
Pyroxen				
Autor P/T-Bereich (°C, kbar)	(Muehlenbachs und Kushiro 1974) D (1280°C) D (1280°C)	>1,1·10exp-14 >6,0·10exp-12	Forsterit Enstatit	
Rutil				
Autor P/T-Bereich (°C, kbar)	(Moore et al. 1998) 750-1000; 0,1-1000MPa	4,7·10exp-7(m ² /s) 5,9·10exp-5(m ² /s)	258·10exp3(J/mol)±22 330·10exp3(J/mol)±15	
Bemerkungen	c, zwei Mechanismen in Rutil			

Zirkon		$D_0 \parallel c \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$Q \parallel c \text{ (kJ/g-at.O)}$	
Autor P/T-Bereich (°C, kbar) Bemerkungen	(Watson und Cherniak 1997) 1100-1500°C; 7-1000MPa 768-1160°C; 7-1000MPa Keine Richtungsabhängigkeit der Diffusion Der schnellere Mechanismus wurde unter trockenen Bedingungen ermittelt, Für den schnelleren Mechanismus gilt: $P(\text{H}_2\text{O}) > 7 \text{ kbar}$	$1,33 \cdot 10 \exp^{-4} (\text{m}^2/\text{s})$ $5,5 \cdot 10 \exp^{-12} (\text{m}^2/\text{s})$	$448,3 \cdot 10 \exp^3 (\text{J/mol})$ $210,2 \cdot 10 \exp^3 (\text{J/mol})$	
Glimmer Autor P/T-Bereich (°C, kbar) Methode Bemerkungen	(Fortier und Gilletti 1991) 500-800,1 (0,2-2) 512-700,1 (0,2-2) 600-900,1 (0,2-2) Bulk exchange Entlang der Schichten um 3-4 Größenordnungen schneller bis 300°C erfolgt Isotopenaustausch	$9,1 \cdot 10 \exp^{-6}$ $7,7 \cdot 10 \exp^{-5}$ $1,4 \cdot 10 \exp^{-4}$	$34 \pm 2 (\text{Kcal/mol})$ $39 \pm 5 (\text{Kcal/mol})$ $42 \pm 3 (\text{Kcal/mol})$	Biotit Muskovit Phlogopit
Autor P/T-Bereich (°C, kbar) Methode Bemerkungen	(Gilletti und Anderson 1986) 500-800,2 Hydrothermal Keine unterschiedliche Diff. $\parallel c$ oder $\perp c$	$1,03 \pm 0,38 \cdot 10^{-9}$	$29 \pm 2 \text{ Kcal/g-atm.}$	Phlogopit

D.6 Korngrößen der Minerale

	Mittlere Korngröße [μm]	Min-Max. [μm]	
68c			
Plag	85	40-150	
Kfs	115	50-350	
Qz	60(Matrix), 600(Blasten)	30-130(Matrix), 290-1360(Blasten)	
Ky			
Bio	210	70-400	
Rt			
Grt	310	120-600	
68b			
Kfs	130(Matrix), 1100(Blasten)	50-300(Matrix), 660-2310(Blasten)	
Qz	80(Matrix), 640(Blasten)	30-140(Matrix), 260-1080(Blasten)	
Plag	60	40-90	
Bt	100	30-240	
Ky	335	150-680	
Grt	520	110-1480	
Rt	80	40-150	
161			
Kfs	120(Matrix), 950(Blasten)	60-220(Matrix), 570-1540(Blasten)	
Qz	70(Matrix), 780(Blasten)	40-120(Matrix), 380-1370(Blasten)	
Ky	500	230-890	
Plag	110	40-170	
Grt	550	170-960	
Bt	40	10-310	
Rt	175	30-420	
Mt	140	70-280	
152			
Cpx	150	30-360 *	
Opx	170	45-450 *	
Grt	615	270-2860 *	
Ilm	150	45-630 *	
Qz	270x540	90x260-400x990	*
Hbl	260	180-360	*
Ap	130	90-230	*
Plag	230		

	Mittlere Korngröße [μm]	Min-Max. [μm]	
1403			
Grt	1900x1000	300x200-6000x3000	
Plag	140	90-230	
Amph	200	80-400	
Cpx	940x480	100x90-2200x1000	
Rt	150	30-280	
Ilm	180	40-400	
163			*
Sill + Ky	180x360	90-540	
Grt		100-700	
Krn	710	320-1320	
Rt	150	50-350	
Bt	110	30-170	
Plag	400	100-1300	
150			
Cpx	900	300-3200	
Grt	2000x865	1200x650-2500x1200	
Ttn	200	120-350	
Ap	200	80-660	
Amph	100	50-200	
48			
Grt	1900	400-5000	
Sil	120x15	50x10-1300x45	
Bt	260	120-500	
Qz	600	80-1500	
Ilm	230	60-740	

Die mit * gekennzeichneten Reihen sind im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Korngrößen.
Alle anderen wurden von Dr. J. Rötzer zur Verfügung gestellt.

D.7 Sauerstoffgehalt der einzelnen Phasen

Mineral	Formel	Quelle für Zusammensetzung	MolO	Dichte	MOL-Gew.	[cm ³ /mol]	[cm ³ /mol]·1000·MolO	Alm	Prp	Gross
Rutil	TiO ₂	JCPDS	2	4,25	79,9	18,8	106,38			
Zirkon	ZrSiO ₄	DHZ77	4	4,65	183,29	39,42	101,48			
Apatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F,Cl)	DHZ77	12	3,1	504,31	162,68	73,76			
Titanit	CaTiSiO ₄ (O,OH,F)	DHZ77	5	3,5	196,03	56,01	89,27			
Krn	X ^[8] M ^[6] ₉ Ti ^[4] ₅ O ₂₀ (OH) ₂	Aus MS-Daten	22	3,3	751,44	227,71	96,61			
Kfs	KAlSi ₃ O ₈		8	2,55	278,35	109,16	73,29			
Qz	SiO ₂		2	2,65	60,09	22,68	88,2			
Kyanit	Al ₂ SiO ₅	JCDPS-Kartei	5	3,6	162,05	45,01	111,08			
Sill	Al ₂ SiO ₅	JCDPS	5	3,25	162,05	49,91	100,19			
Granat 161		Aus MS-Daten	12	4	463,02	115,9	103,54	51	34	16
Granat 68b		Aus MS-Daten	12	4,11	476,02	115,77	103,65	72	18	10
Granat 68c		Aus MS-Daten	12	3,72	426,34	114,76	104,57	19	70	11
Granat 163		Aus MS-Daten	12	4,12	476,02	115,45	103,94	74	20	6
Granat 152		Aus MS-Daten	12	3,94	460,41	116,88	102,67	47	26	27
Granat 48		Aus MS-Daten	12	4,05	466,08	114,99	104,35	65	32	3
Granat 1403		Aus MS-Daten	12	3,9	453,31	116,32	103,17	42	36	22
Granat 150		Aus MS-Daten	12	3,92	460,41	117,57	102,07	43	22	35
Prp	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	JCDPS	12	3,92	460,41	117,57	102,07			
Alm	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	JCDPS	12	4,31	497,78	115,41	103,97			
Gross	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	JCDPS	12	3,65	450,47	123,42	97,23			
Ilmenit	FeTiO ₃	DHZ77	3	4,74	151,75	32,01	93,71			
Plagioklas	An; CaAl ₂ Si ₂ O ₈	DHZ92	8	2,76	278,22	100,8	79,36			
	Ab; NaAlSi ₃ O ₈	DHZ92	8	2,62	262,24	100,09	79,93	Ab	An	
Plag163		Aus MS-Daten	8	2,63	263,84	100,17	79,87	90	10	
Plag152		Aus MS-Daten	8	2,68	268,63	100,39	79,69	60	40	
Plag1403		Aus MS-Daten	8	2,66	267,03	100,31	79,75	70	30	
Bt 163		Aus MS-Daten	20	3,3	844,3	255,85	78,17			
Cpx 152	Ca(Mg,Fe)Si ₂ O ₆	Aus MS-Daten	6	3,32	227,89	68,64	87,41			
Cpx 1403	Ca(Mg,Fe)Si ₂ O ₆	Aus MS-Daten	6	3,27	221,46	67,72	88,59			
Rutil	TiO ₃	JCPDS	3	5,25	80,9	15,41	194,68			
Zirkon	ZrSiO ₅	DHZ78	5	5,65	184,29	32,62	153,29			
Opx 152	(Mg,Fe) ₂ Si ₂ O ₆	Aus MS-Daten	6	3,59	232,34	64,72	92,71			

Danksagung

Lange habe ich überlegt, wie diese Danksagung wohl auszusehen hat.

Es gab Zeiten in denen ich am liebsten ganz auf eine Danksagung verzichtet hätte, aber am Ende mildert die verstrichene Zeit den Blick auf unerfreuliche Dinge.

Außer auf fachlichem Gebiet hat diese Zeit meiner persönlichen Entwicklung eine deutliche Prägung gegeben, so dass der Satz "Der Weg ist das Ziel" mein Begleiter wurde und mich meinem eigentlichen Ziel ein Stück näher gebracht hat.

Im Laufe der Jahre, die diese Arbeit in Anspruch nahm, begegnete ich vielen Persönlichkeiten, denen ich in unterschiedlichem Maße zu Dank verpflichtet bin.

Zunächst möchte ich natürlich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. S. Hoernes für die Begleitung über all die Jahre bis zum Abschluss dieser Arbeit danken.

Mit Dank bin ich meinem zweiten Referenten, Herrn Prof. Dr. J. Hoefs verbunden, der mir die Möglichkeit gab, am Mineralogischen Institut in Göttingen Messungen durchzuführen. Die in Göttingen erzielten Ergebnisse haben einen nicht unerheblichen Teil zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Als Ansprechpartner und Ratgeber standen Herr Prof. Dr. M. Raith und Frau Dr. Hoffbauer immer zur Verfügung.

Herrn Dr. J. Rötzer danke ich für seine unermüdliche Unterstützung mit immer neuen Forschungsergebnissen. Trotz der langen Pausen hoffe ich, dass auch ihn das Endergebnis freut.

Die kurze Zeit der Zusammenarbeit mit Andreas Pack hat sehr viel Spaß gemacht. Vielleicht hätte eine länger andauernde Zusammenarbeit allen Beteiligten mehr Erfolgserlebnisse beschert.

Ganz besonderer Dank gebührt von meiner Seite, aus ganz vielfältigen Gründen, Rainer Jung.

Frau Andrea Behr stand mir mit Rat und Tat bei weit mehr Dingen als nur bei der Präparation meiner Proben zur Seite.

Des weiteren danke ich Ralf Simmat für seine Unterstützung bei dem Kapitel zur Monazit-Datierung.