

# Eine experimentelle Studie des Oxidationszustandes von Eisen in Granat und Klinopyroxen als Funktion der Temperatur im System $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Implikationen für die Granat-Klinopyroxen-Geothermometrie

Dissertation

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Vorgelegt von Dipl.-Geow. Horst Purwin aus Karlsruhe

Am Fachbereich Material- und Geowissenschaften

2013 – Darmstadt – D17



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

**Eine experimentelle Studie des Oxidationszustandes von Eisen in Granat und Klinopyroxen  
als Funktion der Temperatur im System CaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>**  
Implikationen für die Granat-Klinopyroxen-Geothermometrie

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Geow. Horst Purwin aus Karlsruhe

Referent: Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe

Korreferent: Prof. Dr. Gerhard P. Brey

Tag der Einreichung: 02.11.2012

Tag der Prüfung: 17.12.2012

2013 – Darmstadt – D17

## Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Hans-Jochim Kleebe für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Fachgebiet zu erstellen sowie für seine Betreuung.

Prof. Dr. Gerhard P. Brey danke ich für die herausragende Kooperation, ohne die eine erfolgreiche Durchführung des Projekts nicht möglich gewesen wäre und dafür, dass er mich oft an seinem Wissen teilhaben ließ.

Ich danke Dr. Stefan Lauterbach dafür, dass er mich in TEM und insbesondere in EELS eingeführt hat und bei Problemen am Gerät schnellstmöglich durch seine Expertise Abhilfe schuf.

Prof. Dr. Alan B. Woodland danke ich für die Auswertung der Mößbauerspektren, das Überlassen von Orthopyroxenanalysen und die Einweisung am Gasmischofen sowie für hilfreiche Diskussionen.

Dr. Heidi Höfer möchte ich herzlich für die Hilfe danken, die sie mir zukommen ließ, wenn die Mikrosonde nicht so wollte, wie sie es sollte.

Dr. Vadim Bulatov bin ich für die Bereitstellung von einem Teil des für die Probensynthese verwendeten synthetischen Fayalits zu Dank verpflichtet.

Des Weiteren möchte ich Jan Heliosch für die Herstellung von Mikrosondenschliffen, Mathis Müller für Problemlösungen in Sachen TEM-Folienpräparation und Thomas Kautz für Problemlösungen im Hochdrucklabor danken. Ebenso möchte ich Franz Kneisel danken, dass er mir beibrachte, wie man an der Drehbank arbeitet.

Prof. Dr. Wolfgang F. Müller danke ich für sein reges Interesse an meiner Arbeit, welches mich stets motivierte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung des Projekts.

Christiane Hartmann danke ich für ihre liebevolle, moralische Unterstützung.

Schließlich möchte ich meinen Eltern und meiner Schwester für Rat und Beistand danken.



---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	<i>Das Granat-Klinopyroxen-Geothermometer</i>	1
1.2	<i>Motivation und Zielsetzung der Arbeit</i>	4
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>6</b>
2.1	<i>Die Mineralgruppe der Granate</i>	6
2.2	<i>Die Mineralgruppe der Pyroxene</i>	8
2.3	<i>Geothermobarometrie</i>	12
2.4	<i>Hochdrucksynthese</i>	18
2.5	<i>Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS)</i>	19
2.6	<i>Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) am TEM</i>	25
2.7	<i>Wellenlängendispersive Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse (EMS)</i>	28
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>31</b>
3.1	<i>Experimentelle Strategie</i>	31
3.2	<i>Synthese und Charakterisierung der Startmaterialien</i>	33
3.3	<i>Herstellen der Probenkapsel</i>	39
3.3.1	Graphit-Pt-Kapsel	39
3.3.2	Re-Pt-Kapsel	39
3.4	<i>Hochdrucksynthese</i>	40
3.5	<i>Probenpräparation</i>	45
<b>4</b>	<b>Analytische Methoden</b>	<b>47</b>
4.1	<i>TEM, EELS und EDX</i>	47
4.1.1	EELS	47
4.1.2	EDX	50
4.2	<i>EMS</i>	51
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>52</b>
5.1	<i>Versuche bei niedrigen Sauerstoffugazitäten (Graphit-Pt-Kapseln)</i>	52
5.1.1	Synthesergebnisse	52
5.1.2	Fe <sup>3+</sup> /ΣFe-Verhältnisse in Klinopyroxen und Granat	54
5.1.3	Chemische Zusammensetzung analysiert mittels EMS	60

5.1.4	Chemische Zusammensetzung analysiert mittels EDX/TEM	69
5.1.5	Berechnung der für die Geothermometrie relevanten petrologischen Parameter	71
5.1.6	Berechnung von Equilibrierungstemperaturen	73
5.1.7	Diskussion	76
5.2	<i>Versuche bei hohen Sauerstoffugazitäten (Re-Pt-Kapseln)</i>	91
5.2.1	Syntheseergebnisse	91
5.2.2	Fe <sup>3+</sup> /ΣFe-Verhältnisse in Klinopyroxen und Granat	93
5.2.3	Hauptelementzusammensetzung und berechnete Equilibrierungstemperaturen	96
5.2.4	Diskussion	98
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Schlussfolgerung</b>	<b>101</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>104</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>115</b>

---

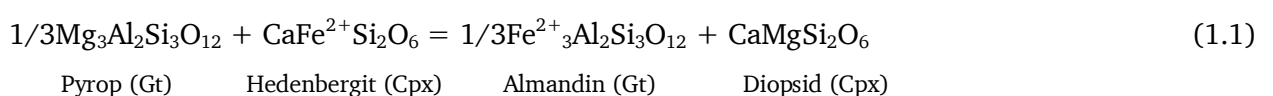
# 1 Einleitung

---

Die Geothermobarometrie ist ein Teilgebiet der Petrologie, welches sich mit der Bestimmung des Equilibrierungsdruckes und der Equilibrierungstemperatur von Gesteinen beschäftigt. Darunter sind der Druck und die Temperatur zu verstehen, bei denen sich zwischen den Mineralphasen ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. Aus Laboruntersuchungen stark temperatur- oder druckabhängiger Reaktionen kann aus der Elementverteilung koexistierender Minerale ein sogenanntes Geothermometer bzw. Geobarometer kalibriert werden. Die Kombination eines Geothermometers mit einem Geobarometer erlaubt die Bestimmung der Peak-Metamorphose (maximale Druck- und Temperaturbedingung) eines Gesteins, die Rekonstruktion von Druck-Temperatur-Pfaden (z.B. Selverstone et al. 1984; Cluthbert & Carswell 1990; Nowlan et al. 2000; Zhang et al. 2009) oder in Kombination mit einer Altersdatierung die Bestimmung von Druck-Temperatur-Zeit-Pfaden (z.B. v. Blanckenburg et al. 1989) und kann somit essentiell zum Verständnis der räumlichen und zeitlichen Entwicklung metamorpher Gesteinskörper beitragen. Nicht nur für die geowissenschaftliche Forschung ist die Geothermobarometrie interessant, sie kann auch im Interesse der Wirtschaft liegen: Beispielsweise können in der Exploration von Diamantlagerstätten mit Hilfe der Geothermobarometrie potentiell diamanthöfliche Proben von denen unterschieden werden, die aufgrund ihrer Equilibrierungstemperatur und ihres Equilibrierungsdruckes außerhalb des Diamantstabilitätsfeldes liegen und damit nicht diamantführend sein können (z.B. Griffin & Ryan 1995).

## 1.1 Das Granat-Klinopyroxen-Geothermometer

Eine der am häufigsten angewandten Methoden um die Equilibrierungstemperatur von Eklogiten oder anderen granat- und klinopyroxenhaltigen, metamorphen (Ultra-)Hochdruckgesteinen (z.B. Granat-Peridotite, Granat-Pyroxenite) zu bestimmen, ist die Granat-Klinopyroxen-Geothermometrie. Sie basiert auf folgender Reaktion, in der zwischen Granat (Gt) und Klinopyroxen (Cpx) zweiwertiges Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) und Magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ausgetauscht werden und sich ein Gleichgewicht zwischen Pyrop (Gt-Komponente), Hedenbergit (Cpx-Komponente), Almandin (Gt-Komponente) und Diopsid (Cpx-Komponente) einstellt:



Unter der Annahme idealer Mischkristallbildung kann die Gleichgewichtsreaktion (1.1) durch den molaren  $\text{Fe}^{2+}$ -Mg-Verteilungskoeffizienten, der hier als  $K_D^*$  definiert sei, beschrieben werden (Banno 1970):

$$K_D^* = (\text{Fe}^{2+}/\text{Mg})^{\text{Gt}} / (\text{Fe}^{2+}/\text{Mg})^{\text{Cpx}} \quad (1.2)$$

Liegt Eisen ausschließlich in seiner zweiwertigen Form vor, so entspricht  $K_D^*$  dem Fe-Mg-Verteilungskoeffizienten  $K_D$  mit

$$K_D = (\Sigma\text{Fe}/\text{Mg})^{\text{Gt}} / (\Sigma\text{Fe}/\text{Mg})^{\text{Cpx}} \quad (1.3),$$

wobei  $\Sigma\text{Fe}$  der sogenannte Gesamteisengehalt ist, bei dem nicht zwischen dreiwertigem ( $\text{Fe}^{3+}$ ) und zweiwertigem Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) unterschieden wird.

Nachdem Banno (1970) erkannte, dass die in Eklogiten unterschiedlicher geologischer Herkunft festgestellten Variationen in der Fe-Mg-Verteilung zwischen Granat und Klinopyroxen (z.B. Coleman et al. 1965) hauptsächlich auf unterschiedliche Equilibrierungsbedingungen, aber auch auf kompositionelle Einflüsse zurückzuführen sein müssen und der  $\text{Fe}^{2+}$ -Mg-Verteilungskoeffizient aufgrund seiner scheinbar starken Temperaturabhängigkeit als Thermometer benutzt werden könnte, untersuchten Råheim & Green (1974a) experimentell als erste die Fe-Mg-Verteilung zwischen den beiden erwähnten Phasen in einem Temperatur- und Druckbereich von 600-1500°C bzw. 2.0-4.0 GPa: Sie zeigten, dass der Verteilungskoeffizient  $K_D$  mit steigender Temperatur abnimmt, hingegen nur in geringem Maße mit dem Druck zunimmt und veröffentlichten eine erste Version des Granat-Klinopyroxen-Thermometers. Darauf folgten zahlreiche weitere Kalibrationen, die neben der Druck- und Temperaturabhängigkeit auch Einflüsse der chemischen Zusammensetzung des Systems auf den Verteilungskoeffizienten  $K_D$  berücksichtigen (Ellis & Green 1979; Ganguly 1979; Saxena 1979; Powell 1985; Krogh 1988; Pattison & Newton 1989; Ai 1994; Berman et al. 1995; Ravna 2000; Nakamura 2009).

Der Einfluss von Ca im Gesamtsystem auf die Fe-Mg-Austauschreaktion ist am ausgeprägtesten. Er wurde von Ellis & Green (1979) experimentell nachgewiesen und in ihrer Kalibration durch eine lineare Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $K_D$  von  $X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}}$ , dem Molenbruch von Ca im Granat, korrigiert, wobei  $X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}}$  wie folgt definiert ist:

$$X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}} = (\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg}+\Sigma\text{Fe}+\text{Mn}))^{\text{Gt}} \quad (1.4)$$



Krogh (1988) beschrieb diesen nicht idealen Effekt bezüglich  $K_D$  mit einer quadratischen anstatt einer linearen Funktion und berücksichtigte ihn in seiner Kalibration, die auf bereits bestehenden experimentellen Daten von Råheim & Green (1974a; 1974b), Mori & Green (1978) und Ellis & Green (1979) basiert. Anhand von Experimenten in einem Iherzolithischen System natürlicher Zusammensetzungen (Brey et al. 1990a) sahen Brey & Köhler (1990) diesen Schritt als eine Verbesserung des Thermometers an. Neben dem kompositionellen Einfluss des Ca auf den Verteilungskoeffizienten berücksichtigen die aktuelleren Kalibrationen von Ai (1994), Ravna (2000) und Nakamura (2009) das nicht ideale Verhalten von Mg bezüglich  $K_D$ . Die beiden zuletzt genannten Formulierungen besitzen zusätzlich einen Korrekturterm, der den Einfluss von Mn auf die Fe-Mg-Verteilung zwischen Granat und Klinopyroxen beschreibt. Keine der zurzeit existierenden Kalibrationen weist einen Korrekturterm für die Jadeitkomponente (Jd,  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) auf, welcher bei hohen Jadeitgehalten von  $\text{Jd} > 70$  Mol-% notwendig sein kann (Koons 1984). Hingegen beschäftigten sich mehrere Studien mit der Evaluierung einer oder mehrerer Versionen des Thermometers: Entweder erfolgte diese anhand von Experimenten, deren Synthesebedingungen wohl bekannt sind (z.B. Brey & Köhler 1990; Green & Adam 1991; Nakamura & Hirajima 2005) oder an natürlichen Proben (z.B. Canil & O'Neill 1996), welche aufgrund der Paragenese die Anwendung eines „Referenzthermometers“ erlaubten, von dem angenommen wird, dass es die korrekte Temperatur liefert. Aus all diesen Evaluierungen ist jedoch zu schließen, dass es keine bestimmte Kalibration gibt, die ausdrücklich zur generellen Anwendung – unabhängig vom Gesteinstyp und Temperatur- und Druckbereich – empfohlen werden kann. Zurzeit sind die Formulierungen von Krogh (1988), Powell (1985) und Ravna (2000) die am häufigsten angewandten. Unabhängig davon welche Kalibration benutzt wird, stieß man auf folgendes Problem: Je nachdem wie mit dem Eisengehalt verfahren wird, ob

a) der Oxidationszustand vernachlässigt wird, indem der Gesamteisengehalt ( $\Sigma\text{Fe}$ ) in die Temperaturberechnung einfließt

oder

b) der Oxidationszustand berücksichtigt wird, indem nur mit dem  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteil gerechnet wird,

können sich große Unterschiede hinsichtlich der ermittelten Equilibrierungstemperaturen ergeben (Luth & Canil 1993; Canil & O'Neill 1996; Li et al. 2005): Hierbei können die auf dem  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt basierenden Temperaturen bis zu mehreren  $100^\circ\text{C}$  tiefer sein als diejenigen, die mit dem  $\Sigma\text{Fe}$ -Gehalt berechnet wurden (Canil & O'Neill 1996: bis zu ca.  $200^\circ\text{C}$ ; Li et al. 2005: bis zu  $370^\circ\text{C}$ ).

Es gibt zurzeit keinen allgemeingültigen Konsens, welche Temperatur die „richtigere“ ist. Einige Autoren bevorzugen die unter Vernachlässigung des Oxidationszustandes berechneten

Equilibrierungstemperaturen (z.B. Woodland 2009). Dies wird damit begründet, dass auch bei den bisher veröffentlichten Kalibrierungen angenommen wurde, dass alles Eisen zweiwertig sei (Woodland 2009) und folglich der  $\Sigma\text{Fe}$ -Gehalt benutzt wurde. Andere Autoren wiederum veröffentlichten Equilibrierungstemperaturen, in deren Berechnung ausschließlich der  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteil hineinfließt (z.B. Carswell et al. 1997; Schmid et al. 2003). Schmid et al. (2003) rechtfertigten diese Vorgehensweise mit der Tatsache, dass aufgrund ähnlicher Atomradien Mg nur durch  $\text{Fe}^{2+}$  substituiert werden kann. Hierbei sei zu erwähnen, dass eine direkte Messung des  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisses (z.B. mittels Mößbauerspektroskopie) relativ aufwendig ist und daher selten angewandt wird. Meistens werden die  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalte indirekt aus Standard-Elektronenstrahl-Mikrosondenanalysen unter Anwendung von Korrekturverfahren ermittelt, die auf der Annahme eines Ladungsausgleiches oder perfekter Stöchiometrie basieren (z.B. Ryburn et al. 1976; Droop 1987, Barnert 2003). Es stellte sich jedoch heraus, dass die so bestimmten Konzentrationen inakkurat sind (Canil & O'Neill 1996; Sobolev et al. 1999; Li et al. 2005) und somit eine weitere Fehlerquelle in der Bestimmung von Equilibrierungstemperaturen darstellen können.

Da die Experimente, auf denen die Kalibrationen basieren, signifikante  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalte erzeugt haben müssen (Canil & O'Neill 1996), die exakten Redoxbedingungen jedoch unbekannt sind und alle bisherigen Formulierungen des Thermometers auf dem  $\Sigma\text{Fe}$ -Gehalt beruhen (Luth & Canil 1993), gehen Canil & O'Neill (1996) von einem systematischen Fehler des Thermometers aus, dessen Größe jedoch nicht bekannt ist und deshalb (nach derzeitigem Kenntnisstand) nicht korrigiert werden kann. Aus diesem Grund stufen sie das Granat-Klinopyroxen-Geothermometer als „höchst suspekt“ ein. Nimis & Grütter (2010) gehen weiter: Sie raten, selbst wenn nur qualitative Aussagen gefordert sind, von der Anwendung dieses Thermometers ab.

## 1.2 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

Für Eklogite *sensu stricto* mit dem Phasenbestand Granat + Klinopyroxen (Omphacit)  $\pm$  Quarz ist die Granat-Klinopyroxen-Geothermometrie die *einzig*e Hauptelementmethode, welche die Bestimmung einer Equilibrierungstemperatur erlaubt. Ein zuverlässiges Thermometer ist für die Charakterisierung der Equilibrierungsbedingungen solcher Gesteine daher unerlässlich.

Das Hauptziel dieser Arbeit lag darin, die angezweifelte Zuverlässigkeit des Granat-Klinopyroxen-Thermometers zu überprüfen. In erster Linie sollte herausgefunden werden, ob bzw. in welchen Fällen die mit Hilfe des Granat-Klinopyroxen-Thermometers erhaltenen Equilibrierungstemperaturen mit einem systematischen Fehler behaftet sind, der auf eine

Nichtberücksichtigung des Fe-Oxidationszustandes in der Kalibration des Thermometers zurückzuführen ist.

Im Falle eines systematischen Fehlers sollte geklärt werden, ob die Notwendigkeit einer Korrektur bzw. Neukalibrierung des Thermometers gegeben ist. Diese Fragestellungen wurden anhand von Experimenten im System CaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CFFMAS) bearbeitet, deren Produkte mit Hilfe der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) hinsichtlich des Fe-Oxidationszustandes und mittels Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse (EMS) und am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ausgeführter energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung analysiert wurden.

In einem Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit Literaturdaten natürlicher Granat-Peridotite sollte festgestellt werden, inwiefern die mit dem Granat-Klinopyroxen-Thermometer ermittelten Temperaturen dieser Gesteine zuverlässig sind.

In einer zweiten Versuchsreihe, die bei einer anderen Sauerstoffugazität erfolgen sollte, war zu klären, wie eine Änderung der Sauerstoffugazität sich auf das Thermometer auswirkt.

---

## 2 Grundlagen

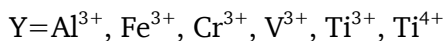
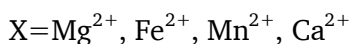
---

In diesem Kapitel sollen dem Leser einige wichtige theoretische Grundlagen vermittelt werden. Diese beinhalten einen Überblick über die Mineralgruppe der Granate (2.1) und der Pyroxene (2.2) und eine Einführung in die Geothermobarometrie (2.3). Des Weiteren sollen die Grundprinzipien der Hauptmethoden, nämlich der Hochdrucksynthese (2.4) und der EMS- (2.5) sowie der EELS-Analytik (2.6) erläutert werden. Interessierte Leser, die sich mehr Hintergrundwissen über die weiteren, in dieser Arbeit angewandten Methoden aneignen wollen, seien an einschlägige Literatur verwiesen: Die Grundlagen der Mößbauerspektroskopie und deren Anwendung werden von Amthauer et al. (2004) bzw. McCammon (2004) in prägnanter Weise erläutert. Die Funktionsweise eines Gasmischofens wird dem Leser in Nafziger et al. (1971) näher gebracht.

### 2.1 Die Mineralgruppe der Granate

#### *Chemie der Granate*

Die Minerale der Granatgruppe können mit der allgemeinen Formel  $^{[8]}X_3^{[6]}Y_2^{[4]}Z_3O_{12}$  beschrieben werden, wobei die Positionen im Wesentlichen folgendermaßen besetzt sind:



Nach einer experimentellen Studie von Huggins et al. (1977) können neben Si auch andere Elemente tetraedrisch auf einem Z-Platz eingebaut sein, mit der Präferenz  $Al^{3+} \geq Fe^{3+} > Ti^{4+}$ . In den meisten natürlichen Granaten ist jedoch der Z-Platz vorwiegend von Si besetzt.

Es gibt eine große Anzahl von Endgliedern; die wichtigsten sind folgende:

- Pyrop  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$
- Almandin  $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$
- Spessartin  $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$
- Uwarowit  $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$
- Grossular  $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
- Andradit  $Ca_3Fe^{3+}_2Si_3O_{12}$

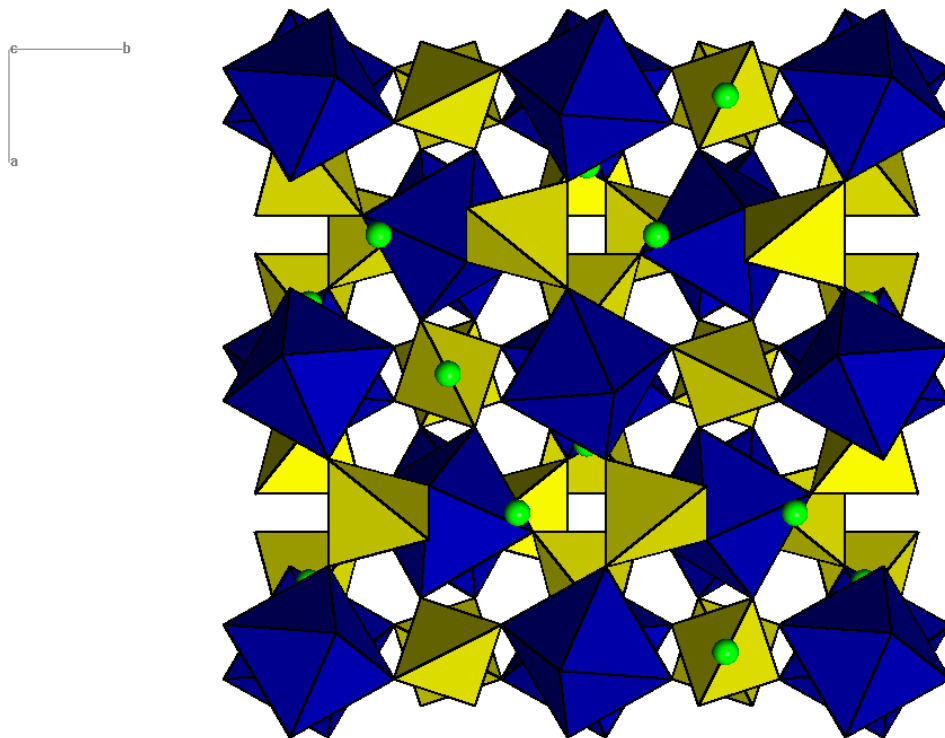
Natürliche Granate kommen sehr selten als reines Endglied vor. Sie bilden meistens komplexe Mischkristalle.

## Struktur

Granate kristallisieren meist kubisch in der Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$  aus. Sie sind aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern aufgebaut, die mit  $\text{YO}_6$ -Oktaedern über die Ecken verknüpft sind und auf diese Weise ein dreidimensionales Gerüst ausbilden, in dessen pseudokubischen Lücken die 8-fach koordinierten X-Kationen sitzen (siehe Strukturmodell des Almandins in Abb. 2.1).

## Vorkommen

Granate sind vorwiegend in metamorphen Gesteinen anzutreffen. In Eklogiten sind sie gesteinsbildend und bestehen zum Großteil aus almandin-, pyrop- und grossularreichen Mischkristallen. Pyropreiche Granate kommen in Granat-Peridotiten vor. Daneben können Granate aber auch magmatischen Ursprungs sein: Almandinreiche Kristalle werden in einigen Graniten und Pegmatiten angetroffen. Melanit, ein Ti-haltiger Andradit, ist in manchen alkalibetonten Magmatiten zu beobachten.



**Abb. 2.1:** Strukturmodell eines Granats am Beispiel des Almandins ( $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) mit Blick auf (001).  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder (*gelb*) sind über die Ecken mit  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern (*blau*) verknüpft und bilden so ein dreidimensionales Netzwerk aus, in dessen Hohlräumen sich die  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen (*grüne Kugeln*) befinden. Die Abbildung basiert auf einer mitgelieferten Datei des Programms XtalDraw (Downs & Hall-Wallace 2003).

## 2.2 Die Mineralgruppe der Pyroxene

### Klassifikation und Nomenklatur

Pyroxene können hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung durch die allgemeine Formel  $XYZ_2O_6$  beschrieben werden, wobei die X-Position von  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  und  $Mn^{2+}$  und die Y-Position von  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$  und  $Ti^{4+}$  besetzt sind. Die Z-Position wird im Wesentlichen von  $Si^{4+}$  und in geringerer Menge auch von  $Al^{3+}$  eingenommen. Es gibt zwei Hauptgruppen, die sogenannten Orthopyroxene, die orthorhombisch kristallisieren und zu mehr als 90 mol% aus der Mischkristallreihe Enstatit ( $Mg_2Si_2O_6$ ) – Ferrosilit ( $Fe_2Si_2O_6$ ) bestehen, und Klinopyroxene, die weitaus komplexere Mischkristalle bilden können und die dem monoklinen Kristallsystem zugeschrieben werden. Viele gesteinsbildende Klinopyroxene sind Ca-Fe-Mg-Klinopyroxene und können als Glieder des 4-Komponentensystems  $CaMgSi_2O_6$ - $CaFeSi_2O_6$ - $Mg_2Si_2O_6$ - $Fe_2Si_2O_6$  aufgefasst werden, wobei es üblich ist, die in Abb. 2.2 illustrierte Nomenklatur nach Morimoto (1988) anzuwenden, die die Glieder Klinoenstatit, Klinoferrosilit, Pigeonit, Augit, Diopsid und Hedenbergit unterscheidet.

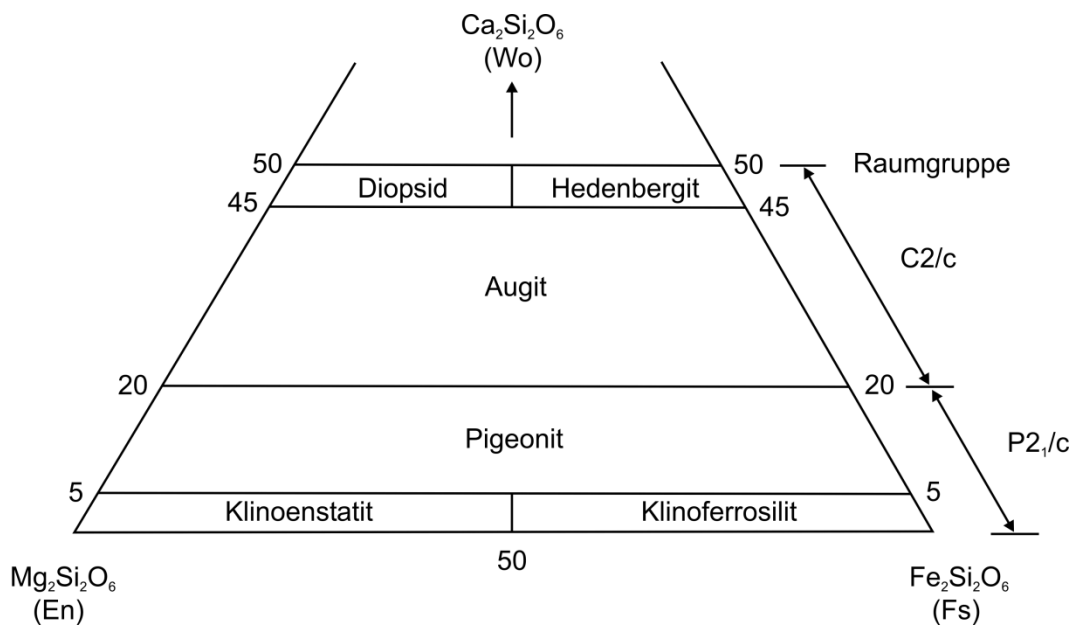
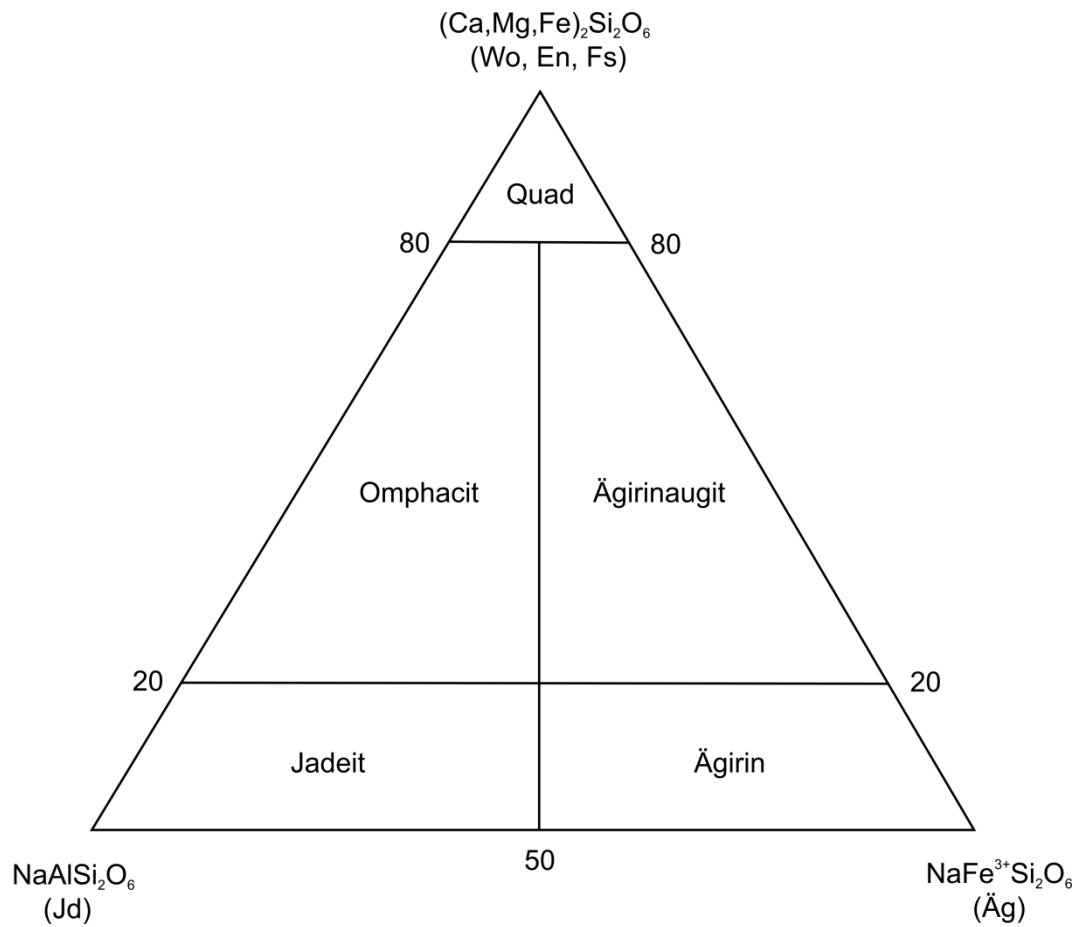


Abb. 2.2: Nomenklatur der Ca-Fe-Mg-Klinopyroxene nach Morimoto (1988)

Neben den Ca-Fe-Mg-Klinopyroxenen kann eine große Gruppe der natürlich vorkommenden Kristalle in Na-Pyroxene mit den vorherrschenden Endgliedern Ägirin ( $NaFe^{3+}Si_2O_6$ ) und Jadeit ( $NaAlSi_2O_6$ ) sowie in die Ca-Na-Pyroxene Ägirinaugit und den in Eklogiten vorkommenden Omphacit unterteilt werden (Abb. 2.3). Zu den selteneren Pyroxenen zählen der in Li-Pegmatiten auftretende Spodumen ( $LiAlSi_2O_6$ ) und Esseneit ( $CaFe^{3+}AlSiO_6$ ), welcher als neue Mineralart in

pyrometamorph umgewandelten Sedimenten nahe Gillette/Wyoming (USA) beschrieben wurde (Cosca & Peacor 1987). Eine Auflistung sämtlicher Klinopyroxenglieder ist Tabelle 2.1 zu entnehmen.



**Abb. 2.3:** Nomenklatur der Mischkristalle zwischen Ca-Fe-Mg-Klinopyroxenen (Quad), Jadeit (Jd) und Ägirin (Äg) nach Morimoto (1988).

**Tabelle 2.1:** Zusammensetzung und Raumgruppe sämtlicher Klinopyroxenglieder

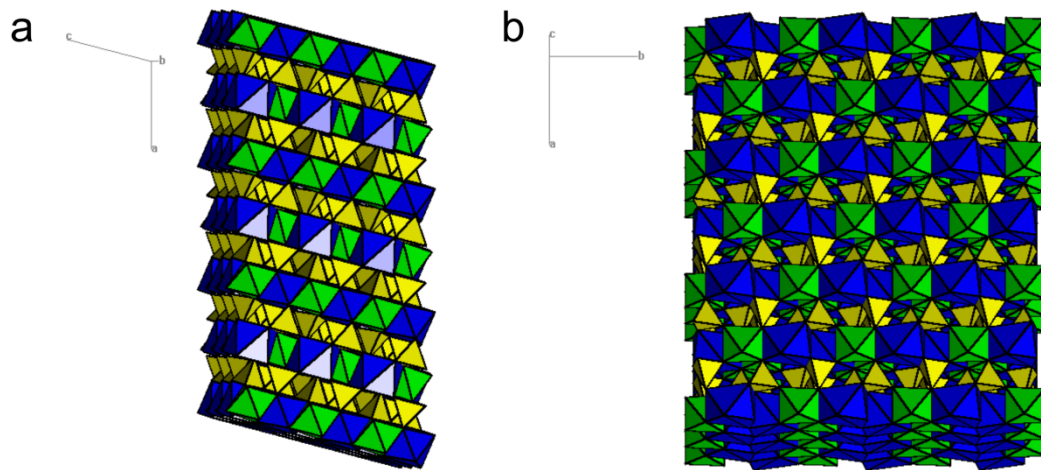
Mineral	Chemische Zusammensetzung		Raumgruppe
	Endglied	Mischkristall	
Klinoenstatit	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$		$P2_1/c$
Klinoferrosilit	$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$		$P2_1/c$
Pigeonit		$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca}) (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$	$P2_1/c$
Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$		$C2/c$
Hedenbergit	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$		$C2/c$
Augit		$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_2 (\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_6$	$C2/c$
Johannsenit	$\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$		$C2/c$
Esseneit	$\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$		$C2/c$
Omphacit		$(\text{Ca}, \text{Mg}) (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$	$C2/c, P2/n^a$
Ägirinaugit		$(\text{Ca}, \text{Na}) (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_2\text{O}_6$	$C2/c$
Jadeit	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$		$C2/c$
Ägirin	$\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$		$C2/c$
Kosmochlor	$\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$		$C2/c$
Spodumen	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$		$C2/c$

<sup>a</sup> abhängig von Temperatur und Zusammensetzung (siehe Carpenter 1980)

### Struktur

Pyroxene sind aus eckenverknüpften  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern aufgebaut, die unendliche  $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ -Ketten bilden, welche parallel zur c-Achse verlaufen und über Oktaederschichten (kantenverknüpfte Polyeder) miteinander verbunden sind (siehe Struktur des Hedenbergits in Abb. 2.4a, b). Zu einem gewissen Anteil kann Si durch Al ersetzt werden, welches dann  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -Tetraeder ausbildet. In den Oktaederschichten befinden sich die X- und Y-Kationen, welche von Sauerstoffatomen umgeben sind, wobei die größeren X-Kationen 6- oder 8-fach (z.B.  $^{[6]}\text{Mg}^{2+}$  bzw.  $^{[8]}\text{Ca}^{2+}$ ) koordiniert sind und auf den größeren, verzerrten M2-Oktaederplätzen sitzen, während die kleineren Y-Kationen sich auf den kleineren, ausschließlich 6-fach koordinierten M1-Oktaederplätzen befinden. Um diesen strukturellen Eigenschaften Rechnung zu tragen, verwendet man zur allgemeinen Beschreibung der Klinopyroxene statt der Formel  $\text{XYZ}_2\text{O}_6$  auch folgende:  $^{[6,8]}\text{M}_2^{[6]}\text{M}_1^{[4]}\text{T}_2\text{O}_6$  – mit einer Kationenbesetzung von  $\text{M}_2=\text{X}$ ,  $\text{M}_1=\text{Y}$  und  $\text{T}=\text{Z}$ . Orthopyroxene bilden einen Spezialfall, da im entsprechenden Endglied der M2- und der M1-Platz mit derselben Kationensorte, z.B. Mg im Enstatit, besetzt sind, was zu einer höheren Symmetrie (Punktgruppe: mmm) führt im Vergleich zu Klinopyroxenen (Punktgruppe: 2/m).





**Abb. 2.4:** Strukturmodell eines Klinopyroxens am Beispiel des Hedenbergits ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ) mit Blick auf (010) in **a** und (001) in **b**.  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder (*gelb*) bilden über eine Eckenverknüpfung unendliche  $\text{Si}_2\text{O}_6$ -Ketten //c, die durch Schichten aus  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern (*grün*) bzw.  $\text{CaO}_8$ -Polyedern (=verzerrte Oktaeder) (*blau*) miteinander verbunden sind. Die Abbildungen basieren auf einer mitgelieferten Datei des Programms XtalDraw (Downs & Hall-Wallace 2003).

Neben den in Tabelle 2.1 aufgelisteten Gliedern geht man davon aus, dass manche Klinopyroxene zu einem gewissen Grad weitere chemische Komponenten einbauen: Hierzu zählt die Tschermak-Komponente,  $(\text{Mg,Ca})^{[6]}\text{Al}^{[4]}\text{AlSiO}_6$ , bei der Al sowohl oktaedrisch als auch tetraedrisch koordiniert ist und die nichtstöchiometrische Ca-Eskola-Komponente,  $\text{Ca}_{0,5}\square_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ , bei der oktaedrisch koordiniertes Al (M1) in Kombination mit einer Vakanz  $\square$  auf jedem zweiten Ca-Platz (M2) in die Klinopyroxenstruktur eingebaut wird (z.B. Vogel 1966, Smyth 1980, Katayama et al. 2000).

#### Vorkommen

Pyroxene gehören zu den häufigsten Mineralen der Erdkruste und des oberen Erdmantels. Diopsid ist in metamorphen Kalksteinen, in Diopsid-Granuliten und Diopsid-Amphiboliten, Hedenbergit in Skarnen zu finden. Augit ist ein sehr weit verbreitetes, gesteinsbildendes Mineral, welches vorwiegend im Gabbro und Basalt auftritt. Enstatitreicher Orthopyroxen und/oder diopsidischer Augit sind in den meisten Peridotiten (Lherzolith, Harzburgit und Wherlit) vorzufinden. Ägirin(augit) ist häufig in alkalibetonen, Na-reichen Magmatiten zu beobachten, während Jadeit und Omphacit ausschließlich in Hochdruck- und Ultrahochdruckgesteinen vorkommen. Letzterer ist charakteristisch für Eklogite. Der Li-Klinopyroxen Spodumen findet sich in Li-reichen, granitischen Pegmatiten.

## 2.3 Geothermobarometrie

Die Basis aller Geothermometer und Geobarometer ist folgende thermodynamische Standardgleichung, die bei der Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts gültig ist:

$$\Delta_r G^\circ = 0 = -RT \ln K = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ + P \Delta_r V^\circ \quad (2.1)$$

In Gl. (2.1) ist  $\Delta_r G^\circ$  die Änderung der Freien Enthalpie (Gibbs-Energie) einer Reaktion (Freie Reaktionsenthalpie, Einheit: J/mol), die unter *Gleichgewichtsbedingungen* den Wert null aufweist, R die allgemeine Gaskonstante ( $R=8.3145 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), T die absolute Temperatur in Kelvin (K), K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion,  $\Delta_r H^\circ$  die Reaktionsenthalpie (Einheit:  $\text{Jmol}^{-1}$ ),  $\Delta_r S^\circ$  die Reaktionsentropie ( $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $\Delta_r V^\circ$  das Reaktionsvolumen (Einheit:  $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$ ) und P der Druck (Einheit: Pa), alles bezogen auf die reinen Phasen (gekennzeichnet mit  $^\circ$ ). Durch Umformen von Gl. (2.1) ergibt sich:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{P \Delta_r V^\circ}{RT} \quad (2.2)$$

Die Druckabhängigkeit von  $\ln K$  erhält man aus der partiellen Ableitung von  $\ln K$  nach dem Druck bei konstanter Temperatur:

$$\left. \frac{\partial \ln K}{\partial P} \right|_T = -\frac{1}{RT} \left. \frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial P} \right|_T = -\frac{\Delta_r V^\circ}{RT} \quad (2.3)$$

Bildet man die partielle Ableitung von  $\ln K$  nach T bei konstantem Druck, resultiert dies in folgender Gleichung:

$$\left. \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right|_P = -\frac{1}{R} \left. \frac{\partial (\Delta_r G^\circ / T)}{\partial T} \right|_P = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (2.4),$$

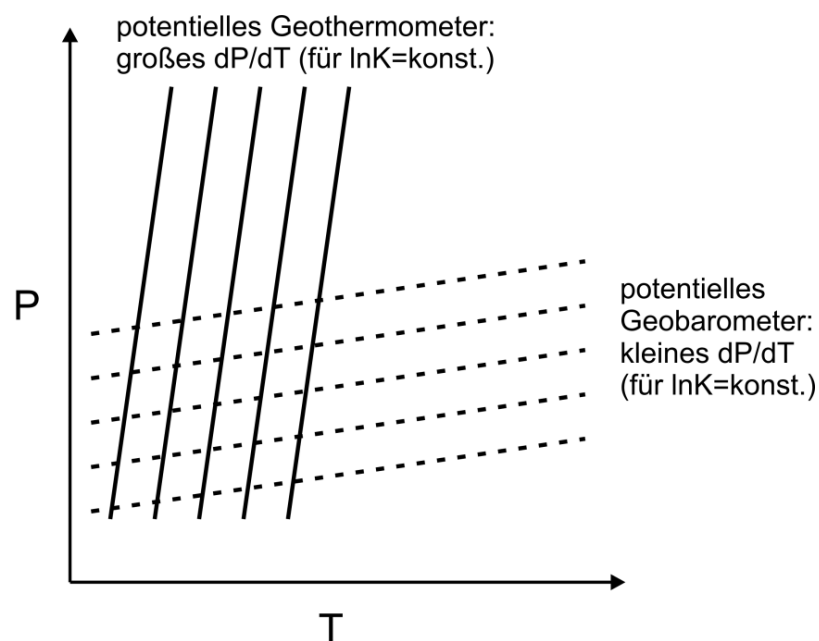
die als *van't Hoffsche Reaktionsisobare* bekannt ist. Sie wird auch als partielle Ableitung von  $\ln K$  nach der inversen Temperatur ( $1/T$ ) bei konstantem Druck formuliert:

$$\left. \frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right|_P = -\frac{1}{R} \left. \frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial (1/T)} \right|_P = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \quad (2.5)$$

Aus Gl. (2.3), (2.4) und der Beziehung  $\Delta_r H^\circ = T\Delta_r S^\circ - P\Delta_r V^\circ$ , welche sich durch Umstellen aus Gl. (2.1) ergibt, ist ersichtlich, dass Reaktionen, die ein großes  $\Delta_r V^\circ$  und ein kleines  $\Delta_r H^\circ$  sowie  $\Delta_r S^\circ$  aufweisen, sich potenziell als Geobarometer eignen, da sie stark druckabhängig und nur gering temperaturempfindlich sind. Umgekehrt stellen Reaktionen mit großer Enthalpieänderung  $\Delta_r H^\circ$  und Entropieänderung  $\Delta_r S^\circ$  aber kleiner Volumenänderung  $\Delta_r V^\circ$  potentielle Geothermometer dar, denn diese sind durch eine große Temperaturabhängigkeit aber geringe Druckempfindlichkeit gekennzeichnet. Aus der Gleichung von Clausius-Clapeyron mit

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (2.6)$$

wird deutlich, dass potentielle Barometer bzw. Thermometer auf Reaktionen basieren, die in einem P-T-Diagramm eine kleine bzw. große Steigung aufweisen (Abb. 2.5).



**Abb. 2.5:** Schematische Darstellung eines potentiellen Geothermometers bzw. Geobarometers im Druck(P)-Temperatur(T)-Diagramm (modifiziert nach Will 1998).

Betrachtet man eine allgemeine Gleichgewichtsreaktion des Typs  $aA + bB = cC + dD$  ist die Gleichgewichtskonstante  $K$  wie folgt definiert:

$$K = \frac{a(C)^c \cdot a(D)^d}{a(A)^a \cdot a(B)^b} = \underbrace{\frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}}_{K_D} \cdot \underbrace{\frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}}_{K_\gamma} = K_D \cdot K_\gamma \quad (2.7)$$

Hierbei ist  $a$  die Aktivität der entsprechenden Komponente (A, B, C oder D),  $X$  ihr Molenbruch, und  $\gamma$  ihr Aktivitätskoeffizient, wobei  $a = X \cdot \gamma$  gilt. Allgemein berechnet sich  $K$  aus dem Produkt des Verteilungskoeffizienten  $K_D$  und eines Koeffizienten  $K_\gamma$ , der aus den Aktivitätskoeffizienten berechnet wird. Liegen *reine Phasen* oder *ideales Mischverhalten* (ideale Mischkristallbildung) vor, weisen alle Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  und folglich  $K_\gamma$  den Wert 1 auf, womit nach Gl. (2.7) die Gleichgewichtskonstante  $K$  dem Verteilungskoeffizienten  $K_D$  entspricht. Um beispielsweise ein *Geothermometer* zu kalibrieren, wird die Elementverteilung der beteiligten koexistierenden Phasen, die im Labor unter definierten P-T-Bedingungen hergestellt wurden, mittels EMS untersucht und daraus  $K_D$  bestimmt. Bei *konstantem Druck* fällt der letzte Term in Gl. (2.2) weg. Ideales Verhalten vorausgesetzt ergibt sich daraus:

$$\ln K_D = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad (2.8)$$

mit dem Verteilungskoeffizienten  $K_D$ , der Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H^\circ$ , der Reaktionsentropie  $\Delta_r S^\circ$ , der absoluten Temperatur  $T$  und der allgemeinen Gaskonstanten  $R$ . Gleichung (2.8) entspricht einer Geradengleichung der Form

$$\ln K_D = \frac{A}{T} + B \quad (2.9),$$

wobei  $A$  und  $B$  Konstanten sind, die in einer Auftragung von  $\ln K_D$  gegen  $1/T$  mittels linearer Regressionsanalyse ermittelt werden. Da  $A = -\Delta_r H^\circ/R$  und  $B = \Delta_r S^\circ/R$  ist, kann in solch einer Auftragung aus der Geradensteigung  $A$  die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H^\circ$  und aus dem Y-Achsenabschnitt  $B$  die Reaktionsentropie  $\Delta_r S^\circ$  bestimmt werden. Zur Kalibrierung eines praktischen (empirischen) Thermometers ist dies allerdings nicht notwendig.

Da die meisten temperaturabhängigen Reaktionen zu einem geringen Grad auch druckabhängig sind, muss eine Druckkorrektur implementiert werden. Unter der Annahme, dass das Reaktionsvolumen druckunabhängig ist, kann die Änderung von  $\ln K_D$  aufgrund einer Änderung des Druckes gemäß Gl. (2.3) aus dem Reaktionsvolumen  $\Delta_r V^\circ$  berechnet werden (siehe Banno 1970). Da viele Reaktionen, die als Thermometer benutzt werden, aufgrund ihrer geringen Druckabhängigkeit keine akkurate, experimentelle Bestimmung von  $\Delta_r V^\circ$  durch

Auftragung von  $\ln K_D$  gegen  $P$  erlauben, ist es üblich, aus publizierten Molvolumina der Endglieder  $\Delta_r V^\circ$  zu berechnen (z.B. Ellis & Green 1979; Powell 1985). Das Einsetzen eines Druckkorrekturfaktors  $C = \Delta_r V^\circ / R$  (z.B. Powell 1985; Krogh 1988) in Gl. (2.9) resultiert in:

$$\ln K_D = \frac{A + C(P - P')}{T} + B \quad (2.10)$$

(z.B. Krogh 1988)

In obiger Gleichung entspricht  $P$  einem beliebigen Druck und  $P'$  dem Druck, bei dem die Temperaturabhängigkeit von  $\ln K_D$  untersucht wurde. Durch Umstellen von Gl. (2.10) ergibt sich folgende Gleichung, die im Falle *idealen Mischungsverhaltens* die Bestimmung der Temperatur  $T$  (in K) bei einem beliebigen Druck  $P$  erlaubt, und somit als Thermometer eingesetzt werden kann:

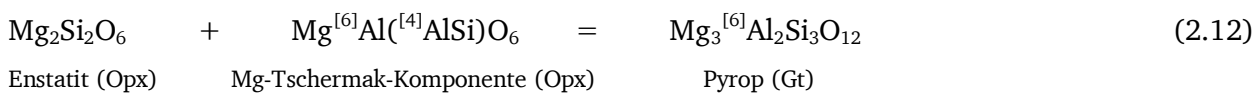
$$T = \frac{A + C(P - P')}{\ln K_D - B} \quad (2.11)$$

Hierbei sind  $A$  und  $B$ , die bei einem konstanten Druck  $P'$  durch Auftragung von  $\ln K_D$  gegen  $1/T$  ermittelte Steigung bzw. der entsprechende Y-Achsenabschnitt und  $C$  ein Druckkorrekturfaktor, der sich aus dem Quotienten des Reaktionsvolumens und der allgemeinen Gaskonstanten ( $C = \Delta_r V^\circ / R$ ) berechnet.

Besteht *kein ideales Mischungsverhalten* wie im Falle der  $\text{Fe}^{2+}$ -Mg-Austauschreaktion zwischen Granat und Klinopyroxen (z.B. Ellis & Green 1979), so ist  $K \neq K_D$  und Gl. (2.8)-(2.11) gelten nur bei *konstanter Zusammensetzung*  $X$ . Dies bedeutet, dass Gl. (2.10) für  $X = \text{konst.}$  mit einer weiteren Beziehung kombiniert werden muss, die die Änderung von  $\ln K_D$  aufgrund eines kompositionellen Einflusses bei konstantem Druck und konstanter Temperatur beschreibt ( $\ln K_D = f(X)$  bei  $P, T = \text{konst.}$ ) (z.B. Ellis & Green 1979; Krogh 1988). Alternativ kann ein Geothermometer kalibriert werden, indem auf Modelle zurückgegriffen wird, welche die Beziehung zwischen Aktivität  $a$  und Zusammensetzung  $X$  beschreiben (für das Granat-Klinopyroxen-Thermometer: z.B. Nakamura 2009). Die Kalibrierung eines Geobarometers erfolgt in ähnlicher Weise, wird an dieser Stelle jedoch nicht weiter behandelt, da die Geobarometrie nicht Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit ist. Welche Reaktionen sich als Barometer bzw. Thermometer eignen, inklusive entsprechenden Beispielen, soll in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

### Geobarometer

Als Barometer werden vorwiegend Massentransferreaktionen verwendet, bei denen in den Edukten und in den Produkten das entsprechende Kation eine andere Koordination aufweist, denn solche Gleichgewichte sind in der Regel mit einer großen Änderung des Reaktionsvolumens verbunden. In erster Linie sind das Reaktionen, bei denen  $\text{Al}^{3+}$  bei einer Druckerhöhung die Koordination wechselt und zwar von einer tetraedrischen ( $^{[4]}\text{Al}^{3+}$ ) zu einer oktaedrischen Umgebung ( $^{[6]}\text{Al}^{3+}$ ). Ein Beispiel dafür ist die folgende Gleichgewichtsreaktion zwischen koexistierendem Orthopyroxen und Granat (mit einem Transfer von  $\text{Mg}_{-1}\text{Al}_2\text{Si}_{-1}$ ), in der eine Enstatit- und eine Mg-Tschermak-Komponente eines Orthopyroxenmischkristalls zu einer Pyropkomponenten in einem Granatmischkristall reagieren:



Mehrere Versionen dieses sogenannten „Al-in-Opx-Barometers“ existieren, z.B. von Harley (1984a), Nickel & Green (1985) und Brey & Köhler (1990).

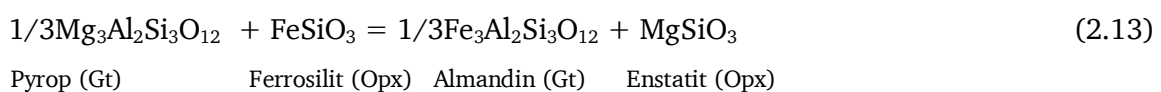
### Geothermometer

Die meisten Reaktionen, die sich als Thermometer eignen (großes  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$ ; kleines  $\Delta_r V^\circ$ ), lassen sich in drei Klassen einteilen:

- Kationenaustauschreaktionen (Kationenaustauschthermometrie)
- Entmischungsreaktionen (Solvusthermometrie)
- Temperaturabhängiger Einbau von Spurenelementen (Spurenelementthermometrie)

Kationenaustauschthermometer beruhen auf Reaktionen, in denen zwischen den beteiligten Phasen Kationen sehr ähnlicher Ionenradien unter Beibehaltung ihrer Koordination ausgetauscht werden. Die meisten dieser Thermometer beruhen auf dem Austausch von  $\text{Fe}^{2+}$  und Mg. Für eklogitfazielle Gesteine stehen mehrere Thermometer zur Verfügung, die einem  $\text{Fe}^{2+}$ -Mg-Austausch zwischen Granat und einer weiteren Phase zugrunde liegen, z.B.

- Granat-Klinopyroxen (s. Kapitel 1.1)
- Granat-Orthopyroxen (z.B. Harley 1984b) basierend auf der Reaktion



- Granat-Olivin (z.B. O'Neill & Wood 1979; O'Neill 1980) basierend auf der Reaktion
 
$$\begin{array}{ccccccc}
 2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} & + & 3\text{Fe}_2\text{SiO}_4 & = & 2\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} & + & 3\text{Mg}_2\text{SiO}_4 & (2.14) \\
 \text{Pyrop (Gt)} & & \text{Fayalit (Ol)} & & \text{Almandin (Gt)} & & \text{Forsterit (Ol)}
 \end{array}$$
- Granat-Phengit (z.B. Green & Hellman 1982) basierend auf der Reaktion
 
$$\begin{array}{ccccccc}
 1/6\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{KFe}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 & = & 1/6\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{KMg}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 & (2.15) \\
 \text{Pyrop (Gt)} & & \text{Fe-Phengit} & & \text{Almandin (Gt)} & & \text{Mg-Phengit}
 \end{array}$$

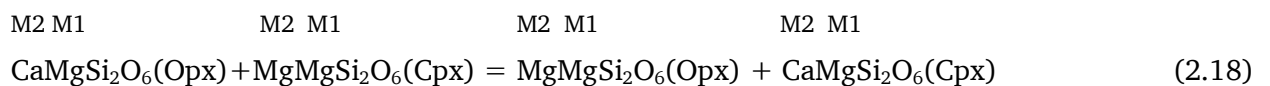
Die begrenzte Mischbarkeit zwischen Ca-reichen Pyroxen (Klinopyroxen) und Ca-armen Pyroxen (meist Orthopyroxen; bei hohen Temperaturen und einem Druck von <ca. 1.5 GPa auch Pigeonit, siehe Carswell & Harley 1990), stellt wegen ihrer starken Temperaturabhängigkeit jedoch geringen Druckabhängigkeit die Basis des sogenannten Zwei-Pyroxen-Thermometers, eines *Solvusthermometers* dar. In dem einfachen System CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> (CMS) wird die Mischungslücke (Solvus) zwischen Orthopyroxen und Klinopyroxen durch zwei miteinander gekoppelte Gleichgewichtsreaktionen kontrolliert: Die eine beschreibt den Transfer einer Enstatit-Komponente (En: Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) zwischen Orthopyroxen (Opx) und Klinopyroxen (Cpx)



die andere den Austausch einer Diopsid-Komponente (Di: CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) zwischen den beiden oben erwähnten, koexistierenden Phasen:



Kombiniert man beide Teilreaktionen zu einer einzigen, so ist ersichtlich, dass Ca und Mg auf den M2-Plätzen zwischen den beiden Pyroxenen ausgetauscht werden:



Reaktion (2.16) stellt für das System CMS die Grundlage zahlreicher Formulierungen des Zwei-Pyroxen-Thermometers dar (z.B. Wells 1977; Bertrand & Mercier 1985; Brey & Köhler 1990; Taylor 1998). Des Weiteren gibt es auch Kalibrationen, die zwar auf dem Orthopyroxen-Klinopyroxen-Solvus beruhen, aber nur anhand *eines* Pyroxens formuliert sind wie das *Ca-in-Opx*-

*Thermometer* von Brey & Köhler (1990) oder das *En-in-Cpx-Thermometer* von Nimis & Taylor (2000).

Unter den *Spurenelementthermometern* ist für peridotitische Gesteine das sogenannte *Ni-in-Granat-Thermometer* interessant. Es basiert auf der Tatsache, dass Granat, der mit Olivin koexistiert, mit höherer Temperatur signifikant höhere Ni-Gehalte aufweist, während die Ni-Gehalte im Olivin annähernd konstant bleiben (Ryan et al. 1996). Unter den beiden bekanntesten Kalibrationen, der empirischen von Ryan et al. (1996) und der experimentellen von Canil (1999), ist nach Ravna & Paquin (2003) letztere zu bevorzugen: Dies wird damit begründet, dass die Kalibration von Ryan et al. (1996) mit einem systematischen Fehler behaftet ist, der auf eine Nichtberücksichtigung des Equilibrierungsdruckes der natürlichen Proben zurückzuführen ist, anhand derer das Thermometer kalibriert wurde. Das Ni-in-Granat-Thermometer sowie jedes Spurenelementthermometer ist jedoch mit einem großen Nachteil behaftet: In natürlichen Gesteinen sind die entsprechenden Elementkonzentrationen oft zu niedrig, um sie mit EMS hinreichend akkurat zu bestimmen. Meistens müssen genauere Methoden, wie beispielsweise LA-ICP-MS (*Laser ablation - inductively coupled plasma - mass spectrometry* - Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und Laser-Ablation) angewandt werden, die allerdings mit einer schlechteren lateralen Auflösung (bestenfalls 5-10  $\mu\text{m}$ ) verbunden ist im Gegensatz zur EMS (1-3  $\mu\text{m}$ ).

## 2.4 Hochdrucksynthese

Da Druck (P) als Quotient aus Kraft (F) und Fläche (A) definiert ist ( $P=F/A$ ), kann hoher Druck zunächst durch Erhöhung der Kraft aber auch durch Verringerung der Fläche erzielt werden. Folglich wird bei allen Festkörper-Hochdruckapparaturen eine hydraulisch erzeugte Kraft auf eine kleine Fläche fokussiert. Alle stark beanspruchten Komponenten einer Hochdruckapparatur (Stempel, Druckkammer) bestehen aus Wolframkarbid (WC), welches eine hohe Druckfestigkeit aufweist, die durch mechanisches Vorspannen der Matrize oder durch eine spezielle Geometrie noch erhöht werden kann. Der erzeugte Druck wird durch Materialien, die bei den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen eine geringe Festigkeit aufweisen, auf die Probe übertragen, welche in eine inerte Kapsel (z.B. Au, Ag, Pt, AgPd-Legierung) eingeschweißt ist. Als Druckmedium werden beispielsweise NaCl, Talk/Borsilikatglas oder  $\text{CaF}_2$  eingesetzt. Hohe Temperaturen werden mit Hilfe eines Widerstandsofens (z.B. aus Graphit) erzeugt und mittels Thermoelement gemessen und kontrolliert. Da messtechnisch nur der Öldruck zugänglich ist und der auf die Probe wirkende Druck – abhängig von der verwendeten Apparatur, Druckzelle, Druckmedium und Temperatur – aufgrund von Reibungsverlusten kleiner sein kann als der



theoretische, nominelle Wert, der sich aus der Flächenreduzierung ergibt (Öldruck multipliziert mit dem Verhältnis aus Kolbenfläche zu Stempelfläche), muss in vielen Fällen der Probedruck experimentell als Funktion des Öldruckes kalibriert werden. Hierzu werden im Allgemeinen gut untersuchte Phasenübergänge benutzt, wie z.B. Quarz-Coesit oder Graphit-Diamant.

Bei der Stempel-Zylinder-Apparatur, die von Boyd & England (1960) entwickelt wurde, um Phasengleichgewichte bei hohem Druck und hohen Temperaturen zu untersuchen, wird ein zylindrischer WC-Stempel in eine zylindrische, durch Stahlringe vorgespannte WC-Druckkammer gepresst, in der sich die Probe in einem Widerstandsofen befindet, der von dem Druckmedium umgeben ist. Der Stempel der Apparatur muss ein wenig kleiner dimensioniert sein, als die Probenkammer, sonst würde er unter Belastung festklemmen. Dies hat den Nachteil, dass die Flanken des Stempels nicht stabilisiert werden und sich dieser unter Last tonnenartig verformt. Aus diesem Grunde wird im Routinebetrieb die Festigkeitsgrenze schon bei etwa 3.0 GPa erreicht.

Bei der Belt-Apparatur, die ursprünglich von H.T. Hall für *General Electric* zur Herstellung synthetischer Diamanten erfunden wurde (Hall 1960), befindet sich die Probenkapsel zwischen zwei konisch zulaufenden Stempeln aus WC, die mit passgenauen, deformierbaren Dichtungen aus Pyrophyllit ( $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ) versehen sind (ein schematischer Querschnitt wird in Kapitel 3.4 gezeigt). Wird der obere Stempel mit Hilfe der hydraulischen Presse in die vorgespannte WC-Druckkammer gedrückt, bewegen sich die Pyrophyllit-Dichtungen kontinuierlich mit, so dass die Stempel zu jedem Zeitpunkt stabilisiert werden, was die routinemäßige Erzeugung von relativ hohen Drücken von bis zu 6-7 GPa ermöglicht (Brey et al. 1990b). Der große Vorteil gegenüber der Stempel-Zylinder-Apparatur von Boyd & England (1960) ist folglich, dass in einer Belt-Apparatur ein doppelt so hoher Druck generiert werden kann, allerdings auf Kosten des Probenvolumens, das mit ca.  $60 \text{ mm}^3$  in etwa halb so groß ist wie das der Stempel-Zylinder-Apparatur. Auch ist die Belt-Apparatur technisch aufwendiger (z.B. müssen konische Dichtungen hergestellt werden).

## 2.5 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS)

### *Einleitung*

In der EELS-Analytik werden ursprünglich (nahezu) monoenergetische Elektronen, nach dem sie mit der Probe in Wechselwirkung standen, auf ihre Energieverteilung hin untersucht. EELS kann Informationen über die elektronischen und kristallographischen Eigenschaften sowie über die chemische Zusammensetzung einer Probe liefern (Egerton 1996).

Sofern nicht näher spezifiziert, versteht man unter EELS *meist die am TEM in Transmission ausgeführte Methode*, welche auf Wechselwirkungen im Inneren der Probe basiert und die in der vorliegenden Arbeit angewandt wurde. In diesem Kapitel sollen die Grundlagen dieser Methodenvariante erläutert werden. Die beiden anderen Varianten, die hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (*high-resolution electron energy-loss spectroscopy – HREELS*) und die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie in Reflexion (*reflection electron energy-loss spectroscopy – REELS*), welche vorwiegend bei der Untersuchung von Oberflächen Anwendung finden, werden hier nicht behandelt. Für eine detaillierte Einführung in die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sei der Leser an Williams & Carter (1996) verwiesen und für eine tiefgreifende Behandlung der Methode EELS inklusive der damit verbundenen Physik an Egerton (1996).

### *Physikalisches Grundprinzip*

Wenn „schnelle“ Primärelektronen auf eine dünne Probe treffen, kann es zu zwei unterschiedlichen Arten von Wechselwirkungen kommen – zu elastischen und inelastischen Streuprozessen.

Die elastische Streuung beruht im Wesentlichen auf elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Primärelektronen und dem positiv geladenen Atomkern, welche die einfallenden Primärelektronen von der ursprünglichen Bahn ablenkt. Als Folge werden die transmittierten Primärelektronen *vorwiegend* nach vorne gestreut und behalten nahezu ihre gesamte Energie: Sie erleiden keinen messbaren Energieverlust. Einige Elektronen erfahren einen Streuwinkel von  $>90^\circ$ , d.h. sie werden zurückgestreut. Da der Anteil dieser Rückstreuelektronen mit der mittleren Ordnungszahl  $Z$  der Phase zunimmt, werden sie in der Rasterelektronenmikroskopie (REM) zur Erzeugung von Rückstreuelektronenbilder (*back-scattered electron images – BSE-Bilder*) genutzt mit deren Hilfe Phasen unterschiedlicher mittlerer Ordnungszahl unterschieden werden können.

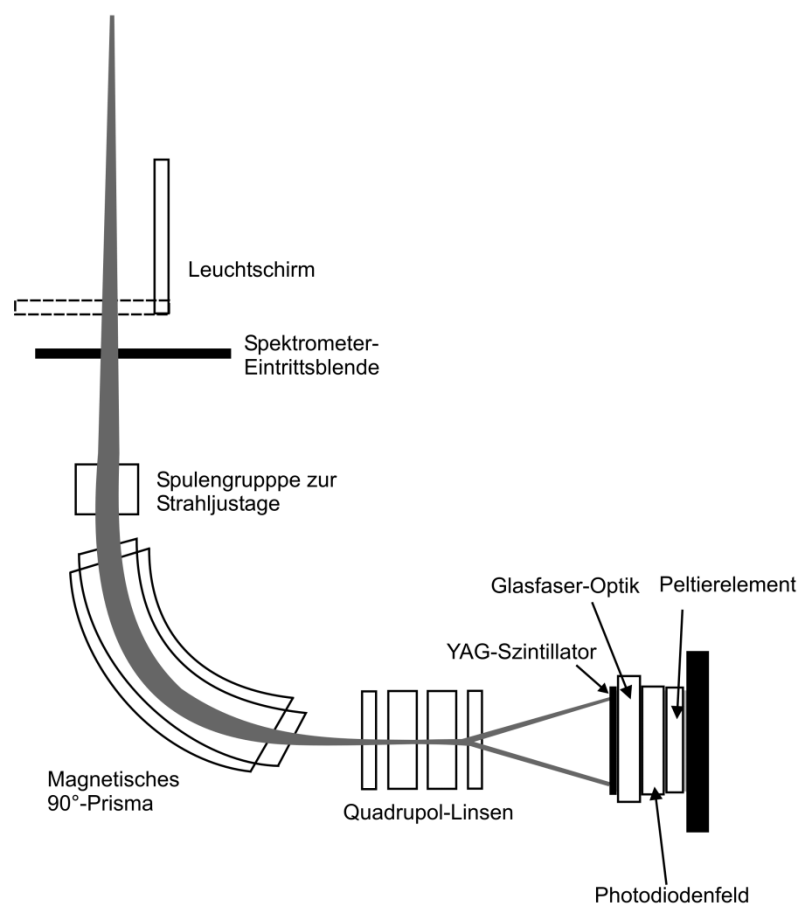
Die inelastische Streuung basiert auf Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Primärelektronen und den Elektronen der Atomhülle, wobei die Elektronen der Atomhülle in freie Zustände oberhalb der Fermi-Energie versetzt werden können (Egerton 1996). Die zur Anregung beteiligten Primärelektronen verlieren dann einen entsprechenden Energiebetrag (Egerton 1996). Wird ein Elektron einer inneren Schale auf diese Weise angeregt, ist das Atom kurzzeitig „ionisiert“. Es kehrt in den Grundzustand zurück, indem es entweder ein Elektron aus der Valenzschale emittiert (Auger-Elektron) oder indem ein Elektron eines höheren Energieniveaus das „Elektronenloch“ auffüllt. Letzteres resultiert in der Emission charakteristischer Röntgenstrahlung. Während charakteristische Röntgenstrahlung in der EDX-

---

Spektroskopie oder in der EMS-Analytik detektiert wird, beruht EELS auf der Detektion des Energieverlustes der Primärelektronen.

### *Geräteaufbau und Funktionsprinzip*

Ein schematischer Aufbau eines Parallel-EEL-Spektrometers der Firma Gatan Modell 666 ist in Abb. 2.6 dargestellt: Das Spektrometer befindet sich am unteren Ende der elektronenoptischen Säule eines TEMs. Nachdem der Elektronenstrahl die Probe durchdrungen hat, passiert er bei hochgeklapptem Leuchtschirm die größenverstellbare Eintrittsblende des Spektrometers und wird in einem magnetischen 90°-Prisma abgelenkt und dispergiert: Elektronen mit großem Energieverlust und folglich niedriger Geschwindigkeit werden vom Magnetfeld stärker abgelenkt, als solche mit niedrigem Energieverlust und resultierender hoher Geschwindigkeit.



**Abb. 2.6:** Schematische Darstellung der wichtigsten Komponenten eines Parallel-EEL-Spektrometers der Fa. Gatan, Modell 666 (Abbildung modifiziert nach Egerton 1996).

Nach Austritt aus dem magnetischen Prisma wird das Spektrum mithilfe von vier Quadrupol-Linsen vergrößert und fokussiert bevor es auf einen Yttrium-Aluminium-Granat-Szintillator

(YAG-Szintillator) trifft, durch welchen die Ladungsimpulse der Elektronen in Lichtphotonen konvertiert werden. Die Lichtimpulse gelangen durch eine Glasfaser-Optik in ein Photodiodenfeld, das aus 1024 Dioden besteht und welches die simultane Aufnahme eines Energieverlustspektrums ermöglicht, wobei zwischen verschiedenen Dispersionsstufen im Bereich von 0.05-2.00 eV gewählt werden kann. Das Photodiodenfeld wird durch ein Peltierelement gekühlt, wodurch der Dunkelstrom reduziert und somit das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert wird. Das Auslesen des Photodiodenfeldes erfolgt über einen Vielkanalanalysator (*multi-channel analyzer* – MCA), der über einen Computer gesteuert wird.

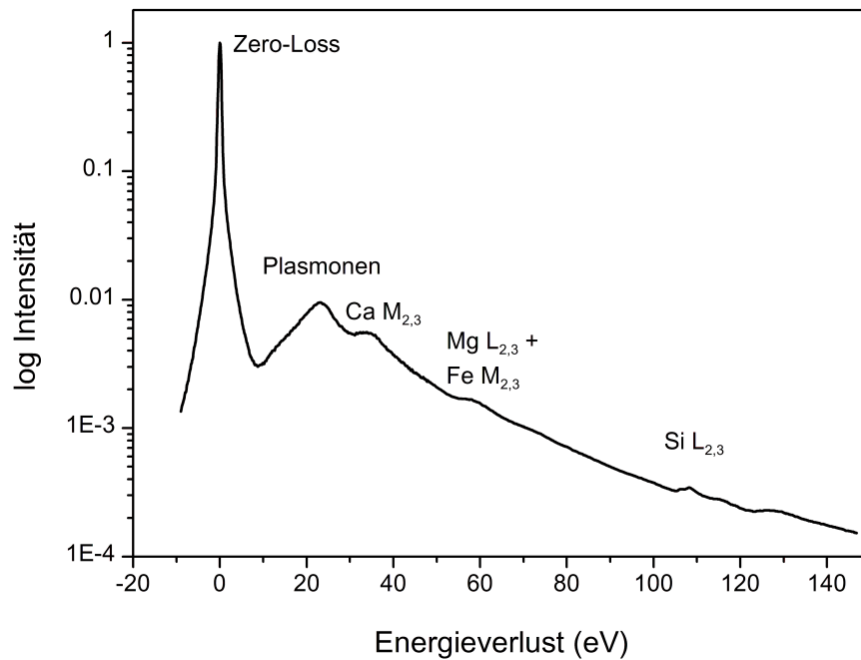
#### *Das Elektronen-Energie-Verlustspektrum (EEL-Spektrum)*

Der prinzipielle Aufbau eines Energieverlustspektrums soll anhand von Abb. 2.7 erläutert werden, welches ein Spektrum eines synthetischen Klinopyroxens (Probe HPE17-3) zeigt:

Elektronen, die keine Energie verloren haben, bilden den sogenannten Zero-Loss-Peak (ZLP), welcher bei dünnen Proben als intensivstes Maximum zu erkennen ist. Die Halbwertsbreite (*full width at half maximum* – FWHM) des ZLP (ohne Probe im Strahlengang) wird als Energieauflösung des Spektrometers angegeben.

Im Bereich von 5-50 eV ist das intensivste Maximum der Plasmonen-Peak. Unter Plasmonen sind kollektive Schwingungen von Valenzelektronen zu verstehen, die sich in Form einer Longitudinalwelle ausbreiten (Egerton 1996).

Nach dem Plasmonen-Peak folgen in Richtung höherer Energieverluste die *charakteristischen Energieverlustkanten*. Sie sind auf die Anregung von Elektronen innerer Schalen in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermi-Energie zurückzuführen. In Abb. 2.7 sind die charakteristischen Energieverlustkanten Ca M<sub>2,3</sub>, eine Überlagerung von Mg L<sub>2,3</sub> und Fe M<sub>2,3</sub> und die Si L<sub>2,3</sub>-Kante zu sehen. Bei der Bezeichnung der Kante gibt der Großbuchstabe die Schale an, aus der das angeregte Elektron stammt. Die Zahl dahinter beschreibt den elektronischen Zustand innerhalb der Schale mit einer fortlaufenden ganzen Zahl entsprechend abnehmender Bindungsenergie. Die Bezeichnung sämtlicher Energieverlustkanten inklusive ihrer Lage ist bei Egerton (1996) zu finden. Sofern nicht anders spezifiziert wird der Ansatz der Kante (onset) als Kantenposition angegeben. Diese ist von der Atomsorte und von dem Energieniveau abhängig, aus der das Elektron angeregt wurde. Die Energieverlustkanten sitzen auf einer exponentiell abfallenden Untergrundintensität, die auf inelastische (Mehrfach-)Streuprozesse zurückzuführen ist.



**Abb. 2.7:** Logarithmische Auftragung eines EEL-Spektrums, das an einem synthetischen Klinopyroxen (Probe HPE17-3) bis zu einem Energieverlust von ca. 145 eV aufgenommen wurde. Neben dem Zero-Loss- und einem Plasmonen-Peak sind charakteristische Energieverlustkanten (Ca  $M_{2,3}$ ; eine Überlagerung von Mg  $L_{2,3}$  und Fe  $M_{2,3}$ ; Si  $L_{2,3}$ ) zu erkennen.

Bis zu einem Energieverlust von ca. 50 eV hinter dem Ansatz der Energieverlustkante befindet sich ein Bereich, der als Nahkantenfeinstruktur (*energy-loss near-edge structure* – ELNES) bezeichnet wird. Die bei einem bestimmten Energieverlust beobachtete Intensität  $I(\Delta E)$  einer charakteristischen Kante (abzüglich der Untergrundintensität) ist von folgenden Größen abhängig (Egerton 2009):

$$I(\Delta E) \propto M(\Delta E)^2 N(\Delta E) \quad (2.19),$$

wobei  $M(\Delta E)$  ein Matrixelement ist und  $N(\Delta E)$  die elektronische Zustandsdichte (*density of states* – DOS). Während die *Grundform* der Kante durch das Matrixelement  $M(\Delta E)$  bestimmt wird, ist die *Feinstruktur* ELNES von der Zustandsdichte  $N(\Delta E)$  abhängig (z.B. Keast et al. 2001). Nach der Dipolauswahlregel sind nur bestimmte Übergänge mit einer Änderung der Nebenquantenzahl  $l$  von  $\Delta l = \pm 1$  erlaubt, denn dann ist  $M(\Delta E)$  ungleich null. Dies bedeutet, dass beispielsweise ein Elektron einer p-Unterschale ( $l=1$ ) nur in einen unbesetzten s-Zustand ( $l=0$ ) oder einen unbesetzten d-Zustand ( $l=2$ ) angeregt werden darf. Im Allgemeinen kann die ELNES Informationen über die lokale Umgebung eines Atoms in der Probe liefern – wie Oxidationszustand, Art der chemischen Bindung und Koordination (z.B. Keast et al. 2001).

Bei höheren Energieverlusten sind hinter der ELNES Intensitätsvariationen zu beobachten, die als kantenferne Feinstruktur EXELFS (*extended energy-loss fine structure*) bekannt sind. Die EXELFS kann bis zu mehreren 100 eV hinter dem Kantenansatz reichen und beinhaltet Informationen über die Position der benachbarten Atome (Egerton 1996).

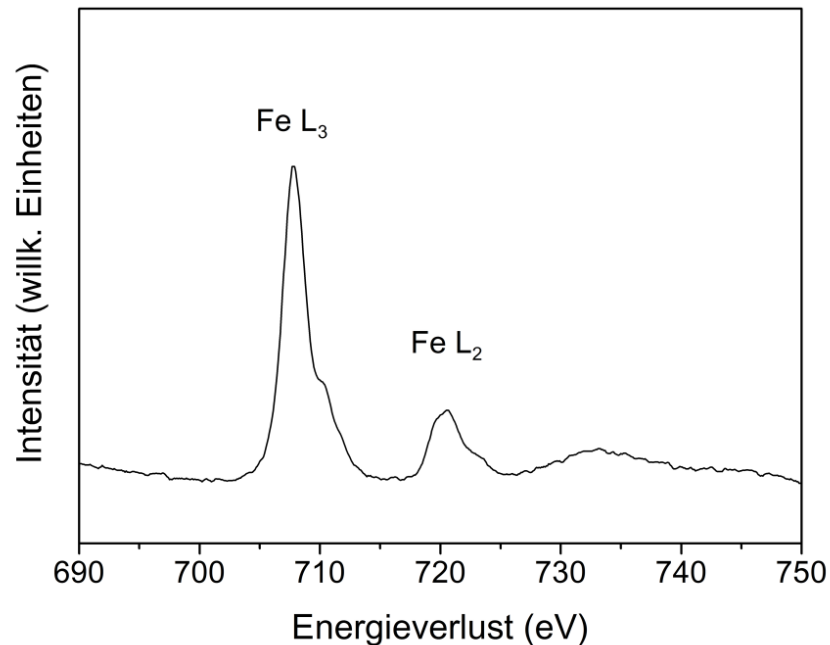
#### *Bestimmung des $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ -Verhältnisses anhand der Fe $L_{2,3}$ -ELNES*

Die Fe  $L_{2,3}$ -Kante (Abb. 2.8) sowie die  $L_{2,3}$ -Kante diverser anderer 3d-Übergangsmetalle wie z.B. Ti, Cr und Ni zeigen scharfe Intensitätsmaxima (Leapman et al. 1982), die in der Literatur als sogenannte „white-lines“ bezeichnet werden. Diese sind auf Übergänge von 2p-Elektronen in unbesetzte 3d-Zustände zurückzuführen (Leapman et al. 1982).

Die Aufspaltung der L-Kante in eine  $L_2$ - und eine  $L_3$ -Linie ergibt sich aus der Spinbahn-Kopplung, welche mit der Gesamtdrehimpulszahl  $j$  beschrieben werden kann, der Summe aus Nebenquantenzahl  $l$  und Spinquantenzahl  $s$ . Für 2p-Elektronen mit  $l=1$  und  $s=\pm 1/2$  kann  $j$  die Werte  $3/2$  für die  $L_3$ -Kante und  $1/2$  für die  $L_2$ -Kante annehmen. Entsprechend der Entartung der Elektronenzustände mit  $d=2j+1$ , würde sich ein theoretisches  $L_3/L_2$  Intensitätsverhältnis von 2:1 ergeben, welches experimentell jedoch nicht beobachtet wird (z.B. Leapman et al. 1982). Nachdem festgestellt wurde, dass die Abweichungen mit der Ordnungszahl und dem Valenzzustand variiert (Leapman et al. 1982, Sparrow et al. 1984), wurden mehrere Methoden entwickelt, um den Oxidationszustand von Fe mittels EELS quantitativ zu bestimmen: Der Oxidationszustand kann a) durch eine mathematische Beschreibung der Fe  $L_3$ -Kante ermittelt werden (van Aken & Liebscher 2002), b) durch die Anpassung von Referenzspektren an das gemessene Spektrum (van Aken & Liebscher 2002) oder c) aus einem modifizierten, integralen  $L_3/L_2$ -Intensitätsverhältnis unter Anwendung einer Kalibrationskurve (Universalkurve) berechnet werden (van Aken et al. 1998, van Aken & Liebscher 2002, Cavé et al. 2006).

Während die Methode a) nur bei qualitativ hochwertigen Spektren mit sehr guter Energieauflösung und Zählstatistik angewandt werden kann, die Methode b) voraussetzt, dass die Referenzspektren und das unbekannte Spektrum aus der gleichen Mineralgruppe entstammen (van Aken & Liebscher 2002), ist die Methode c) bei allen Fe-haltigen, kristallinen Verbindungen, in denen sich Fe in High-Spin-Konfiguration befindet und von Sauerstoffatomen als nächsten Nachbarn umgeben ist, einsetzbar (van Aken et al. 1998). Obwohl es noch weitere, auf andere physikalische Prinzipien basierende Methoden gibt, die eine Bestimmung des Fe-Oxidationszustandes *in situ* (d.h. ohne einen Aufschluss der Probe herzustellen) erlauben, wie etwa Mößbauerspektroskopie, Röntgenabsorptionsspektroskopie (z.B. Wilke et al. 2001) oder die Flankenmethode (Höfer & Brey 2007), weist zur Zeit nur EELS am TEM eine laterale Auflösung auf, die Untersuchungen im Submikrometer und Nanometerbereich erlauben. Sie ist deshalb

bestens für die Untersuchung experimenteller Hochdruckproben geeignet, deren Phasen durch geringe Korngrößen (oft  $\ll 10 \mu\text{m}$ ), eventuell Einschlüssen und bei tiefen Temperaturen auch Zonierungen gekennzeichnet sind.



**Abb. 2.8:** Die Fe L<sub>2,3</sub>-Energieverlustkante bestehend aus dem L<sub>3</sub>- und dem L<sub>2</sub>-Maximum, welche auch als „white-lines“ bezeichnet werden, aufgenommen an einem natürlichen, almandinreichen Granat (Probe: FRA1, Woodland et al. 1995).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Quantifizierung nach van Aken et al. (1998) angewandt: Diese gilt als besonders verlässlich, da sie verglichen mit anderen Methoden wie der Mößbauerspektroskopie und der Flankenmethode innerhalb der Fehler bisher identische Resultate lieferte (Vgl. mit Mößbauerspektroskopie: Lauterbach et al. 2000; Vgl. mit der Flankenmethode von Höfer & Brey 2007; Malaspina et al. 2010).

## 2.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) am TEM

### *Physikalisches Grundprinzip*

Wie im vorherigen Abschnitt bereits erläutert wurde, kann ein schnelles Primärelektron ein gebundenes Elektron einer inneren Schale ionisieren. Dieser angeregte Zustand ist jedoch nur von kurzer Dauer. Der Übergang in den Grundzustand erfolgt durch Auffüllen dieses „Elektronenloches“ durch ein Elektron eines höheren Energieniveaus, wobei die Energiedifferenz

in Form von Röntgenstrahlung frei werden kann, deren Wellenlänge von der Ordnungszahl  $Z$  abhängig ist (Moseley 1913), weswegen man von charakteristischer Röntgenstrahlung spricht. Gemäß des Moseley-Gesetzes ist die Wellenlänge  $\lambda$  der emittierten Strahlung invers proportional zum Quadrat der Ordnungszahl  $Z$  des jeweiligen Elements (Gl. 2.20a) bzw. die Energie  $E$  der emittierten Strahlung proportional zum Quadrat von  $Z$  (Gl. 2.20b) mit den elementspezifischen Konstanten  $B$  und  $C$  bzw.  $A$  und  $D$ :

$$\lambda = \frac{B}{(Z - C)^2} \quad (2.20a)$$

$$E = A(Z - D)^2 \quad (2.20b)$$

Die emittierte Strahlung wird nach der Schale bezeichnet, in der das Elektronenloch aufgefüllt wird, wobei der darauffolgende griechische Kleinbuchstabe, eine Bezeichnung für die Schale ist, aus der das „auffüllende“ Elektron stammt. Beispielsweise entstehen  $K\alpha$ - und  $K\beta$ -Strahlung durch Ionisation in der K-Schale, wobei das auffüllende Elektron ein L- bzw. M-Elektron ist.

#### *Funktionsweise eines EDX-Detektors*

Die am häufigsten eingesetzten Detektoren sind Li-dotierte Si-Halbleiterdetektoren (Si(Li)-Detektoren). Trifft ein Röntgenphoton auf den Halbleiter, entstehen Elektronen-Lochpaare, deren Anzahl zur Energie der Strahlung proportional ist. Der dabei entstehende Ladungsimpuls wird in eine Spannung konvertiert und das Signal verstärkt. Das Signal wird entsprechend seiner Energie einem Kanal des MCAs zugewiesen und die Ereignisse gezählt. Folglich ist ein EDX-Spektrum eine Häufigkeitsverteilung von Röntgenquanten entsprechend ihrer Energie. Die charakteristischen Röntgenlinien sitzen auf einer Untergrundintensität, der sogenannten Bremsstrahlung. Diese entsteht, wenn die schnellen Primärelektronen in der Nähe eines Atomkerns durch dessen Potenzial abgelenkt und damit abgebremst werden, wobei die beim Abbremsen frei werdende Energie in Form von Röntgenstrahlung mit einem kontinuierlichen Spektrum emittiert wird.

Die Energieauflösung, per Konvention die Halbwertsbreite der gemessenen  $MnK\alpha$ -Linie, beträgt für einen Si(Li)-Detektor ca. 140 eV. Um ein Untergrundrauschen zu minimieren und zu verhindern, dass der Detektor beschädigt wird, muss er mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Der große Vorteil einer EDX-Analyse ist, dass eine qualitative Analyse der chemischen Zusammensetzung nur wenige Sekunden dauert, da die Detektion und die Weiterverarbeitung des Ladungsimpulses sehr schnell vonstattengeht, sodass es den Anschein hat, als würde der



gesamte Energiebereich gleichzeitig detektiert werden. Tatsächlich handelt es sich jedoch um sehr schnelle serielle Prozesse, die die Aufnahme eines quasisimultanen Spektrums erlauben.

#### *Quantifizierung eines EDX-Spektrums nach der Cliff-Lorimer-Methode*

Die Quantifizierung von EDX-Spektren nach der Cliff-Lorimer-Methode beruht darauf, dass in dünnen Proben Absorption und Fluoreszenz vernachlässigbar sind und das Konzentrationsverhältnis zweier Elemente zu dessen Intensitätsverhältnis proportional ist (Cliff & Lorimer 1975):

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (2.21)$$

In oben stehender Gleichung entsprechen  $C_A$  und  $C_B$  der Konzentration von Element A bzw. Element B, angegeben in Gew.-%, und  $I_A$  und  $I_B$  der integralen Intensitäten der Elemente A bzw. B, wobei  $k_{AB}$  ein Proportionalitätsfaktor ist, der in der Literatur als Cliff-Lorimer- oder k-Faktor bezeichnet wird. Bei der Charakterisierung silikatischer Materialien ist es allgemein üblich die Konzentration eines Elementes bzw. die entsprechende Intensität auf die von Si zu beziehen (d.h. B=Si in Gl. (2.21)). Des Weiteren gilt, dass alle zu bestimmenden Elementkonzentrationen aufaddiert 100% ergeben:

$$C_{A1} + C_{A2} + C_{A3} \dots C_{AZ} + C_{Si} = 100\% \quad (2.22),$$

sodass durch Kombination von Gl. (2.21) und (2.22) eine Quantifizierung vorgenommen werden kann. Diese erfordert allerdings a) einen Abzug der Untergrundintensitäten (Untergrundkorrektur), b) eine Bestimmung der integrierten Intensitäten der Linien der zu quantifizierenden Elemente und c) die Kenntnis der  $k_{ASi}$ -Faktoren. Letztere können mit einem relativen Fehler von  $\pm 20\%$  berechnet oder mit einer viel besseren Genauigkeit (relativer Fehler  $< 3$  bis  $5\%$ ) experimentell bestimmt werden (Williams & Carter 1996). Zur experimentellen Bestimmung der k-Faktoren werden die entsprechenden Intensitäten an einem Standard gemessen, dessen Elementkonzentrationen bekannt sind, um nach Gl. (2.21) die  $k_{ASi}$ -Faktoren zu ermitteln. Die Quantifizierung mittels experimentell bestimmten k-Faktoren setzt jedoch voraus, dass erstens der Standard homogen ist und zweitens, dass die Faktoren unter den gleichen Bedingungen bestimmt wurden wie die Messungen in den unbekanntenen Proben. Vor allem bedeutet dies, dass der gleiche Detektor, die gleiche Beschleunigungsspannung und die gleiche Untergrundkorrektur- und Peakintegrationsroutine verwendet werden müssen, da die k-Faktoren

empfindlich gegenüber der Gerätekonfiguration sind und mit der Beschleunigungsspannung variieren.

## 2.7 Wellenlängendispersive Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse (EMS)

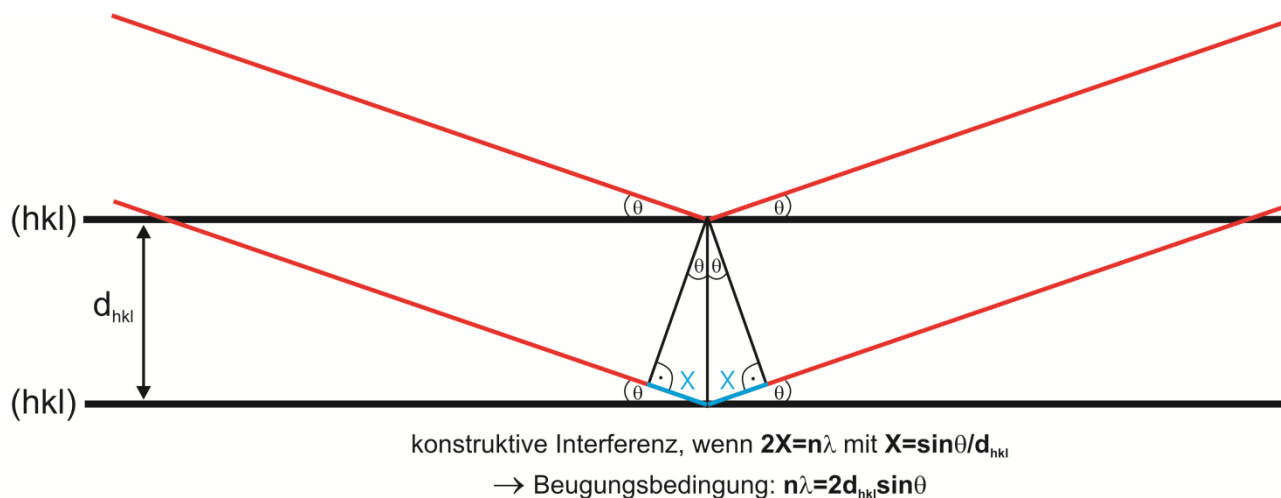
### Grundprinzip

Wie EDX basiert EMS auf der Detektion charakteristischer Röntgenstrahlen. Allerdings werden die Röntgenstrahlen nicht als Funktion ihrer Energie, sondern als Funktion ihrer Wellenlänge detektiert, was im Folgenden erläutert werden soll.

Nach Bragg (1913) kommt es zur konstruktiven Interferenz und damit zur Reflexion eines Röntgenstrahls an einer Netzebenenschar  $\{hkl\}$  eines Kristalls (schematische Darstellung in Abb. 2.9), wenn folgende Gleichung erfüllt ist:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.23)$$

In Gl. (2.23) ist  $d_{hkl}$  der Netzebenenabstand,  $\theta$  der Glanzwinkel (Einfallswinkel bzw. Ausfallswinkel) des Röntgenstrahls und  $n$  eine natürliche Zahl, die die Beugungsordnung angibt.



**Abb. 2.9:** Schematische Darstellung der Beugungsbedingungen für Röntgenstrahlen mit Wellenlänge  $\lambda$ , die im Glanzwinkel  $\theta$  auf Netzebenen eines Kristalls mit Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  treffen. Konstruktive Interferenz ist gegeben, wenn der Gangunterschied  $2X$  (blau) ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  ist, woraus die Bragg-Gleichung ( $n\lambda=2d_{hkl}\sin\theta$ ) abgeleitet werden kann.

In der EMS-Analytik werden Röntgenstrahlen auf einen Analysatorkristall gelenkt, der so ausgerichtet ist, dass nur die Röntgenquanten der zu messenden Linie die Bragg-Gleichung erfüllen: Nur diese werden gestreut und die Intensität gezählt.

Durch den Einsatz mehrerer Analysatorkristalle, die zur Detektion der jeweiligen Linie geeignete  $d$ -Werte haben, können mehrere Röntgenlinien parallel aufgenommen werden. Bei einer quantitativen Analyse muss zunächst die Mitte des Röntgenpeaks auf dem Standard ermittelt werden. Durch das Setzen von geeigneten Untergrundpunkten vor und hinter dem Peak (bei Peaküberlappung nur einseitig) und anschließender Interpolation, wird die Netto-Intensität durch Abzug der Untergrundintensität bestimmt, wobei im Falle einer Überlappung von Röntgenlinien eine Korrektur angewandt werden muss. Um Matrixeffekte (siehe unten) zu minimieren sollte der Standard ähnlich beschaffen sein wie die unbekannte Probe, deren Messung unter den gleichen Bedingungen erfolgen sollte. Die Grundlage der Quantifizierung ist die Castaing-Näherung:

$$C_i^{\text{Probe}} = [K] \frac{I_i^{\text{Probe}}}{I_i^{\text{Standard}}} C_i^{\text{Standard}} \quad (2.24)$$

In obiger Gleichung ist  $C_i^{\text{Probe}}$  die Konzentration eines Elements  $i$  in der unbekannten Probe,  $C_i^{\text{Standard}}$  die Konzentration eines Elements  $i$  im Standard,  $I_i^{\text{Probe}}$  die *gemessene* Intensität des Elements  $i$  in der Probe (*nicht* die in der Probe erzeugte Intensität) und  $I_i^{\text{Standard}}$  die gemessene Intensität des Elements  $i$  im Standard.  $[K]$  ist ein Sensitivitätsfaktor, der den *Unterschied zwischen erzeugter und gemessener Röntgenintensität* in der Probe und im Standard berücksichtigt. Dieser Unterschied ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass die erzeugte Röntgenintensität von der mittleren Ordnungszahl  $Z$  des Materials abhängt und es innerhalb des Materials zur Absorption ( $A$ ) von Röntgenstrahlung und zur Fluoreszenz ( $F$ ) kommen kann. Bei der Fluoreszenz handelt es sich um eine Sekundäranregung: Charakteristische Röntgenstrahlung eines bestimmten Elements kann durch bereits erzeugte Röntgenstrahlung angeregt werden, wenn diese die kritische Anregungsenergie der zuerst genannten überschreitet. Die oben genannten einzelnen Effekte können durch separate Korrekturfaktoren  $Z$ ,  $A$  und  $F$  für das Element  $i$  in der Probe und im Standard berücksichtigt werden (ZAF-Korrektur), so dass sich aus Gl. (2.24) folgende Grundlage zur Elementquantifizierung mittels ZAF-Korrektur ergibt:

$$C_i^{\text{Probe}} = \frac{[ZAF]_i^{\text{Probe}}}{[ZAF]_i^{\text{Standard}}} \cdot \frac{I_i^{\text{Probe}}}{I_i^{\text{Standard}}} \cdot C_i^{\text{Standard}} \quad (2.25)$$

Da die ZAF-Faktoren von der *Zusammensetzung* des *Materials abhängig* sind, die im Falle der unbekannt Probe ermittelt werden soll, werden sie für die Probe iterativ berechnet (die ZAF-Faktoren für den Standard können aus dessen bekannter Zusammensetzung berechnet werden). Gl. (2.25) ist der allgemeine Fall und die Cliff-Lorimer-Gleichung in Gl. (2.21), ein abgeleiteter Spezialfall, bei dem nur der Einfluss der mittleren Ordnungszahl  $Z$  korrigiert werden muss, da aufgrund der geringen Probendicke Absorption und Fluoreszenz vernachlässigbar sind.

#### *Vergleich zu EDX/TEM*

Im Gegensatz zu EDX/TEM werden in der EMS-Analytik *Vollproben* untersucht, wobei eine *niedrigere Beschleunigungsspannung* von meist 15-20 kV benutzt wird im Vergleich zu EDX/TEM mit einer Beschleunigungsspannung 100-400 kV. Generell verbreitert sich der Elektronenstrahl, wenn er in das Material eindringt aufgrund lateraler, elastischer Elektronenstreuung. Während die Strahlverbreiterung in TEM-Folien aufgrund der geringen Dicke von meist  $<100$  nm (damit verbunden weniger Streuprozesse) und der deutlich höheren Beschleunigungsspannung, die die mittlere freie Weglänge für elastische und inelastische Streuprozesse vergrößert, sehr gering ist, wird in den für die EMS verwendeten Vollproben eine starke Strahlverbreiterung in Form einer „Anregungsbirne“ beobachtet. Aufgrund dieser besitzt die EMS eine schlechtere laterale Auflösung von bestenfalls  $1 \mu\text{m}$  gegenüber EDX/TEM (im nm-Bereich). Die Messzeiten sind in der EMS-Analytik um einiges länger (mehrere Minuten für eine Standardsilikatanalyse) gegenüber EDX/TEM ( $<1-2$  min). Dafür sind die Nachweisgrenzen für Elemente mit bis zu 0.01 Gew.-% und die Reproduzierbarkeit mit ca. 1% (relativ) (Reed 2005) viel besser als bei EDX/TEM mit Nachweisgrenzen von bis zu 0.1 Gew.-% bzw. einer Reproduzierbarkeit von *bestenfalls* 2 % (relativ) (Williams & Carter 1996). Ein weiterer Vorteil der EMS ist zudem, dass aufgrund der besseren Energieauflösung von 5-10 eV (EDX/TEM: ca. 140 eV) es zu deutlich weniger Peaküberlagerungen kommt als bei EDX/TEM.

---

## 3 Experimentelles

---

### 3.1 Experimentelle Strategie

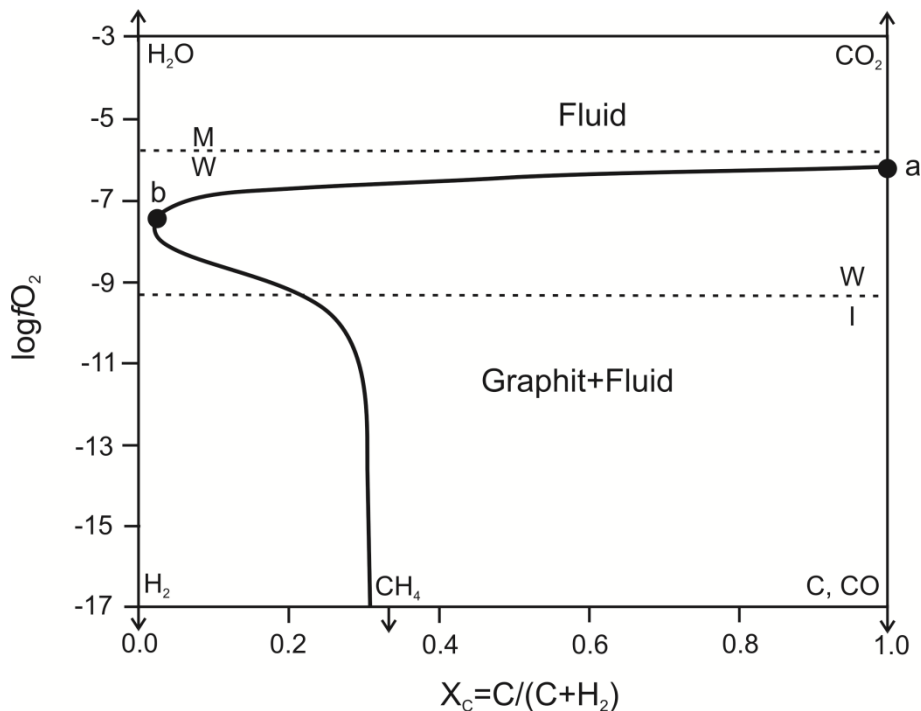
Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, sollten insgesamt zwei Versuchsreihen durchgeführt werden, die sich in ihren Sauerstoffugazitätsbedingungen deutlich unterscheiden. Es wurde beschlossen, für die erste Versuchsreihe Graphitkapseln zu verwenden, da diese sehr häufig in vorangegangenen Versuchen, z.B. von Ellis & Green (1979) und Pattison & Newton (1989), benutzt worden waren.

Die Verwendung von Graphit als Kapselmaterial hat zudem den Vorteil, dass ein Fe-Verlust durch Diffusion von Fe aus der Probe in das (Außen-)Kapselmaterial wie z.B. Platin (Pt) verhindert wird (Falloon et al. 1988). Zudem wird die Sauerstoffugazität ( $f_{O_2}$ ), welche erheblichen Einfluss auf den Oxidationszustand in Mineralphasen haben kann, zu einem gewissen Grad kontrolliert: Ist unter Abwesenheit metallischen Eisens Graphit im Gleichgewicht mit einem C-O-H-Fluid, befindet sich die Sauerstoffugazität in einem Bereich, der durch den Eisen-Wüstit-Sauerstoffpuffer (*iron-wuestite oxygen buffer* - IW) als Untergrenze und durch das Graphit-C-O-Gleichgewicht (GCO) als Obergrenze definiert ist (Abb. 3.1).

Für einen Synthesedruck von 3.0 GPa ist dieser Bereich als Funktion der Temperatur in Abb. 3.2 dargestellt, zusammen mit der Sauerstoffugazität einiger petrologisch oder experimentell wichtiger Redox-Gleichgewichtsreaktionen wie beispielsweise dem Fayalit-Magnetit-Quarz-Sauerstoffpuffergleichgewicht (FMQ; eine Auflistung diverser Sauerstoffpuffer inklusive Reaktionsgleichungen ist dem Anhang A1 zu entnehmen). Aufgrund der Tatsache, dass Peridotitproben aus Lesotho, die bei einem Druck und einer Temperatur von ca. 3 GPa bzw. 900-1000°C equilibriert sind, einen  $\Delta \log f_{O_2}$ -Wert von etwa FMQ-1 zeigen (siehe Abb. 5 und 6a in Woodland & Koch 2003), welcher in dem in Abb. 3.2 dargestellten Bereich liegt, ist zu schließen, dass die in Graphit-Pt-Kapseln durchgeführten Experimente  $f_{O_2}$ -Bedingungen erzeugen, die zumindest in *grober Näherung* denen natürlicher Peridotite entsprechen. Um zu verhindern, dass die mit Graphit und einem C-O-H-Fluid im Gleichgewicht befindliche Sauerstoffugazität durch äußere Einflüsse, z.B. durch eine Reaktion mit dem Druckmedium beeinflusst wird, wurde die Graphitkapsel in eine äußere Platinkapsel eingeschweißt.

Zur Untersuchung der  $Fe^{2+}$ -Mg Verteilung bei einer anderen Sauerstoffugazität kam eine mit einem Re-Blech ausgekleidete Pt-Kapsel zum Einsatz, in der eine Re-ReO<sub>2</sub>-Mischung hinzugegeben wurde, durch deren Gleichgewichtseinstellung hohe Sauerstoffugazitäten erzeugt werden können (Pownceby & O'Neill 1994). Bei den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen (3.0 GPa; 1100°C und 1200°C) ist eine Sauerstoffugazität zu erwarten,

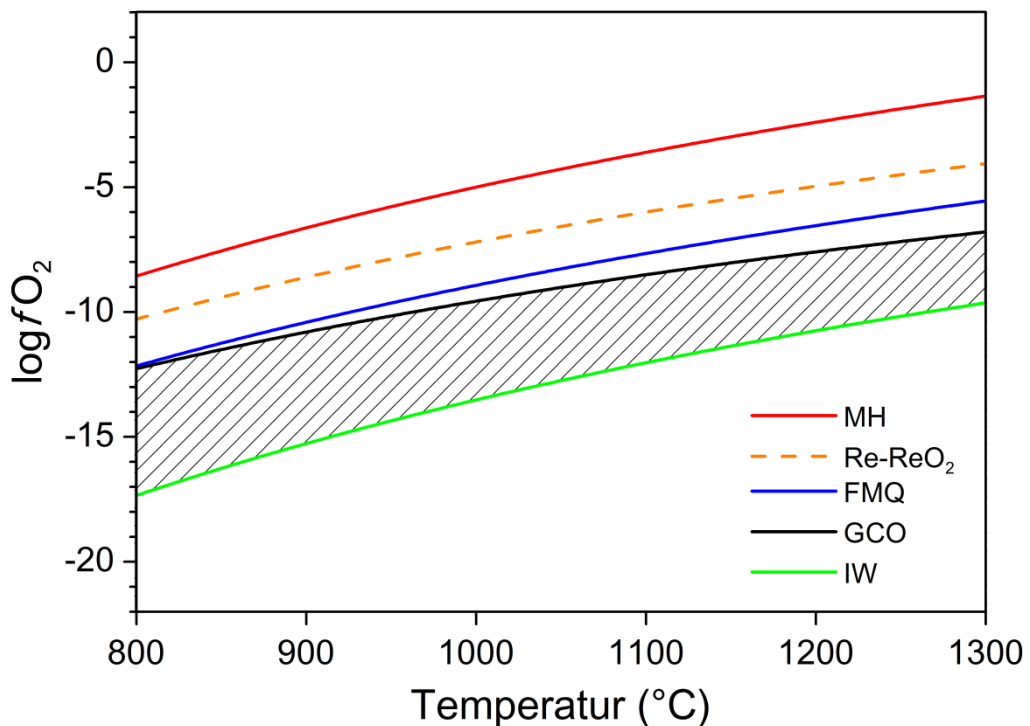
die um mindestens 2.5 Größeneinheiten über der liegt, die in Graphit-Kapseln erreicht wird (Abb. 3.2). In dieser zweiten Versuchsreihe sind demnach potentiell stark oxidierende Bedingungen zu erwarten. Wie Graphit so ist auch Re gegenüber der Probe inert und verhindert einen Fe-Verlust der Probe an die äußere Pt-Kapsel.



**Abb. 3.1:** Auftragung von  $\log f_{O_2}$  gegen die Fluidzusammensetzung  $X_c$  (Molenbruch) für das System C-O-H bei isobaren ( $P=3.0$  GPa) und isothermen ( $T=1327^\circ\text{C}$ ) Bedingungen, modifiziert nach Green et al. (1987). Auf der Graphitsättigungskurve (*dicke Linie*) entspricht der Punkt a dem wasserfreien System und spiegelt den  $\log f_{O_2}$ -Wert des Graphit-C-O-Gleichgewichts (GCO) wider. Punkt b beschreibt das wassergesättigte System. Die mit W (Wüstit) und I (Eisen) bzw. mit M (Magnetit) und W (Wüstit) gekennzeichneten gestrichelten Linien stellen den  $\log f_{O_2}$ -Wert des Eisen-Wüstit-Sauerstoffpuffers (IW) bzw. den des Magnetit-Wüstit-Sauerstoffpuffers (MW) dar.

In den Versuchen wurden ausschließlich glashaltige Startmaterialien verwendet, da Gläser eine erheblich schnellere Einstellung eines Gleichgewichts ermöglichen, als eine Mischung aus Granat- und Klinopyroxenkristallen (Råheim & Green 1974a). Um festzustellen, ob die Ergebnisse reproduzierbar sind, wurden *zwei* räumlich voneinander getrennte *Startmaterialien mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung* in einer Kapsel den *gleichen Druck-, Temperatur- und  $f_{O_2}$ -Bedingungen* ausgesetzt. In den Versuchen, die bei  $800^\circ\text{C}$  und  $1200^\circ\text{C}$  durchgeführt wurden, kam ein Ausgangsglas mit deutlichem  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  zum Einsatz sowie eine Mischung aus einem CaO-MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Glas (CMAS-Glas) und synthetischem Fayalit ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), in welchem das Eisen nur in zweiwertiger Form ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}=0$ ) vorliegt: Diese Experimente ermöglichten die

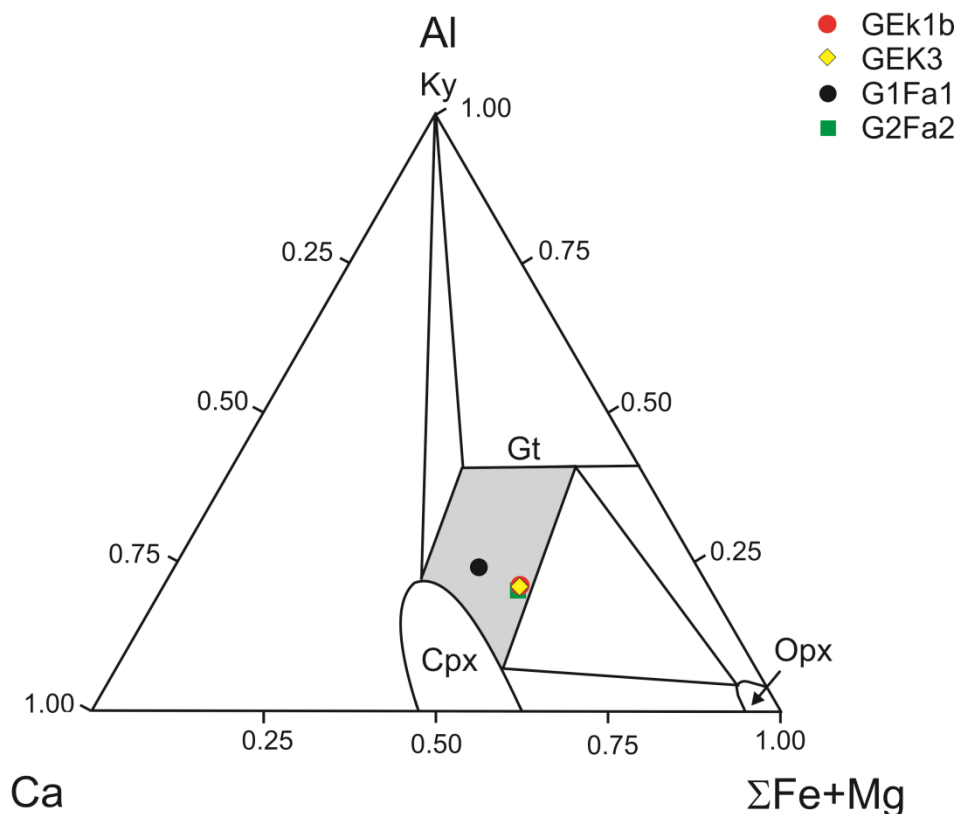
reversible Bestimmung des  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisses in Granat und Klinopyroxen bei Temperaturen von 800°C und 1200°C.



**Abb. 3.2:** Auftragung der logarithmierten Sauerstoffugazität ( $\log f\text{O}_2$ ), berechnet für einen konstanten Druck von 3.0 GPa, gegen die Temperatur für folgende experimentell oder petrologisch relevanten Sauerstoffpuffergleichgewichte: Eisen-Wüstit (IW), Graphit-C-O (GCO), Fayalit-Magnetit-Quarz (FMQ), Re-ReO<sub>2</sub>, und Magnetit-Hämatit (MH). Die *schraffierte Fläche* kennzeichnet den Bereich, in der unter Verwendung von Graphitkapseln die anzunehmende Sauerstoffugazität bei einem Synthesedruck von 3.0 GPa liegt. IW nach O'Neill (1987) mit der Druckkorrektur von Ballhaus et al. (1991); GCO nach Frost & Wood (1997); FMQ nach O'Neill (1987) mit der Druckkorrektur von Ballhaus et al. (1991); Re-ReO<sub>2</sub> nach Pownceby & O'Neill (1994); MH nach Schwab & Küstner (1981) mit der Druckkorrektur von Ballhaus et al. (1991).

### 3.2 Synthese und Charakterisierung der Startmaterialien

Die Zusammensetzung der Startmaterialien wurde so gewählt, dass sie a) SiO<sub>2</sub>-übersättigt ist und b) in einem molaren Al-Ca-( $\Sigma\text{Fe}+\text{Mg}$ )-Diagramm (Abb. 3.3) im Granat-Klinopyroxen-Zweiphasenfeld liegt, sodass nach der Druck- und Temperaturbehandlung die Phasen Granat, Klinopyroxen und Quarz zu erwarten sind. Bei den gewählten Versuchsbedingungen (siehe unten) ist Quarz nach dem Phasendiagramm von Mirwald & Massone (1980) als *Tiefquarz* stabil, außer bei 3.0 GPa und 1300°C, in diesem Fall ist *Hochquarz* die thermodynamisch stabile Phase. Zur Synthese der Startmaterialien dienten ausschließlich reine Laborchemikalien (Tabelle 3.1).



**Abb. 3.3:** Darstellung der Zusammensetzung der verwendeten Startmaterialien in einem molaren Al-Ca-( $\Sigma$ Fe+Mg)-Diagramm mit Feldgrenzen nach Ellis & Green (1979). Der *graue Bereich* entspricht dem zweiphasigen Eklogitstabilitätsfeld. Mineralabkürzungen: Ky=Disthen, Cpx=Klinopyroxen, Gt=Granat, Opx=Orthopyroxen.

**Tabelle 3.1:** Zusammenstellung der für die Herstellung der Startmaterialien verwendeten Chemikalien

Material	Reinheit (%)	Hersteller/Anbieter
CaCO <sub>3</sub>	99.9	ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99	ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99	ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe
SiO <sub>2</sub>	99.9	ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe
MgO	99.99	Aldrich Chemical Company

Um den Wägefehler aufgrund von adsorbiertem Wasser so gering wie möglich zu halten, wurden die Oxide (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bei 1000°C wenige Stunden lang dehydriert und CaCO<sub>3</sub> im Trockenschrank bei 120°C für eine Woche eingelagert, bevor sie in geeigneten Mengen in einem Achatmörser gemischt und homogenisiert wurden. Anschließend wurde die Mischung dekarbonatisiert, indem sie stufenweise von 700°C auf 1000°C erhitzt und dann für 16h bei 1000°C ausgelagert wurde. Zur Synthese der Fe-reichen Gläser im System CFFMAS diente ein Pt-Tiegel, in dem zuvor schon Fe-haltige Gläser hergestellt worden waren, sodass – ausgehend von einer Eisen-Teilsättigung des Tiegels – der zu erwartende Fe-Verlust zumindest minimiert wurde.



Um Gläser mit unterschiedlichem Fe-Oxidationszustand herzustellen, wurde ein 1-Atmosphären-Gasmischofen der Universität Frankfurt verwendet, mit dem durch eine geeignete CO-CO<sub>2</sub>-Mischung ein bestimmter  $f_{O_2}$ -Wert eingestellt werden kann. Die Teilproben für die CFFMAS-Startgläser GEk1b und GEk3, welche aus der gleichen, dekarbonatisierten Einwaage stammten, wurden bei 1450°C geschmolzen, die Oxidmischungen für die CMAS-Gläser G1 und G2 bei 1550°C. Für die Herstellung des Glases GEk3 wurde ein CO/(CO+CO<sub>2</sub>)-Volumenverhältnis von 0.67 eingestellt, bei welchem nach Deines et al. (1974) sich eine Sauerstoffugazität von  $-8.8 < \log f_{O_2} < -7.7$  einstellt. Dies entspricht einem  $f_{O_2}$ -Wert, der eine halbe Größenordnung über dem des Eisen-Wüstit-Sauerstoffpuffers liegt ( $IW + 1/2 \log f_{O_2}$ ; IW berechnet nach O'Neill & Pownceby 1993). Nach der Equilibrierung der Schmelzen bei einer definierten Sauerstoffugazität oder in Luft, wurden sie durch Eintauchen des Tiegels in Wasser abgeschreckt. Die Synthesebedingungen der Startgläser sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

**Tabelle 3.2:** Synthesebedingungen der verwendeten Ausgangsgläser

Probe:	GEk1b	GEk3	G1	G2
Synthesetemperatur (°C)	1450	1450	1550	1550
Behandlungsdauer (h)	1	3/4	1	1
Atmosphäre	Luft	CO-CO <sub>2</sub>	Luft	Luft
Gesamtdurchflussrate (cm <sup>3</sup> /min)		200		
Flussrate CO (cm <sup>3</sup> /min)		134		
Flussrate CO <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)		66		
Volumenanteil CO/(CO+CO <sub>2</sub> )		0.67		
$\log(f_{O_2})^*$		$-8.8 < \log(f_{O_2}) < -8.7$		

\* nach Deines et al. (1974)

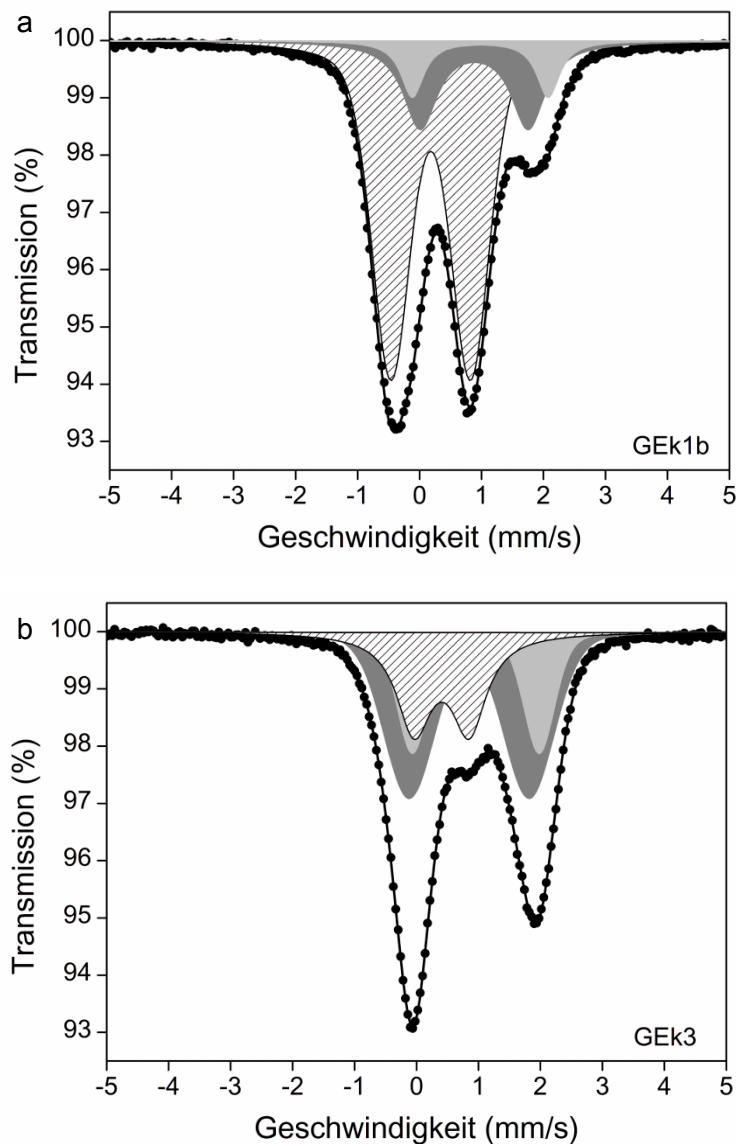
Ein Fragment jedes Glases wurde in Epoxidharz eingebettet, geschliffen, poliert und mit einer dünnen Kohlenstoffschicht bedampft um anschließend auf seine chemische Zusammensetzung hin mittels EMS untersucht zu werden. Die Messbedingungen entsprachen weitestgehend denen unter 4.2 beschriebenen, jedoch wurde ein defokussierter Strahl mit einem nominellen Durchmesser von 30  $\mu$ m benutzt, um eine Elementdrift zu verhindern. Als Standard für die Elemente Ca, Fe, Mg, Al und Si diente der vom *National Bureau of Standardisation* (NBS) zertifizierte Glasstandard NBS K-412 (Marinenko 1982). Jedes Glas wurde an 10 verschiedenen Stellen analysiert. Mittelwert und Standardabweichung sind Tabelle 3.3 zu entnehmen. Da die EMS-Analysen auf keine Zonierung der Gläser hindeuteten, wurden diese als geeignet befunden und zur weiteren Vorgehensweise in einem Achatmörser zu einem feinen Pulver weiterverarbeitet.

**Tabelle 3.3:** Zusammensetzung der Ausgangsgläser in Gew.-%, analysiert mittels EPMA. Angegeben ist der Mittelwert (n=10) mit Standardabweichung in Klammern.

Ausgangsglas:	GEk1b	GEk3	G1	G2
MgO	8.90(6)	9.41(6)	9.72(8)	12.19(7)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.16(6)	9.35(6)	13.21(22)	11.75(12)
CaO	13.06(7)	13.59(8)	19.14(9)	17.93(5)
SiO <sub>2</sub>	53.12(13)	52.23(21)	58.39(52)	58.57(19)
FeO <sub>tot</sub>	15.87(9)	16.07(17)	<NG	<NG
Summe	100.13(16)	100.66(18)	100.46(30)	100.44(15)

FeO<sub>tot</sub>=ΣFe als Fe<sup>2+</sup> behandelt  
 NG=Nachweisgrenze

Anschließend wurde der Fe-Oxidationszustand in den CFFMAS-Gläser mittels Mößbauerspektroskopie bestimmt, wozu jeweils ca. 70 mg von beiden Gläsern verwendet wurden, was einer Absorberdicke von 5 mg Fe/cm<sup>2</sup> entspricht. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur und in Transmission mit einem herkömmlichen Mößbauerspektrometer an der Universität Frankfurt aufgenommen. Es wurde eine 50mCiCo<sup>57</sup>-Strahlungsquelle verwendet, welche in einer Rh-Matrix eingebettet war, und die mit einer konstanten Beschleunigung verfahren wurde. Die Spektren (Abb. 3.4a, b) wurden über 512 Kanäle in einem Geschwindigkeitsbereich von ±5 mm/s aufgenommen. Zur Bearbeitung der Spektren diente das kommerziell erhältliche Programm NORMOS (geschrieben von R.A. Brandt, vertrieben von *Wissenschaftliche Elektronik GmbH*, Deutschland). Fe<sup>3+</sup> wurde mit einer Dublette angepasst und Fe<sup>2+</sup> mit zwei Dubletten um zwei verschiedene Nahordnungspositionen von Fe<sup>2+</sup> im Glas zu berücksichtigen. Die Hyperfeinparameter sind in Tabelle 3.4 aufgelistet. Anhand der Flächenanteile der jeweiligen Dubletten ergibt sich für das Glas GEk1b ein Fe<sup>3+</sup>/ΣFe-Verhältnis von 70.1% und für das Glas GEk3 ein Fe<sup>3+</sup>/ΣFe-Verhältnis von 27.0%. Für das Startmaterial G1Fa1 wurden 80.7 Gew.-% des Glases G1 mit 19.3 Gew.-% synthetischem Fayalit der Synthese Fa1 gemischt. Das Startmaterial G2Fa2 wurde aus 77.2 Gew.-% G2 und 22.8 Gew.-% synthetischem Fayalit der Synthese Fa2 hergestellt.



**Abb. 3.4:** Bei Raumtemperatur aufgenommene Mößbauerspektren der Ausgangsgläser GEK1b (a) und GEK3 (b). Fe<sup>2+</sup> wurde mit zwei Dubletten angepasst (*grau* und *hellgrau*), Fe<sup>3+</sup> mit einer Dublette (*schraffiert*). Das *gemessene Spektrum* ist durch *ausgefüllte Kreise* gekennzeichnet. Die *dicke Linie* entspricht dem *berechneten Spektrum*. Die entsprechenden Hyperfeinparameter sind Tabelle 3.4 zu entnehmen.

Synthetischer Fayalit entstand durch Umsetzung einer stöchiometrisch eingewogenen SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischung im Gasmischofen bei 1100°C und einem CO-Volumenanteil in der Mischung von CO/(CO+CO<sub>2</sub>)=0.77. Nach Deines et al. (1974) entspricht dies einer Sauerstoffugazität von logfO<sub>2</sub>=-13.5, 0.2 log-Einheiten unter IW (IW nach O'Neill & Pownceby 1993). Die Zusammensetzung aller verwendeten Startmaterialien, inklusive des mittels

Mößbauerspektroskopie bestimmten Fe-Oxidationszustands in GEk1b und GEk3 ist in Tabelle 3.5 aufgelistet.

**Tabelle 3.4:** Bei Raumtemperatur erhaltene Hyperfeinparameter der Gläser GEk1b und GEk3.

	GEk1b	GEk3
<b>Fe<sup>2+</sup> (1)</b>		
CV (mm/s)	0.90	0.90
QA (mm/s)	1.40	1.95
FWHM (mm/s)	0.30	0.19
A(%)	20.76	49.35
<b>Fe<sup>2+</sup> (2)</b>		
CV (mm/s)	0.95	0.95
QA (mm/s)	2.10	2.10
FWHM (mm/s)	0.25	0.19
A(%)	9.15	23.61
<b>Fe<sup>3+</sup></b>		
CV (mm/s)	0.20	0.38
QA (mm/s)	1.20	0.80
FWHM (mm/s)	0.19	0.40
A(%)	70.1	27.0

CV=chemische Verschiebung  
 QA=Quadrupolaufspaltung  
 FWHM=Halbwertsbreite  
 A=Fläche

**Tabelle 3.5:** Zusammensetzung der Startmaterialien in Gew.-%

Startmaterial:	GEk1b	GEk3	G1Fa1 <sup>a,e</sup>	G2Fa2 <sup>b,e</sup>
MgO	8.9	9.41	7.84	9.41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.16	9.35	10.66	9.07
CaO	13.06	13.59	15.45	13.84
SiO <sub>2</sub>	53.12	52.23	52.81	51.94
FeO <sub>tot</sub>	15.87	16.07	13.61	16.08
Summe	100.13	100.66	100.37	100.34
Mg/(Mg+ΣFe) <sup>c</sup>	0.500	0.511	0.507	0.511
Ca/(Ca+Mg+ΣFe) <sup>c</sup>	0.345	0.346	0.418	0.351
Fe <sup>3+</sup> /ΣFe	70.1 <sup>d</sup>	27.0 <sup>d</sup>	0	0

<sup>a</sup> Mischung aus 80.7 Gew.-% G1 + 19.3 Gew.-% Fayalit (Synthese Fa1)

<sup>b</sup> Mischung aus 77.2 Gew.-% G2 + 22.8 Gew.-% Fayalit (Synthese Fa2)

<sup>c</sup> molares Verhältnis

<sup>d</sup> mittels Mößbauerspektroskopie bestimmt

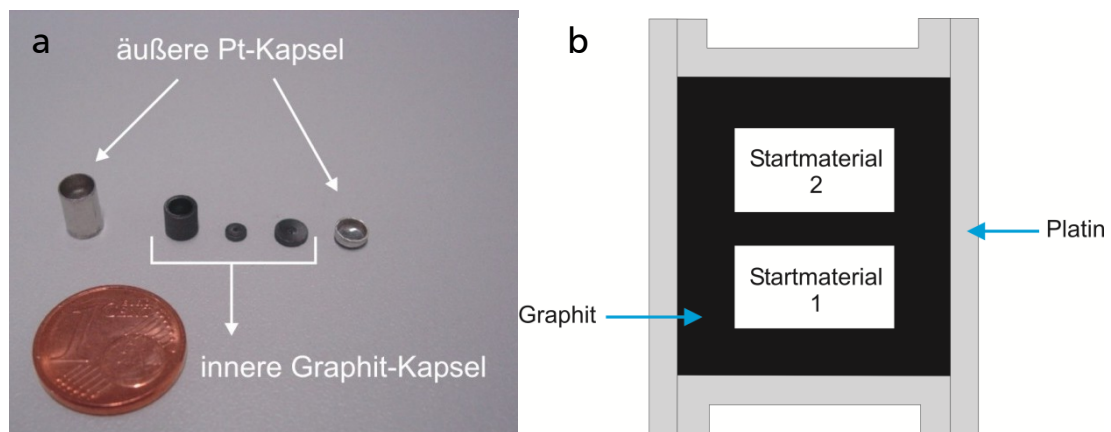
<sup>e</sup> unter der Annahme perfekter Stöchiometrie des Fayalit berechnet

FeO<sub>tot</sub>=ΣFe wie Fe<sup>2+</sup> behandelt

### 3.3 Herstellen der Probenkapsel

#### 3.3.1 Graphit-Pt-Kapsel

Die Komponenten der Probenkapsel, bestehend aus einer inneren Graphit- und einer äußeren Pt-Kapsel, sind in Abb. 3.5a und ein schematischer Aufbau in Abb. 3.5b dargestellt. Die Bestandteile der Graphitkapsel wurden an einer Drehbank aus chemisch reinem Graphit hergestellt. Mit Hilfe einer dicht abschließenden Trennscheibe aus Graphit wurde das Probenvolumen der inneren Graphitkapsel (Außendurchmesser: 3.98 mm, Wandstärke: 0.8 mm, Länge: 3.6 mm) geteilt, mit ca. 8-10 mg von jedem der beiden, in einem Versuch verwendeten Startmaterialien befüllt und die vollständige Graphitkapsel inklusive des Graphitdeckels in die Pt-Außenkapsel mit einem Außendurchmesser von 4.4 mm und einer Wandstärke von 0.2 mm eingeschweißt und mit einem Presswerkzeug auf Längen <5 mm komprimiert. Nach der Komprimierung wiesen die verwendeten Kapseln einen Durchmesser von 4.4-4.5 mm und eine Länge von 4.2-4.5 mm auf.



**Abb. 3.5:** Einzelteile der verwendeten Graphit-Pt-Kapsel (a) mit schematischem Aufbau (b).

Für Versuche bei Temperaturen unterhalb von 1200°C wurde jedem Startmaterial zu etwa gleichen Teilen eine geringe Menge Wasser mit Hilfe einer Mikroliterspritze hinzugefügt, um dadurch die Einstellung eines Gleichgewichts zu beschleunigen. Generell verbietet sich dies jedoch bei hohen Temperaturen wie 1200°C und 1300°C, die nahe dem trockenen Solidus liegen, da die Anwesenheit von Wasser zu einer Senkung des Solidus führt und damit das Auftreten einer Schmelzphase begünstigt.

#### 3.3.2 Re-Pt-Kapsel

Um zu verhindern, dass während des Experiments Fe aus der Startmischung in die Pt-Kapsel diffundiert, wurde letztere vollständig mit zwei Schichten 25  $\mu\text{m}$  starken Re-Blechtes ausgelegt.

Aus Re- und ReO<sub>2</sub>-Pulver wurde eine Mischung im molaren Verhältnis von Re:ReO<sub>2</sub> wie 1:4 hergestellt. Jeweils 15 mg dieser Re-ReO<sub>2</sub>-Puffermischung wurden vor und nach dem Befüllen der Re-Pt-Kapsel mit 50-70 mg des Startmaterials hinzugegeben. Im Versuch HPE11 kamen zwei Startmischungen, GEk3 und GEk1b, zum Einsatz, die durch eine Doppelschicht Re-Blech voneinander getrennt wurden. Da sich herausstellte, dass sich das Trennblech während des Experimentes ein wenig verschoben hatte, wurden die nächsten Versuche mit einer Kapsel durchgeführt, in die nur eine Startmischung eingeschweißt wurde. Die mittels Presswerkzeug komprimierten Kapseln hatten einen Durchmesser von 4.4-4.5 mm und eine Länge von 3.9-4.1 mm. Eine Zusammenstellung der für die Herstellung der Kapseln verwendeten Materialien ist in Tabelle 3.6 gegeben.

**Tabelle 3.6:** Zusammenstellung der verwendeten Kapselmaterialien

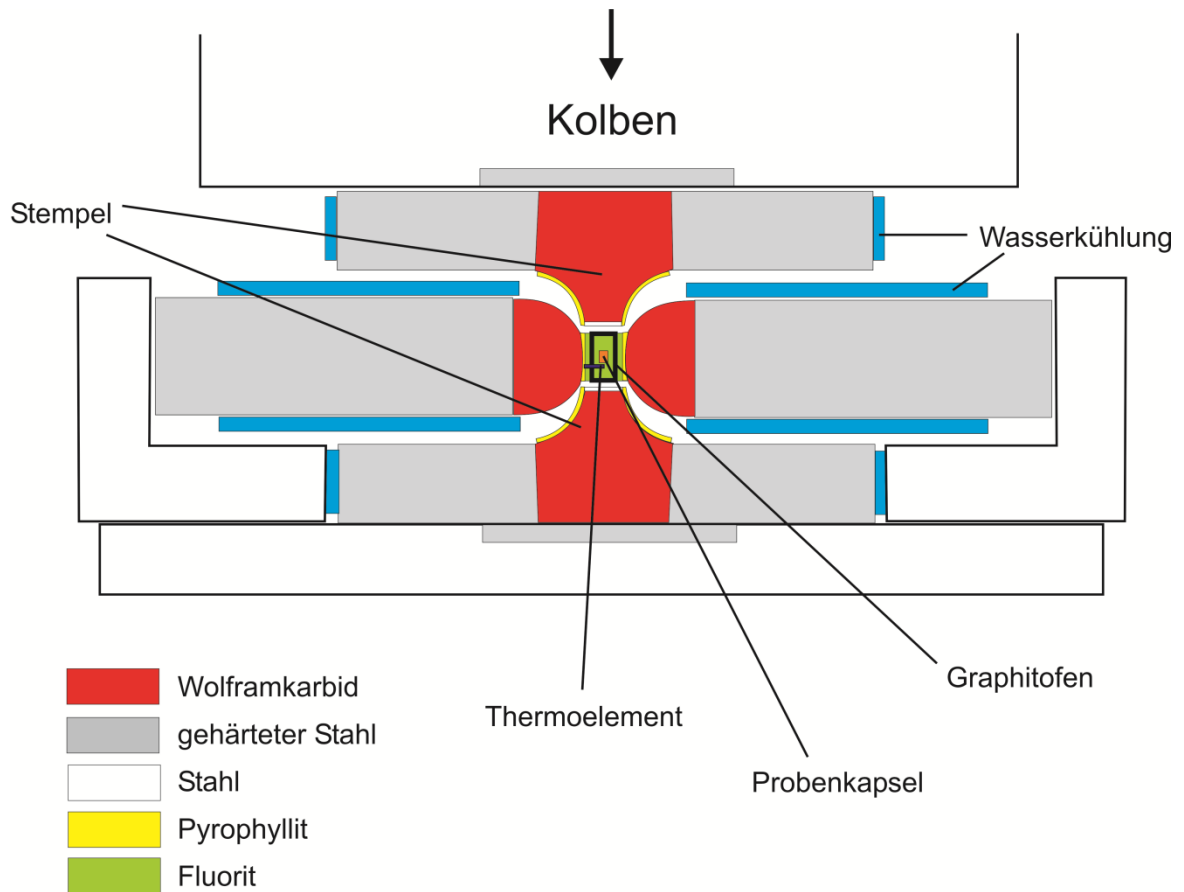
Material	Hersteller/Anbieter	Reinheit
Graphit	Schunk Kohlenstofftechnik GmbH	chemisch rein
Platin	W.C. Heraeus GmbH	chemisch rein
Re-Blech	Rhenium Alloys Inc.	99.99%
Re-Pulver	Aldrich Chemical Company	99.995%
ReO <sub>2</sub>	Noah Technologies Corporation	99.90%

### 3.4 Hochdrucksynthese

Die Eklogitsynthese erfolgte bei einem konstanten Druck von 3.0 GPa und einer Temperatur von 1000°C, 1100°C, 1200°C und 1300°C in einer Belt-Apparatur der Universität Frankfurt. Hierbei kam eine hydraulische Presse der Fa. *Schirmer+Plate* zum Einsatz, die eine Kraft von 5000 kN erzeugen kann.

Der in dieser Arbeit benutzte, von Brey et al. (1990b) beschriebene Aufbau ist schematisch in Abb. 3.6 dargestellt, wobei die einzelnen Komponenten der Druckzelle Abb. 3.7 zu entnehmen sind. Die verwendete Probenkapsel ist in zwei Zylinder aus polykristallinem Fluorit (CaF<sub>2</sub>) eingepasst, die sich in einem Widerstandsofen aus Graphit befinden, der von einer Fluorithülse umgeben ist. Die Fluorithülse wird durch Dichtungen aus Pyrophyllit stabilisiert. In einer Bohrung, die durch die untere Pyrophyllitdichtung, die Fluorithülse, den Ofen und den unteren Fluoritzylinder verläuft und unmittelbar unterhalb der Kapsel in der Mitte endet, befindet sich ein Thermoelement vom Typ B (Pt<sub>94</sub>Rh<sub>6</sub>/Pt<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub>), das die Messung der Temperatur und in Kombination mit einem Temperaturregler der Fa. *Jumo* (Modell: *dTRON 304*) die Temperaturkontrolle erlaubt. Die WC-Stempel werden von Pyrophyllitdichtungen stabilisiert. Zwischen den Stempeln und dem Graphitofen befinden sich ein Stahlring (mit Pyrophylliteinsatz) und eine mit Rhodium beschichtete Stahlplatte, die den elektrischen Kontakt

zwischen den Stempeln und dem Graphitofen gewährleistet. Der auf die Probe wirkende Druck ergibt sich aus dem gemessenen Öldruck unter Berücksichtigung der Kalibrationskurve von Brey et al. (1990b), die auf drei verschiedene Phasenübergänge (Silber(fest)-Silber(flüssig), Quarz-Coesit, Graphit-Diamant) beruht. Die Genauigkeit der Druck- und Temperaturbestimmung beträgt  $\pm 7^\circ\text{C}$  bzw.  $\pm 0.08\text{ GPa}$  (Brey et al. 1990b).



**Abb. 3.6:** Schematischer Schnitt durch eine Belt-Apparatur. Modifiziert nach Brey et al. (1990b).

Bei einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  wurde ein Langzeitexperiment mit einer Versuchsdauer von ungefähr 8 Wochen in einer Stempel-Zylinder-Apparatur der Universität Frankfurt durchgeführt. Es wurde hierbei eine Presse der Fa. *Sack & Kiesselbach Maschinenfabrik GmbH* verwendet, die eine maximale Presskraft von 3150 kN erzeugen kann. Der Grundaufbau der Apparatur entsprach dem von Boyd & England (1960). Als Druckmedium wurde polykristalliner Fluorit verwendet. Ein Graphitröhrchen diente als Widerstandsofen. Zur Messung und Kontrolle der Temperatur kamen ein Typ-B-Thermoelement und ein Regler der Fa. *Jumo* (Modell: *dTRON 304*) zum Einsatz. Um unter der unüblich langen Dauerbelastung, die mit einem zweimonatigen

Experiment verbunden ist, ein Materialversagen des Stempels und der Druckkammer zu verhindern, wurde der effektive, d.h. der auf die Probe wirkende Druck auf 2.5 GPa begrenzt.



**Abb. 3.7:** Komponenten der in einem Belt-Apparatur-Experiment verwendeten Druckzelle

Eine Vergleichbarkeit der bei 2.5 GPa und 3.0 GPa durchgeführten Experimente ist jedoch gewährleistet, da die Fe-Mg Austauschreaktion zwischen Granat und Klinopyroxen nur eine geringe Druckabhängigkeit aufweist (z.B. Råheim & Green 1974a; Ellis & Green 1979), welche unter Verwendung von publizierten thermodynamischen Daten rechnerisch korrigiert werden kann. Unter der Annahme, dass bei der Verwendung einer Fluoritdruckzelle unter hohen Temperaturen keine signifikanten Reibungsverluste auftreten, wurde wie allgemein üblich (z.B. Köhler & Brey 1990) der nominelle Druck als der effektive Druck angenommen. Der nominelle Druck  $P_{\text{nom}}$  ist wie folgt definiert:



$$P_{\text{nom}} = P_{\text{Öl}} \frac{A_{\text{Kolben}}}{A_{\text{Stempel}}} \quad (4.1),$$

wobei  $P_{\text{Öl}}$  der gemessene Öldruck und  $A_{\text{Kolben}}$  und  $A_{\text{Stempel}}$  die Basisfläche des Kolbens bzw. des Stempels ist. Um unter Verwendung eines Kolbens und Stempels mit Durchmessern von 7.5 cm bzw. 1.27 cm einen Probendruck von 2.5 GPa (=25 kbar) zu erzeugen, wurde unter Berücksichtigung der entsprechenden Flächen  $A_{\text{Kolben}}=44.18 \text{ cm}^2$  bzw.  $A_{\text{Stempel}}=1.27 \text{ cm}^2$  gemäß Gl. (4.1) ein Öldruck von 717 bar eingestellt. Die Genauigkeit der Temperatur- und Druckbestimmung des in der Stempel-Zylinder-Apparatur durchgeführten Experiments wird auf  $\pm 10^\circ\text{C}$  bzw.  $\pm 0.1 \text{ GPa}$  geschätzt.

Die Experimente wurden nach einer Versuchsdauer von 3 Tagen bis etwa 8 Wochen beendet, indem die am Widerstandsofen angelegte Spannung abgeschaltet wurde. Dies hatte zur Folge, dass die Temperatur innerhalb weniger Sekunden unter  $80^\circ\text{C}$  fiel, wobei der Druck nur geringfügig durch das Abkühlen gesenkt wurde. Nachdem Raumtemperatur erreicht wurde, wurde der Probendruck kontrolliert auf 1 bar gesenkt, sodass die bei hohem Druck und hoher Temperatur erzeugten Phasen bei Normalbedingungen metastabil vorlagen. Die Versuchsbedingungen sowie eine Aufstellung der erzeugten Phasen sind in Tabelle 3.7 gegeben.

Tabelle 3.7: Synthesebedingungen und erzeugte Phasen

T (°C)	P (GPa)	Versuch material <sup>a</sup>	Versuchsdauer (h:min)	H <sub>2</sub> O (Gew.-%)	Start- material	Probe	Phasen <sup>b</sup>
1300	3.0	HPE10	72:00	-	GEK1b	HPE10-1b	Cpx, Gt, Qz, Glas, Gr, Pt
1200	3.0	HPE06	96:00	-	GEK3	HPE10-3	Cpx, Gt, Qz, Glas, Gr, Pt
1200	3.0	HPE16	96:00	-	GEK3	HPE06-1b	Cpx, Gt, Qz, Gr, Pt
1200	3.0	HPE11	96:00	-	GEK3	HPE06-3	Cpx, Gt, Qz, Gr, Pt
1200	3.0	HPE14	96:00	-	GEK3	HPE16-3	Cpx, Gt, Qz, Gr, Pt
1100	3.0	HPE13	288:00	2.4	G1Fa1	HPE16-G1Fa1	Cpx, Gt, Qz, Scheelit <sup>c</sup> , Gr, Pt
1100	3.0	HPE12	288:00	-	GEK1b	HPE11-1b	Cpx, Gt, Glas, Re, Re-Oxid, Pt
1100	3.0	HPE07	336:00	3.0	GEK3	HPE11-3	Cpx, Gt, Qz, Glas, Re, Re-Oxid, Pt
1000	3.0	HPE17	491:45 <sup>d</sup>	3.2	GEK1b	HPE14-1b	Cpx, Gt, Qz, Gr, Pt
800	2.5	HPE21	1358:00	3.5	GEK3	HPE14-3	Cpx, Gt, Qz, Gr, Pt
					G2Fa2	HPE13	Cpx, Gt, Qz, Glas, Re, Re-Oxid, Pt
					G2Fa2	HPE12	Cpx, Gt, Qz, Glas, Re, Re-Oxid, Pt
					G2Fa2	HPE07-1b	Cpx, Gt, Qz, Gr, Pt
					G2Fa2	HPE07-3	Cpx, Gt, Qz, Gr, Pt
					G2Fa2	HPE17-3	Cpx, Gt, Qz, Gr, Pt
					G2Fa2	HPE17-G1Fa1	Fa, Cpx, Gt, Qz, W-haltige Phasen <sup>c</sup> , Gr, Pt
					G2Fa2	HPE21-3	Cpx, Gt, Qz, Gr, Pt
					G2Fa2	HPE21-G2Fa2	Cpx, Gt, Qz, Gr, Pt

<sup>a</sup> Gr-Pt: Graphit-Innenkapsel, Platin-Außenkapsel; Re-Pt: Pt-Kapsel mit Re-Beschichtung und Re-ReO<sub>2</sub>-Mischung (molares Verhältnis von Re:ReO<sub>2</sub> wie 1:4)

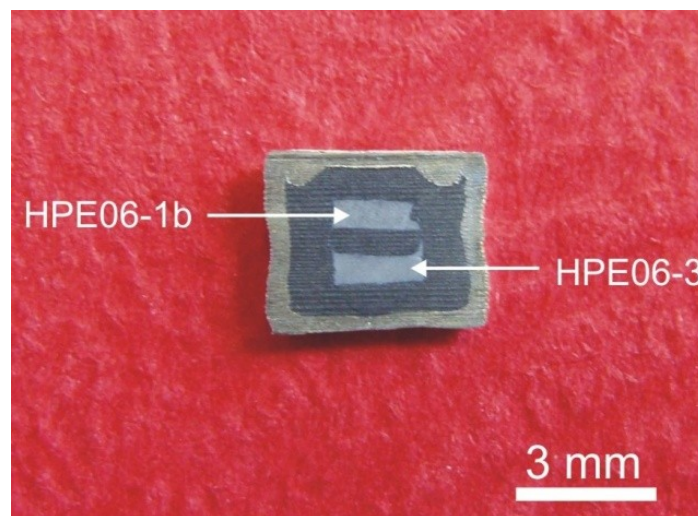
<sup>b</sup> Cpx=Klinopyroxen, Gt=Granat, Qz=Quarz, Fa=Fayalit; Gr=Graphit; Re=Rhenium; Pt=Platin; W-Phasen=wolframhaltige Phasen (W umgeben von einer W-O-(Ca)-Phase); Scheelit (CaWO<sub>4</sub>)

<sup>c</sup> mittels EDX an der Mikrosonde nachgewiesen

<sup>d</sup> durch einen Abbruch der Kühlwasserversorgung vorzeitig beendet

### 3.5 Probenpräparation

Da die in den Kapseln befindlichen Proben durch ein sehr kleines Volumen gekennzeichnet sind (eine in einer Graphit-Platinkapsel synthetisierten Probe weist ein Volumen von etwa  $5 \text{ mm}^3$  auf), konnte eine Säge mit konventionellem Sägeblatt nicht zur weiteren Probenpräparation herangezogen werden. Der damit verbundene Materialverlust wäre zu groß gewesen. Das Zerteilen der Kapsel in  $100\text{-}300 \mu\text{m}$  dicke Scheiben (Abb. 3.8) erfolgte mittels Diamantdrahtsäge (Typ *Well 4240*), welche mit einem  $130 \mu\text{m}$  starken diamantbeschichteten Stahldraht ausgestattet war.



**Abb. 3.8:** An der Diamantdrahtsäge gesägte, ca.  $150 \mu\text{m}$  dicke Scheibe der Probenkapsel HPE06 mit den Proben HPE06-1b (Startmaterial: GEK1b) und HPE06-3 (Startmaterial: GEK3).

Pro Kapsel wurde eine der gesägten Scheiben für die anschließende EMS-Untersuchung in Epoxidharz eingebettet, geschliffen, poliert und mit einer dünnen Kohlenstoffschicht bedampft.

Eine weitere Scheibe diente der TEM-Probenpräparation: Hierzu wurden die zwei Proben mit der Diamantdrahtsäge aus dem Graphit bzw. der Re-Pt-Kapsel ausgesägt und separat behandelt. Die Probe wurde zunächst manuell auf eine Dicke von  $20\text{-}30 \mu\text{m}$  heruntergeschliffen, beidseitig poliert und mit einem Zweikomponentenkleber auf ein Netzchen aus Molybdän (Mo) geklebt, welches einen Durchmesser von  $3 \text{ mm}$  aufwies. Elektronentransparente Bereiche wurden durch konventionelles  $\text{Ar}^+$ -Ionendünnen erzielt. Für den Dünnprozess stand eine *Gatan Dual Ion Mill Model 600* zur Verfügung. Durch Anlegen einer Spannung von  $5 \text{ kV}$  wurden  $\text{Ar}^+$ -Ionen beschleunigt und fielen beidseitig in einem Winkel von  $12^\circ$  auf die rotierende Probe ein, wodurch es zu einem Materialabtrag kam. Sobald sich in der Probe Löcher gebildet hatten, wurde dieser Schritt beendet und die Probe für  $5 \text{ min}$  mit einer Beschleunigungsspannung von

3 kV behandelt, um die durch den Dünnpfrozess bei hoher Beschleunigungsspannung entstandene amorphe Oberflächenschicht zu entfernen. Die elektronentransparenten Bereiche (Stellen mit einer Probendicke von  $<100$  nm) sind unmittelbar am Rande der Perforierungen zu erwarten. Um elektrostatische Aufladungen der Probe während der TEM-Messungen zu unterbinden, wurde sie unter Vakuum mit einer dünnen ( $<5$  nm) Kohlenstoffschicht bedampft.

Leider gelang eine Präparation der Probe HPE11-1b für die TEM-Untersuchung nicht, da der granatführende Bereich (Details siehe Kapitel 5.2.1) beim Herunterschleifen per Hand auch beim zweiten Versuch vollständig abgetragen wurde.

---

## 4 Analytische Methoden

---

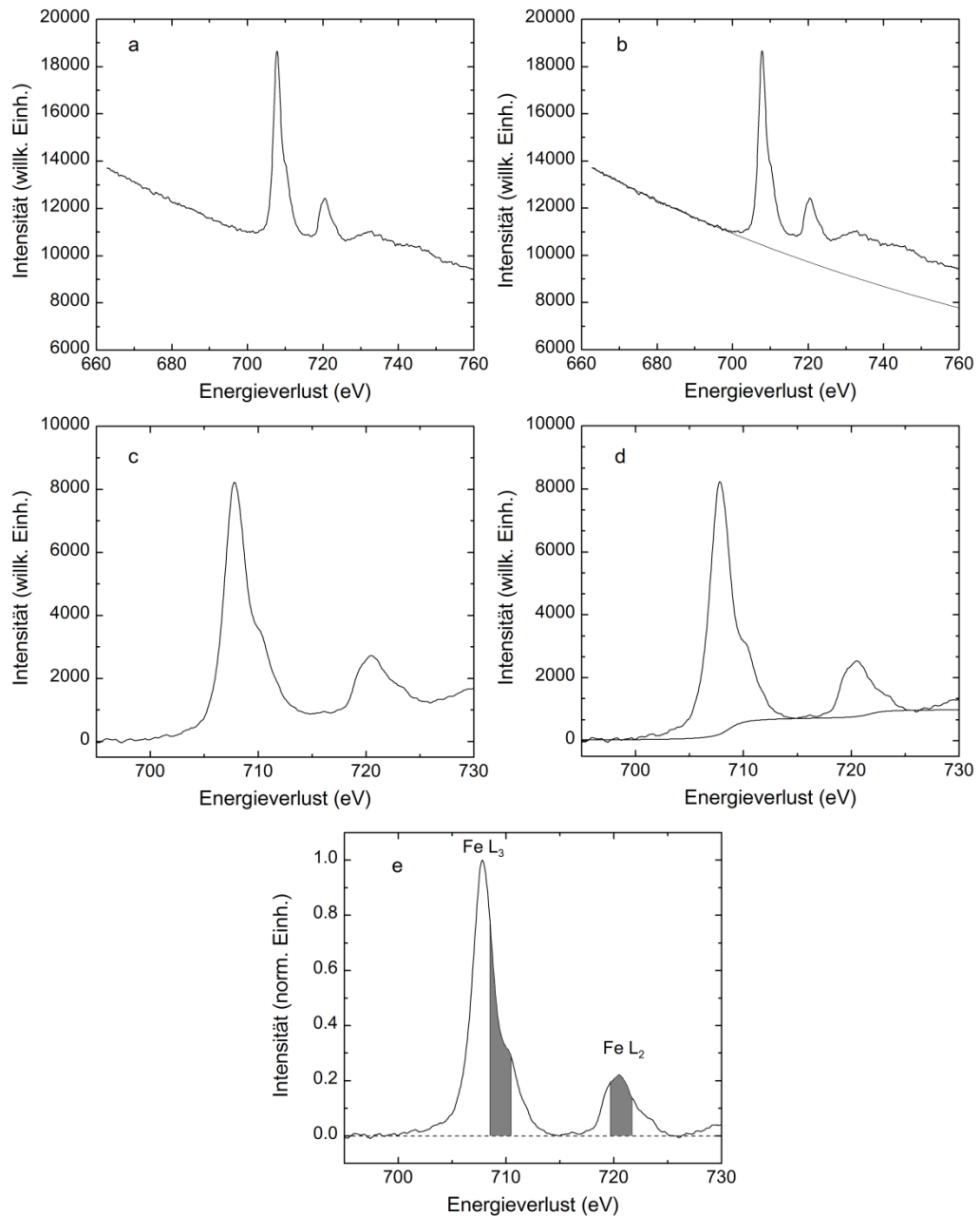
### 4.1 TEM, EELS und EDX

Die TEM-Untersuchungen inklusive der EELS-Messungen und der Aufnahme von EDX-Spektren erfolgten an einem *FEI CM12* Transmissionselektronenmikroskop, welches mit einer  $\text{LaB}_6$ -Kathode ausgerüstet ist und bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV betrieben wurde.

#### 4.1.1 EELS

Die instrumentelle Ausstattung ließ die Charakterisierung des Fe-Oxidationszustandes von koexistierendem Granat und Klinopyroxen mittels EELS in einer Entfernung von <500 nm bezüglich der gemeinsamen Korngrenze zu. Dabei wurde angenommen, dass sich in diesem korngrenznahen Bereich innerhalb der gewählten Versuchslaufzeiten ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. Oft waren die Bereiche nahe einer Granat-Klinopyroxen-Korngrenze zu dick, um quantitative Ergebnisse zu erzielen, sodass auch EELS-Messungen an dünnen aber korngrenzenfernen Probenstellen durchgeführt wurden. Zur Aufnahme der EEL-Spektren diente ein Parallelektronenspektrometer der Firma *Gatan* (Modell: 666), welches am unteren Ende der Mikroskopsäule befestigt ist. Die aus der Halbwertsbreite des Zero-Loss-Peaks bestimmte Energieauflösung betrug 0.6-0.7 eV. Sie wurde mit einem unterheizten Filament erreicht. Die Fe  $L_{2,3}$ -ELNES wurde im TEM-Beugungsmodus mit einer Kameralänge von  $L=110$  mm und einer Energiedispersion von 0.1 eV/Kanal aufgenommen. Es wurde eine C2-Blende mit einem Durchmesser von 70  $\mu\text{m}$  und eine Spektrometereintrittsblende mit einem Durchmesser von 2 mm verwendet. Diese Einstellungen resultieren in einem Konvergenzhalbwinkel  $\alpha$  von 2.6 mrad, einem Akzeptanzhalbwinkel  $\beta$  von 7.0 mrad (Sternitzke 1993) und gewährleisten eine optimale Energieauflösung bei annehmbaren Zählraten (Liebscher 2000). An jedem Messpunkt wurden 8-12 Spektren mit jeweils einer Integrationszeit von 5-15 s aufgenommen sowie ein Spektrum im niedrigerenergetischen Verlustbereich (Low-Loss-Spektrum), das den Zero-Loss-Peak und den Plasmonenpeak beinhaltet. Dieses diente später dazu, aus dem gemessenen Spektrum, die Mehrfachstreuanteile durch eine Entfaltung rechnerisch zu korrigieren um ein Einzelstreuenspektrum zu erhalten (siehe unten). Der Messbereich hatte einen Durchmesser von 200-450 nm auf der Probenoberfläche. Nach Abzug eines Dunkelstromspektrums, welches im Anschluss einer jeden Messreihe aufgenommen wurde, wurde das Rohspektrum einer Korrektur unterworfen, welche die Unterschiede der einzelnen Photodioden bezüglich ihrer Detektionsempfindlichkeit berücksichtigt (Teilung des Rohspektrums durch ein Konversionsspektrum). Anschließend wurde eine Energiekalibrierung anhand des Maximums der

Fe L<sub>3</sub>-Kante durchgeführt, welches bei vorwiegend Fe<sup>2+</sup>-haltigen Silikatmineralen bei 707.8 eV und bei vorwiegend Fe<sup>3+</sup>-haltigen Silikaten bei 709.5 eV gelegen ist (Garvie et al. 1994). Die auf diese Weise bearbeiteten Einzelspektren wurden dann aufaddiert, was eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses zur Folge hat. Um den Oxidationszustand zu bestimmen, wurde die von van Aken et al. (1998) beschriebene Methode angewandt. Diese umfasst folgende Schritte, die exemplarisch anhand einer Messung eines Granates aus Probe HPE14-3 in Abb. 4.1 dargestellt sind: Ausgehend von den addierten Einzelspektren (Abb. 4.1a) wird eine Untergrundfunktion der Art  $f(\Delta E) = A * (\Delta E)^r$  im Vorkantenbereich (für gewöhnlich von 675-695 eV) angepasst und zu höheren Energieverlusten interpoliert (Abb. 4.1b), wobei  $f(\Delta E)$ , die Untergrundintensität bei einem Energieverlust  $\Delta E$  und A und r durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhaltene Konstanten sind. Nach Abzug der Untergrundintensität (Abb. 4.1c) wird das Spektrum unter Zuhilfenahme des Low-Loss-Spektrums durch eine Fouriertransformation entfaltet (*Fourier-Ratio-Methode*, siehe Egerton 1996), um die Mehrfachstreuanteile zu entfernen, welche zu einer Aufwölbung der Energieverlustkante führen (vgl. Abb. 4.7c mit d) und die mit zunehmender Probendicke ansteigen. Ohne Korrektur können jegliche quantitativen Ergebnisse verfälscht sein. Dem Untergrund korrigierten und entfalteten Spektrum wird eine doppelte Arcus-Tangens-Funktion mit festen Wendepunkten bei 708.65 eV und 721.65 eV angepasst (van Aken et al. 1998) (Abb. 4.1d). Nach Subtraktion der doppelten Arcus-Tangens-Funktion (Abb. 4.1e) wird die Intensität über einen Bereich der L<sub>3</sub>-Kante von 708.5 bis 710.5 eV und über einen Bereich der L<sub>2</sub>-Kante von 719.7eV bis 721.7eV integriert und ein modifiziertes, integrales L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub>-Intensitätsverhältnis gebildet (van Aken et al. 1998). Aus diesem kann nun unter Verwendung der universellen Kalibrationskurve von van Aken et al. (1998) das Fe<sup>3+</sup>/ΣFe -Verhältnis der unbekannt Probe ermittelt werden. Der absolute Fehler der Methode beträgt ±5% Fe<sup>3+</sup>/ΣFe (van Aken et al. 1998).



**Abb. 4.1:** Einzelschritte der Spektrenauswertung zur Bestimmung des  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisses nach van Aken et al. (1998), gezeigt an einem Granatspektrum der Probe HPE14-3 (Korn Nr. 1, Messung Nr. 1): **a** Rohspektrum (addierte Einzelspektren), **b** Rohspektrum mit angepasstem Untergrund, **c** Spektrum nach der Untergrundkorrektur, **d** Untergrund korrigiertes und entfaltetes Spektrum mit angepasster doppelter Arcus-Tangens-Funktion, **e** Spektrum nach Abzug der Arcus-Tangens-Funktion (normiert auf die Intensität des  $\text{L}_3$ -Maximums), die *grauen Flächen* dienen der Berechnung des modifizierten integralen  $\text{L}_3/\text{L}_2$ -Intensitätsverhältnisses.

### 4.1.2 EDX

Um die zuvor mit EELS charakterisierte Phase eindeutig zu identifizieren, wurde an der gleichen Probenstelle, an der EELS durchgeführt worden war, ein EDX-Spektrum aufgenommen. Dies erfolgte mit Hilfe des an das TEM angebrachten EDX-Systems *Genesis 2000* der Fa. *EDAX*, dessen Si(Li)-Halbleiterdetektor eine Energieauflösung von 135 eV (Halbwertsbreite der Mn-K $\alpha$ -Linie) aufweist und mit einem ultradünnen Fenster (*ultra thin window* – UTW) ausgestattet ist. Der Energiebereich wurde anhand der Al-K $\alpha$ - und Cu-K $\alpha$ -Linien kalibriert, die bei 1.486 keV bzw. 8.040 keV gelegen sind.

Die Bruttomesszeit betrug 90-150 s, die Pulsprozesszeit 102.4  $\mu$ s und die Totzeit 20-45%. Der Messbereich hatte einen Durchmesser von ca. 150-200 nm auf der Probenoberfläche. Die Spektren der in Graphit-Pt-Kapseln synthetisierten Granate und Klinopyroxene wurden mit Hilfe des Programms *Genesis Spectrum V5.11* quantifiziert: Da ausschließlich an dünnen Stellen gemessen wurde, erschien eine Absorptions- und Fluoreszenzkorrektur der gemessenen Röntgenintensitäten nicht notwendig und wurde daher nicht durchgeführt. Nach einer automatischen Untergrundkorrektur, die nur in Ausnahmefällen per Hand korrigiert werden musste, wurden durch das Programm integrale Intensitäten der K $\alpha$ -Linien von Mg, Al, Ca, Si und Fe berechnet. Die Quantifizierung erfolgte nach der Methode von Cliff & Lorimer (1975), wobei experimentell für die K $\alpha$ -Linien der Elemente Mg, Al, Ca, und Fe  $k_{\text{ASi}}$ -Faktoren bestimmt wurden. Hierzu diente das mit der Mikrosonde untersuchte Fragment des Startglases GEk1b, welches mittels Diamantdrahtsäge aus dem Epoxidharz entfernt und wie oben beschrieben für die TEM-Untersuchungen präpariert wurde. Es wurden 30 Kalibrationsmessungen mit den oben genannten Messbedingungen durchgeführt, wobei die Bruttomesszeit pro Messung 90 s betrug. Die gemittelten  $k_{\text{ASi}}$ -Faktoren mit ihrer Standardabweichung ( $1\sigma$ ) als Fehler sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

**Tabelle 4.1:** Experimentell bestimmte k-Faktoren

	$k_{\text{MgSi}}$	$k_{\text{AlSi}}$	$k_{\text{CaSi}}$	$k_{\text{FeSi}}$
Mittelwert (n=30)	0.932	0.914	1.129	1.522
$1\sigma$	0.038	0.031	0.044	0.062
relativer $1\sigma$ -Fehler (%)	4.0	3.4	3.9	4.0



## 4.2 EMS

Die chemische Zusammensetzung der Granate und Klinopyroxene wurde mit einer EMS des Typs *JXA 8900 RL* der Firma *JEOL* an der Universität Frankfurt analysiert. Die Messungen erfolgten bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Strahlstrom von 20 nA, wobei der Strahl auf die Probenoberfläche fokussiert wurde. Der damit verbundene effektive Strahldurchmesser war 2-3  $\mu\text{m}$ . Detektiert wurden die  $K\alpha$ -Linien der Elemente Ca, Fe, Mg, Al, und Si. Die Zählzeit für das Maximum der Röntgenlinie und für den Untergrund betrug jeweils 30 s für Si, Al, Mg und Ca sowie 40 s für Fe. Für die Elemente Mg, Si und Al wurde die Untergrundintensität einseitig aufgenommen, während sie für Ca und Fe beidseitig detektiert wurde. Es kamen folgende Analysatorkristalle zum Einsatz: Thalliumhydrogenphthalat (TAP) für Mg, Si und Al sowie Pentaerythritol (PET) für Ca und Lithiumfluorid (LiF) für Fe. Als Standard dienten Wollastonit für Ca und Si,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für Al, Olivin für Mg und synthetischer Fayalit für Fe (Zusammensetzung der angewandten Standards, siehe Anhang A2). Eine ZAF-Matrixkorrektur der Röntgenintensitäten wurde durch das Programm CITZAF 3.5 (J.T. Armstrong, California Institute of Technology, 1993) bewerkstelligt. Die Nachweisgrenzen ( $3\sigma$ ) für  $\text{SiO}_2$ , MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und CaO lagen unterhalb 300 Gew.-ppm und die für  $\text{FeO}_{\text{tot}}$  unterhalb 400 Gew.-ppm.

Vor den quantitativen Analysen wurden von den Produkten BSE-Aufnahmen erstellt, um Textur, Korngrößen und Homogenität der Phasen zu charakterisieren.

---

## 5 Ergebnisse und Diskussion

---

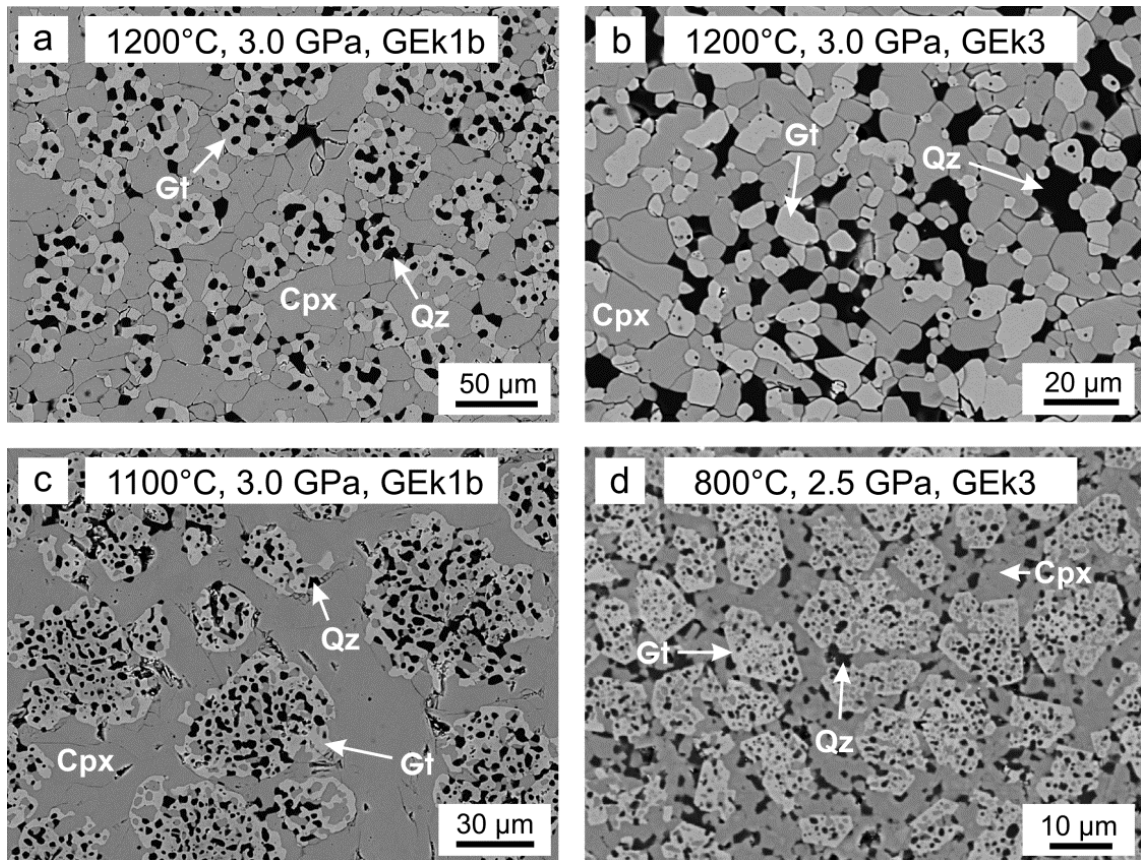
In diesem Kapitel werden zuerst die Ergebnisse der in Graphit-Pt-Kapseln durchgeführten Experimente gezeigt und diskutiert bevor die in Re-Pt-Kapseln erfolgten Versuche betrachtet werden. Diese separate Behandlung begründet sich in der Tatsache, dass mit den zwei Versuchsreihen unterschiedliche Ziele verfolgt wurden: Während in der zuerst genannten Versuchsreihe der Einfluss des Fe-Oxidationszustandes auf das Thermometer bei niedrigen Sauerstoffugazitäten und damit eher reduzierenden Bedingungen im Mittelpunkt stand, war es Zweck, der in Re-Pt-Kapseln durchgeführten Experimente, den Sachverhalt bei signifikant höheren Sauerstoffugazitäten und damit potentiell oxidierenden Bedingungen zu untersuchen.

### 5.1 Versuche bei niedrigen Sauerstoffugazitäten (Graphit-Pt-Kapseln)

#### 5.1.1 Syntheseergebnisse

Alle Synthesen lieferten die gewünschten Phasen Granat, Klinopyroxen und Quarz. BSE-Aufnahmen ausgewählter Proben sind in Abb. 5.1 dargestellt. Als zusätzliche Phase wurde in den Proben HPE10-1b und HPE10-3 am Kontakt zur Graphitinnenkapsel ein Glas entdeckt. Dieses ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass das „nominell wasserfreie“ Startmaterial eine geringe Menge an aus der Luftfeuchte adsorbiertem Wasser enthielt, welche bei der Synthesetemperatur von 1300°C dazu ausreichte, eine Partialschmelze durch Senkung des Solidus herbeizuführen. Des Weiteren fand sich in der Probe HPE16-G1Fa1 Scheelit, während in der Probe HPE17-G1Fa1 andere, wolframhaltige Phasen mittels EDX-Analyse (an der Mikrosonde) festgestellt werden konnten. Da in dieser Probe ebenfalls nicht reagierter Fayalit und fast eisenfreie Granate und Klinopyroxene auftraten, wurde HPE17-G1Fa1 nicht weiter berücksichtigt. Vermutlich ist die in den Proben HPE16-G1Fa1 und HPE17-G1Fa1 beobachtete Wolframkontamination darauf zurückzuführen, dass der zum Mörsern des Fayalits der Synthese Fa1 verwendete Wolframkarbidstempel defekt war und abgebrochene Wolframkarbidpartikel in das Startmaterial G1Fa1 gelangten. Das Vorhandensein von Scheelit stellt jedoch kein Problem dar, da dieser weder Mg noch Fe in größeren Mengen in sein Kristallgitter einbauen kann und somit keinen direkten Einfluss auf den Fe-Mg-Austausch zwischen Granat und Klinopyroxen ausübt.

Des Weiteren ist zu erwähnen, dass nach dem Versuch in allen Kapseln Graphit vorhanden war, hingegen metallisches Eisen nicht beobachtet wurde, sodass während des Versuchs von einer Sauerstoffugazität ausgegangen werden kann, die in einem definierten Bereich liegt, nämlich  $IW < fO_2 \leq GCO$  (siehe Kapitel 3.1; Abb. 3.1 und 3.2).



**Abb. 5.1:** BSE-Aufnahmen ausgewählter Proben mit Phasenbestand Granat (*hellgrau*), Klinopyroxen (*dunkelgrau*) und Quarz (*dunkel*) für **a** Probe HPE06-1b, **b** Probe HPE06-3, **c** Probe HPE 14-1b und **d** Probe HPE14-3. Die Proben HPE06-1b und HPE14-1b entstanden aus dem oxidierten Startmaterial GEk1b während HPE06-3 und HPE21-3 aus dem weniger oxidierten Startmaterial GEk1 synthetisiert wurden. Textur und Korngröße variieren deutlich mit dem Oxidationszustand von Eisen im Startmaterial (vgl. a und b) und mit der Temperatur (vgl. a und c; b und d).

Synthesen, die bei Temperaturen von  $\geq 1200^\circ\text{C}$  durchgeführt wurden, lieferten unter Verwendung des Startmaterials GEk1b Korngrößen von 10-60  $\mu\text{m}$  (Abb. 5.1a). Eklogitproben, die aus den reduzierteren Startmaterialien GEk3 und G1Fa1 synthetisiert wurden, weisen kleinere Korngrößen von 5-25  $\mu\text{m}$  (Abb. 5.1b) bzw.  $< 5\mu\text{m}$  auf. Die Granate, welche aus dem Startmaterial GEk1b kristallisierten, sind durch zahlreiche Quarz- und Klinopyroxeneinschlüsse gekennzeichnet (Abb. 5.1a), wohingegen die aus dem reduzierteren Startmaterial GEk3 synthetisierten Granate sehr wenige und sehr kleine Einschlüsse zeigen (Abb. 5.1b). Quarz und Klinopyroxen sind stets einschlussfrei.

Synthesen, die bei Temperaturen  $< 1200^\circ\text{C}$  erfolgten, lieferten Granate, die sehr viele Einschlüsse aller koexistierenden Minerale zeigen (Abb. 5.1 c, d). Während sie in den bei  $1100^\circ\text{C}$  hergestellten Proben von bis zu  $\sim 100\ \mu\text{m}$  großen Klinopyroxenen umwachsen sind (Abb. 5.1c), sind sie in den bei  $800^\circ\text{C}$  hergestellten Proben in einer feinkörnigen Matrix eingebettet, die aus Klinopyroxen, Quarz und kleineren Granatkristallen besteht (Abb. 5.1d). Die BSE-Aufnahmen

weisen bis auf eine Ausnahme auf keine Zonierung der Kristalle hin. Nur die am Kontakt zur Glasphase befindlichen, Skelettkristallwachstum aufweisenden Klinopyroxene, der bei 1300°C hergestellten Proben, zeigen eisenreiche Ränder auf (Abb. 5.2).

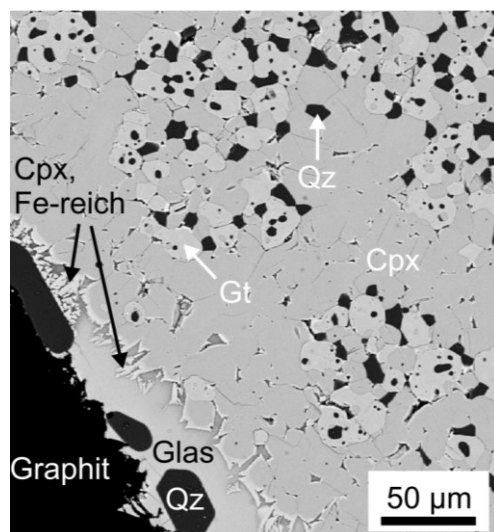
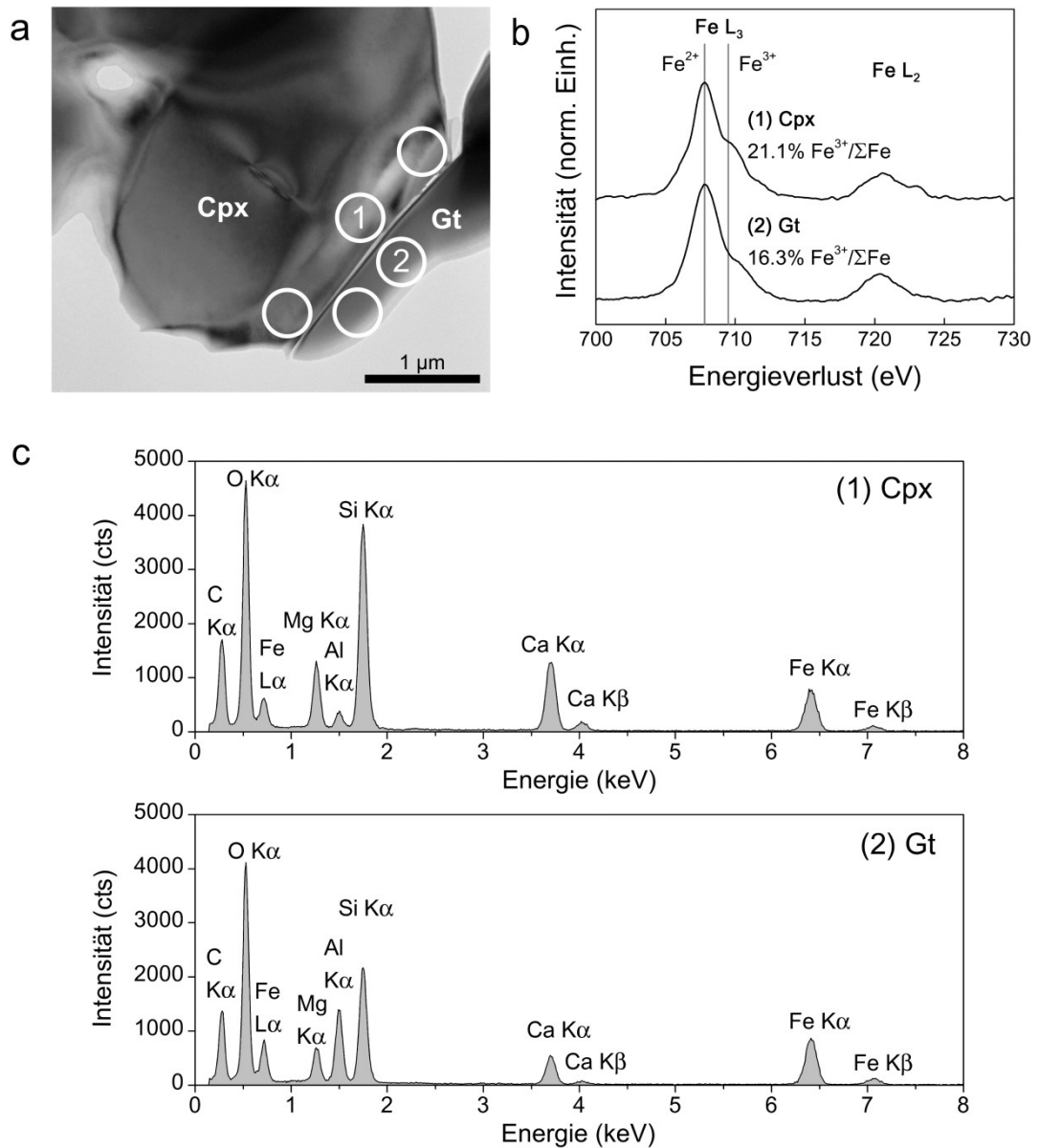


Abb. 5.2: BSE-Aufnahme einer bei 1300°C hergestellten Probe (HPE10-1b). Am Kontakt zur Glasphase sind eisenreiche Klinopyroxenränder (helle Bereiche) zu erkennen, welche Skelettwachstum aufweisen. Näheres siehe Text.

Diese von der Schmelze beeinflussten Bereiche sind zudem durch das Fehlen von Granat gekennzeichnet. Alle Analysen dieser Proben erfolgten fernab der Probenränder - ausschließlich in Bereichen, die durch die Abwesenheit der Glasphase und der Anwesenheit von Granat charakterisiert sind.

### 5.1.2 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse in Klinopyroxen und Granat

Eine typische Granat-Klinopyroxen-Korngrenze inklusive der Bereiche, in denen die EELS- und EDX-Messungen durchgeführt wurden, ist exemplarisch anhand einer Hellfeldaufnahme der Probe HPE06-3 in Abb. 5.3a gezeigt. Die EEL-Spektren eines der charakterisierten Granat-Klinopyroxen-Paare sind in Abb. 5.3b dargestellt. In diesem Fall ergab die Quantifizierung von van Aken et al. (1998) ein  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnis von  $21.1 \pm 5.0\%$  für Klinopyroxen und  $16.3 \pm 5.0\%$  für Granat. Wie aus Abb. 5.3a hervorgeht, können in einer Hellfeldaufnahme die beiden Phasen aufgrund ihres ähnlichen Massendickekontrastes nur schwer voneinander unterschieden werden. Die Unterscheidung erfolgte deshalb anhand der EDX-Spektren (Abb. 5.3c): Klinopyroxen zeigt ein deutlich höheres Ca/Al-Intensitätsverhältnis auf als Granat (vgl. in Abb. 5.3c Spektrum 1 mit Spektrum 2).



**Abb. 5.3:** a TEM-Hellfeldaufnahme einer Granat-Klinopyroxen-Korngrenze in Probe HPE06-3. Bereiche, welche mittels EELS und EDX charakterisiert wurden, sind durch *weiße Kreise* dargestellt. Die beobachteten Kontrastvariationen sind auf eine Wechselwirkung zwischen dem Elektronenstrahl und a) der Probengeometrie zurückzuführen und resultieren in Biege- und Dickenkonturen oder b) einem Defekt in der Mitte des Klinopyroxens. Sie weisen jedoch nicht auf eine chemische Heterogenität hin. Die EEL- und EDX-Spektren eines ausgewählten Granat-Klinopyroxen-Paares sind in den Teilabbildungen **b** bzw. **c** gezeigt (die detektierten C-Gehalte entstammen aus dem Pumpensystem und nicht aus den analysierten Phasen). Die EEL-Spektren wurden nach van Aken et al. (1998) bearbeitet, um das  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnis zu bestimmen, welches mit einem absoluten Fehler von  $\pm 5\%$  verbunden ist (van Aken et al. 1998). Die *grauen, vertikalen Linien* entsprechen Peakpositionen nach Garvie et al. (1994) und kennzeichnen Bereiche der  $L_3$ -Kante, die auf  $\text{Fe}^{2+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$  zurückgehen.

Das ursprüngliche Ziel, den Fe-Oxidationszustand von einer oder mehreren Granat-Klinopyroxen-Paaren nahe einer gemeinsamen Korngrenze zu bestimmen, war leider nicht für jede Probe zu erreichen: Bereiche, die eine Korngrenze zeigten, waren sehr selten anzutreffen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Präparation mittels Ionenmühle nur kleine elektronentransparente Bereiche erzeugte, wohingegen die Körner mit Korngrößen von bis zu 100  $\mu\text{m}$  erheblich größer sind und es deshalb statistisch gesehen wahrscheinlicher ist einen Bereich innerhalb eines Kornes zu dünnen, als eine Fläche, die eine Korngrenze beinhaltet. Zumindest konnte für *jede Temperatur ein Granat-Klinopyroxen-Paar* gemessen werden. Zusätzlich wurden mehrere Körner beider Minerale, wenn möglich an mehreren Stellen gemessen (ausgewählte Spektren, siehe Anhang A3).

Im Versuch HPE07 (1000°C; 3.0 GPa) waren die  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse im Granat der Startmischung GEk1b mit 22.8-36.0 % erheblich höher als die im Granat der Startmischung GEk3 mit 8.5-12.3% (siehe Anhang A4). Dies bedeutet, dass zumindest in einer der Proben die gemessenen Fe-Oxidationszustände einem Ungleichgewichtszustand entsprechen. Zudem war es nicht möglich, Bereiche nahe einer gemeinsamen Granat-Klinopyroxen-Korngrenze (und damit eine lokales Gleichgewicht) zu beproben, sodass dieses Experiment als ein „Ungleichgewichtsversuch“ interpretiert und mit einer längeren Versuchslaufzeit wiederholt wurde. Aus diesem Grunde wurden für 1000°C ausschließlich die Ergebnisse des Wiederholungsexperimentes HPE17 berücksichtigt.

Die für Klinopyroxen erhaltenen  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse (siehe Tabelle 5.1) variieren zwischen 8.5% und 26.8% und sind in Abb. 5.4a gegen die Temperatur aufgetragen. Für die Experimente, bei denen die Startmaterialien GEk1b und GEk3 sowie GEk3 und G2Fa2 verwendet wurden, ist ein Überlappungsbereich bezüglich der  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse zu beobachten. Da die Startgläser GEk1b und GEk3 aus derselben Richtung, nämlich von hohen  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnissen ausgehend, equilibrieren, kann der Oxidationszustand hier nicht reversibel bestimmt werden. Dies ist jedoch für die bei 800°C und bei 1200°C synthetisierten Probe möglich, denn bei der Verwendung der Startgläser GEk3 ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}=27\%$ ) und G1Fa1/G2Fa2 ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}=0\%$ ) wird das Gleichgewicht aus unterschiedlichen Richtungen erreicht. Im Falle des bei 800°C durchgeführten Versuchs kann der Überlappungsbereich „eingeklammert“ werden. Er reicht von 18.8 %  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  bis 25.5 %  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ . Bei 1200°C überlappen die  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse nicht, sondern bilden eine kleine „Lücke“ die bei einem Wert von 16.5% bis 18.7%  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  gelegen ist. Die „Klammer“ bzw. die „Lücke“, stimmen mit den an den Korngrenzen bestimmten  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnissen innerhalb der Fehler gut überein (Abb. 5.4b).

**Tabelle 5.1:** Gemessene  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse in Klinopyroxen

Probe	Korn Nr./ Messung Nr.	$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ (%) <sup>a</sup>	Probe	Korn Nr./ Messung Nr.	$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ (%) <sup>a</sup>
HPE10-1b	1/1	20.8	HPE14-1b	1/1	18.6
HPE10-1b	2/1	19.1	HPE14-1b	2/1 (P1)	25.2
HPE10-3	1/1	8.5	HPE14-1b	2/2 (P2)	16.4
HPE10-3	1/2	11.1	HPE14-3	1/1	26.4
HPE10-3	1/3 (P1)	9.4	HPE14-3	1/2	18.5
HPE10-3	2/1 (P2)	17.1	HPE14-3	1/3	16.8
HPE10-3	3/1	14.5	HPE14-3	1/4	24.3
HPE06-1b	1/1	26.8	HPE14-3	2/1	23.4
HPE06-1b	2/1	22.0	HPE14-3	2/2	17.7
HPE06-1b	3/1	24.5	HPE14-3	2/3	21.9
HPE06-1b	3/2	24.7	HPE17-3	1/1	15.2
HPE06-1b	4/1	20.8	HPE17-3	1/2	16.2
HPE06-3	1/1 (P1)	18.8	HPE17-3	2/1	24.7
HPE06-3	1/2 (P2)	21.1	HPE17-3	2/2	16.8
HPE06-3	1/1	24.6	HPE17-3	3/1 (P1)	22.2
HPE06-3	2/1	23.4	HPE17-3	3/2 (P2)	25.6
HPE06-3	3/1	18.7	HPE21-3	1/1	18.8
HPE06-3	3/2	18.9	HPE21-3	2/1	22.6
HPE06-3	3/3	20.5	HPE21-3	3/1 (P1)	26.6
HPE16-G1Fa1	1/1	9.8	HPE21-G2Fa2	1/1 (P1)	19.0
HPE16-G1Fa1	1/2 (P1)	16.5	HPE21-G2Fa2	1/2 (P2)	25.5
HPE16-G1Fa1	1/3	15.2			

Mit einem P markierte Analysen sind Messungen eines Granat-Klinopyroxen-Paares, die im Klinopyroxen nahe der gemeinsamen Korngrenze erfolgten. Die entsprechenden Granatanalyse (markiert mit der gleichen Zahl nach dem P) ist in Tabelle 5.2 aufgelistet.

<sup>a</sup> ermittelt nach der Methode von van Aken et al. (1998); behaftet mit einem absoluten Fehler von  $\pm 5\%$   $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$

Die in Granat gemessenen  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse weisen Werte von 8.0% bis 21.9% (Tabelle 5.2) auf. Aus den Überlappungsbereichen der für 800°C und 1200°C erhaltenen  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse können „Klammern“ gebildet werden, die zwischen 9.3%  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  und 12.2%  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  bzw. zwischen 11.4%  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  und 15.6%  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  gelegen sind (Abb. 5.4c). Auch diese stimmen mit den an den Korngrenzen gemessenen Oxidationszuständen überein (Abb. 5.4d), was die Annahme bestätigt, dass sich nahe der Korngrenzen (<500 nm) ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. Für die Temperaturen 1000°C, 1100°C und 1300°C werden daher die Mittelwerte der an den Korngrenzen gemessenen  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse als „Gleichgewichtsoxidationszustände“ akzeptiert, mit der Standardabweichung als Fehler. Bei 800°C und 1200°C werden, wie bei reversiblen Bestimmungen es allgemein üblich ist, die Mittelpunkte der Klammern/Lücken als „Gleichgewichtswert“ angenommen und der Fehler entspricht der Hälfte der Klammern- bzw. Lückenbreite.

**Tabelle 5.2:** Gemessene  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse in Granat

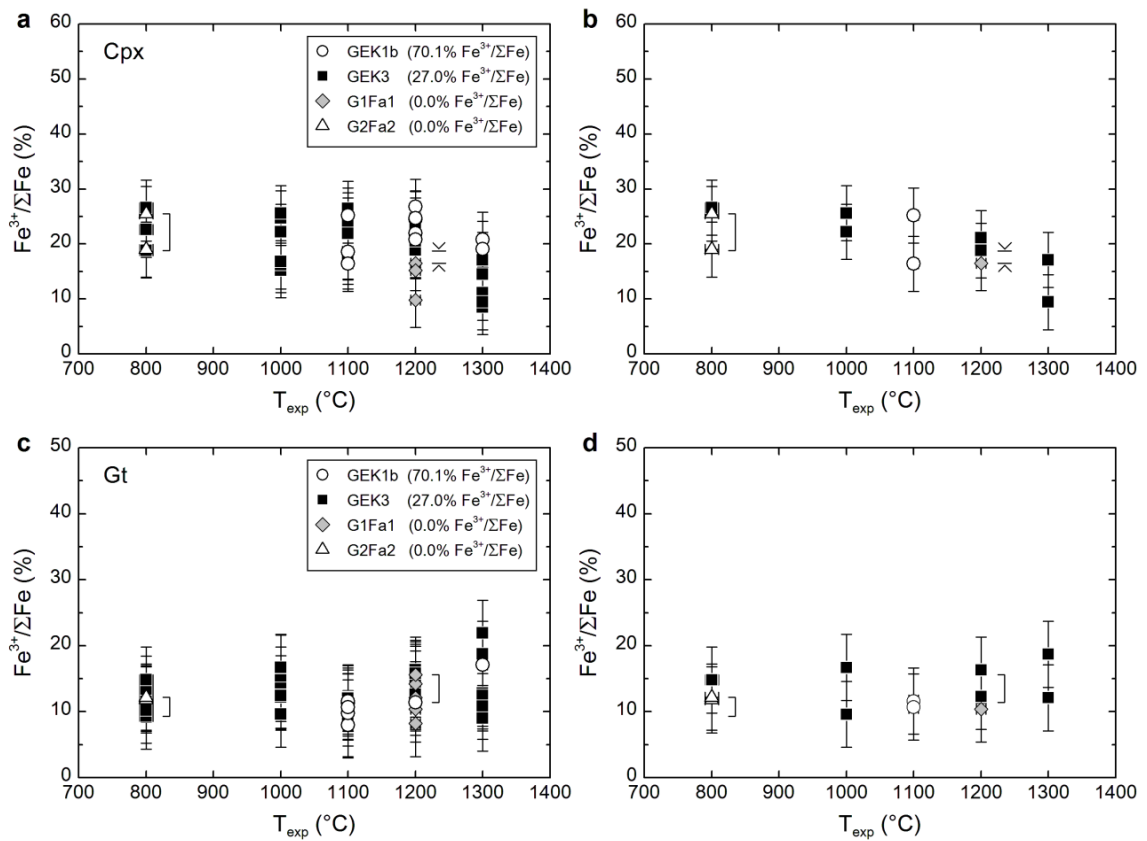
Probe	Korn Nr./ Messung Nr.	$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ (%) <sup>a</sup>	Probe	Korn Nr./ Messung Nr.	$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ (%) <sup>a</sup>
HPE10-1b	1/1	17.1	HPE14-1b	2/1 (P1)	11.6
HPE10-3	1/1 (P1)	12.1	HPE14-1b	2/2 (P2)	10.7
HPE10-3	1/2	12.8	HPE14-3	1/1	12.1
HPE10-3	1/3	12.4	HPE14-3	1/2	12.0
HPE10-3	2/1	10.8	HPE14-3	1/3	10.8
HPE10-3	2/2	21.9	HPE14-3	2/1	8.2
HPE10-3	3/1 (P2)	18.7	HPE14-3	2/2	11.3
HPE10-3	3/2	9.0	HPE17-3	1/1	14.8
HPE06-1b	1/1	11.4	HPE17-3	1/2	13.5
HPE06-3	1/1 (P2)	16.3	HPE17-3	2/1	16.6
HPE06-3	1/2 (P1)	12.3	HPE17-3	3/1	12.5
HPE06-3	2/1	14.9	HPE17-3	3/2	12.2
HPE06-3	2/2	15.2	HPE17-3	4/1	12.4
HPE06-3	2/3	12.6	HPE17-3	5/1 (P1)	9.6
HPE06-3	2/4	15.8	HPE17-3	5/2 (P2)	16.7
HPE16-G1Fa1	1/1	8.2	HPE21-3	1/1	12.0
HPE16-G1Fa1	1/2 (P1)	10.4	HPE21-3	1/2	13.4
HPE16-G1Fa1	2/1	14.2	HPE21-3	2/1	9.3
HPE16-G1Fa1	2/2	12.1	HPE21-3	3/1	10.2
HPE16-G1Fa1	2/3	15.6	HPE21-3	4/1 (P1)	14.8
HPE14-1b	1/1	11.3	HPE21-G2Fa2	1/1 (P2)	11.8
HPE14-1b	1/2	8.0	HPE21-G2Fa2	1/2 (P1)	12.2
HPE14-1b	1/3	9.8			

Mit einem P markierte Analysen sind Messungen eines Granat-Klinopyroxen-Paares, die im Granat nahe der gemeinsamen Korngrenze erfolgten. Die entsprechende Klinopyroxenanalyse (markiert mit der gleichen Zahl nach dem P) ist in Tabelle 5.1 aufgelistet.

<sup>a</sup> ermittelt nach der Methode von van Aken et al. (1998); behaftet mit einem absoluten Fehler von  $\pm 5\%$   $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$

In Tabelle 5.3 sind für beide Phasen die so ermittelten Gleichgewichtswerte der  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse aufgelistet und in Abb. 5.5 gegen die Temperatur aufgetragen: Im Klinopyroxen nimmt der Fe-Oxidationszustand mit steigender Temperatur ab. Er fällt von  $22.2 \pm 3.4\%$   $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  bei  $800^\circ\text{C}$  auf  $13.3 \pm 5.4\%$   $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  bei  $1300^\circ\text{C}$ . Im Granat variieren die Fe-Oxidationszustände im untersuchten Temperaturbereich zwischen Werte von  $10.8 \pm 1.5\%$  und  $15.4 \pm 4.7\%$   $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ . Während die  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse im Granat bei Temperaturen von  $800^\circ\text{C}$  bis  $1000^\circ\text{C}$  fast konstant bleiben, ist im Bereich von  $1100$ - $1300^\circ\text{C}$  ein leichter Anstieg zu beobachten. Das jeweilige  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnis im Granat ist im Temperaturbereich  $800$ - $1200^\circ\text{C}$  generell niedriger als das im Klinopyroxen, bei  $1300^\circ\text{C}$  ist es innerhalb des Fehlers mit letztem identisch.

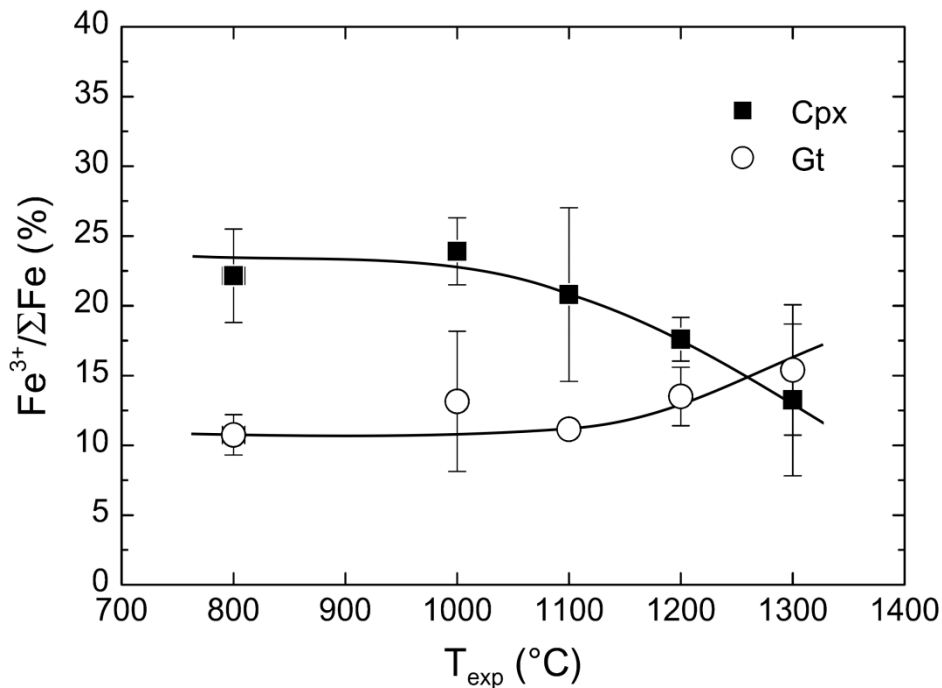




**Abb. 5.4:** Auftragung der gemessenen Fe<sup>3+</sup>/ΣFe-Verhältnisse („Rohdaten“) gegen die experimentelle Temperatur (T<sub>exp</sub>) für **a** alle Klinopyroxenanalysen, **b** Analysen in Klinopyroxen nahe einer Korngrenze zu Granat, **c** alle Granatanalysen und **d** Analysen in Granat nahe einer Korngrenze zu Klinopyroxen. Die Bereiche der reversibel bestimmten Oxidationszustände sind durch eine *Klammer* bzw. *Lücke* in **a** für Klinopyroxen und **c** für Granat dargestellt und zum Vergleich in den Teilabbildungen **b** und **d** wiedergegeben. Eine gute Übereinstimmung zwischen den reversibel bestimmten und den an Korngrenzen gemessenen Fe<sup>3+</sup>/ΣFe-Verhältnissen ist innerhalb der Fehlergrenzen für beide Phasen ersichtlich.

**Tabelle 5.3:** „Gleichgewichtswerte“ für die in Klinopyroxen (Cpx) und Granat (Gt) gemessenen Fe-Oxidationszustände bezogen auf die jeweilige experimentelle Temperatur (T<sub>exp</sub>) (Näheres siehe Text)

T <sub>exp</sub> (°C)	Cpx Fe <sup>3+</sup> /ΣFe (%)	Gt Fe <sup>3+</sup> /ΣFe (%)
1300	13.5±5.4	15.4±4.7
1200	17.6±1.1	13.5±2.1
1100	20.8±6.2	11.1±0.6
1000	23.9±2.4	13.2±5.0
800	22.2±3.4	10.8±1.5



**Abb. 5.5:** Auftragung der  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse („Gleichgewichtswerte“) gegen die experimentelle Temperatur ( $T_{\text{exp}}$ ) für Klinopyroxen (Cpx) und Granat (Gt). Die Datenpunkte bei 800°C und 1200°C entsprechen den reversibel bestimmten Oxidationszuständen, alle anderen den an Granat-Klinopyroxen-Korngrenzen gemessenen Werten. Zur Verdeutlichung der Temperaturvariationen wurden *Linien* mit Hand an die Datenpunkte angepasst.

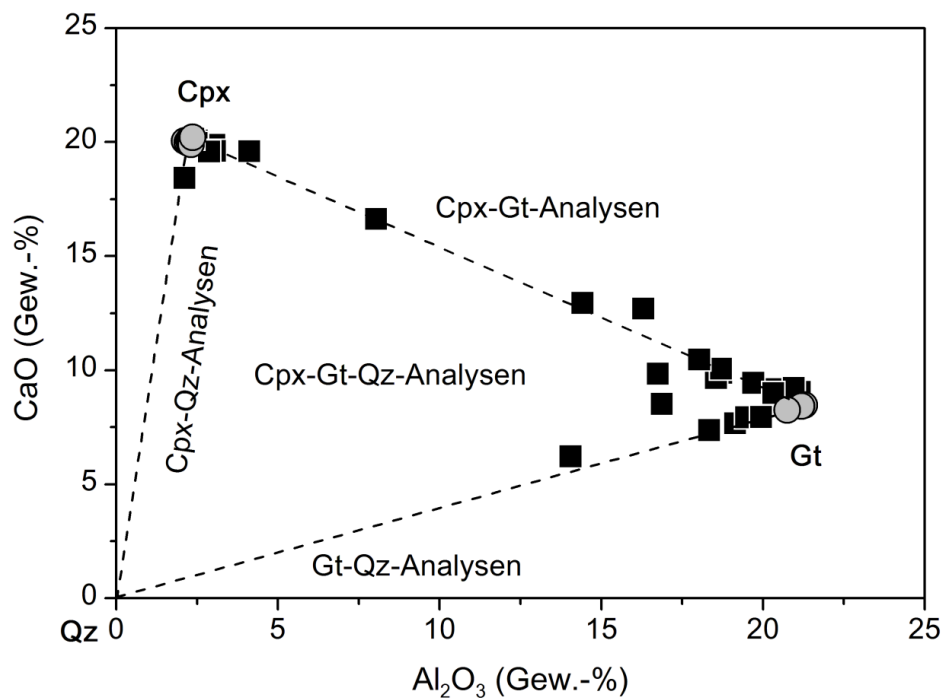
### 5.1.3 Chemische Zusammensetzung analysiert mittels EMS

Bei der Durchführung der Mikrosondenanalysen sind zwei Probleme aufgetreten. Das erste Problem bestand darin, dass die Analysen der bei 800°C synthetisierten Granate mit 102-103 Gew.-% ungewöhnlich hohe Summen lieferten. Berechnete Kationen pro Formeleinheit (*cations per formula unit* – cpfu), normiert auf 12 Sauerstoffatome, geben jedoch mit 3.00 cpfu für Si und Summen von 8.00 cpfu die Stöchiometrie richtig wieder. Der Grund für die hohen Summen ist vermutlich auf Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenstrahl und einem Probenrelief zurückzuführen, welches das Ergebnis unterschiedlichen Schleif- und Polierverhaltens ist. Da Granat mit einer Mohshärte von 6.5-7.5 härter ist als augitischer Klinopyroxen mit 5.5-6, neigt er dazu ein positives Relief zu bilden, welches im Sekundärelektronenbild bei allen Proben beobachtet wurde.

Aufgrund der geringen Korngröße und der vielen Einschlüsse weisen die bei 800°C synthetisierten Granate messbare Flächen mit einem Durchmesser von lediglich ca. 3  $\mu\text{m}$  auf, die gegenüber dem Klinopyroxen herausstehen. Als Folge dieser „Plateauflächen“ können bei den Granatanalysen die Absorptionslängen der charakteristischen Röntgenstrahlen einiger Elemente kürzer sein, als von der Matrixkorrektur angenommen wird, sodass einige Elemente in ihrem Gehalt überschätzt werden. Dieser Effekt scheint jedoch geringe Auswirkungen auf die

Stöchiometrie zu haben, da diese wie oben erwähnt korrekt wiedergegeben wird. Da für die Geothermometrie nur letztere relevant ist, wurden diese Analysen verwendet, jedoch auf 100 Gew.-% normiert um einen Vergleich mit den anderen Messungen zu erlauben.

Ein weiteres Problem trat bei der Messung von den bei 800-1100°C synthetisierten Proben sowie Probe HPE16-G1Fa1 auf. Aufgrund der geringen Korngrößen und/oder den zahlreichen Einschlüssen im Granat kam es häufig zu Mischanalysen aus zwei oder allen drei Phasen. Um die „reinen“ Analysen von den Mischanalysen zu unterscheiden, wurde eine Methode angewandt, die anhand der Probe HPE14-3 exemplarisch gezeigt werden soll (Abb. 5.6): In einer Auftragung von CaO gegen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (beide Oxide in Gew.-%) kann vektoriell ein „Mischungsdreieck“ konstruiert werden, wobei die Endpunkte „reinen“ Analysen der Phasen Quarz (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=CaO=0 Gew.-%), Klinopyroxen (hohes CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis) und Granat (niedriges CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis) entsprechen. Ausschließlich Messungen, die im Diagramm auf oder nahe diesen Endpunkten aufgetragen sind, wurden berücksichtigt. Alle anderen wurden als Mischanalysen klassifiziert und verworfen.



**Abb. 5.6:** Auftragung von CaO gegen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aller in Probe HPE14-3 durchgeführten EPMA-Messungen. Diese Abbildung soll exemplarisch verdeutlichen wie die Unterscheidung zwischen „reinen“ Analysen und Mischanalysen erfolgte. Nur Analysen, die ein hohes bzw. niedriges CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis aufweisen, das auf/nahе den „Endpunkten“ (=„reine“ Analysen) liegt, entsprechen Klinopyroxen- bzw. Granatanalysen (*graue Kreise*) und wurden berücksichtigt. Alle anderen Messungen (*schwarze Quadrate*) sind als Mischanalysen einzustufen und wurden verworfen.

Diese ausgewählten Messungen sind mit den Ergebnissen der bei hohen Temperaturen synthetisierten Proben konsistent, wie aus den Abb. 5.7a und 5.7b hervorgeht, in denen die molaren Verhältnisse  $X_{Mg} = Mg/(Mg + \Sigma Fe)$  bzw.  $X_{Ca} = Ca/(Ca + Mg + \Sigma Fe)$  gegen die Temperatur aufgetragen sind. Aus Abb. 5.7a ist ersichtlich, dass

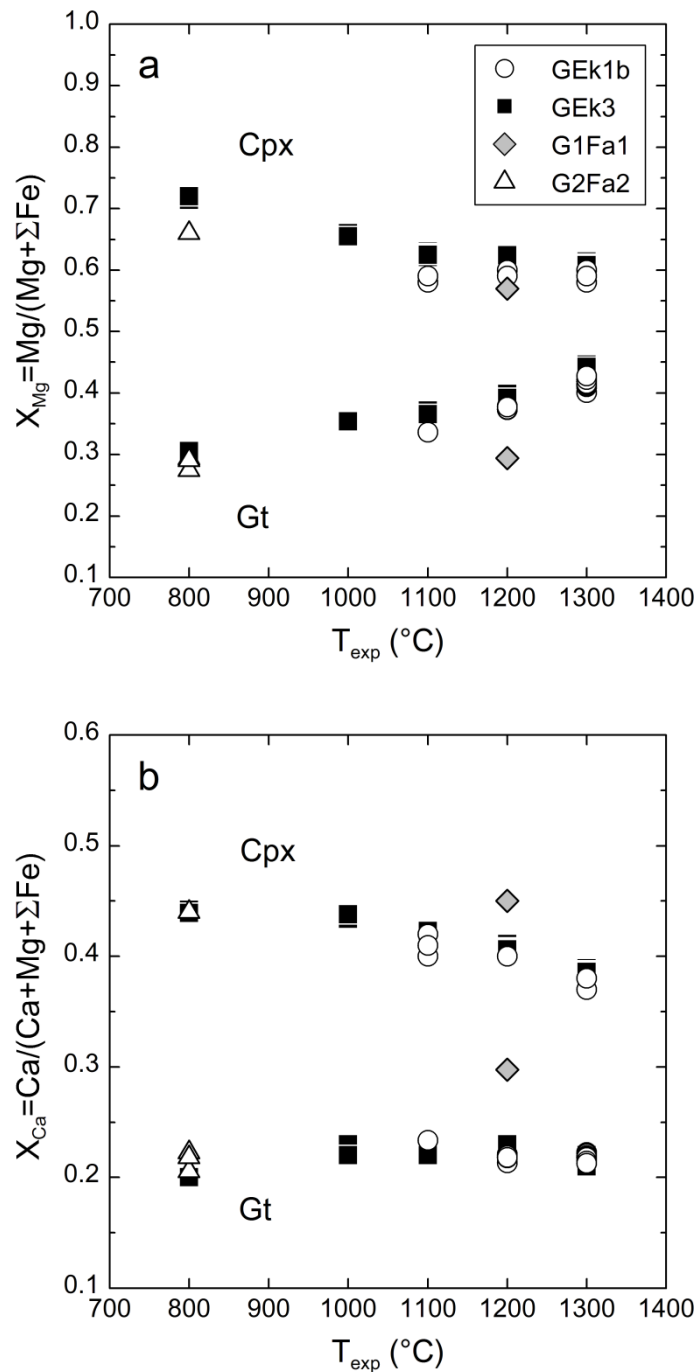
- a) mit steigender Temperatur in den aus GEk3 synthetisierten Proben  $X_{Mg}^{Cpx}$  abnimmt, während  $X_{Mg}^{Gt}$  ansteigt,
- b) bei jeder Temperatur  $X_{Mg}^{Cpx}$  und  $X_{Mg}^{Gt}$  der aus GEk1b und G1Fa1 hergestellten Proben niedriger ist als in den aus GEk3 synthetisierten, in Übereinstimmung mit dem niedrigeren  $Mg/(Mg + \Sigma Fe)$ -Verhältnis der beiden zuerst genannten Startmaterialien (siehe Tabelle 3.5)

und dass

- c) bei 800°C die Werte für  $X_{Mg}^{Cpx}$  der aus GEk3 und G2Fa2 hergestellten Proben nicht übereinstimmen, obwohl diese Startmaterialien fast die identische Zusammensetzung besitzen (Tabelle 3.5). Eine vollständige Gleichgewichtseinstellung konnte wahrscheinlich in einem oder beiden Startmaterialien trotz der langen Laufzeit von etwa 8 Wochen nicht erreicht werden (Näheres siehe unten).

Folgende systematischen Trends können aus Abb. 5.7b entnommen werden:

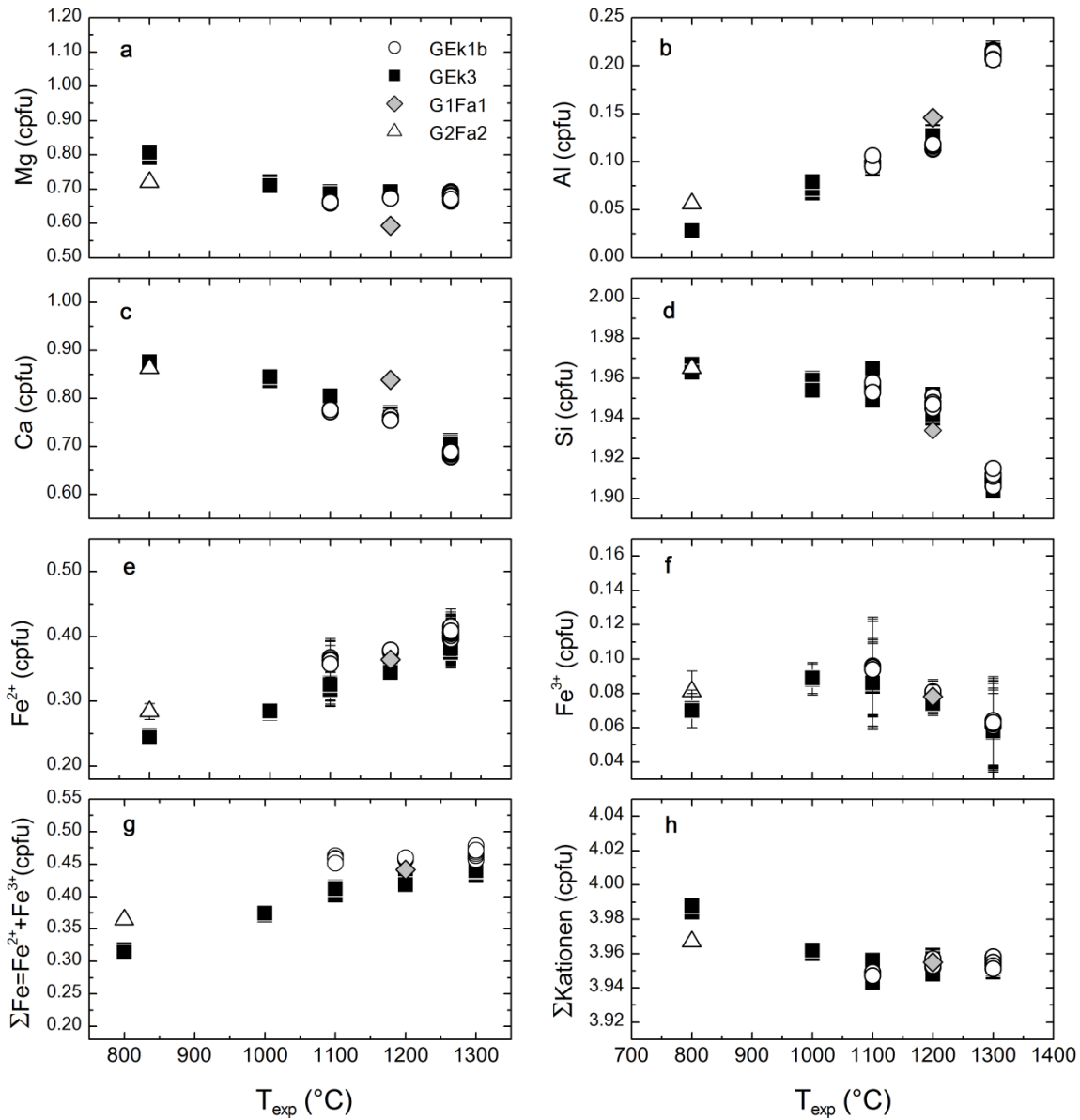
- a) Bei konstanter Gesamtzusammensetzung nimmt  $X_{Ca}^{Cpx}$  mit der Temperatur ab.
- b)  $X_{Ca}^{Gt}$  ist temperaturunabhängig. Diese Erkenntnis stimmt mit früheren Beobachtungen an einem eklogitischen System (Råheim & Green 1974a) und an einem einfachen CMAS-System mit einem Phasenbestand aus Orthopyroxen, Klinopyroxen und Granat (Brey et al. 1986) überein.
- c) Bei 1200°C lieferte das Ca-reichste Startmaterial G1Fa1 ( $X_{Ca} \approx 0.42$ ) im Vergleich zu den anderen verwendeten Edukten ( $X_{Ca} \approx 0.35$ ) auch erheblich Ca-reichere Klinopyroxene und Granate.



**Abb. 5.7:** Auftragung der molaren Verhältnisse  $X_{Mg}$  (a) und  $X_{Ca}$  (b) gegen die experimentelle Temperatur ( $T_{exp}$ ). Jedes Symbol entspricht einer Analyse.

In Abb. 5.8 und 5.9 sind die unter Berücksichtigung des Fe-Oxidationszustandes berechneten cpfu für Klinopyroxen (auf 6 Sauerstoffatome normiert) bzw. für Granat (auf 12 Sauerstoffatome normiert) gegen die experimentelle Temperatur aufgetragen (cpfu der Einzelanalysen sowie die Mittelwerte sind im Anhang A5 aufgeführt): Im Klinopyroxen nimmt Mg (cpfu) mit der Temperatur ab (Abb. 5.8a), hingegen  $Fe^{2+}$  (cpfu) entsprechend der  $Fe^{2+}$ -Mg-Austauschreaktion

(1.1) zu (Abb. 5.8e). Von 800-1100°C bleibt der Fe<sup>3+</sup>-Gehalt annähernd konstant und nimmt von 1100°C-1300°C ab (Abb. 3.8f). Da der Fe<sup>2+</sup>-Gehalt in viel größerem Maße zunimmt (Änderung um ca. 0.14 cpfu für GEK3) als sich der Fe<sup>3+</sup>-Gehalt ändert (Änderung um ca. 0.03 cpfu für GEK3), ist ein deutliches Ansteigen des ΣFe-Gehalts mit der Temperatur erkennbar (Abb 5.8g).

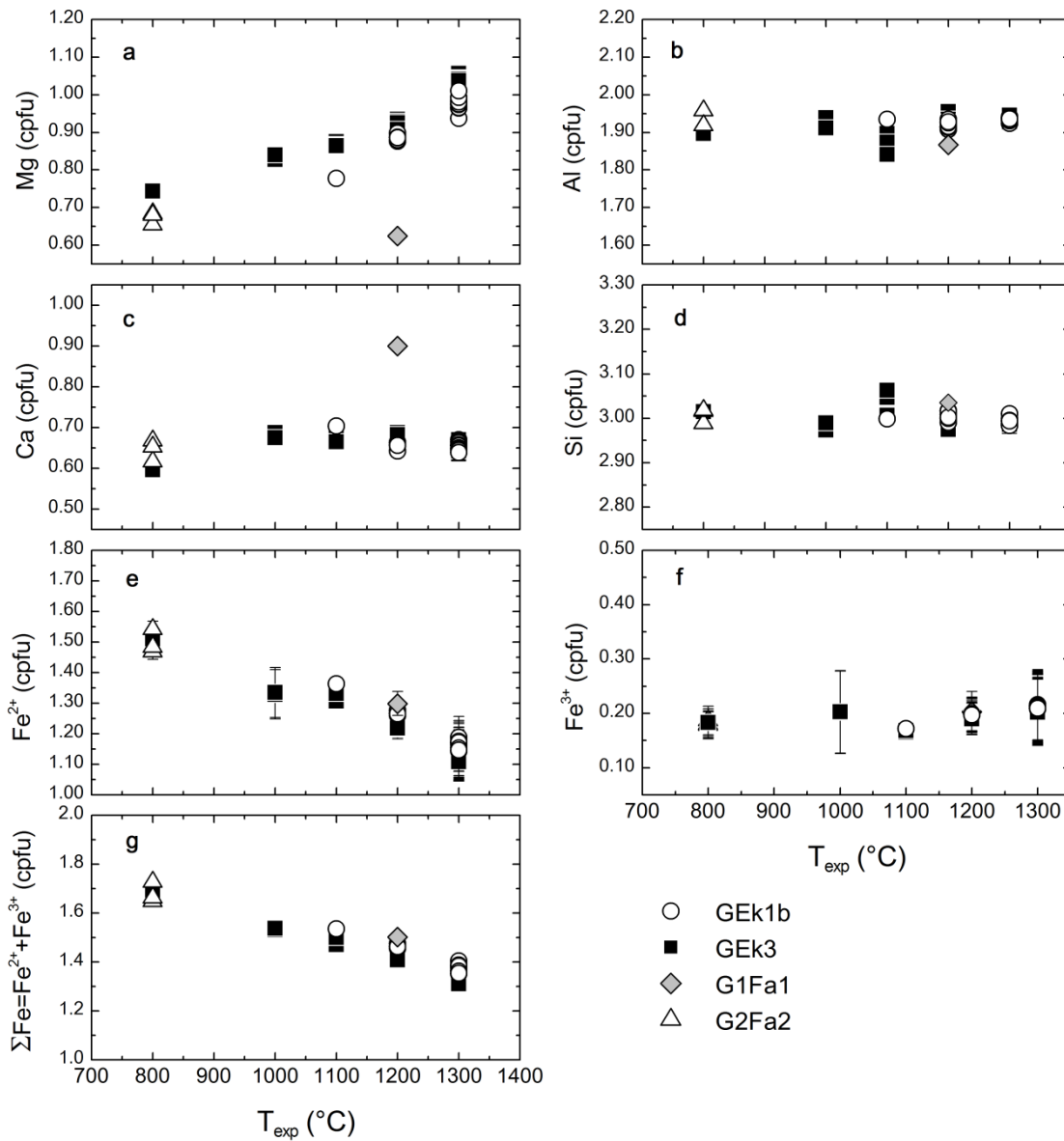


**Abb. 5.8:** Auftragung der Kationen pro Formeleinheit (cpfu) für Klinopyroxen (normiert auf 6 Sauerstoffatome unter Einbeziehung des Fe-Oxidationszustandes) gegen die experimentelle Temperatur (T<sub>exp</sub>). Die Fehlerbalken in e) und f) stellen den maximalen und minimalen Fe<sup>2+</sup>- bzw. Fe<sup>3+</sup>-Gehalt dar, der sich aus den Unsicherheiten in der Bestimmung des Fe-Oxidationszustandes ergibt. Jedes Symbol entspricht einer Analyse.

In Abb. 5.8c ist eine systematische Abnahme von Ca (cpfu) ersichtlich. Al (cpfu) ist stark temperaturabhängig wie aus Abb. 5.8b hervorgeht. Für die Startmischung GEk3 nimmt der durchschnittliche Al-Gehalt von 0.029 cpfu bei 800°C auf 0.215 cpfu bei 1300°C um den Faktor 7 zu. Die Zunahme ist im Temperaturbereich 1100-1300°C mit 0.058 cpfu/100°C mehr als doppelt so hoch wie im Bereich 800°C-1100°C mit 0.023 cpfu/100°C. Dieses unterschiedliche Verhalten der Al-Löslichkeit in Klinopyroxen ist konsistent mit Beobachtungen von Nickel et al. (1985) im System CMAS (siehe Abb. 3, 30-kbar-Kurve für Klinopyroxen in Nickel et al. 1985). Interessanterweise wird die höhere Löslichkeit von Al im Klinopyroxen im Temperaturbereich 1100-1300°C mit einer signifikanten Abnahme des Si-Gehaltes in genau diesem Temperaturbereich begleitet (Abb. 5.8d), wobei der durchschnittliche Al-Gehalt mit 0.116 cpfu in etwa doppelt so stark ansteigt wie der Si-Gehalt mit 0.050 cpfu abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass ab 1100°C die Tschermakkomponente  $((\text{Ca},\text{Mg})^{[6]}\text{Al}^{[4]}\text{AlSi})\text{O}_6$ , bei der die Hälfte des Aluminiums tetraedrisch koordiniert ist, ansteigt, wobei  $^{[4]}\text{Al}$  auf Kosten von Si eingebaut wird.

Betrachtet man die Hauptelemente im Granat als Funktion der Temperatur, so steht einer systematischen Zunahme des Mg-Gehaltes (Abb. 5.9a) eine systematische Abnahme des  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehaltes (Abb. 5.9e) - im Einklang mit der  $\text{Fe}^{2+}$ -Mg-Austauschreaktion - gegenüber. Da der  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt ca. 6-8 Mal geringer ist als der entsprechende  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt und, wenn überhaupt, nur eine sehr geringe Zunahme im Temperaturbereich von 1100 bis 1300°C aufweist (Abb. 5.9f), ist der  $\Sigma\text{Fe}$ -Gehalt durch eine starke inverse Temperaturabhängigkeit gekennzeichnet (Abb. 5.9g). Al, Ca und Si (Abb. 5.9 b,c,d) weisen keine signifikanten Temperaturvariationen auf.

In Übereinstimmung mit den aus Abb. 5.7a und 5.7b gewonnenen Erkenntnissen weisen die Klinopyroxen- und Granatanalysen der aus G1Fa1 hergestellten Kristalle systematisch niedrigere Mg-Gehalte (Cpx: Abb. 5.8a; Gt Abb 5.9a) und höhere Ca-Gehalte (Cpx: Abb 5.8c; Gt 5.9c) auf als die entsprechenden Analysen der aus GEk1b und GEk3 synthetisierten Proben. Da in Fällen, bei denen mehrere Analysen möglich waren, sowohl die in Abb. 5.7a und 5.7b dargestellten kompositionellen Parameter wie auch die gegen die Temperatur aufgetragenen Kationen (Abb. 5.8, 5.9) eine geringe Streuung aufweisen, was auf eine hohe Homogenität hindeutet, können zur Beschreibung der Hauptelementchemie die Mittelwerte (falls mehrere Messungen zur Verfügung standen) herangezogen werden. Diese sind für Klinopyroxen in Tabelle 5.4 und für Granat in Tabelle 5.5 aufgelistet.



**Abb. 5.9:** Auftragung der Kationen pro Formeleinheit (cpfu) für Granat (normiert auf 12 Sauerstoffatome unter Einbeziehung des Fe-Oxidationszustandes) gegen die experimentelle Temperatur ( $T_{\text{exp}}$ ). Die Fehlerbalken in e) und f) stellen den maximalen und minimalen  $\text{Fe}^{2+}$ - bzw.  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt dar, der sich aus den Unsicherheiten in der Bestimmung des Fe-Oxidationszustandes ergibt. Jedes Symbol entspricht einer Analyse.



**Tabelle 5.4:** Chemische Zusammensetzung der Klinopyroxene analysiert mittels EMS

Probe	HPE10-1b	HPE10-3	HPE06-1b	HPE06-3	HPE16-G1Fa1
T (°C), P (GPa)	1300, 3.0	1300, 3.0	1200, 3.0	1200, 3.0	1200, 3.0
Startmaterial	GEK1b	GEK3	GEK1b	GEK3	G1Fa1
Phase (n)	Cpx (25)	Cpx (17)	Cpx (5)	Cpx (9)	Cpx(1)
MgO	12.26(16)	12.26(12)	12.06(4)	12.42(10)	10.66(5)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.79(6)	4.89(7)	2.62(5)	2.90(3)	3.31(3)
CaO	17.17(10)	17.65(11)	18.86(11)	19.20(7)	20.95(8)
SiO <sub>2</sub>	51.18(14)	51.26(18)	51.89(22)	52.05(23)	51.71(10)
FeO <sub>tot</sub>	14.88(16)	14.19(10)	14.58(4)	13.58(10)	14.11(6)
Summe	100.28(16)	100.25(29)	100.01(31)	100.15(23)	100.74
cpfu <sup>a</sup>					
Mg	0.686(8)	0.685(5)	0.679(1)	0.696(5)	0.598
Al	0.212(3)	0.216(3)	0.117(2)	0.128(2)	0.147
Ca	0.690(4)	0.708(5)	0.763(5)	0.773(4)	0.845
Si	1.920(2)	1.919(2)	1.961(2)	1.956(4)	1.946
ΣFe	0.467(5)	0.444(4)	0.461(1)	0.427(4)	0.444
Summe	3.974(2)	3.973(2)	3.981(2)	3.980(3)	3.980
Probe	HPE14-1b	HPE14-3	HPE17-3	HPE21-3	HPE21-G2Fa2
T (°C), P (GPa)	1100, 3.0	1100, 3.0	1000, 3.0	800, 2.5	800, 2.5
Startmaterial	GEK1b	GEK3	GEK3	GEK3	G2Fa2
Phase (n)	Cpx (6)	Cpx (7)	Cpx (3)	Cpx (2)	Cpx(1)
MgO	11.90(5)	12.40(5)	12.98(13)	14.49(22)	13.12(6)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.26(9)	2.25(8)	1.67(13)	0.66(1)	1.30(2)
CaO	19.40(3)	20.03(10)	21.19(9)	22.11(0)	21.85(8)
SiO <sub>2</sub>	52.48(5)	52.85(31)	52.81(14)	53.07(4)	53.38(10)
FeO <sub>tot</sub>	14.71(13)	13.18(17)	11.99(7)	10.20(7)	11.84(6)
Summe	100.75(13)	100.72(29)	100.64(7)	100.52(18)	101.49
cpfu <sup>a</sup>					
Mg	0.666(2)	0.691(4)	0.723(6)	0.804(10)	0.725
Al	0.100(4)	0.099(4)	0.073(6)	0.029(0)	0.057
Ca	0.781(2)	0.801(5)	0.848(5)	0.882(2)	0.867
Si	1.971(2)	1.974(6)	1.973(3)	1.976(2)	1.978
ΣFe	0.462(4)	0.412(5)	0.374(2)	0.318(3)	0.367
Summe	3.979(1)	3.977(5)	3.991(1)	4.009(3)	3.994

Der in Klammern angegebene Wert entspricht der Standardabweichung aus n EMS-Analysen, wobei die letzten Stellen aufgeführt sind. Für n=1 ist der zählstatistische Fehler (1σ) angegeben.

<sup>a</sup> Kationen pro Formeleinheit (cpfu), normiert auf 6 Sauerstoffatome für Klinopyroxen, wobei ΣFe wie Fe<sup>2+</sup> behandelt wurde

**Tabelle 5.5:** Chemische Zusammensetzung der Granate analysiert mittels EMS

Probe	HPE10-1b	HPE10-3	HPE06-1b	HPE06-3	HPE16-G1Fa1
T (°C), P (GPa)	1300, 3.0	1300, 3.0	1200, 3.0	1200, 3.0	1200, 3.0
Startmaterial	GEK1b	GEK3	GEK1b	GEK3	G1Fa1
Phase (n)	Gt (11)	Gt (13)	Gt (7)	Gt (6)	Gt(1)
MgO	8.79(17)	9.28(15)	7.86(8)	8.19(12)	5.52(4)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.02(7)	22.11(13)	21.60(13)	21.80(12)	20.85(7)
CaO	8.20(11)	8.20(13)	8.12(8)	8.40(10)	11.06(5)
SiO <sub>2</sub>	40.15(12)	40.24(8)	39.87(13)	39.76(25)	39.94(9)
FeO <sub>tot</sub>	22.02(26)	21.22(12)	23.27(11)	22.49(18)	23.64(8)
Summe	101.18(18)	101.05(25)	100.72(19)	100.64(15)	101.1
cpfu <sup>a</sup>					
Mg	0.985(18)	1.038(15)	0.891(7)	0.927(13)	0.631
Al	1.952(5)	1.955(8)	1.936(10)	1.950(10)	1.883
Ca	0.661(9)	0.659(11)	0.662(7)	0.683(9)	0.908
Si	3.020(8)	3.019(6)	3.032(9)	3.019(14)	3.061
ΣFe	1.385(17)	1.331(7)	1.480(7)	1.428(13)	1.515
Summe	8.004(6)	8.003(4)	8.001(5)	8.006(11)	7.998
Probe	HPE14-1b	HPE14-3	HPE17-3	HPE21-3	HPE21-G2Fa2
T (°C), P (GPa)	1100, 3.0	1100, 3.0	1000, 3.0	800, 2.5	800, 2.5
Startmaterial	GEK1b	GEK3	GEK3	GEk3	G2Fa2
Phase (n)	Gt (1)	Gt (3)	Gt (2)	Gt (1) <sup>b</sup>	Gt(2) <sup>b</sup>
MgO	6.90(4)	7.74(3)	7.40(8)	6.47(4)	5.86(15)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.73(7)	21.07(28)	21.61(18)	20.90(7)	21.26(27)
CaO	8.7(5)	8.38(12)	8.41(10)	7.22(4)	7.82(34)
SiO <sub>2</sub>	39.72(9)	40.35(52)	39.42(20)	39.13(9)	39.02(20)
FeO <sub>tot</sub>	24.32(8)	23.64(20)	24.27(11)	26.27(9)	26.05(62)
Summe	101.37	101.18(26)	101.11(11)	100.00	100.00
cpfu <sup>a</sup>					
Mg	0.782	0.875(6)	0.841(9)	0.749	0.678
Al	1.948	1.883(28)	1.942(18)	1.912	1.946
Ca	0.709	0.681(11)	0.687(9)	0.601	0.651
Si	3.021	3.060(29)	3.006(11)	3.038	3.030
ΣFe	1.547	1.499(16)	1.547(5)	1.706	1.692
Summe	8.006	7.998(16)	8.023(2)	8.006	7.997

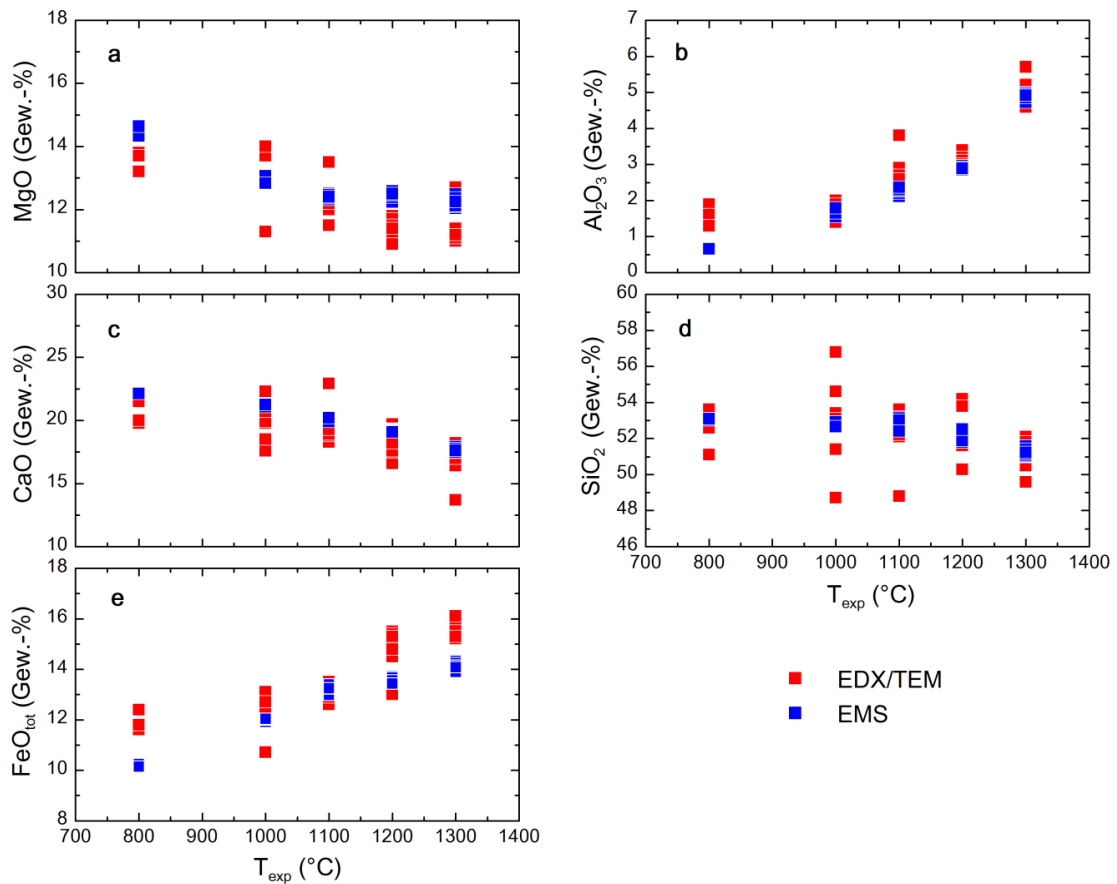
Der in Klammern angegebene Wert entspricht der Standardabweichung aus n EMS-Analysen, wobei die letzten Stellen aufgeführt sind. Für n=1 ist der zählstatistische Fehler (1  $\sigma$ ) angegeben.

<sup>a</sup> Kationen pro Formeleinheit (cpfu), normiert auf 12 Sauerstoffatome für Granat, wobei ΣFe wie Fe<sup>2+</sup> behandelt wurde

<sup>b</sup> Normiert auf 100 Gew.-%

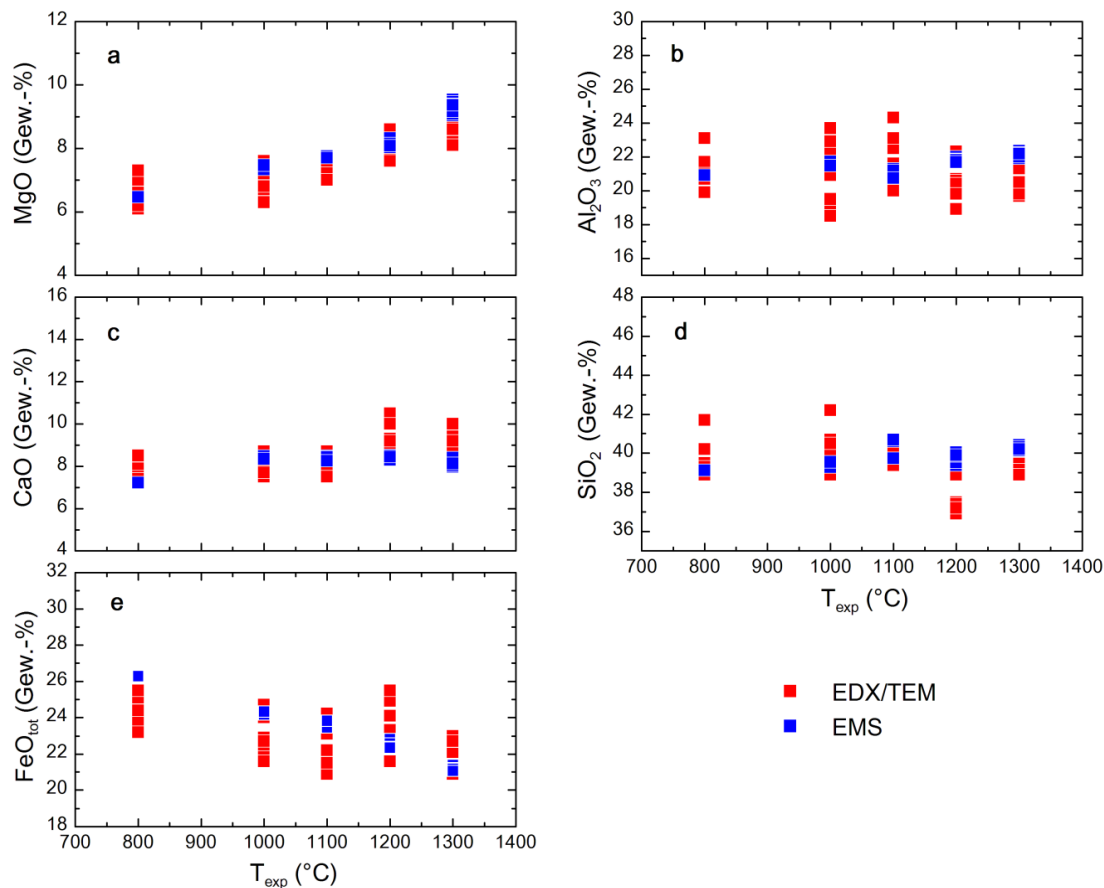
### 5.1.4 Chemische Zusammensetzung analysiert mittels EDX/TEM

Die Ergebnisse der quantitativen EDX-Analyse, ausgedrückt in Gew.-% der entsprechenden Oxide, (siehe Anhang A6a für Klinopyroxen- bzw. A6b für Granatanalysen) sind am Beispiel der Experimente, die unter Anwendung des Startmaterials GEK3 erfolgten, für Klinopyroxen in Abb. 5.10 und für Granat in Abb. 5.11 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind die entsprechenden Ergebnisse der EMS-Einzelanalysen ebenfalls eingezeichnet.



**Abb. 5.10:** Auftragung der mittels EDX/TEM nach Cliff & Lorimer (1975) quantifizierten Hauptelementzusammensetzung der unter Verwendung des Startmaterials GEK3 synthetisierten Klinopyroxene gegen die experimentelle Temperatur. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der entsprechenden EMS-Analysen mit eingezeichnet. Jedes Symbol entspricht einer Analyse.

Aus den EDX-Daten gehen folgende Tendenzen eindeutig hervor: Im Klinopyroxen nehmen der MgO- und der CaO-Gehalt mit der Temperatur ab (Abb. 5.10a bzw. Abb. 5.10c), während der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und der  $\text{FeO}_{\text{tot}}$ -Gehalt zunehmen (Abb. 5.10b bzw. Abb. 5.10e). Im Granat ist eine Zunahme des MgO- und eine Abnahme des  $\text{FeO}_{\text{tot}}$ -Gehalts mit der Temperatur erkennbar (Abb. 5.11a bzw. Abb. 5.11e). Alle anderen Elemente weisen keine deutlichen Temperaturabhängigkeiten auf (Abb. 5.11 b, c, d).



**Abb. 5.11:** Auftragung der mittels EDX/TEM nach Cliff & Lorimer (1975) quantifizierten Hauptelementzusammensetzung der unter Verwendung des Startmaterials GEK3 synthetisierten Granate gegen die experimentelle Temperatur. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der entsprechenden EMS-Analysen mit eingezeichnet. Jedes Symbol entspricht einer Analyse.

Die gleichen Trends sind aus den entsprechenden EMS-Daten ersichtlich (Vgl. EDX- und EMS-Daten in Abb. 5.10 und 5.11). In Fällen, bei denen mehrere EDX- und EMS-Analysen zur Verfügung stehen, ist zu erkennen, dass die EDX-Daten eine deutlich größere Streubreite aufweisen als die EMS-Messungen. Letztere befinden sich innerhalb der Streubreite der EDX-Analysen oder liegen zumindest sehr nahe an diesem Bereich. Daraus geht hervor, dass die auf verschiedenen Größenskalen (nämlich im Mikrometer- und im Submikrometerbereich) bestimmten Hauptelementzusammensetzungen konsistent sind. Da die EDX-Analysen (zu erkennen an ihrer größeren Streubreite) jedoch mit einem deutlich größeren Fehler behaftet sind als die EMS-Messungen, werden ab jetzt ausschließlich die genaueren EMS-Daten betrachtet bzw. für die nachfolgenden Berechnungen verwendet.

### 5.1.5 Berechnung der für die Geothermometrie relevanten petrologischen Parameter

In diesem Kapitel werden die zur Bestimmung der Equilibrierungstemperatur notwendigen Parameter unter Vernachlässigung bzw. Berücksichtigung des Fe-Oxidationszustandes ermittelt und miteinander verglichen: Neben den in Gl. (1.3) und Gl. (1.2) definierten Verteilungskoeffizienten  $K_D$  und  $K_D^*$ , sind das die Molenbrüche  $X_{Ca}^{Gt}$  (definiert in Gl. (1.4)) und  $X_{Ca}^{Gt*}$ , welches für das System CFFMAS wie folgt definiert ist:

$$X_{Ca}^{Gt*} = (Ca / (Ca + Mg + Fe^{2+}))^{Gt} \quad (5.1)$$

Die für die Bestimmung von  $K_D^*$  und  $X_{Ca}^{Gt*}$  benötigten  $Fe^{2+}$ -Konzentrationen ergeben sich aus der Kombination der  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ -Verhältnisse mit den EMS-Daten wie folgt:

$$Fe^{2+} = (100 - Fe^{3+}/\Sigma Fe) \cdot \Sigma Fe \quad (5.2)$$

In Gl. (5.2) ist das  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ -Verhältnis in % angegeben und  $\Sigma Fe$  entspricht dem molaren, mittels EMS bestimmten  $\Sigma Fe$ -Gehalt. Die petrologischen Parameter  $K_D$ ,  $K_D^*$ ,  $X_{Ca}^{Gt}$  und  $X_{Ca}^{Gt*}$ , berechnet nach Gl. (1.3), (1.2), (1.4) und (5.1) basierend auf den in Tabelle 5.4 und 5.5 aufgelisteten EMS-Daten sowie gegebenenfalls den Fe-Oxidationszuständen (Tabelle 5.3) sind Tabelle 5.6 zu entnehmen. Wurden in einem Experiment Startmaterialien ähnlichen Ca-Gehalts verwendet, so ist innerhalb der Fehlergrenzen eine Übereinstimmung der  $K_D$ -Werte zu erkennen – mit einer Ausnahme: Die bei 800°C synthetisierten Proben weisen  $K_D$ -Werte auf, welche sich um ca. 11% unterscheiden. Wie bereits erwähnt wurde, ist dies wahrscheinlich auf eine nicht vollständige Equilibrierung der Klinopyroxene zurückzuführen. Für die Geothermometrie allerdings ist dieser Fehler vernachlässigbar, da die mit  $\Sigma Fe$  berechneten Equilibrierungstemperaturen *aller* Proben die experimentelle Temperatur innerhalb  $\pm 60^\circ C$  (siehe unten) reproduzieren, was nach Ravna & Terry (2004) dem Fehler des Granat-Klinopyroxen-Geothermometers entspricht.

In den Synthesen, die bei 1200°C durchgeführt wurden, ist erkennbar, dass das Ca-reichere Startmaterial G1Fa1 einen höheren  $K_D$ -Wert von 3.24 erzeugte als die anderen verwendeten Startmaterialien GEk1b und GEk3 mit  $K_D$ -Werten von 2.45 bzw. 2.51. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen bezüglich des Ca-Einflusses auf den Verteilungskoeffizienten (z.B. Ellis & Green 1979) überein.

**Tabelle 5.6:** Für die Geothermometrie relevante petrologische Parameter inklusive fortgeplanzter experimenteller Unsicherheiten

Probe	HPE10-1b	HPE10-3	HPE06-1b	HPE06-3	HPE16-G1Fa1
T (°C), P (GPa)	1300, 3.0	1300, 3.0	1200, 3.0	1200, 3.0	1200, 3.0
Startmaterial	GEK1b	GEK3	GEK1b	GEK3	G1Fa1
$K_D$	2.06±0.06	1.97±0.04	2.45±0.03	2.51±0.05	3.24±0.03
$K_D^*$	2.01±0.18	1.93±0.17	2.57±0.08	2.64±0.09	3.40±0.10
$X_{Ca}^{Gt}$	0.218±0.003	0.218±0.003	0.218±0.002	0.225±0.002	0.297±0.001
$X_{Ca}^{Gt*}$	0.234±0.006	0.233±0.006	0.234±0.003	0.240±0.004	0.319±0.004

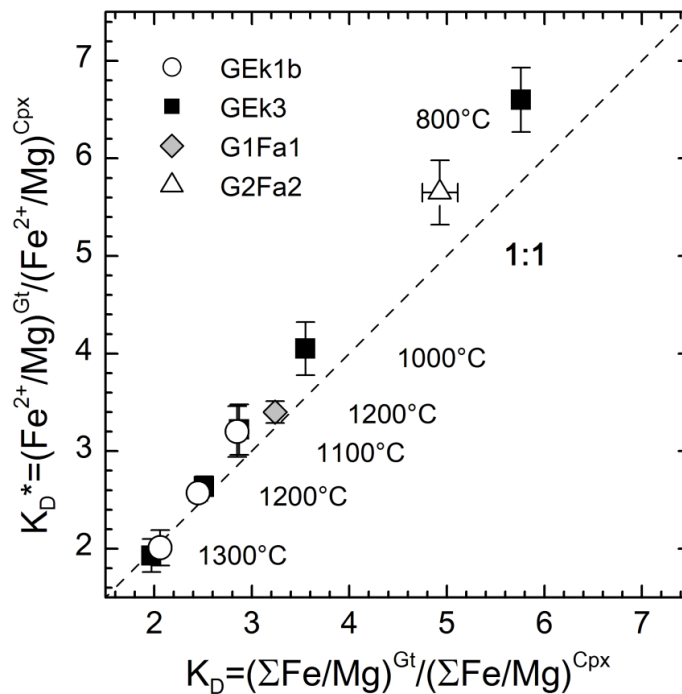
  

Probe	HPE14-1b	HPE14-3	HPE17-3	HPE21-3	HPE21-G2Fa2
T (°C), P (GPa)	1100, 3.0	1100, 3.0	1000, 3.0	800, 2.5	800, 2.5
Startmaterial	GEK1b	GEK3	GEK3	GEK3	G2Fa2
$K_D$	2.85±0.03	2.87±0.05	3.55±0.06	5.76±0.10	4.93±0.18
$K_D^*$	3.20±0.26	3.22±0.26	4.05±0.27	6.60±0.33	5.56±0.33
$X_{Ca}^{Gt}$	0.233±0.001	0.223±0.003	0.223±0.002	0.197±0.001	0.215±0.008
$X_{Ca}^{Gt*}$	0.247±0.001	0.236±0.003	0.239±0.007	0.209±0.002	0.229±0.009

$$K_D = (\sum Fe/Mg)^{Gt} / (\sum Fe/Mg)^{Cpx}; K_D^* = (Fe^{2+}/Mg)^{Gt} / (Fe^{2+}/Mg)^{Cpx}$$

$$X_{Ca}^{Gt} = (Ca / (Ca + \sum Fe + Mg))^{Gt}; X_{Ca}^{Gt*} = (Ca / (Ca + Fe^{2+} + Mg))^{Gt}$$

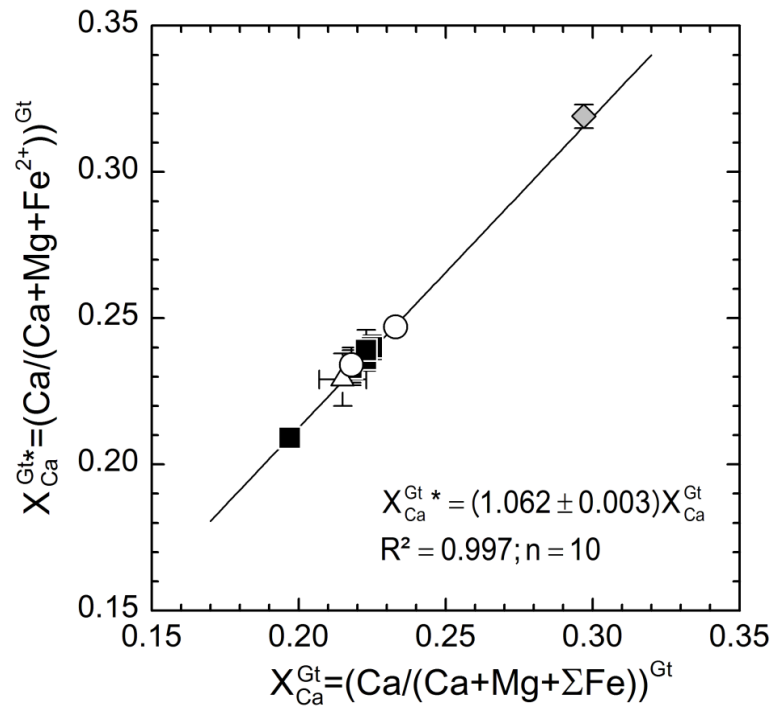
Betrachtet man ein Startmaterial (z.B. GEK3 oder GEK1b) im Temperaturverlauf, so ist festzustellen, dass die  $K_D$ - und die  $K_D^*$ -Werte innerhalb des Fehlers bei 1300°C identisch sind, aber mit abnehmender Temperatur von einer 1:1-Korrelation systematisch abweichen (Abb. 5.12).



**Abb. 5.12:** Vergleich von  $K_D^*$  und  $K_D$ . Die Fehlerbalken stellen fortgeplanzte Fehler dar.

In der Auftragung von  $X_{Ca}^{Gt*}$  gegen  $X_{Ca}^{Gt}$  (Abb. 5.13) ist erkennbar, dass  $X_{Ca}^{Gt*}$  generell höhere Werte aufweist als  $X_{Ca}^{Gt}$ . Mittels linearer Regression durch den Ursprung ergibt sich folgende Korrelation:

$$X_{Ca}^{Gt*} = (1.062 \pm 0.003) X_{Ca}^{Gt}; R^2 = 0.997 \quad (5.3)$$



**Abb. 5.13:** Auftragung von  $X_{Ca}^{Gt*}$  gegen  $X_{Ca}^{Gt}$ . Die Fehlerbalken entsprechen fortgepflanzten Fehlern. Die Symbole sind die gleichen wie in Abb. 5.12.

### 5.1.6 Berechnung von Equilibrierungstemperaturen

Da für Zusammensetzungen von  $0.17 < X_{Mg}^{Gt} < 0.54$  Mg nur einen geringen Einfluss auf die Fe-Mg-Austauschreaktion ausübt (Krogh 1988) und alle untersuchten Proben einen  $X_{Mg}^{Gt}$ -Wert innerhalb des erwähnten Bereiches aufzeigen, kann der Einfluss des Mg auf den Verteilungskoeffizienten vernachlässigt werden. Es ist deshalb nicht notwendig eine Kalibrierung anzuwenden, die den Mg-Effekt berücksichtigt (z.B. die Kalibrationen von Ravna 2000; Nakamura 2009), im Gegenteil: Ein zusätzlicher Term bedeutet auch, dass dieser fehlerbehaftet sein kann und sich dadurch möglicherweise ein größerer Gesamtfehler ergibt als bei der Anwendung einer Kalibrierung, die diesen Term nicht aufweist. Aus diesem Grunde wurde die Formulierung von Krogh (1988) angewandt, zumal sie zurzeit eine der am häufigsten

verwendeten ist und anhand von experimentellen Proben eines peridotitischen Systems eine gute Reproduzierbarkeit der experimentellen Temperaturen aufwies (Brey & Köhler 1990). Equilibrierungstemperaturen nach Krogh (1988) berechnen sich wie folgt:

$$T_{\text{calc}} = \frac{-6173(X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}})^2 + 6731X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}} + 1879 + 100 \cdot P}{\ln K_D + 1.393} - 273 \quad (5.4)$$

In obiger Gleichung ist die berechnete Temperatur ( $T_{\text{calc}}$ ) in °C angegeben, P ist der Druck in GPa und  $X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}}$  und  $K_D$  sind wie in Gl. (1.4) bzw. (1.3) definiert. Wenn nur der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt in die Berechnung einfließt, ändert sich die Formulierung zu

$$T_{\text{calc}} = \frac{-6173(X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}*})^2 + 6731X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}*} + 1879 + 100 \cdot P}{\ln K_D^* + 1.393} - 273 \quad (5.5),$$

mit den Variablen wie in Gl. (5.4), außer  $X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}*}$  und  $K_D^*$ , die in Gl. (5.1) bzw. (1.2) definiert sind. Die mit Gl. (5.4) berechneten Equilibrierungstemperaturen reproduzieren die experimentelle Temperatur innerhalb  $\pm 60^\circ\text{C}$ , ohne systematische Abweichungen aufzuweisen (Tabelle 5.7; Abb. 5.14a). Wenn mit dem  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt gerechnet wird, d.h. Gl. (5.5) wird angewandt, sind systematische Abweichungen zu beobachten (Abb. 5.14b): Im Temperaturbereich  $800\text{-}1200^\circ\text{C}$  wird die experimentelle Temperatur durchschnittlich um  $33^\circ\text{C}$  unterschätzt, wohingegen bei  $1300^\circ\text{C}$  eine Überschätzung von durchschnittlich  $77^\circ\text{C}$  festzustellen ist (berechnet aus Angaben in Tabelle 5.7).



**Tabelle 5.7:** Nach Krogh (1988) berechnete Equilibrierungstemperaturen ( $T_{\text{calc}}$ ). Alle Temperaturangaben in °C.

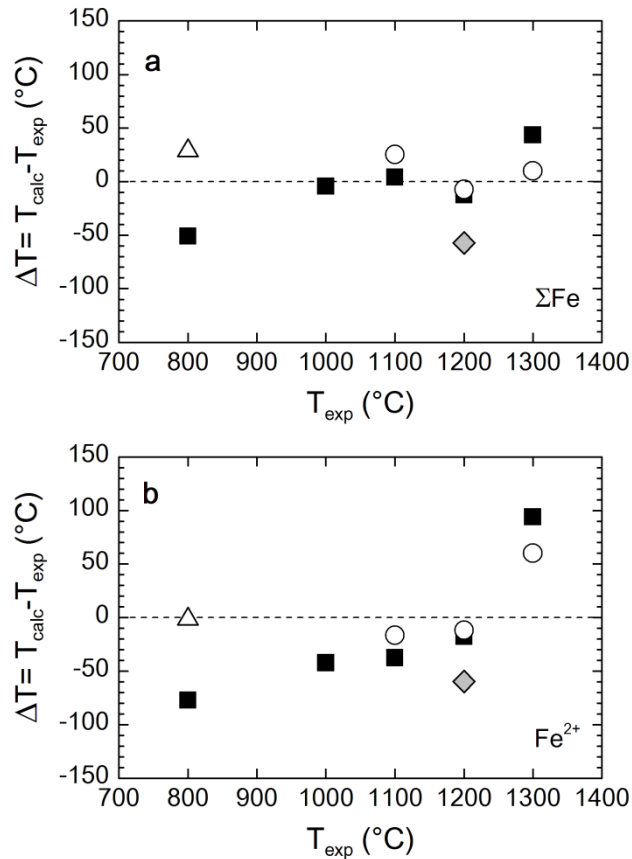
Probe	HPE10-1b	HPE10-3	HPE06-1b	HPE06-3	HPE16-G1Fa1
T (°C), P (GPa)	1300, 3.0	1300, 3.0	1200, 3.0	1200, 3.0	1200, 3.0
Startmaterial	GEK1b	GEK3	GEK1b	GEK3	G1Fa1
$T_{\text{calc}}(\Sigma\text{Fe})$	1310	1343	1193	1188	1143
$T_{\text{calc}}(\text{Fe}^{2+})$	1360	1394	1188	1182	1140
$T_{\text{calc}}(\Sigma\text{Fe})-T_{\text{exp}}$	10	43	-7	-12	-57
$T_{\text{calc}}(\text{Fe}^{2+})-T_{\text{exp}}$	60	94	-12	-18	-60
$T_{\text{calc}}(\text{Fe}^{2+})-T_{\text{calc}}(\Sigma\text{Fe})$	50	51	-5	-6	-3

Probe	HPE14-1b	HPE14-3	HPE17-3	HPE21-3	HPE21-G2Fa2
T (°C), P (GPa)	1100, 3.0	1100, 3.0	1000, 3.0	800, 2.5	800, 2.5
Startmaterial	GEK1b	GEK3	GEK3	GEK3	G2Fa2
$T_{\text{calc}}(\Sigma\text{Fe})$	1125	1104	996	749	829
$T_{\text{calc}}(\text{Fe}^{2+})$	1084	1062	958	723	798
$T_{\text{calc}}(\Sigma\text{Fe})-T_{\text{exp}}$	25	4	-4	-51	29
$T_{\text{calc}}(\text{Fe}^{2+})-T_{\text{exp}}$	-16	-38	-42	-77	-2
$T_{\text{calc}}(\text{Fe}^{2+})-T_{\text{calc}}(\Sigma\text{Fe})$	-41	-42	-38	-26	-31

$T_{\text{calc}}(\Sigma\text{Fe})$ =mit dem Gesamteisengehalt berechnete Equilibrierungstemperatur

$T_{\text{calc}}(\text{Fe}^{2+})$ =mit dem  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt berechnete Equilibrierungstemperatur

$T_{\text{exp}}$ =experimentelle Temperatur



**Abb. 5.14:** Auftragung der Differenz aus berechneter Equilibrierungstemperatur ( $T_{\text{calc}}$ ) und experimenteller Temperatur ( $T_{\text{exp}}$ ) gegen  $T_{\text{exp}}$ , wobei in **a** das Gesamteisen ( $\Sigma\text{Fe}$ ) und in **b** nur  $\text{Fe}^{2+}$  berücksichtigt wurde. Alle Temperaturberechnungen erfolgten unter Anwendung der Kalibrierung von Krogh (1988). Die Symbole sind die gleichen wie in Abb. 5.12.

## 5.1.7 Diskussion

### 5.1.7.1 Bestimmung der Equilibrierungstemperaturen im System CFFMAS

#### *Temperaturberechnungen unter Anwendung des $\Sigma\text{Fe}$ -Gehalts*

Die gute Wiedergabe der experimentellen Temperaturbedingung unter Vernachlässigung des Fe-Oxidationszustandes ist nicht verwunderlich, da die Experimente dieser Studie in ähnlicher Weise, nämlich unter Verwendung von Graphit als Kapselmaterial, durchgeführt wurden wie jene, welche Krogh (1988) für seine Kalibrierung des Thermometers verwendete. Sie weist lediglich darauf hin, dass die Fe-Oxidationszustände in diesen und früheren Experimenten gleich sind.

### Temperaturberechnungen unter Anwendung des Fe<sup>2+</sup>-Gehaltes

Wie aus Abb. 5.14a gesehen werden konnte, führt die Berücksichtigung des Fe-Oxidationszustandes bei der Berechnung von Equilibrierungstemperaturen zu systematischen, wenn auch geringen Abweichungen bezüglich der experimentellen Temperatur, welche bei 800-1200°C unterschätzt, bei 1300°C jedoch überschätzt wird. Bei dieser Beobachtung drängen sich mehrere Fragen auf, die in diesem Kapitel geklärt werden sollen: Warum existieren systematische Abweichungen und warum fallen sie trotz der in Granat und Klinopyroxen gemessenen, signifikanten Fe<sup>3+</sup>/ΣFe-Verhältnisse doch relativ gering aus? Sind sie in diesem System für die Geothermometrie vernachlässigbar oder muss das Thermometer unter Berücksichtigung des Oxidationszustandes neu kalibriert werden?

Da alle bisherigen Formulierungen des Thermometers auf  $\ln K_D$  und  $X_{Ca}^{Gt}$  basieren (siehe Gl. (5.4)), ist es offensichtlich, dass die systematischen Abweichungen auf die Differenz aus  $\ln K_D^*$  und  $\ln K_D$  und/oder auf den Unterschied zwischen  $X_{Ca}^{Gt*}$  und  $X_{Ca}^{Gt}$  zurückzuführen sind. Es ist allerdings nicht trivial vorherzusagen, inwiefern die Berücksichtigung des Fe-Oxidationszustandes sich auf die berechnete Temperatur auswirkt, denn  $\ln K_D^*$  und  $X_{Ca}^{Gt*}$  sind voneinander abhängig: Beide basieren auf der Fe<sup>2+</sup>-Konzentration im Granat und korrelieren unterschiedlich mit der Temperatur. Zu dieser ist  $\ln K_D^*$  invers, hingegen  $X_{Ca}^{Gt*}$  quadratisch proportional (siehe Gl. (5.4)). Da für die untersuchten Bedingungen die Differenz  $X_{Ca}^{Gt*} - X_{Ca}^{Gt}$  immer konstant und positiv ist, würde eine auf dem Fe<sup>2+</sup>-Gehalt basierende Temperaturberechnung auf eine Überschätzung der experimentellen Temperatur hinauslaufen, wenn die oben erwähnte Differenz maßgeblich für den systematischen Fehler zuständig wäre. Die berechneten Temperaturen der bei 800-1200°C durchgeführten Experimente unterschätzen jedoch die experimentellen Bedingungen. Folglich muss der systematische Fehler *zum Großteil* auf der Differenz  $\ln K_D^* - \ln K_D$  beruhen. Da  $\ln K_D^*$  nach unten stehender Gleichung definiert ist

$$\ln K_D^* = \ln \left( \frac{\left( \text{Fe}^{2+} / \Sigma \text{Fe} \cdot \frac{\Sigma \text{Fe}}{\text{Mg}} \right)^{Gt}}{\left( \text{Fe}^{2+} / \Sigma \text{Fe} \cdot \frac{\Sigma \text{Fe}}{\text{Mg}} \right)^{Cpx}} \right) \quad (5.6),$$

die zu folgendem Ausdruck umgeschrieben werden kann

$$\ln K_D^* = \ln \left( \frac{(\text{Fe}^{2+} / \Sigma \text{Fe})^{Gt}}{(\text{Fe}^{2+} / \Sigma \text{Fe})^{Cpx}} \right) + \ln K_D \quad (5.7),$$

ist ersichtlich, dass die Differenz zwischen  $\ln K_D^*$  und  $\ln K_D$  dem natürlichen Logarithmus aus dem Quotienten aus  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$  im Granat dividiert durch  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$  im Klinopyroxen entspricht. Dieser sei der Einfachheit wegen als  $\ln b$  definiert, und kann aus den gemessenen  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnissen folgendermaßen berechnet werden:

$$\ln b = \ln K_D^* - \ln K_D = \ln \left( \frac{(\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe})^{\text{Gt}}}{(\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe})^{\text{Cpx}}} \right) = \ln \left( \frac{100 - (\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe})^{\text{Gt}}}{100 - (\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe})^{\text{Cpx}}} \right) \quad (5.8)$$

In obiger Gleichung ist das  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$ - und das  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnis in % angegeben. Auf ähnliche Weise drückten bereits Nimis & Grütter (2010) die Beziehung zwischen den  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnissen in Granat und Orthopyroxen und dem Unterschied zwischen den beiden Verteilungskoeffizienten aus.

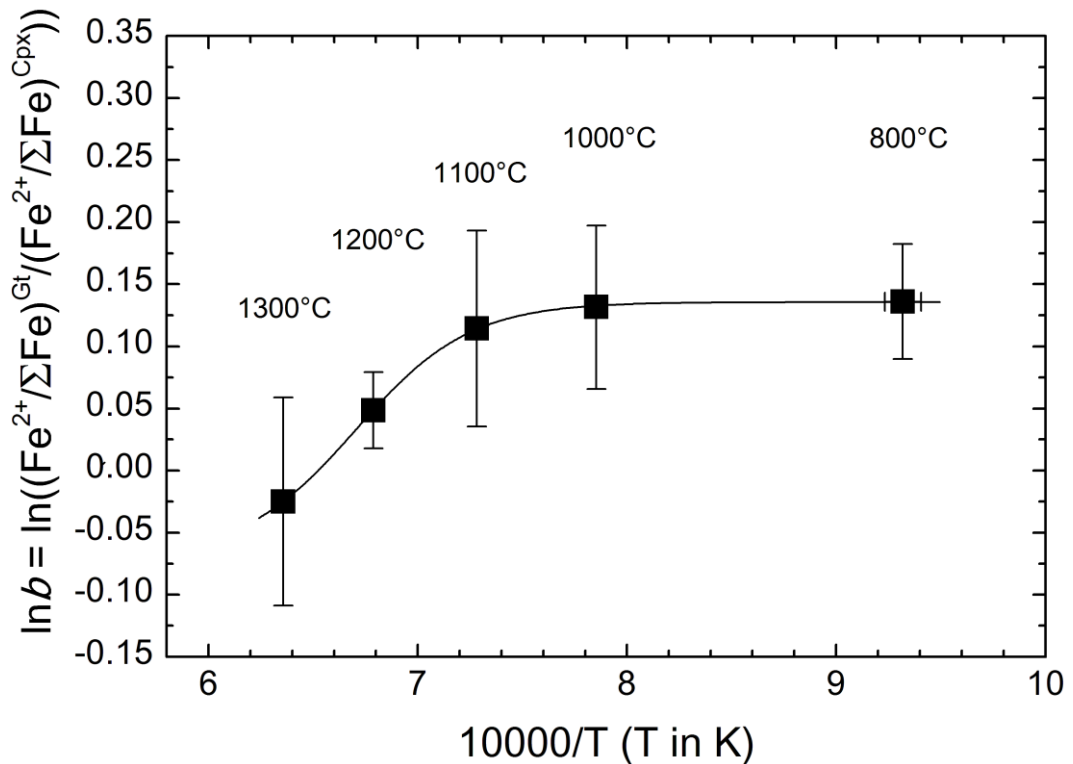
Aus der inversen Proportionalität zwischen Temperatur und  $\ln K_D$  ergeben sich für das Granat-Klinopyroxen-Thermometer unter Anwendung des  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehaltes folgende Fälle:

- a) eine Überschätzung der Temperatur für  $\ln b < 0$ , da  $\ln K_D^* < \ln K_D$
- b) eine akkurate Bestimmung der Temperatur für  $\ln b = 0$ , da  $\ln K_D^* = \ln K_D$
- c) eine Unterschätzung der Temperatur für  $\ln b > 0$ , da  $\ln K_D^* > \ln K_D$

$\ln b$  wurde nach Gl. (5.8) aus den in Tabelle 5.3 aufgelisteten Fe-Oxidationszuständen berechnet und gegen die Temperatur aufgetragen (Abb. 5.15). Mathematisch können die Daten mit einer Boltzmannfunktion beschrieben werden, die folgende Form aufweist:

$$\ln b = \frac{A - B}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + B \quad (5.9)$$

Hierbei wurde  $\ln b$  als Funktion von  $x=10000/T$  ( $T$  in K) angepasst und die erhaltenen Fitparameter sind  $A=-0.0697$ ,  $B=0.1357$ ,  $x_0=6.7051$  und  $dx=0.2715$  ( $R^2=0.9999$ ,  $\chi^2 = 4.7 \cdot 10^{-4}$ ). Wie aus Abb. 5.15 entnommen werden kann, weist  $\ln b$  bei Temperaturen von 800°C bis 1200°C einen positiven Wert auf, welcher die in diesem Bereich beobachtete Unterschätzung der experimentellen Temperatur erklärt (Fall c). Die bei 1300°C festgestellte Temperaturüberschätzung ist auf einen negativen  $\ln b$ -Wert zurückzuführen (Fall a). Des Weiteren ist in Abb. 5.15 zu erkennen, dass bei Temperaturen zwischen 800°C und 1200°C der  $\ln b$ -Wert konstant ist, er ab 1100°C jedoch abnimmt.



**Abb. 5.15:** Auftragung von  $\ln b$  gegen die inverse Temperatur. Die Fehlerbalken entsprechen fortgepflanzten Fehlern. Um die Temperaturvariation von  $\ln b$  zu verdeutlichen, wurde an die Daten eine sigmoidale Funktion angepasst (schwarze Linie;  $R^2=0.9999$ ). Näheres siehe Text.

Diese Abnahme ist dadurch zu erklären, dass das  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnis im Klinopyroxen kontinuierlich abfällt, während das im Granat nur geringfügig ansteigt (Abb. 5.5).

Da bei den untersuchten Bedingungen die Fe-Oxidationszustände im Granat und im Klinopyroxen mit 85-89%  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$  bzw. 76-87%  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$  sehr ähnlich sind, werden nach Gl. (5.8) berechnete  $\ln b$ -Werte nahe Null erzielt, d.h.  $\ln K_D^*$  und  $\ln K_D$  unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. Als Konsequenz sind die Temperaturen, die mit  $\text{Fe}^{2+}$  und die, die mit  $\Sigma\text{Fe}$  berechnet wurden, innerhalb von  $\pm 51^\circ\text{C}$  identisch (Tabelle 5.7). Aus dieser geringen Diskrepanz ist ersichtlich, dass der Einfluss des Fe-Oxidationszustandes auf die Geothermometrie im System CFFMAS unter den untersuchten Bedingungen vernachlässigbar ist.

### 5.1.7.2 Temperaturabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten $K_D^*$ und $K_D$

Da, wie im letzten Abschnitt gezeigt werden konnte,  $\ln b$  in nichtlinearer Weise von  $1/T$  abhängig ist (Abb. 5.15) und alle bisherigen Arbeiten einen linearen Zusammenhang zwischen  $\ln K_D$  und  $1/T$  zeigten (z.B. Råheim & Green 1974a, Ellis & Green 1979, Krogh 1988), müsste  $\ln K_D^*$  und  $1/T$  in einem nichtlinearen Verhältnis zueinander stehen. Um diese theoretische Schlussfolgerung zu bestätigen, soll die Temperaturabhängigkeit beider Verteilungskoeffizienten

in einer Auftragung von  $\ln K_D^*$  und  $\ln K_D$  gegen  $1/T$  beschrieben und miteinander verglichen werden. Folgende Schritte wurden durchgeführt um die Auftragungen zu erstellen:

1) Die bei  $800^\circ\text{C}$  und einem Druck von 2.5 GPa erhaltenen  $K_D$ -Werte mussten auf einen Druck von 3.0 GPa normiert werden, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Bei konstanter Temperatur und unter der Annahme, dass in grober Näherung das Reaktionsvolumen druckunabhängig ist, kann nach Banno (1970) die Änderung von  $\ln K_D$  infolge einer Druckänderung  $dP$  aus dem Reaktionsvolumen  $\Delta V_r$  (in  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) folgendermaßen berechnet werden:

$$d(\ln K_D) = - \frac{\Delta_r V}{RT} \cdot dP \Big|_T \quad (5.10)$$

Hierbei sind  $P$  der Druck in Pa,  $R$  die allgemeine Gaskonstante ( $R=8.3145 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) und  $T$  die Temperatur in K. Mit  $\Delta_r V = -9.033 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (berechnet von Ellis & Green 1979 aus publizierten molaren Volumina der reagierenden Endglieder entsprechend Gl. (1.1)) ergibt sich für  $dP=0.5 \text{ GPa}$  eine Änderung von  $d(\ln K_D)=0.051$  und man erhält  $\ln K_D$ -Werte von 1.565 (HPE21-3) und 1.769 (HPE21-G2Fa2).

2) Da der Verteilungskoeffizient mit dem Ca-Gehalt im System korreliert (z.B. Ellis & Green 1979, Krogh 1988), wurde  $\ln K_D(3.0 \text{ GPa})$  auf einen konstanten  $X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}}$ -Wert von  $X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}}=0.200$  normiert. Unter der Annahme, dass die Temperatur keinen großen Einfluss auf die Beziehung zwischen  $X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}}$  und  $\ln K_D$  hat, erfolgte die Normierung nach folgender Gleichung:

$$\ln K_D(X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}} = 0.200, T, 3.0 \text{ GPa}) = \ln K_D(X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}}, T, 3.0 \text{ GPa}) - [\ln K_D(X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}}, T, 3.0 \text{ GPa}) - \ln K_D(X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}} = 0.200, 1150^\circ\text{C}, 3.0 \text{ GPa})] \quad (5.11)$$

mit

$$\ln K_D(X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}}, 1150^\circ\text{C}, 3.0 \text{ GPa}) = -4.338(X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}})^2 + 4.730X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}} + 0.127 \quad (5.12)$$

(Krogh 1988)

3) Stand bei einer Temperatur mehr als ein  $\ln K_D$ -Wert zur Verfügung, so wurde der Mittelwert gebildet und gegen die inverse Temperatur aufgetragen.

4) Mit den  $K_D^*$ -Werten wurde analog verfahren. Um einen direkten Vergleich zu den  $\ln K_D$ -Werten zu ermöglichen, musste  $\ln K_D^*$  auf ein  $X_{Ca}^{Gt}$  von 0.212 normiert werden, welches nach Gl. (5.3) einem  $X_{Ca}^{Gt}$ -Wert von 0.200 entspricht. Die Auftragungen von  $\ln K_D$  und  $\ln K_D^*$  gegen  $1/T$  sind in Abb. 5.16 gezeigt:  $\ln K_D$  ist linear von  $1/T$  abhängig. Aus der linearen Regressionsanalyse ergibt sich folgender Zusammenhang:

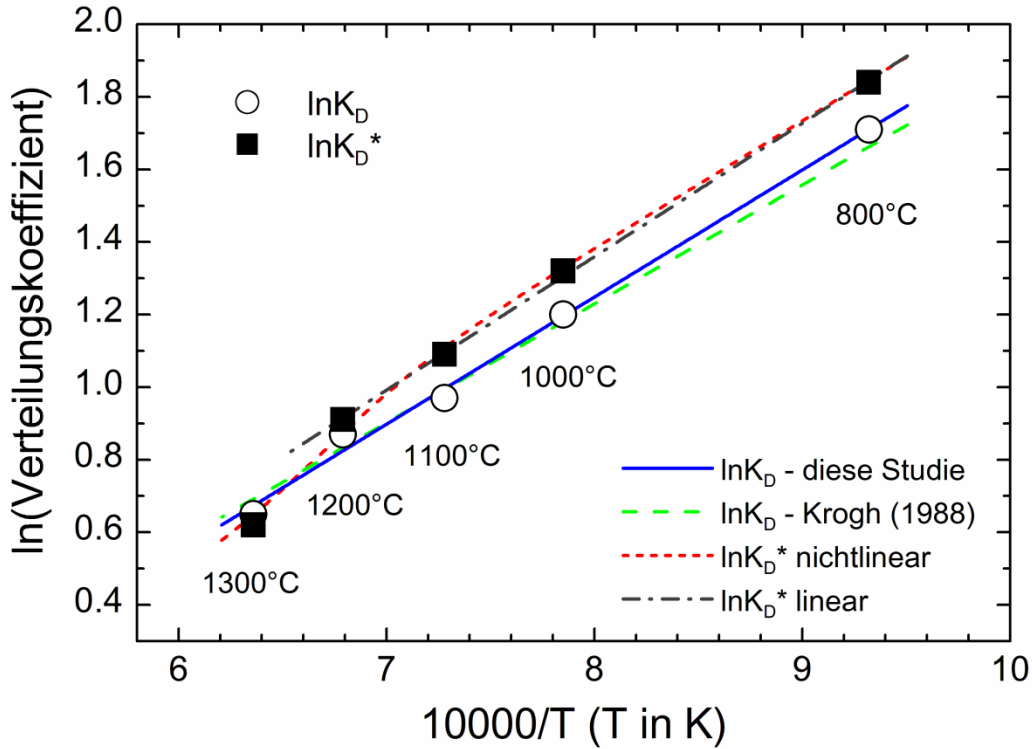
$$\ln K_D(3.0 \text{ GPa}, X_{Ca}^{Gt} = 0.200) = \frac{(3504 \pm 145)}{T} - (1.555 \pm 0.110); R^2 = 0.995 \quad (5.13),$$

wobei die Temperatur  $T$  in K gegeben ist und die in Klammern angegebenen Werte den Standardfehlern entsprechen. Die hier beschriebene Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $K_D$  stimmt mit derjenigen, die von Krogh (1988) ermittelt wurde, gut überein wie aus dem Vergleich der entsprechenden Regressionsgeraden hervorgeht (Abb. 5.16). Dies wiederum lässt auf eine Konsistenz der hier durchgeführten Versuche mit den von Krogh (1988) für seine Kalibration verwendeten Experimenten schließen. Im Vergleich der  $\ln K_D^*$ - mit den  $\ln K_D$ -Werten ist ersichtlich, dass erstere bei Temperaturen von 800°C bis 1100°C konstant höher sind als die zuletzt genannten. Im Bereich 1100-1300°C ist eine kontinuierliche Abnahme von  $\ln K_D^*$  relativ zu  $\ln K_D$  bemerkbar, die bei einer Temperatur von 1300°C in einem  $\ln K_D^*$ -Wert resultiert, welcher niedriger als der entsprechende  $\ln K_D$ -Wert ist. Nach den Gl. (5.7) und (5.8) kann die Abhängigkeit der  $\ln K_D^*$ -Werte von  $1/T$  ( $T$  in K) durch Addition der Gl. (5.9) und (5.13) wie folgt beschrieben werden:

$$\ln K_D^*(3.0 \text{ GPa}, X_{Ca}^{Gt} = 0.212) = \frac{-0.2054}{1 + e^{(10000/T - 6.7051)/0.2715}} + \frac{3504}{T} - 1.4193 \quad (5.14)$$

Aus Abb. 5.16 geht hervor, dass die Beziehung von  $\ln K_D^*$  und  $1/T$  zumindest im Temperaturbereich 1100-1300°C keine lineare Abhängigkeit darstellt. Die Ursache für diese Abweichung ist unklar. Möglicherweise könnte eine detaillierte kristallchemische Betrachtung der synthetischen Phasen, besonders hinsichtlich des Einbaus von  $Fe^{3+}$  in Klinopyroxen und Granat, darüber Aufschluss geben, warum sich bei hohen Temperaturen die  $Fe^{2+}$ -Mg-Verteilung anders verhält als die  $\Sigma Fe$ -Mg-Verteilung. Für eine kristallchemische Betrachtung der Klinopyroxene ist allerdings die Kenntnis des tetraedrisch koordinierten Aluminiums notwendig. Grundsätzlich kann  $^{4}Al$  von  $^{6}Al$  anhand der Al  $L_{2,3}$ - oder Al K-ELNES unterschieden werden

(z.B. Taftø & Zhu 1982; Hansen et al. 1994). Eine zu quantitativen Zwecken dienliche Aufnahme der Al L<sub>2,3</sub>-Kante in einem Klinopyroxen der Probe HPE17-3 scheiterte jedoch aufgrund des geringen Al-Gehaltes (siehe Spektrum in Abb. 2.7).



**Abb. 5.16:** Auftragung der gemittelten  $\ln K_D$ - und  $\ln K_D^*$ -Werte gegen die inverse Temperatur für  $P=3.0$  GPa und einen normierten  $X_{Ca}^{Gt}$ -Wert von 0.200 (für  $\ln K_D$ ) bzw. nach Gl. (5.3) äquivalenten  $X_{Ca}^{Gt}$ -Wert von 0.212 (für  $\ln K_D^*$ ). Näheres zu den Normierungsprozeduren ist dem Text zu entnehmen. Die Parameter der Regressionsgeraden für  $\ln K_D$  und  $\ln K_D^*$  ( $800^\circ\text{C} < T < 1200^\circ\text{C}$ ) sowie der nicht linearen Anpassung von  $\ln K_D^*$  an die inverse Temperatur sind im Text gegeben. Zum Vergleich ist für  $\ln K_D$  die lineare Regression von Krogh (1988) gezeigt.

Da die Abweichung vom idealen Verhalten nur bei  $1300^\circ\text{C}$  stark ausgeprägt ist, hingegen bei  $1100$ - $1200^\circ\text{C}$  vernachlässigbar erscheint (Abb. 5.16), kann die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $K_D^*$  im Temperaturbereich  $800$ - $1200^\circ\text{C}$  näherungsweise durch folgende Gerade beschrieben werden:

$$\ln K_D^* (3.0 \text{ GPa}, X_{Ca}^{Gt} = 0.212, 1073\text{K} \leq T \leq 1473\text{K}) = \frac{(3678 \pm 66)}{T} - (1.583 \pm 0.052) \quad (5.15),$$

$R^2 = 0.999$

die innerhalb der angegebenen Standardfehler mit Gl. (5.13) übereinstimmt. Theoretisch könnte Gl. (5.14) oder für Temperaturen von  $800^\circ\text{C}$  bis  $1200^\circ\text{C}$  auch Gl. (5.15), mit weiteren



Funktionen kombiniert werden, die die Druckabhängigkeit und den kompositionellen Einfluss (z.B. von Ca) auf den Verteilungskoeffizienten beschreiben, um als Thermometer zu dienen, welches ausschließlich auf dem  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt basiert.

Da 1) die Regressionsgeraden von  $\ln K_D$  und  $\ln K_D^*$  zwar systematisch verschoben, aber innerhalb der angegebenen Fehler identisch sind (siehe Abb. 5.16; vergleiche Gl. (5.13) mit (5.15)), und 2) die nach Krogh (1988) berechneten Equilibrierungstemperaturen unter Verwendung des  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehaltes nur einen geringen, durchschnittlichen systematischen Fehler von  $-33^\circ\text{C}$  bei  $800\text{--}1200^\circ\text{C}$  und  $+77^\circ\text{C}$  bei  $1300^\circ\text{C}$  aufweisen, ist ersichtlich, dass eine *Korrektur oder Neukalibrierung des Thermometers im System CFFMAS unter Berücksichtigung des Fe-Oxidationszustandes zumindest für die hier untersuchten Bedingungen* ( $800^\circ\text{C} \leq T \leq 1300^\circ\text{C}$ ;  $P \sim 3$  GPa,  $0.21 \leq X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}} \leq 0.32$  bzw.  $0.20 \leq X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}} \leq 0.30$ ,  $f\text{O}_2$  erzeugt durch eine Graphitkapsel) *nicht notwendig* ist.

### 5.1.7.3 Generelle Implikationen für die Granat-Klinopyroxen-Geothermometrie

Während bei den experimentellen Phasen im System CFFMAS die Berücksichtigung bzw. die Vernachlässigung des Fe-Oxidationszustandes bei der Berechnung von Equilibrierungstemperaturen einen vernachlässigbaren Temperaturunterschied erzeugt, kann die Temperaturdifferenz bei natürlichen Proben, wie bereits erwähnt, groß ausfallen. Die wichtige Frage, die in diesem Kapitel beantwortet werden soll, ist folgende: In welchen Fällen ist davon auszugehen, dass die berechnete Equilibrierungstemperatur akkurat ist, und wann stellt sie eine Überschätzung bzw. Unterschätzung der Gleichgewichtsbedingung dar?

#### *Temperaturberechnungen unter Anwendung des $\Sigma\text{Fe}$ -Gehalts*

Bezogen auf das Olivin-Klinopyroxen-Thermometer in der Formulierung von Brey & Köhler (1990), das ebenfalls auf dem  $\text{Fe}^{2+}$ -Mg Austausch beruht, machten Luth & Canil (1993) die Aussage, dass von einer akkuraten Bestimmung der Temperatur auszugehen sei, wenn die  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse der Klinopyroxene in der unbekannt Probe ähnlich sind wie die in den synthetischen Klinopyroxenen, die zur Kalibrierung des Thermometers dienten; ist dies nicht der Fall, sei mit einem systematischen Fehler zu rechnen, der eine Funktion des Unterschiedes zwischen den Fe-Oxidationszuständen in den Phasen der unbekannt Probe und in den experimentellen Phasen ist. In der Granat-Klinopyroxen-Geothermometrie verhält sich diese Sachlage komplizierter, da neben dem Klinopyroxen der Granat – als zweite Phase – signifikante  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse aufweisen kann.

Die Korrelation zwischen  $\ln K_D$  und  $\ln K_D^*$  ergibt sich durch Umstellen und Kombinieren der Gl. (5.7) und (5.8). Für die Probe ist sie in Gl (5.16) und für das Experiment in Gl. (5.17) ausgedrückt:

$$\ln K_D(\text{Probe}) = \ln K_D^*(\text{Probe}) - \ln b(\text{Probe}) \quad (5.16)$$

$$\ln K_D(\text{Experiment}) = \ln K_D^*(\text{Experiment}) - \ln b(\text{Experiment}) \quad (5.17)$$

Da die Anwendbarkeit des Granat-Klinopyroxen-Thermometers gemäß der  $\text{Fe}^{2+}$ -Mg-Austauschreaktion auf der notwendigen Bedingung

$$\ln K_D^*(\text{Probe}) = \ln K_D^*(\text{Experiment}) \text{ für } P, T, X(\text{Probe}) = P, T, X(\text{Experiment}) \quad (5.18)$$

basiert, können die Gl. (5.16) und (5.17) zu folgendem Ausdruck kombiniert werden:

$$\ln K_D(\text{Probe}) = \ln K_D(\text{Experiment}) + \ln b(\text{Experiment}) - \ln b(\text{Probe}) \quad (5.19)$$

Aus Gl. (5.19) geht hervor, dass bei Vernachlässigung des Fe-Oxidationszustandes die *Temperatur*

- a) *akkurat bestimmt* wird, falls  $\ln b(\text{Probe}) = \ln b(\text{Experiment})$  erfüllt ist, da  $\ln K_D(\text{Probe}) = \ln K_D(\text{Experiment})$  gilt,
- b) *überschätzt* wird, falls  $\ln b(\text{Probe}) > \ln b(\text{Experiment})$  erfüllt ist, da  $\ln K_D(\text{Probe}) < \ln K_D(\text{Experiment})$  gilt

und

- c) *unterschätzt* wird, falls  $\ln b(\text{Probe}) < \ln b(\text{Experiment})$  erfüllt ist, da dies die Bedingung  $\ln K_D(\text{Probe}) > \ln K_D(\text{Experiment})$  impliziert.

Wird die Kalibration von Krogh (1988) angewandt, so kann die Richtigkeit der Temperaturbestimmung evaluiert werden, in dem die  $\ln b$ -Werte der Probe mit den experimentellen in Abb. (5.15) dargestellten  $\ln b$ -Werten verglichen werden.

#### *Temperaturberechnungen unter Anwendung des $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalts*

Aufgrund der Tatsache dass sich die  $\ln K_D^*$ - und  $\ln K_D$ -Werte systematisch als Funktion der Temperatur unterscheiden und alle bisherigen Kalibrationen auf dem Verteilungskoeffizienten  $\ln K_D$  beruhen, müssen Temperaturberechnungen, in denen nur der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt einfließt, einen systematischen Fehler aufweisen, der mit der Temperatur variiert. Zumindest bei Proben, die

einen ähnlichen Ca-Gehalt und Equilibrierungsdruck wie die hier untersuchten aufzeigen, kann von einem vernachlässigbaren Fehler ausgegangen werden.

#### 5.1.7.4 Vergleich zu natürlichen Granat-Peridotiten

Wie aus den Kapiteln 5.1.7.1 und 5.1.7.2 hervorgeht, ist für die untersuchten Bedingungen im System CFFMAS die Berücksichtigung des Fe-Oxidationszustandes bei der Berechnung von Equilibrierungstemperaturen nicht notwendig, da sich die Fe-Oxidationszustände in Granat und Klinopyroxen zum Großteil kompensieren. Trifft dies auch auf natürliche Proben zu? Oder in anderen Worten ausgedrückt: Wie richtig sind die mit dem  $\Sigma\text{Fe}$ -Gehalt berechneten Equilibrierungstemperaturen natürlicher Gesteine?

Um diese Fragen zu beantworten, werden nun die Fe-Oxidationszustände der experimentellen Phasen mit denen natürlicher Gesteine verglichen, wobei auf Literaturdaten zurückgegriffen wird. Da die Fe-Oxidationszustände in Granat und Klinopyroxen der experimentellen Phasen temperaturabhängig sind, ist es unerlässlich die  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse auf die jeweilige Temperatur zu beziehen. Als *Referenztemperatur* wird bei den experimentellen Proben die *experimentelle Temperatur* (Synthesetemperatur), herangezogen. Da für Eklogite das Granat-Klinopyroxen-Thermometer die einzige Hauptelementmethode zur Bestimmung von Equilibrierungstemperaturen ist, diese jedoch überprüft werden soll, können die experimentellen Daten mit denen natürlicher Eklogite nicht verglichen werden: Es fehlt die Referenztemperatur. Der Vergleich zu Granat-Peridotiten ist jedoch möglich, da diese zusätzlich Orthopyroxen aufweisen, was die Anwendung des Zwei-Pyroxen-Thermometers erlaubt. Da dieses auf dem Austausch einer  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ -Komponente zwischen Orthopyroxen und Klinopyroxen beruht (siehe Gl. (2.16)) und somit nur indirekt vom  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt abhängig ist (Luth & Canil 1993), haben unterschiedliche  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Gehalte nur einen geringen Effekt auf die berechnete Temperatur (Luth & Canil 1993; Canil & O'Neill 1996).

Der Vergleich erfolgt an Daten von Canil & O'Neill (1996), Woodland & Koch (2003), Woodland (2009) und Lazarov et. al. (2009), an insgesamt 38 Granat-Peridotiten, die mittels Mössbauerspektroskopie bezüglich des Fe-Oxidationszustandes von den erwähnten Autoren untersucht wurden (Tabelle 5.8). Von diesen Proben sind bereits Equilibrierungstemperaturen nach dem Zwei-Pyroxen-Thermometer von Brey & Köhler (1990) (BKN-Thermometer) publiziert. Nimis & Grütter (2010) fanden jedoch in ihrer Evaluierung diverser Thermometer an einem großen Datensatz verschiedener Mantelxenolithe heraus, dass das BKN-Thermometer, welches bei einem Na-Gehalt im Klinopyroxen von ca. 0.05 cpfu gut funktioniert, bei  $\text{Na} > 0.05$  cpfu systematisch mit dem Na-Gehalt im Klinopyroxen eine höhere Temperatur angibt als das Zwei-Pyroxen-Thermometer von Taylor (1998) (TA98-Thermometer). Da im Gegensatz dazu das

TA98-Thermometer selbst bei Na-reichen Proben (Na im Klinopyroxen: 0.12 bis 0.44 cpfu) die experimentelle Temperatur reproduziert (Bulatov et al. 2002), empfehlen Nimis & Grütter (2010) das TA98-Thermometer in Kombination mit dem Al-in-Opx-Thermometer von Nickel & Green (1985) (NG98-Barometer) um die Equilibrierungsbedingungen von Granat-Peridotiten und Granat-Pyroxeniten zu bestimmen.

Aufgrund der Tatsache, dass die Klinopyroxene der ausgewählten Granat-Peridotite Na-Gehalte von 0.051-0.226 cpfu aufweisen, wurden die Equilibrierungstemperaturen iterativ durch Anwendung des TA98-Thermometers in Kombination mit dem NG85-Barometer unter Zuhilfenahme des Excel-Programms *PTEXL* (geschrieben von T. Stachel) neu berechnet. Diese dienen als Referenztemperaturen ( $T_{\text{Ref}}$ ) und sind zusammen mit den nach Krogh (1988) mit dem  $\Sigma\text{Fe}$ -Gehalt berechneten Equilibrierungstemperaturen ( $T_{\text{calc}}$ ) und den  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Gehalten in Tabelle 5.8 aufgelistet.

**Tabelle 5.8:** Fe-Oxidationszustände von Granat und Klinopyroxen natürlicher Granat-Peridotite (Literaturdaten) inklusive berechneter Equilibrierungstemperaturen und Equilibrierungsdrücke

Nr.	Probe	Lokalität/ Bezugsquelle <sup>a</sup>	Lithotyp <sup>b</sup>	Fe <sup>3+</sup> /ΣFe Gt (%)	Fe <sup>3+</sup> /ΣFe Cpx (%)	Quelle	P <sub>Ref</sub> (GPa)	T <sub>Ref</sub> (°C)	T <sub>calc</sub> (°C)
1	89-719	Lashaine (EAT)	Harzburgit	4.7	28.9	1	4.3	1082	1104
2	BD1140	Bultfontein (ZA)	Harzburgit	5.1	33.0	1	3.6	883	949
3	BD1150	Bultfontein (ZA)	Harzburgit	8.3	32.0	1	4.5	1033	1042
4	BD1201	Wesselton (ZA)	Harzburgit	3.3	41.1	1	3.6	890	1003
5	PHN5239	Premier (ZA)	Lherzololith	10.8	21.1	1	5.8	1336	1347
6	FRB909	Premier (ZA)	Lherzololith	11.5	18.0	1	5.3	1337	1298
7	PHN5267	Premier (ZA)	Lherzololith	12.0	13.0	1	5.7	1392	1305
8	UV 417/89	Udachnaya (RUS)	Lherzololith	4.6	24.1	1	3.7	775	882
9	UV 61/91	Udachnaya (RUS)	Lherzololith	10.6	18.1	1	5.8	1187	1147
10	F6	Finsch (ZA)	Harzburgit	6.6	10.5	2	5.3	1181	1137
11	F8	Finsch (ZA)	Dunit	6.2	15.4	2	5.6	1166	1151
12	F11	Finsch (ZA)	Harzburgit	6.7	12.6	2	5.4	1187	1160
13	F12	Finsch (ZA)	Harzburgit	6.0	12.4	2	5.7	1134	1139
14	F15	Finsch (ZA)	Lherzololith	5.6	11.8	2	5.3	1157	1099
15	F16	Finsch (ZA)	Lherzololith	5.2	10.9	2	5.1	1156	1090
16	Let 1	Letseng (LS)	Lherzololith	4.3	22.8	3, 4	3.8	962 <sup>c</sup>	1131
17	Let 9	Letseng (LS)	Peridotit	9.5	9.8	3, 4	5.3	1363 <sup>c</sup>	1333
18	Let 21	Letseng (LS)	Lherzololith	4.5	16.4	3, 4	4.5	988 <sup>c</sup>	1049
19	Let 22	Letseng (LS)	Lherzololith	4.6	19.1	3, 4	4.3	997 <sup>c</sup>	1023
20	Let 39	Letseng (LS)	Lherzololith	5.1	16.5	3, 4	4.5	1026 <sup>c</sup>	1076
21	Liq 1	Liqhobong (LS)	Lherzololith	4.9	30.7	3, 4	4.3	1044 <sup>c</sup>	1160
22	Liq 5	Liqhobong (LS)	Harzburgit	3.4	20.4	3, 4	4.4	1039 <sup>c</sup>	1038
23	Liq 10	Liqhobong (LS)	Harzburgit	4.9	29.1	3, 4	3.8	938 <sup>c</sup>	1108
24	Liq 11	Liqhobong (LS)	Harzburgit	4.4	23.4	3, 4	4.3	1011 <sup>c</sup>	1106
25	Mat 2	Matsoku (LS)	Lherzololith	4.3	18.9	3, 4	4.0	1009 <sup>c</sup>	1045
26	Mat 10	Matsoku (LS)	Lherzololith	4.5	24.5	3, 4	4.0	989 <sup>c</sup>	1069
27	Mat 12	Matsoku (LS)	Lherzololith	3.9	20.7	3, 4	4.1	1001 <sup>c</sup>	1060
28	Jag 4	Jagersfontein (ZA)	Peridotit	8.9	16.8	3, 4	5.0	1263 <sup>c</sup>	1306
29	Jag 7	Jagersfontein (ZA)	Peridotit	7.8	15.2	3, 4	5.0	1197 <sup>c</sup>	1282
30	Kim 1	Bulfontein (ZA)	Lherzololith	5.4	31.4	3, 4	4.0	989 <sup>c</sup>	1116
31	Kim 11	Bulfontein (ZA)	Harzburgit	4.9	21.9	3, 4	3.8	979 <sup>c</sup>	1050
32	Kim 22	De Beers (ZA)	Harzburgit	4.0	36.7	3, 4	3.0	784 <sup>c</sup>	966
33	Kim 25	De Beers (ZA)	Lherzololith	5.3	14.5	3, 4	4.3	1012 <sup>c</sup>	1014
34	Kim 30	Kampfersdam (ZA)	Lherzololith	5.2	19.0	3, 4	4.3	988 <sup>c</sup>	980
35	Kim 31	Bulfontein (ZA)	Lherzololith	4.8	15.0	4	4.2	997 <sup>c</sup>	1032
36	Kim 33	Bulfontein (ZA)	Lherzololith	5.0	19.7	4	4.2	1006 <sup>c</sup>	1042
37	Kim 35	Bulfontein (ZA)	Lherzololith	6.0	22.6	3, 4	3.8	934 <sup>c</sup>	1037
38	Kim 38	Kim. Pool (ZA)	Lherzololith	5.9	14.7	3, 4	4.4	1047 <sup>c</sup>	1054

Literatur: 1=Canil & O'Neill (1996); 2=Lazarov et al. (2009); 3=Woodland & Koch (2003); 4=Woodland (2009)

P<sub>Ref</sub>=Druck iterativ berechnet nach Nickel & Green (1985) in Kombination mit dem Thermometer von Taylor (1998)

T<sub>Ref</sub>=Temperatur iterativ berechnet nach Taylor (1998) in Kombination mit dem dem Barometer von Nickel & Green (1985)

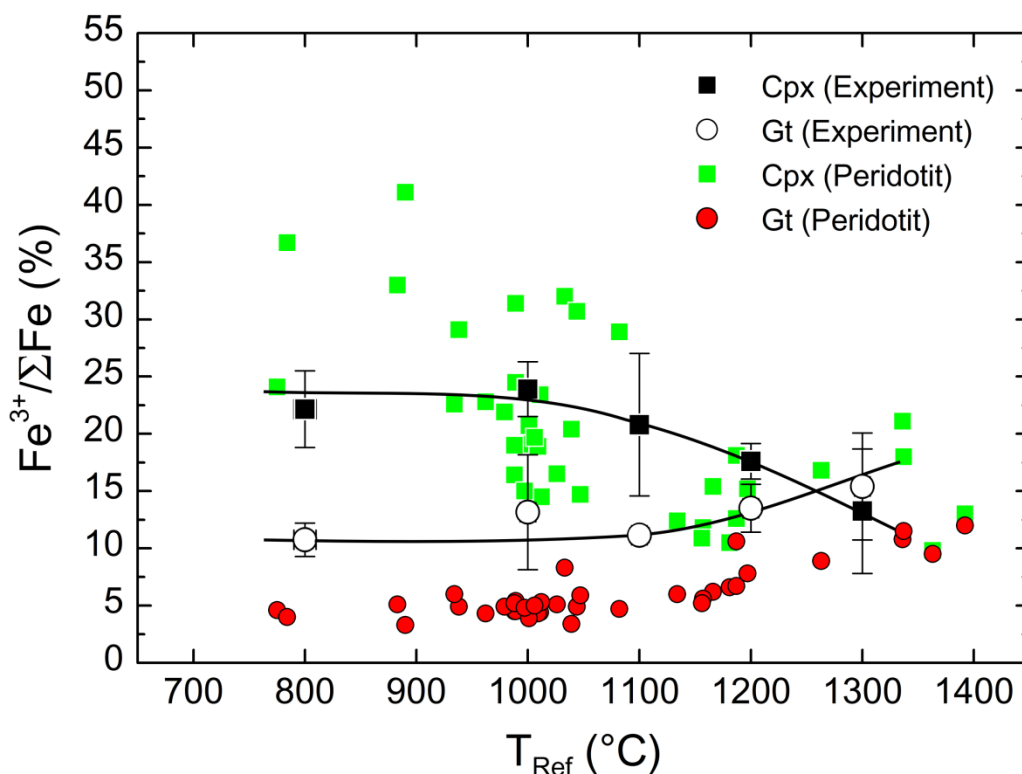
T<sub>calc</sub>=Temperatur nach Krogh (1988) basierend auf dem ΣFe-Gehalt und dem Druck P<sub>Ref</sub>

<sup>a</sup> Länderabkürzungen: EAT=Tansania, ZA=Südafrika, RUS=Russland, LS=Lesotho

<sup>b</sup> Unterteilung in Dunit, Harzburgit und Lherzololith nach Streckeisen (1976)

<sup>c</sup> Berechnung basiert auf Orthopyroxenanalysen von Woodland (unveröffentlichte Daten)

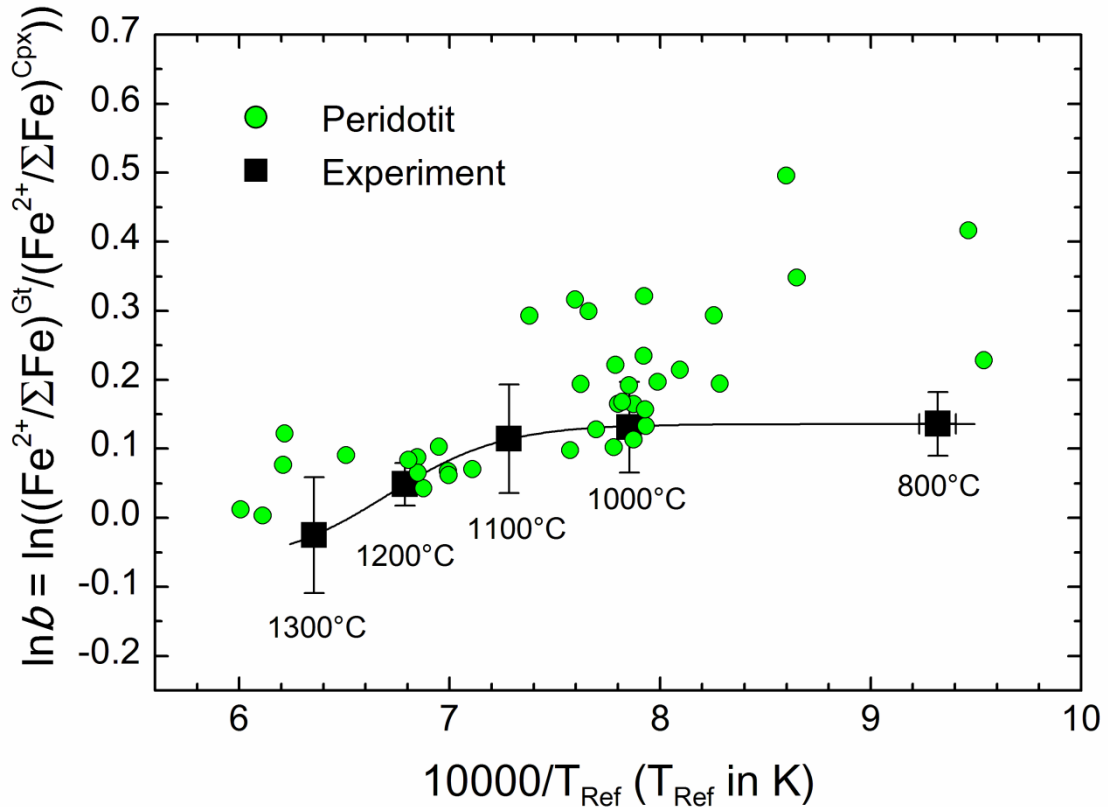
Abb. 5.17 zeigt, dass die Fe-Oxidationszustände der experimentellen Klinopyroxene ( $13.3 \pm 5.4\%$  bis  $22.2 \pm 3.4\%$ ) mit den Oxidationszuständen der meisten der natürlichen Klinopyroxene ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ : 10-24%) gut übereinstimmen: In beiden Fällen ist eine Abnahme der  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse mit steigender  $T_{\text{Ref}}$  bemerkbar. In 8 der 38 Peridotite zeigen die Klinopyroxene deutlich höhere Werte von 29-41%  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  als die experimentellen Phasen auf. Der Grund für die Abweichungen ist nicht klar. Eine unvollständige Gleichgewichtseinstellung in diesen natürlichen Klinopyroxenen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.



**Abb. 5.17:** Vergleich der  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse der experimenteller Proben mit denen natürlicher Granat-Peridotite aus der Literatur (Quellen siehe Tabelle 5.8) bezogen auf die Referenztemperatur ( $T_{\text{Ref}}$ ). Näheres siehe Text.

Wie bei den experimentellen Granaten so ist auch bei den natürlichen Phasen der Fe-Oxidationszustand im Temperaturbereich 800-1100°C nahezu konstant, steigt ab 1100°C jedoch an (Abb. 5.17). Auffällig ist, dass die natürlichen Granate im gesamten Temperaturbereich Fe-Oxidationszustände aufweisen, welche konstant um etwa 6%  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  niedriger sind als die der synthetischen Kristalle. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass sie aufgrund ihres deutlich niedrigeren Ca-Gehaltes ( $X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}}$ : 0.13-0.16) weniger  $\text{Fe}^{3+}$  in Form einer Andraditkomponenten ( $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) einbauen als die experimentell erzeugten Granate ( $X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}}$ : 0.20-0.30). Für die Geothermometrie fällt dieser Unterschied jedoch kaum ins Gewicht: Die  $\ln b$ -Werte der meisten

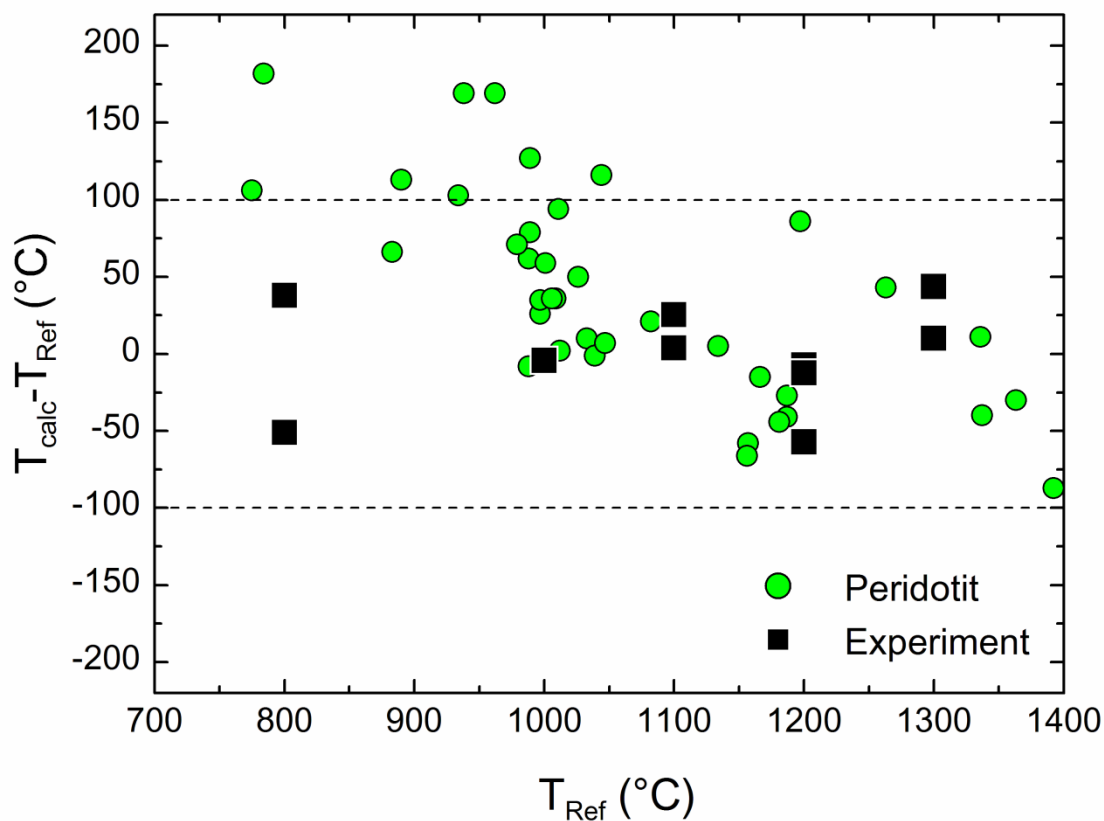
natürlichen Proben entsprechen etwa denen der Experimente (Abb. 5.18). Nur diejenigen Granat-Peridotite, deren Klinopyroxene durch hohe  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse gekennzeichnet sind, weichen davon ab.



**Abb. 5.18:** Vergleich der  $\ln b$ -Werte der experimentellen Proben mit denen der Granat-Peridotite (berechnet aus Literaturdaten, die in Tabelle 5.8 aufgelistet sind) bezogen auf die Referenztemperatur ( $T_{\text{Ref}}$ ). Näheres siehe Text.

In der Mehrheit der Fälle stimmen die mit dem  $\Sigma\text{Fe}$ -Gehalt nach Krogh (1988) berechneten Equilibrierungstemperaturen  $T_{\text{calc}}$  mit  $T_{\text{Ref}}$  innerhalb  $\pm 100^\circ\text{C}$  überein (Abb. 5.19). Im Vergleich zu den Experimenten, die keine Systematik erkennen lassen, scheinen einige der Peridotite, die durch  $780^\circ\text{C} < T_{\text{Ref}} < 1100^\circ\text{C}$  gekennzeichnet sind, Granat-Klinopyroxen-Equilibrierungstemperaturen zu liefern, die die Temperatur leicht überschätzen. Aus Abb. 5.20 geht hervor, dass diese Temperaturdifferenz ( $\Delta T = T_{\text{calc}} - T_{\text{Ref}}$ ) mit dem Na-Gehalt im Klinopyroxen korreliert. In natürlichen Klinopyroxenen kann Na hauptsächlich in Form einer Jadeitkomponente ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) oder einer Ägirinkomponente ( $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ) eingebaut sein. Da die Jadeitkomponente nur bei hohen, in peridotitischen Klinopyroxenen nicht beobachteten Jadeitgehalten von  $> 70$  mol% Einfluss auf die  $\text{Fe}^{2+}$ -Mg Austauschreaktion haben kann (Koons 1984), ist die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  sehr wahrscheinlich auf eine mit abnehmender Temperatur steigenden

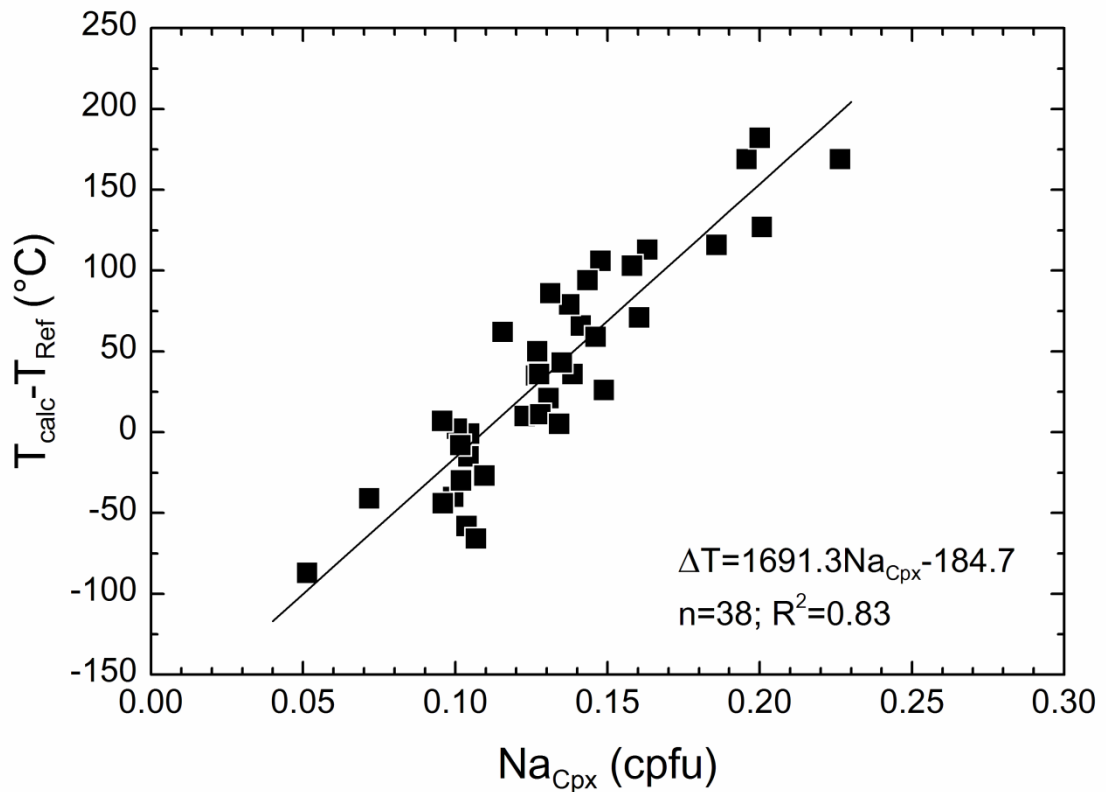
Ägirinkomponente zurückzuführen: Steigt der Ägiringehalt, nimmt der  $\text{Fe}^{3+}$ - und folglich auch der Gesamteisengehalt zu, was zu einer Abnahme des  $K_D$ -Werts führt und verglichen mit den Na-freien, experimentellen Proben in höheren Granat-Klinopyroxen-Equilibrierungstemperaturen der Granat-Peridotite resultiert.



**Abb. 5.19:** Auftragung der Differenz zwischen der nach Krogh (1988) mit dem Gesamteisengehalt berechneten Temperatur ( $T_{\text{calc}}$ ) und der Referenztemperatur ( $T_{\text{Ref}}$ ) gegen  $T_{\text{Ref}}$  für natürliche Granat-Peridotite (basierend auf Literaturdaten, siehe Tabelle 5.8) und die in Graphit-Pt-Kapseln durchgeführten Experimente. Näheres siehe Text.

Nach der in Abb. 5.20 dargestellten Regressionsgeraden resultiert für Granat-Peridotite mit  $0.05 < \text{Na}_{\text{Cpx}}(\text{cpfu}) < 0.17$  eine Temperaturabweichung  $\Delta T$  von innerhalb  $\pm 100$  °C, was einen noch vernachlässigbaren Fehler darstellt. Daher ist für diese Granat-Peridotite eine Na-Korrektur nicht notwendig. Die beobachtete Korrelation zwischen  $\Delta T$  und dem Na-Gehalt im Klinopyroxen deutet darauf hin, dass dies jedoch für stark Na-reiche Peridotite und insbesondere für Eklogite unerlässlich sein könnte. Letztere haben im Vergleich zu Granat-Peridotiten für gewöhnlich einen doppelt so hohen Na-Gehalt im Klinopyroxen ( $> 0.5$  cpfu) und können damit eine *potentiell* höhere Ägirinkomponente aufweisen.



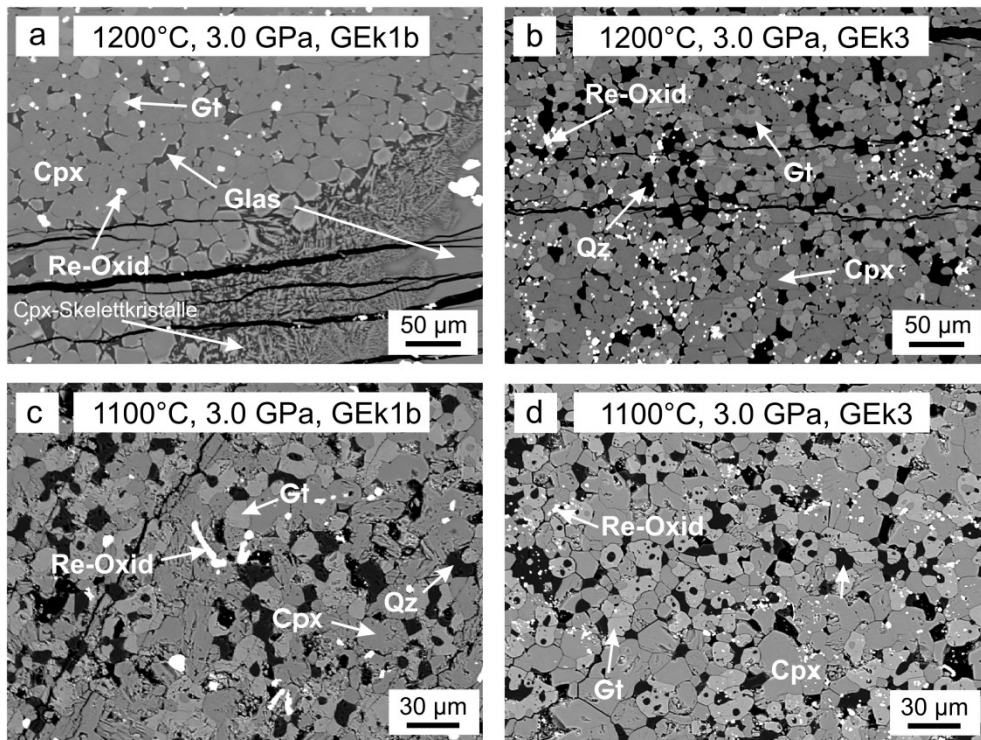


**Abb. 5.20:** Auftragung der Differenz zwischen der nach Krogh (1988) mit dem  $\Sigma$ Fe-Gehalt berechneten Temperatur ( $T_{calc}$ ) und der nach Taylor (1998) berechneten Referenztemperatur ( $T_{Ref}$ ) gegen den Na-Gehalt im Klinopyroxen ( $Na_{Cpx}$  in cpfu basierend auf 6 O-Atome) für natürliche Granat-Peridotite (basierend auf den Literaturdaten in Tabelle 5.8).

## 5.2 Versuche bei hohen Sauerstoffugazitäten (Re-Pt-Kapseln)

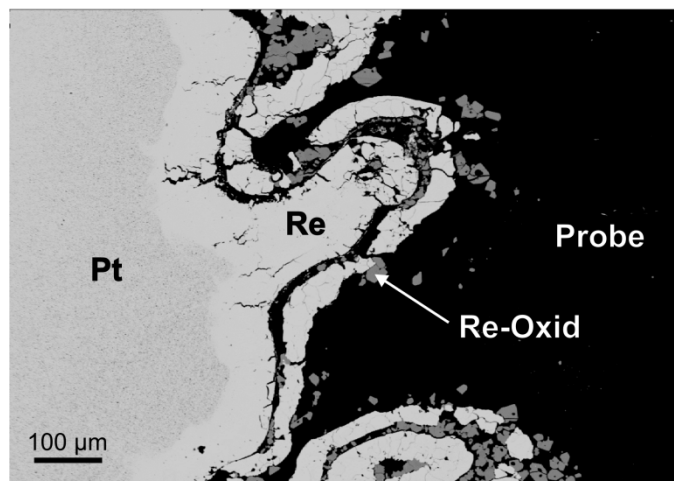
### 5.2.1 Syntheseergebnisse

Alle Experimente lieferten die für die Geothermometrie relevanten Phasen Granat und Klinopyroxen (Abb. 5.21). Diese sind von Re-Oxidpartikeln umgeben oder beinhalten letztere in Form von Einschlüssen (Abb. 5.21a-d). In allen Proben ist zudem Glas vorzufinden. Während das Glas in den Proben HPE11-3, HPE13 und HPE12 ausschließlich auf Bereiche am Kontakt zur Re-Innenauskleidung beschränkt ist, findet man es in HPE11-1b auch in der Mitte der Probe. Der Großteil dieser Probe besteht aus Klinopyroxenkristallen, in deren Zwickeln Glas (intergranulare Schmelze) vorzufinden ist, während Granat in verhältnismäßig geringen Mengen (ausschließlich in Bereichen am oberen Kontakt zur Kapselwandung) beobachtet wird (Abb. 5.21a). Als zusätzliche Phase tritt in den Proben HPE11-3, HPE13 und HPE12 Quarz auf (Abb. 5.21b-d).



**Abb. 5.21:** BSE-Aufnahmen der Proben HPE11-1b (a), HPE11-3 (b), HPE13 (c) und HPE13 (d).

In allen Experimenten war zu beobachten, dass die ursprünglich nur aus Re-Metall bestehende Innenauskleidung nach dem Versuch Bereiche mit Re-Oxid aufweist, wie in Abb. 5.22 anhand der Probenkapsel HPE11 zu sehen ist.



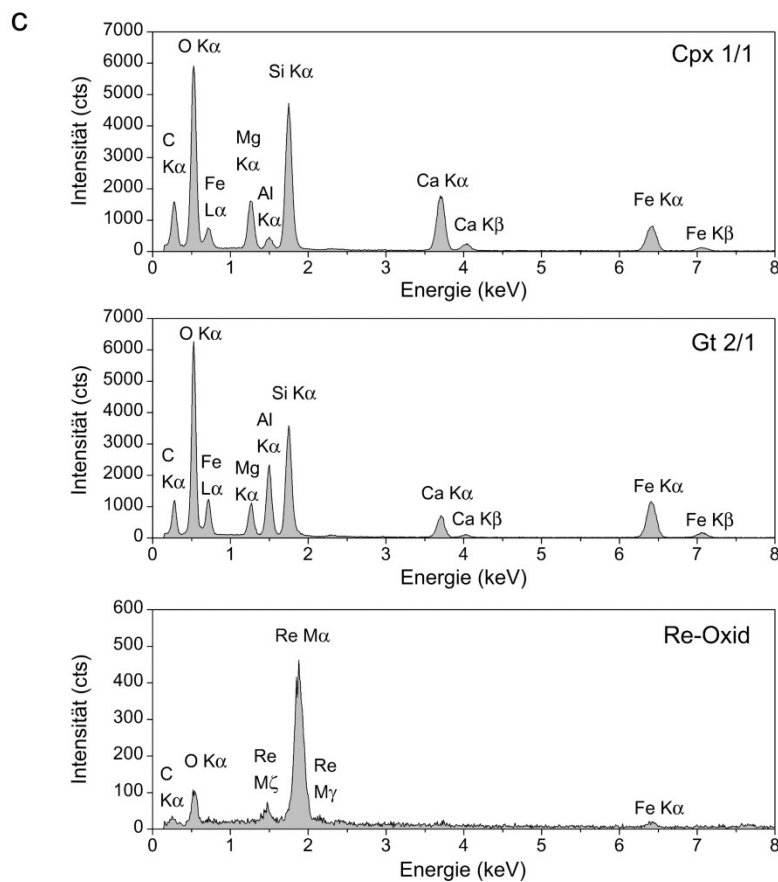
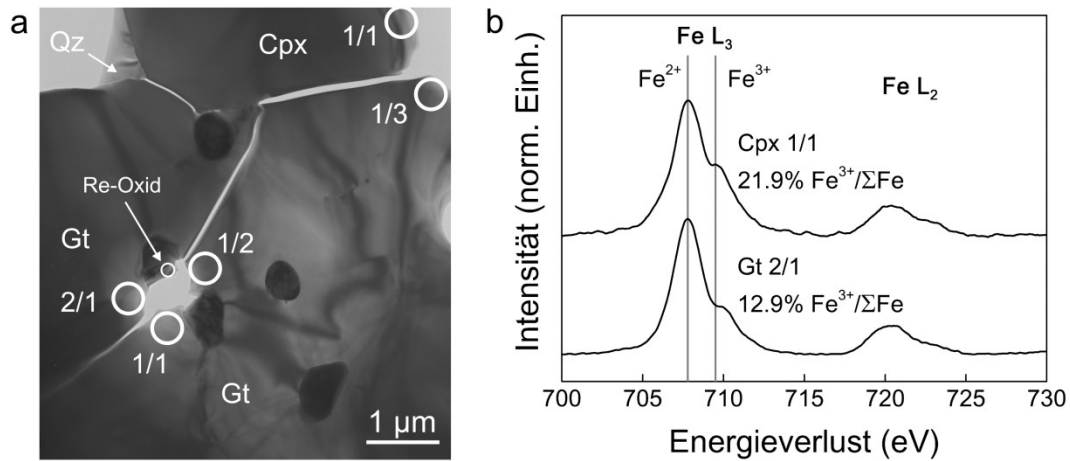
**Abb. 5.22:** BSE-Aufnahme der Probenkapselwandung des Experiments HPE11. Die Koexistenz von Re und Re-Oxid impliziert die Einstellung einer Sauerstoffugazität, die der des Re-ReO<sub>2</sub>-Puffers entspricht.

Aufgrund der Koexistenz von Re und Re-Oxid ist davon auszugehen, dass sich eine Sauerstofffugazität eingestellt hat, die der des Re-ReO<sub>2</sub>-Sauerstoffpuffergleichgewichts entspricht.

### 5.2.2 Fe<sup>3+</sup>/ΣFe-Verhältnisse in Klinopyroxen und Granat

Typische Bereiche, die mit EELS analysiert wurden, sind am Beispiel einer Hellfeldaufnahme an Probe HPE12 in Abb. 5.23a gezeigt. Die entsprechenden EEL-Spektren zweier ausgewählter Messbereiche, je ein Bereich in Klinopyroxen und einer in Granat, sind Abb. 5.23b zu entnehmen (dazu gehörige EDX-Spektren, siehe Abb. 5.23c). An diesen Spektren ergab die Quantifizierung nach van Aken et al. (1998) 21.9 % Fe<sup>3+</sup>/ΣFe für Klinopyroxen und 12.9 % für Granat. Die quantitativen Resultate aller Messungen sind in Tabelle 5.9 und Tabelle 5.10 für Klinopyroxen bzw. Granat aufgeführt.

Leider war es in keinem der in Re-Pt-Kapseln durchgeführten Experimente möglich, ein Granat-Klinopyroxen-Paar nahe der gemeinsamen Korngrenze zu beproben, da die entsprechenden Bereiche nicht dünn genug waren, um durch eine Entfaltung des Mehrfachstreuspektrums das Einzelstreuspektrum zu berechnen. Aufgrund der Tatsache, dass die in *Graphit-Pt-Kapseln* – unter *den gleichen Bedingungen* (Startmaterial, Versuchslaufzeit, Temperatur) wie die hier charakterisierten *Re-Pt-Kapsel-Experimente* – durchgeführten Versuche, *gemittelte Fe<sup>3+</sup>/ΣFe-Verhältnisse* erzielten, die innerhalb der Standardabweichung *mit dem Gleichgewichtswert* unter Berücksichtigung des damit verbundenen Fehlers *übereinstimmen* (siehe Anhang A7), wurden die *Mittelwerte herangezogen* um den *Fe-Oxidationszustand* der in *Re-Pt-Kapseln* durchgeführten Experimente zu charakterisieren (mit der Standardabweichung als Fehler): Die so ermittelten Fe-Oxidationszustände betragen für Klinopyroxen 27.5±6.0% Fe<sup>3+</sup>/ΣFe (1200°C, GEk3), 22.7±2.0% Fe<sup>3+</sup>/ΣFe (1100°C, GEk1b) und 22.2±1.0% Fe<sup>3+</sup>/ΣFe (1100°C, GEk3) sowie für Granat 13.1±1.3% Fe<sup>3+</sup>/ΣFe (1200°C, GEk3), 13.4±2.3% Fe<sup>3+</sup>/ΣFe (1100, GEk1b) und 13.9±2.1% Fe<sup>3+</sup>/ΣFe (1100°C, GEk3).



**Abb. 5.23:** a TEM-Hellfeldaufnahme typischer, mittels EELS und EDX charakterisierter Probenbereiche (*weiße Kreise*) in Granat (Gt) und Klinopyroxen (Cpx) der Probe HPE12. Das Vorhandensein von Re-Oxidpartikeln zeigt, dass sich während des Experiments eine hohe Sauerstoffugazität eingestellt hat. EEL- und EDX-Spektren ausgewählter Messbereiche sind in **b** bzw. **c** gezeigt (die detektierten C-Gehalte entstammen aus dem Pumpensystem und nicht aus den analysierten Phasen). Die EEL-Spektren wurden nach van Aken et al. (1998) bearbeitet, um das  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnis zu bestimmen, welches mit einem absoluten Fehler von  $\pm 5\%$  verbunden ist (van Aken et al. 1998). Die *grauen, vertikalen Linien* entsprechen Peakpositionen nach Garvie et al. (1994) und kennzeichnen Bereiche der  $L_3$ -Kante, die auf  $\text{Fe}^{2+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$  zurückgehen.

**Tabelle 5.9:** Gemessene  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse in Klinopyroxen

Probe	Korn Nr./Messung Nr.	$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ (%) <sup>a</sup>
HPE11-3	1/1	31.0
HPE11-3	1/2	24.5
HPE11-3	2/1	36.2
HPE11-3	3/1	24.3
HPE11-3	4/1	21.6
$\mu\pm 1\sigma$		27.5±6.0
HPE12	1/1	21.9
HPE12	1/2	21.8
HPE12	1/3	25.3
HPE12	1/4	19.4
HPE12	2/1	24.9
HPE12	2/2	22.8
HPE12	3/1	22.6
$\mu\pm 1\sigma$		22.7±2.0
HPE13	1/1	20.9
HPE13	2/1	19.5
$\mu\pm 1\sigma$		20.2±1.0

<sup>a</sup> Ermittelt nach der Methode von van Aken et al. (1998); behaftet mit einem absoluten Fehler von  $\pm 5\%$   $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$

**Tabelle 5.10:** Gemessene  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse in Granat

Probe	Korn Nr./Messung Nr.	$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ (%) <sup>a</sup>
HPE11-3	1/1	12.2
HPE11-3	2/1	14.0
$\mu\pm 1\sigma$		13.1±1.3
HPE12	1/1	15.1
HPE12	1/2	12.2
HPE12	1/3	10.5
HPE12	2/1	12.9
HPE12	3/1	12.7
HPE12	3/2	16.9
$\mu\pm 1\sigma$		13.4±2.3
HPE13	1/1	17.3
HPE13	1/2	12.9
HPE13	1/3	13.1
HPE13	2/1	15.5
HPE13	3/1	12.6
HPE13	4/1	12.0
$\mu\pm 1\sigma$		13.9±2.1

<sup>a</sup> Ermittelt nach der Methode von van Aken et al. (1998); behaftet mit einem absoluten Fehler von  $\pm 5\%$   $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$

### 5.2.3 Hauptelementzusammensetzung und berechnete Equilibrierungstemperaturen

Die mittels EMS-Analytik bestimmte chemische Zusammensetzung der Granate und Klinopyroxene inklusive der für die Geothermometrie relevanten petrologischen Parameter und der nach Krogh (1988) berechneten Granat-Klinopyroxen-Equilibrierungstemperaturen sind Tabelle 5.11 zu entnehmen. Die Equilibrierungstemperaturen, die mit dem Gesamteisengehalt berechnet wurden, sind *geringfügig* um 52-70°C höher als die experimentellen Temperaturen, während die mit dem Fe<sup>2+</sup>-Gehalt ermittelten Temperaturen die experimentelle Bedingungen innerhalb ±30°C reproduzieren.

**Tabelle 5.11:** Chemische Zusammensetzung und berechnete Equilibrierungstemperaturen

<b>Probe</b>	<b>HPE11-1b</b>		<b>HPE11-3</b>	
T(°C), P(GPa)	1200, 3.0		1200, 3.0	
Startmaterial	GEK1b		GEK3	
Phase (n)	Gt (11)	Cpx (18)	Gt (19)	Cpx (23)
MgO	9.84(15)	13.05(11)	9.69(21)	12.88(11)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.33(8)	3.91(5)	21.36(8)	4.03(6)
CaO	8.07(11)	18.35(9)	8.52(13)	18.74(9)
SiO <sub>2</sub>	40.41(6)	52.04(12)	40.15(11)	51.81(23)
FeO <sub>tot</sub>	22.21(18)	13.72(20)	21.99(20)	13.43(11)
Summe	101.86(8)	101.07(20)	101.71(18)	100.90(27)
Fe <sup>3+</sup> /ΣFe <sup>b</sup>	n.b.	n.b.	13.1±1.3	27.5±6.0
K <sub>D</sub>	2.15±0.05		2.18±0.06	
K <sub>D</sub> <sup>*</sup>	n.b.		2.61±0.23	
X <sub>Ca</sub> <sup>Gt</sup>	0.206±0.003		0.217±0.003	
X <sub>Ca</sub> <sup>Gt*</sup>	n.b.		0.231±0.004	
T <sub>calc</sub> (ΣFe) <sup>c</sup> (°C)	1259		1270	
T <sub>calc</sub> (Fe <sup>2+</sup> ) <sup>c</sup> (°C)	n.b.		1173	
T <sub>calc</sub> (ΣFe)-T <sub>exp</sub> (°C)	59		70	
T <sub>calc</sub> (Fe <sup>2+</sup> )-T <sub>exp</sub> (°C)	n.b.		-27	

<b>Probe</b>	<b>HPE13</b>		<b>HPE12</b>	
T(°C), P(GPa)	1100, 3.0		1100, 3.0	
Startmaterial	GEK1b		GEK3	
Phase (n)	Gt (8)	Cpx (13)	Gt (12)	Cpx (11)
MgO	8.20(14)	12.48(13)	8.82(27)	12.90(14)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.99(13)	3.02(12)	21.14(20)	3.20(4)
CaO	8.56(10)	19.45(18)	8.66(18)	20.05(10)
SiO <sub>2</sub>	39.62(13)	51.84(12)	40.04(10)	52.13(18)
FeO <sub>tot</sub>	24.40(23)	14.16(29)	23.14(44)	12.86(30)
Summe	101.77(18)	100.95(18)	101.81(13)	101.14(25)
Fe <sup>3+</sup> /ΣFe <sup>b</sup>	13.9±2.1	20.2±1.0	13.4±2.3	22.7±2.0
K <sub>D</sub>	2.62±0.08		2.63±0.12	
K <sub>D</sub> <sup>*</sup>	2.82±0.12		2.93±0.17	
X <sub>Ca</sub> <sup>Gt</sup>	0.219±0.002		0.222±0.005	
X <sub>Ca</sub> <sup>Gt*</sup>	0.235±0.004		0.237±0.006	
T <sub>calc</sub> (ΣFe) <sup>c</sup> (°C)	1152		1154	
T <sub>calc</sub> (Fe <sup>2+</sup> ) <sup>c</sup> (°C)	1129		1116	
T <sub>calc</sub> (ΣFe)-T <sub>exp</sub> (°C)	52		54	
T <sub>calc</sub> (Fe <sup>2+</sup> )-T <sub>exp</sub> (°C)	29		16	

Der in Klammern angegebene Wert entspricht der Standardabweichung aus n EMS-Analysen, wobei die letzten Stellen aufgeführt sind.

n.b.=nicht bestimmt

<sup>a</sup> Kationen pro Formeleinheit (cpfu), normiert auf 12 O-Atome für Granat und 6 O-Atome für Klinopyroxen (Berechnung mit ΣFe=Fe<sup>2+</sup>)

<sup>b</sup> Mittelwert der nach van Aken et al. (1998) bestimmten Fe<sup>3+</sup>/ΣFe-Verhältnisse (in %) mit 1σ-Fehler

<sup>c</sup> nach Krogh (1988) berechnete Equilibrierungstemperaturen

$K_D = (\Sigma Fe/Mg)^{Gt} / (\Sigma Fe/Mg)^{Cpx}$ ;  $K_D^* = (Fe^{2+}/Mg)^{Gt} / (Fe^{2+}/Mg)^{Cpx}$

$X_{Ca}^{Gt} = (Ca / (Ca + Mg + \Sigma Fe))^{Gt}$ ;  $X_{Ca}^{Gt*} = (Ca / (Ca + Mg + Fe^{2+}))^{Gt}$

## 5.2.4 Diskussion

Bis auf eine Ausnahme stimmen die Mittelwerte der gemessenen  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse innerhalb ihrer Standardabweichung ( $1\sigma$ ) mit der in Graphit-Pt-Kapseln ermittelten Gleichgewichtswerten unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen überein. Nur Klinopyroxen der Probe HPE11-3 weist mit  $27.5\pm 6.0\%$   $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  einen leicht höheren Wert auf als der entsprechende Gleichgewichtswert von  $17.6\pm 1.1\%$   $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ , wobei auf  $2\sigma$ -Niveau ebenfalls eine Übereinstimmung gegeben ist. Die Tatsache, dass sich trotz Einsatzes eines Re- $\text{ReO}_2$ -Puffers keine signifikant höheren  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse stabilisiert haben als in Graphit-Pt-Kapseln kam zunächst unerwartet, da der Unterschied bezüglich der anzunehmenden Sauerstoff fugazität zwischen beiden Versuchsreihen mit mindestens 2.5  $\log f\text{O}_2$ -Einheiten (siehe Kapitel 3.1) deutlich ausgeprägt ist. Prinzipiell gibt es dafür 3 mögliche Erklärungen:

- a) Mindestens ein Puffergleichgewicht hat sich nicht eingestellt.
- b) Es gibt eine zusätzliche, hochoxydierte Phase deren  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration einen höheren Oxidationszustand der Gesamtprobe bilanzieren kann.
- c) Trotz hoher Sauerstoff fugazität konnte ein Großteil des  $\text{Fe}^{2+}$  nicht oxidiert werden.

Fall a) kann ausgeschlossen werden, da das Vorhandensein von Graphit und die Abwesenheit von metallischem Eisen in den mit Graphit-Pt-Kapseln durchgeführten Experimenten  $f\text{O}_2$ -Bedingungen von  $\text{IW} < f\text{O}_2 \leq \text{GCO}$  impliziert (siehe Kapitel 5.1.1) und die Koexistenz von Re und Re-Oxid (Abb. 5.22) in allen mittels Re-Pt-Kapseln durchgeführten Versuchen auf die Einstellung des Re- $\text{ReO}_2$ -Puffers und der damit verbundenen hohen Sauerstoff fugazität hindeutet (siehe Kapitel 5.2.1).

Als zusätzliche Phase ist in den Re-Pt-Kapsel-Experimenten ein Glas zu beobachten. Eine EMS-Analyse des in Probe HPE12 befindlichen Glases ergab folgende Zusammensetzung: 2.57 Gew.-% MgO, 8.15 Gew.-% CaO, 61.55 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 7.72 Gew.-%  $\text{FeO}_{\text{tot}}$ , 11.32 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und eine Summe von 91.31 Gew.-%. Aufgrund der Tatsache, dass EDX-Spektren dieser Schmelze Re-Gehalte zeigten, ist davon auszugehen, dass die „fehlenden“ Gew.-% einem  $\text{ReO}_2$ -Gehalt von 8.69 Gew.-% entsprechen. Kann das Vorhandensein dieses Glases ein hohes  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnis der Gesamtprobe erklären, bzw. ist Möglichkeit b) anzunehmen? Dies soll nun anhand einer stark vereinfachten Massenbilanz beantwortet werden. Unter der Annahme, dass sich Eisen nur in Granat, Klinopyroxen und dem Glas befindet, jede Phase grob geschätzt 1/3 zum Volumen beiträgt, in dem Eisen eingebaut ist und das Glas ein  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnis von 100% aufweist, würde die gesamte Probe durch einen Oxidationszustand von ca. 32 %  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  charakterisiert



sein (berechnet aus der oben angegebenen EMS-Analyse des Glases und den in Tabelle 5.11 aufgelisteten Granat- und Klinopyroxenanalysen für Probe HPE12). Das entspricht in etwa dem Oxidationszustand des verwendeten Ausgangsglases GEk3 (27.1 %  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ). Selbst wenn alles Eisen im Glas in dreiwertiger Form vorliegen würde, könnte es kein hohes  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnis in der Probe erklären. Der  $\Sigma\text{Fe}$ -Gehalt des Glases ist zu niedrig. Da keine weitere Phase beobachtet wurde, die Eisen (und damit verbunden potentiell  $\text{Fe}^{3+}$ ) in signifikanten Mengen einbauen kann, fällt Möglichkeit b) als Erklärungshypothese weg.

Da die Möglichkeiten a) und b) den Sachverhalt nicht erklären können, ist Fall c) anzunehmen, nämlich, dass das in Granat und Klinopyroxen befindliche Fe der in Re-Pt-Kapseln synthetisierten Proben trotz höheren Sauerstoffugazitäten nicht mehr oxidiert werden kann als in den Phasen, die in Graphit-Pt-Kapseln bei eindeutig niedrigeren Sauerstoffugazitäten hergestellt wurden. Da jeweils die gleiche Ausgangszusammensetzung verwendet wurde und die Mineralparagenese der beiden Versuchsreihen identisch ist, ist davon auszugehen, dass das  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnis bei den untersuchten Bedingungen

- a) vorwiegend durch die chemische Zusammensetzung des Systems bestimmt wird und nicht kontinuierlich mit der Sauerstoffugazität variiert,
- oder dass
- b) erst ab einem gewissen Schwellenwert die Sauerstoffugazität Einfluss auf den Fe-Oxidationszustand der beiden Phasen ausübt, wobei dieser Wert in den Re-Pt-Kapseln unterschritten wurde.

Die Gründe zu beleuchten, warum es trotz hoher Sauerstoffugazität nicht zur Oxidation kam, würde weitere Versuche im System CFFMAS erfordern, bei denen entweder die Zusammensetzung des Gesamtsystems (z.B. der Ca- oder Al-Gehalt) geändert wird oder bei denen noch höhere Sauerstoffugazitäten erzeugt werden.

Aufgrund der Tatsache, dass die  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse der in Re-Pt-Kapseln erzeugten Phasen denen der in Graphit-Pt-Kapseln synthetisierten Kristalle entsprechen und somit die Bedingungen der Experimente, die zur Kalibration des Thermometers herangezogen wurden, widerspiegeln, wird auch die *experimentelle Temperatur* der bei hohen Sauerstoffugazitäten durchgeführten Experimente durch die Berechnung nach Krogh (1988) *reproduziert*. Die beobachtete, *geringe* Überschätzung der experimentellen Temperatur von 52-70°C im Falle einer Berechnung, bei welcher der  $\Sigma\text{Fe}$ -Gehalt herangezogen wird, ist – im Vergleich zu den Experimenten der ersten Versuchsreihe – auf eindeutig höhere MgO-Gehalte im Granat zurückzuführen (vgl. Tabelle 5.11 mit 5.5), die eine Erniedrigung des  $K_D$ -Werts zur Folge haben:

Beispielsweise zeigt die Probe HPE11-3 (1200°C, GEK3, Re-Pt-Kapsel) einen MgO-Gehalt im Granat von 9.69(21) Gew.-% und einen  $K_D$ -Wert von  $2.18 \pm 0.06$  auf, während die Probe HPE06-3 (1200°C, GEK3, Graphit-Pt-Kapsel) einen MgO-Gehalt im Granat von 8.19(12) Gew.-% und einen  $K_D$ -Wert von  $2.64 \pm 0.09$  aufweist. Es könnte sich hierbei um einen Effekt handeln, der auf eine Interaktion der Schmelze mit dem Granat zurückzuführen ist, welche dem Granat verhältnismäßig mehr Ca und Fe entzieht als Mg. Die Tatsache, dass das Glas in Probe HPE12 eine komplementäre Systematik in seiner Zusammensetzung erkennen lässt, nämlich höhere CaO- und  $\text{FeO}_{\text{tot}}$ -Gehalte (8.15 Gew.-% bzw. 7.72 Gew.-%) im Vergleich zum MgO-Gehalt (2.57 Gew.-%), scheint diesen Schluss zu unterstützen. In diesem Kontext ist die bessere Reproduzierbarkeit der experimentellen Temperatur im Falle einer Temperaturberechnung, bei der der  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteil benutzt wird, verständlich: Die systematische Unterschätzung der experimentellen Temperatur bei Berechnungen mit  $\text{Fe}^{2+}$  im Temperaturbereich  $800 \text{ °C} \leq T_{\text{exp}} \leq 1200 \text{ °C}$  (siehe Kapitel 5.1.6 und 5.1.7.1) wirkt der durch den Einfluss der Schmelze resultierenden Überschätzung entgegen.

---

## 6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

---

In dieser Arbeit wurden Proben eklogitischer Zusammensetzung im System CaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CFFMAS) mit einem Hauptphasenbestand von Klinopyroxen, Granat und Quarz bei einem Druck von 3.0 GPa und Temperaturen von 1000-1300°C in einer Belt-Apparatur und bei 2.5 GPa und 800°C in einer Stempel-Zylinder-Apparatur hergestellt. Die Laufzeiten der Synthesen betragen 3 Tage (bei 1300°C) bis ungefähr 2 Monate (bei 800°C). Als Ausgangsmaterialien für die Probenherstellung dienten CFFMAS-Gläser unterschiedlichen Fe-Oxidationszustandes oder eine Mischung aus synthetischem Fayalit und einem CMAS-Glas. In der ersten Versuchsreihe erfolgten die Experimente in einer Graphitkapsel, die in eine Pt-Kapsel eingeschweißt wurde (Graphit-Pt-Kapsel): Durch das Vorhandensein von Graphit wurden niedrige Sauerstoffugazitäten ähnlich derer erzeugt, mit denen natürliche Granat-Peridotite im Gleichgewicht sind. Um den Einfluss der Sauerstoffugazität auf das Granat-Klinopyroxen-Geothermometer zu untersuchen, wurden bei einem Druck von 3.0 GPa und Temperaturen von 1100°C und 1200°C Experimente in mit Re ausgekleideten Pt-Kapseln (Re-Pt-Kapseln) unter Zugabe einer Re-ReO<sub>2</sub> Mischung durchgeführt, die Sauerstoffugazitäten erzeugen, welche mindestens 2.5 Größenordnungen höher sind als diejenigen, die unter gleichen Bedingungen in Graphit-Pt-Kapseln erwartet werden.

Die Proben wurden mittels EELS hinsichtlich ihres Fe-Oxidationszustandes und mittels EMS bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung analysiert. Die in Graphit-Pt-Kapseln synthetisierten Proben wurden zusätzlich mit EDX/TEM auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht.

Die Ergebnisse der bei niedriger Sauerstoffugazität in Graphit-Pt-Kapseln im System CFFMAS durchgeführten Experimente zeigen, dass sowohl Klinopyroxen als auch Granat signifikante Fe<sup>3+</sup>/ΣFe-Verhältnisse aufweisen: Im Klinopyroxen variieren sie zwischen 22.2±3.4% Fe<sup>3+</sup>/ΣFe bei 800°C und 13.3±5.4% Fe<sup>3+</sup>/ΣFe, wobei in diesem Temperaturbereich aus der Lage der Datenpunkte eine Abnahme des Fe<sup>3+</sup>/ΣFe-Verhältnisses mit steigender Temperatur zu erkennen ist. Im Granat variiert der Fe-Oxidationszustand zwischen 10.8±1.5% Fe<sup>3+</sup>/ΣFe bei 800°C und 15.4±4.7% Fe<sup>3+</sup>/ΣFe bei 1300°C. Die Ergebnisse der im Mikrometerbereich durchgeführten EMS-Messungen sind mit denen der im Submikrometerbereich ausgeführten EDX-Analysen konsistent. Da erstere jedoch genauer sind, wurden sie für alle folgenden Berechnungen verwendet. Granat-Klinopyroxen-Equilibrierungstemperaturen nach Krogh (1988), die unter Anwendung des ΣFe-Gehalts berechnet wurden, reproduzieren die experimentelle Temperatur innerhalb von ±60°C. Dies lässt auf eine Konsistenz der hier beschriebenen Experimente mit denjenigen schließen, die

---

Krogh (1988) für seine Kalibration verwendete. Nutzt man nur den  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt beider Phasen für die Temperaturberechnung, weichen die berechneten Temperaturen von den experimentellen systematisch ab. Da mit einer durchschnittlichen Unterschätzung der experimentellen Temperatur ( $T_{\text{exp}}$ ) von  $33^\circ\text{C}$  bei  $800^\circ\text{C} \leq T_{\text{exp}} \leq 1200^\circ\text{C}$  und einer Überschätzung von durchschnittlich  $77^\circ\text{C}$  bei  $T_{\text{exp}} = 1300^\circ\text{C}$  der systematische Fehler relativ gering ist, *besteht zumindest für das System CFFMAS unter den hier untersuchten Bedingungen keine Notwendigkeit das Thermometer unter Berücksichtigung des Fe-Oxidationszustandes neu zu kalibrieren*. Auch aus dem Vergleich der Auftragungen der Verteilungskoeffizienten  $\ln K_D^*$  (mit  $\text{Fe}^{2+}$  berechnet) und  $\ln K_D$  (mit  $\Sigma\text{Fe}$  berechnet) gegen die inverse Temperatur geht dies hervor.

Der Vergleich der experimentellen Daten mit Literaturdaten natürlicher Granat-Peridotite zeigt, dass die experimentellen und die meisten natürlichen, peridotitischen Klinopyroxene annähernd gleiche  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse aufweisen. Einige natürliche Klinopyroxene zeigen jedoch höhere Werte auf, während die natürlichen Granate ein konstant um etwa 6% niedrigeres  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnis zeigen als die experimentellen Kristalle. Die Mehrheit der nach Krogh (1988) mit dem Gesamteisengehalt bestimmten Equilibrierungstemperaturen stimmen innerhalb  $\pm 100^\circ\text{C}$  mit den Temperaturen überein, die mit Hilfe des als zuverlässig geltenden Zwei-Pyroxen-Thermometers von Taylor (1998) ermittelt wurden. Der Unterschied zwischen der nach Krogh (1988) mit dem  $\Sigma\text{Fe}$ -Gehalt berechneten Temperatur und dieser Referenztemperatur variiert jedoch mit dem Na-Gehalt im Pyroxen und sehr wahrscheinlich mit der damit verbundenen Ägirinkomponente. Während der Fehler in der Temperaturbestimmung von Granat-Peridotiten mit einem Na-Gehalt im Klinopyroxen von  $0.05 < \text{Na}_{\text{Cpx}} (\text{cpfu}) < 0.17$  vernachlässigbar ist, könnte bei Eklogiten, die für gewöhnlich einen über doppelt so hohen Na-Gehalt im Pyroxen als Peridotite aufweisen, eine Korrektur des Granat-Klinopyroxen-Thermometers oder eine Neukalibrierung im Na-reichen System erforderlich sein. Insofern sollte die experimentelle Untersuchung der Fe-Oxidationszustände in Granat und Klinopyroxen im Na-reichen System ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) Gegenstand zukünftiger Forschung sein.

Die in Re-Pt-Kapseln unter Verwendung einer Re- $\text{ReO}_2$ -Puffermischung synthetisierten Granate und Klinopyroxene weisen  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse auf, die denen der in Graphit-Pt-Kapseln hergestellten Phasen entsprechen. Temperaturen, die nach Krogh (1988) berechnet wurden, reproduzieren die experimentelle Temperaturbedingung, wobei unter Vernachlässigung des Fe-Oxidationszustandes eine *geringe* Überschätzung von  $52-70^\circ\text{C}$  zu bemerken ist, die vermutlich auf einen Einfluss der in allen Experimenten vorhandenen Schmelze auf die Zusammensetzung der Granate zurückzuführen ist. Die Tatsache, dass trotz deutlich unterschiedlicher Sauerstoffugazitäten in etwa die gleichen  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse in den Phasen

der beiden Versuchsreihen erzeugt wurden, wird dahingehend interpretiert, dass das  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnis bei isobaren und isothermen Bedingungen entweder a) vorwiegend durch die chemische Zusammensetzung des Systems beeinflusst wird oder dass b) erst ab einem gewissen Schwellenwert sich die Sauerstoffugazität auf den Fe-Oxidationszustand der Granate und Klinopyroxene auswirkt und dieser Schwellenwert in den hier beschriebenen Experimenten unterschritten wurde. Um dies eindeutig zu klären, müssten im System CFFMAS entweder Experimente mit anderer Zusammensetzung oder Experimente mit gleicher Zusammensetzung aber bei einer Sauerstoffugazität, die höher ist als die des Re-ReO<sub>2</sub>-Puffers, durchgeführt werden. Ungeachtet dieser Fragestellung zeigen die in Re-Pt-Kapseln im System CFFMAS durchgeführten Experimente, dass das Thermometer bei den untersuchten Bedingungen gegenüber Veränderungen in der Sauerstoffugazität robust ist.

Kurz zusammengefasst lautet das Hauptergebnis dieser experimentellen Arbeit, dass eine Neukalibrierung des Granat-Klinopyroxen-Geothermometers unter Berücksichtigung des Fe-Oxidationszustandes für das System CFFMAS unter den untersuchten Bedingungen nicht erforderlich ist. Die bisherige auf dem  $\Sigma\text{Fe}$ -Gehalt basierende Kalibrierung des Thermometers liefert zuverlässige Equilibrierungstemperaturen.

---

## 7 Literaturverzeichnis

---

Ai Y (1994) A revision of the garnet-clinopyroxene  $\text{Fe}^{2+}$ -Mg exchange geothermometer. *Contrib Mineral Petrol* 115:467-473

Amthauer G, Grodzicki M, Lottermoser W, Redhammer G (2004): Mössbauer spectroscopy: basic principles. In: Beran A, Libowitzky E (Eds): *Spectroscopic methods in mineralogy*. EMU Notes Mineral, 6, Eötvös Univ. Press, Budapest, pp. 345-367

Ballhaus C, Berry RF, Green DH (1991) High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contrib Mineral Petrol* 107:27-40

Banno S (1970) Classification of eclogites in terms of physical conditions of their origin. *Phys Earth Planet Interiors* 3:405-421

Barnert E (2003) *Mikrogefüge von Eklogit-Mineralien der Eklogit-Zone / Hohe Tauern (Österreich)*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt

Berman RG, Aranovich LY, Pattison DRM (1995) Reassessment of the garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange thermometer: II. Thermodynamic analysis. *Contrib Mineral Petrol* 119:30-42

Bertrand P, Mercier J-CC (1985) The mutual solubility of coexisting ortho- and clinopyroxene: toward an absolute geothermometer for the natural system? *Earth Planet Sci Lett* 76:109-122

Boyd FR, England JL (1960) Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750°C. *J Geoph Res* 65:741-748

Bragg WL (1913) The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. *Proc R Soc London Ser A* 89:248-277

Brey GP, Köhler T (1990) Geothermobarometry in four-phase lherzolites II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. *J Petrol* 31:1353-1378

- Brey GP, Köhler T, Nickel KG (1990a) Geothermobarometry in four-phase lherzolites I. Experimental results from 10 to 60 kb. *J Petrol* 31:1313-1352
- Brey GP, Nickel KG, Kogarko L (1986) Garnet-pyroxene equilibria in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS): prospects for simplified ('T-independent') lherzolite barometry and an eclogite barometer. *Contrib Mineral Petrol* 92:448-455
- Brey GP, Weber R, Nickel KG (1990b) Calibration of a belt apparatus to 1800°C and 6 GPa. *J Geophys Res* 95:15603-15610
- Bulatov VK, Ryabchikov ID, Brey GP (2002) Two pyroxene-garnet equilibria in the Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system at 2-5 GPa pressure. *Geochem Int* 40:929-942
- Canil D (1999) The Ni-in-garnet geothermometer: calibration at natural abundances. *Contrib Mineral Petrol* 136:240-246
- Canil D, O'Neill HStC (1996) Distribution of ferric iron in some upper-mantle assemblages. *J Petrol* 37:609-635
- Carpenter MA (1980) Mechanisms of exsolution in sodic pyroxenes. *Contrib Mineral Petrol* 71:289-300
- Carswell DA, Harley SL (1990) 4 Mineral barometry and thermometry. In: Carswell DA (Ed.): *Eclogite facies rocks*. Chapman and Hall, New York, pp. 83-110
- Carswell DA, O'Brien PJ, Wilson RN, Zhai M (1997): Thermobarometry of phengite-bearing eclogites in the Dabie Mountains of central China. *J Metamorph Geol* 15:239-252
- Cavé L, Al T, Loomer D, Cogswell S, Weaver L (2006) A STEM/EELS method for mapping iron valence ratios in oxide minerals. *Micron* 37:301-309
- Cliff G, Lorimer GW (1975) The quantitative analysis of thin specimens. *J Microscopy* 103:203-207

Cluthbert SJ, Carswell DA (1990) 8 Formation and exhumation of medium-temperature eclogites in the Scandinavian Caledonides. In: Carswell DA (Ed.) Eclogite facies rocks. Chapman and Hall, New York, pp. 180-203

Coleman RG, Lee DE, Beatty LB, Brannock WW (1965) Eclogites and eclogites: their differences and similarities. Geol Soc Amer Bull 76:483-508

Cosca MA, Peacor DR (1987) Chemistry and structure of esseneite ( $\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$ ), a new pyroxene produced by pyrometamorphism. Am Mineral 72:148-156

Deines P, Nafziger RH, Ulmer GC, Woermann E (1974) Temperature-oxygen fugacity tables for selected gas mixtures in the system C-H-O at one atmosphere total pressure. Bull Earth Mineral Sci Exp Station, No. 88, 129p. The Pennsylvania University, University Park, Pennsylvania

Downs RT, Hall-Wallace M (2003) The American Mineralogist crystal structure database. Am Mineral 88:247-250

Droop GTR (1987) A general equation for estimating  $\text{Fe}^{3+}$  concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. Min Mag 51:431-435

Egerton RF (1996) Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope. Plenum, New York

Egerton RF (2009) Electron energy-loss spectroscopy in the TEM. Rep Prog Phys 72:1-25

Ellis DJ, Green DH (1979) An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. Contrib Mineral Petrol 71:13-22

Falloon TJ, Green DH, Hatton CJ, Harris KL (1988) Anhydrous partial melting of a fertile and depleted peridotite from 2 to 30 kb and application to basalt petrogenesis. J Petrology 29:1257-1282

Frost DJ, Wood BJ (1997) Experimental measurements of the fugacity of  $\text{CO}_2$  and graphite/diamond stability from 35 to 77 kbar at 925 to 1650°C. Geochim Cosmochim Acta 61:1565-1574



- Ganguly J (1979) Garnet and clinopyroxene solid solutions, and geothermometry based on Fe-Mg distribution coefficient. *Geochim Cosmochim Acta* 43:1021-1029
- Garvie LAJ, Craven AJ, Brydson R (1994) Use of electron-energy loss near-edge fine structure in the study of minerals. *Am Mineral* 79:411-425
- Green DH, Falloon TJ, Taylor WR (1987) Mantle-derived magmas – roles of variable source peridotite and variable C-H-O fluid compositions. In: Mysen BO (Ed.): *Magmatic Processes: physicochemical principles*. *Geochem Soc Spec Publ No. 1*, pp. 139-154
- Green TH, Adam J (1991) Assessment of the garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange thermometer using new experimental data. *J Metamorph Geol* 9:341-347
- Green TH, Hellman PL (1982) Fe-Mg partitioning between coexisting garnet and phengite at high pressure, and comments on a garnet-phengite geothermometer. *Lithos* 15:253-266
- Griffin WL, Ryan CG (1995) Trace elements in indicator minerals: area selection and target evaluation in diamond exploration. *J Geochem Explor* 53:311-337
- Hall HT (1960) Diamond synthesis. US Patent No 2947608, US Patent Office
- Hansen PL, Brydson R, McComb DW, Richardson I (1994) EELS fingerprint of Al-coordination in silicates. *Microsc Microanal Microstruct* 5:173-182
- Harley SL (1984a) The solubility of alumina in orthopyroxene coexisting with garnet in FeO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and CaO-FeO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *J Petrol* 25:665-696
- Harley SL (1984b) An experimental study of the partitioning of Fe and Mg between garnet and orthopyroxene. *Contrib Mineral Petrol* 86:359-373
- Höfer H, Brey GP (2007) The iron oxidation state of garnet by electron microprobe: Its determination with the flank method combined with major-element analysis. *Am Mineral* 92:873-885

Huggins FE, Virgo D, Huckenholz HG (1977) Titanium-containing silicate garnets. I. The distribution of Al, Fe<sup>3+</sup>, and Ti<sup>4+</sup> between octahedral and tetrahedral sites. *Am Mineral* 62:475-490

Katayama I, Parkinson CD, Okamoto K, Nakajima Y, Maruyama S (2000) Supersilicic clinopyroxene and silica exsolution in UHPM eclogite and pelitic gneiss from the Kokchetav massif, Kazakhstan. *Am Mineral* 85:1368-1374

Keast VJ, Scott AJ, Brydson R, Williams DB, Bruley J (2001) Electron energy-loss near-edge structure – a tool for the investigation of electronic structure on the nanometre scale. *J Microsc* 203:135-175.

Köhler TP, Brey GP (1990) Calcium exchange between olivine and clinopyroxene calibrated as a geothermobarometer for natural peridotites from 2 to 60 kb with applications. *Geochim Cosmochim Acta* 54:2375-2388

Koons PO (1984) Implications to garnet-clinopyroxene geothermometry of non-ideal solid solution in jadeitic pyroxenes. *Contrib Mineral Petrol* 88:340-347

Krogh EJ (1988) The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer – a reinterpretation of existing experimental data. *Contrib Mineral Petrol* 99:44-48

Lauterbach S, McCammon CA, van Aken P, Langenhorst F, Seifert F (2000) Mössbauer and ELNES spectroscopy of (Mg,Fe)(Si,Al)O<sub>3</sub> perovskite: a highly oxidised component of the lower mantle. *Contrib Mineral Petrol* 138:17-26

Lazarov M, Woodland AB, Brey GP (2009) Thermal state and redox conditions of the Kaapvaal mantle: A study of xenoliths from the Finsch mine, South Africa. *Lithos* 112S:913-923

Leapman RD, Grunes LA, Fejes PL (1982) Study of the L<sub>23</sub> edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory. *Phys Rev B* 26:614-635

Li Y-L, Zheng Y-F, Fu B (2005) Mössbauer spectroscopy of omphacite and garnet pairs from eclogites: application to geothermobarometry. *Am Mineral* 90:90-100

- Liebscher B (2000) Quantitative Bestimmung der Konzentration von dreiwertigem Eisen mittels Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie. Berichte aus der Geowissenschaft. Shaker, Aachen
- Luth RW, Canil D (1993) Ferric iron in mantle-derived pyroxenes and a new oxybarometer for the mantle. *Contrib Mineral Petrol* 113:236-248
- Malaspina N, Scambelluri M, Poli S, van Roermund HLM, Langenhorst F (2010) The oxidation state of mantle wedge majoritic garnet websterites metasomised by C-bearing subduction fluids. *Earth Planet Sci Lett* 298:417-426
- Marinenko RB (1982) Preparation and characterization of K-411 and K-412 mineral glasses for microanalysis: SRM 470. *Nat Bur Stand (U.S.) Spec Pub* 260-274
- McCammon CA (2004) Mössbauer spectroscopy: Applications. In: Beran A, Libowitzky E (Eds): *Spectroscopic methods in mineralogy*. EMU Notes Mineral, 6, Eötvös Univ. Press, Budapest, pp. 369-398
- Mirwald PW, Massone H-J (1980) The low-high quartz and quartz-coesite transition to 40 kbar between 600° and 1600°C and some reconnaissance data on the effect of NaAlO<sub>2</sub> component on the low quartz-coesite transition. *J Geophys Res* 85:6983-6990
- Mori T, Green DH (1978) Laboratory duplication of phase equilibria observed in natural garnet lherzolites. *J Geol* 86:87-97
- Morimoto N (1988) Nomenclature of pyroxenes. *Min Pet* 39:55-76
- Moseley HGJ (1913) XCIII. The high-frequency spectra of the elements. *Phil Mag* 26:1024-1034
- Nafziger RH, Ulmer GC, Woermann E (1971) Chapter 2: Gaseous buffering for the control of oxygen fugacity at one atmosphere. In: Ulmer GC (Ed): *Research techniques for high pressure and high temperature*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, New York, pp. 9-41

Nakamura D (2009) A new formulation of garnet-clinopyroxene geothermometer based on accumulation and statistical analysis of a large experimental data set. *J Metamorph Geol* 27:495-508

Nakamura D, Hirajima T (2005) Experimental evaluation of garnet-clinopyroxene geothermometry as applied to eclogites. *Contrib Mineral Petrol* 150:581-588

Nickel KG, Green DH (1985) Empirical geothermobarometry for garnet peridotites and implications for the nature of the lithosphere, kimberlites and diamonds. *Earth Planet Sci Lett* 73:158-170

Nickel KG, Brey GP, Kogarko L (1985) Orthopyroxene-clinopyroxene equilibria in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS): new experimental results and implications for two-pyroxene thermometry. *Contrib Mineral Petrol* 91:44-53

Nimis P, Grütter H (2010) Internally consistent geothermometers for garnet peridotites and pyroxenites. *Contrib Mineral Petrol* 159:411-427

Nimis P, Taylor WR (2000) Single clinopyroxene thermobarometry for garnet peridotites. Part I. Calibration and testing of a Cr-in-Cpx barometer and an enstatite-in-Cpx thermometer. *Contrib Mineral Petrol* 139:541-554

Nowlan EU, Schertl H-P, Schreyer W (2000) Garnet-omphacite-phengite thermobarometry of eclogites from the coesite-bearing unit of the southern Dora-Maira Massif, Western Alps. *Lithos* 52:197-214

O'Neill HStC (1980) An experimental study of Fe-Mg partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer: corrections. *Contrib Mineral Petrol* 72:337

O'Neill HStC (1987): Quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energy of formation of fayalite (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) and magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). *Am Mineral* 72:67-75

O'Neill HStC, Pownceby MI (1993) Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. I. An experimental and theoretical assessment of the electrochemical method using

stabilized zirconia electrolytes, with revised values for the Fe-“FeO”, Co-CoO, Ni-NiO and Cu-Cu<sub>2</sub>O oxygen buffers, and new data for the W-WO<sub>2</sub> buffer. *Contrib Mineral Petrol* 114:296-314

O'Neill HStC, Wood BJ (1979) An experimental study of Fe-Mg partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer. *Contrib Mineral Petrol* 70:59-70

Pattison DRM, Newton RC (1989) Reversed experimental calibration of the garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange thermometer. *Contrib Mineral Petrol* 101:87-103

Powell R (1985) Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geobarometer calibration: the garnet-clinopyroxene geothermometer revisited. *J Metamorph Geol* 3:231-243

Pownceby MI, O'Neill HStC (1994) Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. IV. Calibration of the Re-ReO<sub>2</sub> oxygen buffer from EMF and NiO + Ni-Pd redox sensor measurements. *Contrib Mineral Petrol* 118:130-137

Råheim A, Green DH (1974a) Experimental determination of the temperature and pressure dependence of the Fe-Mg partition coefficient for coexisting garnet and clinopyroxene. *Contrib Mineral Petrol* 48:179-203

Råheim A, Green DH (1974b) Experimental petrology of lunar highland basalt composition and applications to models for the lunar interior. *J Geol* 82:607-622

Ravna EK (2000) The garnet-clinopyroxene Fe<sup>2+</sup>-Mg geothermometer: an updated calibration. *J Metamorph Geol* 18:211-219

Ravna EJK, Paquin J (2003) Thermobarometric methodologies applicable to eclogites and garnet ultrabasites. In: Carswell DA, Compagnoni R (Eds.): *Ultrahigh pressure metamorphism*. EMU Notes Mineral, 5, Eötvös Univ. Press, Budapest, pp. 229-259

Ravna EJK, Terry MP (2004) Geothermobarometry of UHP and HP eclogites and shists – an evaluation of equilibria among garnet-clinopyroxene-kyanite-phengite-coesite/quartz. *J Metamorph Geol* 22:579-592

Reed SJB (2005) Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. Cambridge University Press, New York

Ryan CG, Griffin WL, Pearson NJ (1996) Garnet geotherms: Pressure-temperature data for Cr-pyrope garnet xenocrysts in volcanic rocks. *J Geoph Res* 101:5611-5625

Ryburn RJ, Råheim A, Green DH (1976) Determination of the P, T paths of natural eclogites during metamorphism – record of subduction. A correction to a paper by Råheim & Green (1975). *Lithos* 9:161-164

Saxena SK (1979) Garnet-clinopyroxene geothermometer. *Contrib Mineral Petrol* 70:229-235

Schmid R, Wilke M, Oberhänsli R, Janssens K, Falkenberg G, Franz L, Gaab A (2003) Micro-XANES determination of ferric iron and its application in thermobarometry. *Lithos* 70:381-392

Schwab RG, Küstner D (1981) Die Gleichgewichtsfugazitäten technologisch und petrologisch wichtiger Sauerstoffpuffer. *N Jahrb Mineral Abh* 140:111-142

Selverstone J, Spear FS, Franz G, Morteani G (1984) High-pressure metamorphism in the SW Tauern Window, Austria: P-T paths from hornblende-kyanite-staurolite schists. *J Petrology* 25:501-531

Smyth JR (1980) Cation vacancies and the crystal chemistry of breakdown reactions in kimberlitic omphacites. *Am Mineral* 65:1185-1191

Sobolev VN, McCammon CA, Taylor LA, Snyder GA, Sobolev NV (1999) Precise Mössbauer milliprobe determination of ferric iron in rock-forming minerals and limitations of electron microprobe analysis. *Am Mineral* 84:78-85

Sparrow TG, Williams BG, Rao CNR, Thomas JM (1984)  $L_3/L_2$  white-line intensity ratios in the electron energy-loss spectra of 3d transition-metal oxides. *Chem Phys Lett* 108: 547-550

Sternitzke M (1993) Bestimmung der Sauerstoff-Diffusion in Aluminiumnitrid durch Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie. Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt

- Streckeisen A (1976) To each plutonic rock its proper name. *Earth Science Rev* 12:1-33
- Taftø J, Zhu J (1982) Electron energy loss near edge structure (ELNES), a potential technique in the studies of local atomic arrangements. *Ultramicrosc* 9:349-354
- Taylor WR (1998) An experimental test of some geothermometer and geobarometer formulations for upper mantle peridotites with application to the thermobarometry of fertile lherzolite and garnet websterite. *N Jahrb Mineral Abh* 172:381-408
- v. Blanckenburg F, Villa IM, Baur H, Morteani G, Steiger RH (1989) Time calibration of a PT-path from the Western Tauern Window, Eastern Alps: the problem of closure temperatures. *Contrib Mineral Petrol* 101:1-11
- van Aken PA, Liebscher B (2002) Quantification of ferrous/ferric ratios in minerals: new evaluation schemes of Fe L<sub>2,3</sub> electron energy-loss near-edge spectra. *Phys Chem Minerals* 29:188-200
- van Aken PA, Liebscher B, Styrsa VJ (1998) Quantitative determination of iron oxidation states in minerals using Fe L<sub>2,3</sub>-edge electron energy-loss near-edge structure spectroscopy. *Phys Chem Minerals* 25:323-327
- Vogel DE (1966) Nature and chemistry of the formation of clinopyroxene-plagioclase symplectite from omphacite. *Neues Jahrb Mineral Monatsh* 185-189
- Wells PRA (1977) Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contrib Mineral Petrol* 62:129-139
- Wilke M, Farges F, Petit PE, Brown Jr GE, Martin F (2001) Oxidation state and coordination of Fe in minerals: an Fe K XANES spectroscopic study. *Am Mineral* 86:714-730
- Will TM (1998) Phase equilibria in metamorphic rocks – thermodynamic background and petrological applications. Springer Berlin Heidelberg New York
- Williams DB, Carter CB (1996) Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. Springer Science+Business Media, LLC, New York

Woodland AB (2009) Ferric iron contents of clinopyroxene from cratonic mantle and partitioning behaviour with garnet. *Lithos* 112S:1143-1149

Woodland AB, Droop G, O'Neill HStC (1995) Almandine-rich garnet from near Collobrières, southern France, and its petrological significance. *Eur J Mineral* 7:187-194

Woodland AB, Koch M (2003) Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa. *Earth Planet Sci Lett* 214:295-310

Zhang G, Ellis DJ, Christy AG, Zhang L, Niu Y, Song S (2009) UHP metamorphic evolution of coesite-bearing eclogite from the Yuka terrane, North Qaidam UHPM belt, NW China. *Eur J Mineral* 21:1287-1300



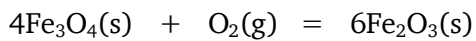
---

## 8 Anhang

---

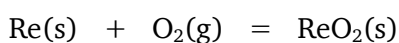
### A1: Zusammenstellung einiger petrologisch oder experimentell wichtiger Sauerstoffpuffergleichgewichte (Abkürzungen: s=fest; g=gasförmig)

Magnetit-Hämatit (MH)

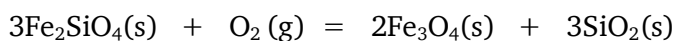


Magnetit                      Hämatit

Re-ReO<sub>2</sub>



Fayalit-Magnetit-Quarz (FMQ)



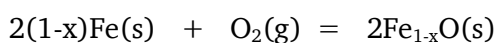
Fayalit                      Magnetit              Quarz

Graphit/Diamant-Kohlenstoff-Sauerstoffpuffer (GCO/DCO)



mit C(s)=Graphit (GCO) bzw. C(s)=Diamant (DCO)

Eisen-Wüstit (IW)



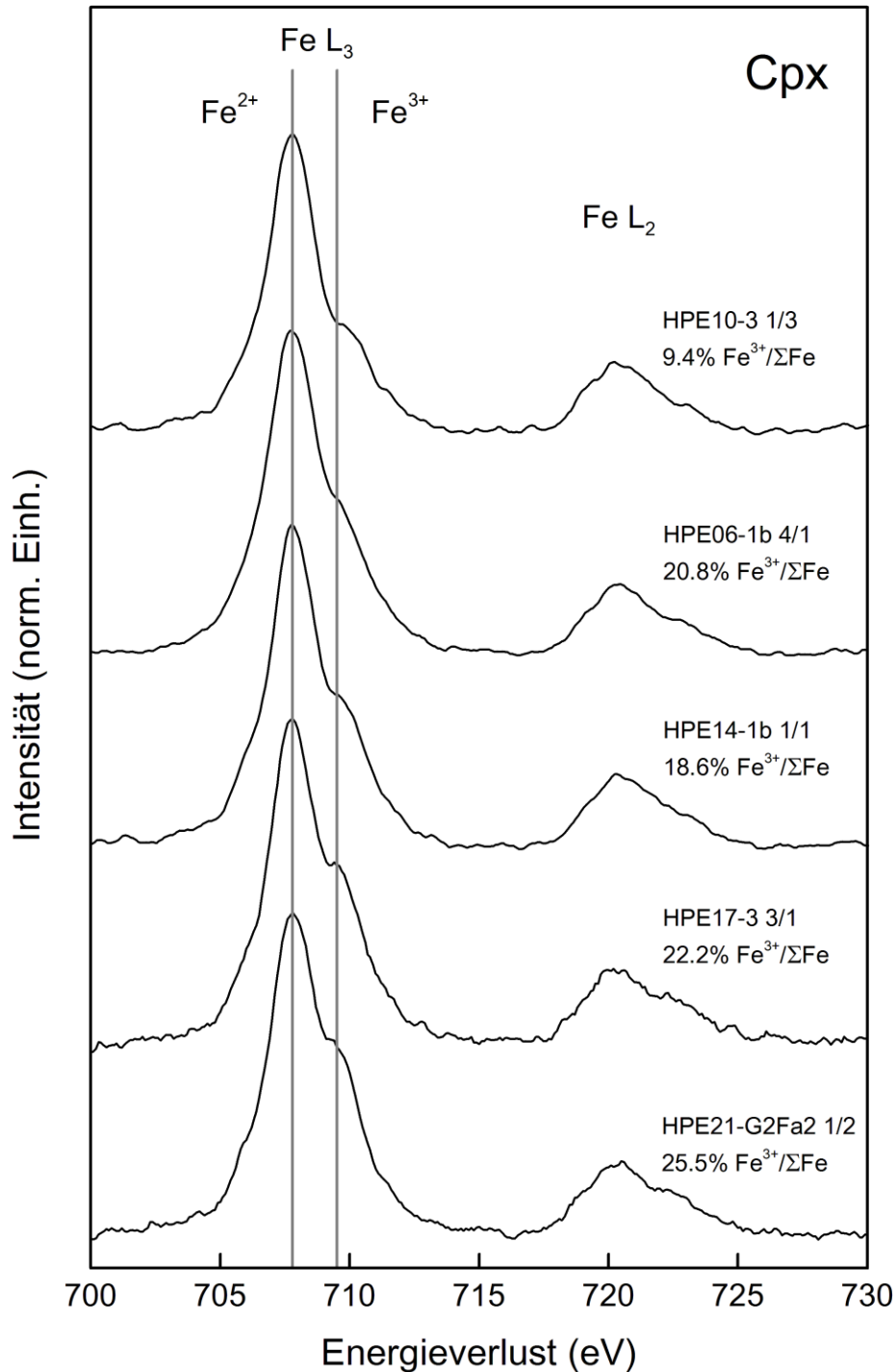
Eisen                      "Wüstit"

### A2: Chemische Zusammensetzung der für die EMS-Analyse verwendeten Standards (alle Angaben in Gew.-%)

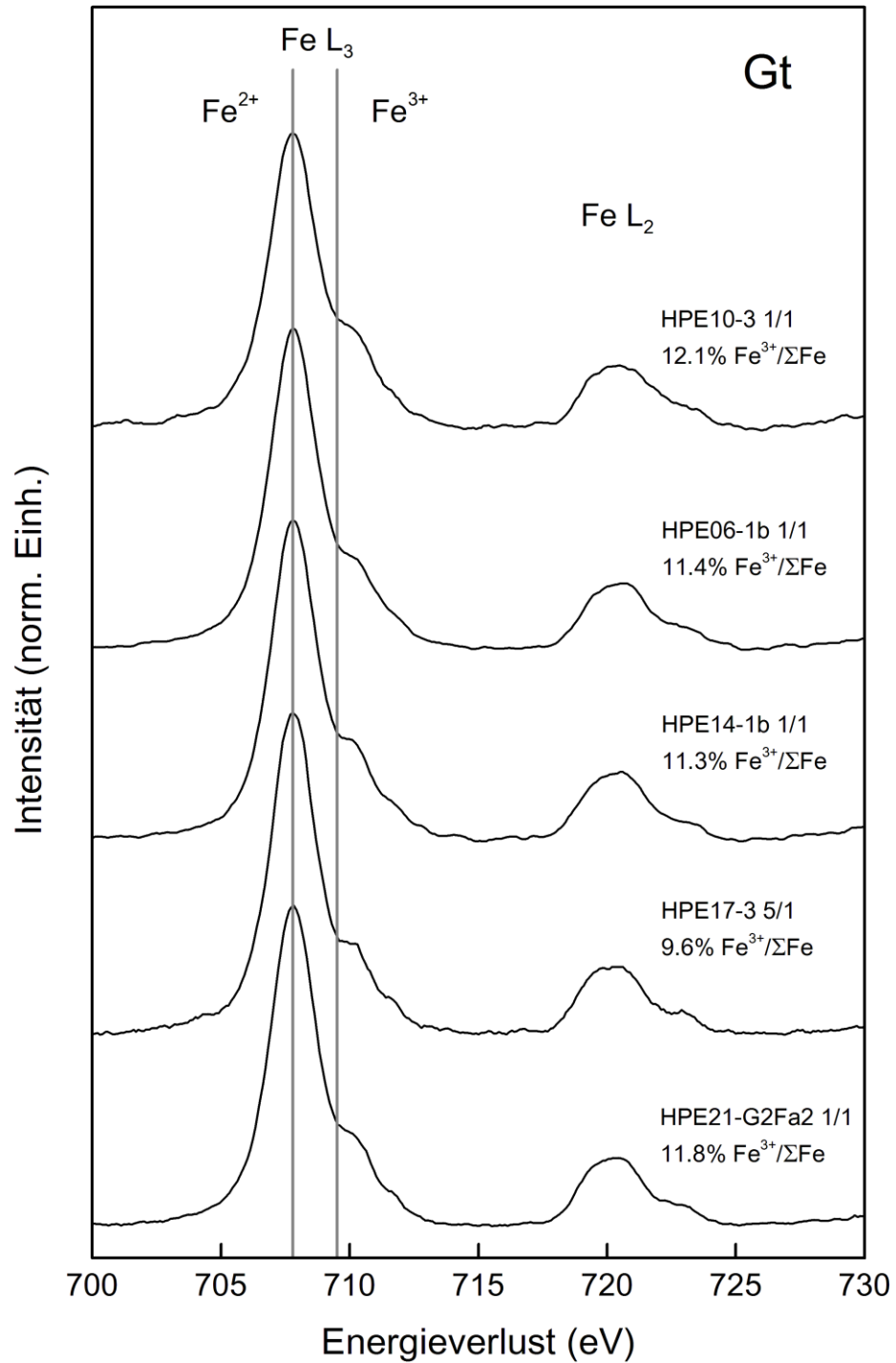
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (synth.)	Wollastonit	Fayalit (synth.)	Olivin	NBS K-412 <sup>a</sup>
SiO <sub>2</sub>		51.95	29.49	40.6	45.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99				9.27
FeO <sub>tot</sub>		0.11	70.51	8.4	9.96
MnO		0.40		0.1	
MgO		0.10		50.4	19.33
CaO		47.70		0.1	15.25
NiO				0.35	
Summe	99.99	100.26	100.00	99.95	99.16

<sup>a</sup> Marinenko (1982)

### A3: Ausgesuchte EEL-Spektren



**A3a:** Ausgesuchte EEL-Spektren von Klinopyroxen. Die Spektren wurden nach van Aken et al. (1998) bearbeitet, um das Fe<sup>3+</sup>/ΣFe-Verhältnis zu bestimmen, welches mit einem absoluten Fehler von ±5% behaftet ist (van Aken et al. 1998). Die *grauen, vertikalen Linien* entsprechen Peakpositionen nach Garvie et al. (1994) und kennzeichnen Bereiche der Fe L<sub>3</sub>-Kante, die auf Fe<sup>2+</sup> bzw. Fe<sup>3+</sup> zurückgehen.



**A3b:** Ausgesuchte EEL-Spektren von Granat. Die Spektren wurden nach van Aken et al. (1998) bearbeitet, um das  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnis zu bestimmen, welches mit einem absoluten Fehler von  $\pm 5\%$  behaftet ist (van Aken et al. 1998). Die *grauen, vertikalen Linien* entsprechen Peakpositionen nach Garvie et al. (1994) und kennzeichnen Bereiche der  $\text{Fe L}_3$ -Kante, die auf  $\text{Fe}^{2+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$  zurückgehen.

## A4: Gemessene $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse in Probe HPE07

### A4a: $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse in Klinopyroxen der Probe HPE07

Probe	Korn Nr./Messung Nr.	$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ (%) <sup>a</sup>
HPE07-1b	1/1	30.0
HPE07-1b	2/1	30.4
HPE07-1b	2/2	27.4
HPE07-1b	3/1	31.1
HPE07-1b	4/1	20.2
HPE07-3	1/1	22.3
HPE07-3	1/2	24.9
HPE07-3	1/3	22.3
HPE07-3	2/1	16.2
HPE07-3	3/1	26.5
HPE07-3	3/2	15.3
HPE07-3	3/3	17.4
HPE07-3	3/4	19.9
HPE07-3	3/5	15.4

<sup>a</sup>Ermittelt nach der Methode von van Aken et al. (1998);  
behaftet mit einem absoluten Fehler von  $\pm 5\%$   $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$

### A4b: Gemessene $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnisse in Granat der Probe HPE07

Probe	Korn Nr./Messung Nr.	$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ (%) <sup>a</sup>
HPE07-1b	1/1	36.0
HPE07-1b	2/1	25.6
HPE07-1b	2/2	22.8
HPE07-1b	3/1	26.7
HPE07-1b	4/1	24.7
HPE07-1b	5/1	24.8
HPE07-3	1/1	10.3
HPE07-3	1/2	10.5
HPE07-3	2/1	12.3
HPE07-3	2/2	12.3
HPE07-3	3/1	8.5

<sup>a</sup>Ermittelt nach der Methode von van Aken et al. (1998);  
behaftet mit einem absoluten Fehler von  $\pm 5\%$   $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$

## A5: EMS -Einzelanalysen

A5a: EMS-Einzelanalysen der in Graphit-Pt-Kapseln synthetisierten Klinopyroxene

Probe	Nr. <sup>a</sup>	Gehalt (Gew.-%)					Σ	cptfu <sup>b</sup> (mit ΣFe=Fe <sup>2+</sup> berechnet)					Fe <sup>3+</sup> /ΣFe <sup>c</sup> (%)	cptfu <sup>b</sup> (mit Fe <sup>3+</sup> /ΣFe <sup>c</sup> berechnet)							
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO <sub>tot</sub>		Mg	Al	Ca	Si	ΣFe		Σ	Mg	Al	Ca	Si	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Σ
HPE10-1b	1	12.26	4.73	17.17	51.06	14.97	100.19	0.687	0.209	0.691	1.919	0.470	3.977	13.3	0.683	0.208	0.688	1.909	0.406	0.062	3.956
HPE10-1b	2	12.31	4.82	17.20	51.25	14.82	100.40	0.687	0.213	0.690	1.920	0.464	3.974	13.3	0.684	0.212	0.687	1.910	0.400	0.061	3.954
HPE10-1b	3	12.40	4.71	17.10	51.15	14.74	100.10	0.694	0.208	0.688	1.921	0.463	3.975	13.3	0.691	0.207	0.685	1.911	0.399	0.061	3.954
HPE10-1b	4	12.26	4.79	17.10	50.92	14.86	99.93	0.688	0.213	0.690	1.917	0.468	3.976	13.3	0.685	0.211	0.686	1.908	0.404	0.062	3.956
HPE10-1b	5	12.27	4.81	17.13	50.98	14.96	100.15	0.688	0.213	0.690	1.916	0.470	3.977	13.3	0.684	0.212	0.686	1.906	0.406	0.062	3.957
HPE10-1b	6m	12.42	4.84	17.06	51.28	14.71	100.31	0.693	0.214	0.685	1.920	0.461	3.973	13.3	0.690	0.213	0.681	1.911	0.397	0.061	3.953
HPE10-1b	6r	12.43	4.80	17.12	51.08	14.74	100.17	0.696	0.212	0.689	1.917	0.463	3.976	13.3	0.692	0.211	0.685	1.908	0.399	0.061	3.956
HPE10-1b	7	12.46	4.85	17.02	51.45	14.77	100.55	0.694	0.214	0.681	1.922	0.461	3.972	13.3	0.690	0.212	0.678	1.912	0.398	0.061	3.951
HPE10-1b	8	12.40	4.82	17.00	51.30	14.74	100.26	0.693	0.213	0.682	1.922	0.462	3.972	13.3	0.689	0.212	0.679	1.912	0.398	0.061	3.951
HPE10-1b	9	12.33	4.79	17.15	51.30	14.79	100.36	0.688	0.211	0.688	1.921	0.463	3.973	13.3	0.685	0.210	0.685	1.912	0.400	0.061	3.953
HPE10-1b	10	12.18	4.86	16.99	51.14	15.20	100.37	0.681	0.215	0.683	1.918	0.477	3.974	13.3	0.678	0.214	0.679	1.908	0.411	0.063	3.953
HPE10-1b	11	12.32	4.71	17.19	51.16	14.82	100.20	0.689	0.208	0.691	1.921	0.465	3.975	13.3	0.686	0.207	0.688	1.911	0.401	0.062	3.955
HPE10-1b	12	12.38	4.85	17.09	51.18	14.80	100.30	0.692	0.214	0.686	1.921	0.464	3.975	13.3	0.688	0.213	0.683	1.909	0.400	0.061	3.954
HPE10-1b	13	12.46	4.74	17.18	51.36	14.79	100.53	0.695	0.209	0.688	1.921	0.463	3.975	13.3	0.691	0.208	0.685	1.911	0.399	0.061	3.955
HPE10-1b	14	12.16	4.82	17.14	51.11	14.78	100.01	0.682	0.214	0.690	1.922	0.465	3.972	13.3	0.678	0.212	0.687	1.912	0.401	0.061	3.951
HPE10-1b	15	12.40	4.75	17.27	51.26	14.87	100.55	0.692	0.209	0.692	1.918	0.465	3.977	13.3	0.688	0.208	0.689	1.908	0.401	0.062	3.957
HPE10-1b	16	12.25	4.76	17.29	51.01	14.94	100.25	0.686	0.211	0.696	1.916	0.469	3.978	13.3	0.682	0.210	0.692	1.906	0.405	0.062	3.958
HPE10-1b	17	12.15	4.73	17.30	51.16	14.83	100.17	0.680	0.209	0.696	1.922	0.466	3.974	13.3	0.677	0.208	0.693	1.912	0.402	0.062	3.953
HPE10-1b	18	12.28	4.79	17.35	51.34	14.68	100.44	0.685	0.211	0.696	1.921	0.459	3.973	13.3	0.682	0.210	0.692	1.912	0.396	0.061	3.953
HPE10-1b	19	12.25	4.77	17.31	51.25	14.84	100.42	0.684	0.211	0.695	1.920	0.465	3.975	13.3	0.681	0.210	0.691	1.910	0.401	0.062	3.954
HPE10-1b	20	12.18	4.89	17.16	50.93	14.89	100.05	0.683	0.217	0.692	1.916	0.468	3.976	13.3	0.680	0.216	0.688	1.906	0.404	0.062	3.955
HPE10-1b	21m	11.93	4.88	17.27	51.12	15.01	100.21	0.668	0.216	0.695	1.921	0.472	3.971	13.3	0.665	0.215	0.692	1.911	0.407	0.062	3.951
HPE10-1b	21r	12.05	4.69	17.25	51.32	15.09	100.40	0.674	0.207	0.693	1.925	0.473	3.972	13.3	0.670	0.206	0.689	1.915	0.408	0.063	3.951
HPE10-1b	22m	11.94	4.70	17.19	51.17	15.30	100.34	0.671	0.208	0.692	1.922	0.481	3.974	13.3	0.667	0.207	0.688	1.912	0.415	0.064	3.953
HPE10-1b	22r	11.94	4.86	17.22	51.15	15.07	100.24	0.669	0.215	0.693	1.921	0.473	3.971	13.3	0.665	0.214	0.689	1.911	0.408	0.063	3.951
μ		12.26	4.79	17.17	51.18	14.88	100.28	0.686	0.212	0.690	1.920	0.467	3.974		0.682	0.211	0.687	1.910	0.403	0.062	3.954
1σ		0.16	0.06	0.10	0.14	0.16	0.16	0.008	0.003	0.004	0.002	0.005	0.002		0.008	0.003	0.004	0.002	0.005	0.001	0.002
HPE10-3	1	12.14	4.88	17.72	51.14	14.33	100.21	0.679	0.216	0.712	1.918	0.449	3.974	13.3	0.675	0.215	0.709	1.909	0.388	0.059	3.954
HPE10-3	2	12.04	4.87	17.60	50.99	14.21	99.71	0.676	0.216	0.710	1.921	0.448	3.971	13.3	0.673	0.215	0.707	1.911	0.386	0.059	3.952
HPE10-3	3	12.10	4.99	17.75	51.12	14.23	100.19	0.676	0.221	0.713	1.917	0.446	3.973	13.3	0.673	0.219	0.710	1.907	0.385	0.059	3.953
HPE10-3	4m	12.24	4.96	17.56	51.23	14.21	100.20	0.684	0.219	0.705	1.919	0.445	3.971	13.3	0.680	0.218	0.701	1.910	0.384	0.059	3.952
HPE10-3	4r	12.11	4.88	17.47	51.12	14.16	99.74	0.679	0.216	0.704	1.923	0.446	3.969	13.3	0.676	0.215	0.701	1.914	0.384	0.059	3.949
HPE10-3	5	12.12	4.80	17.81	51.01	14.28	100.02	0.679	0.213	0.717	1.918	0.449	3.976	13.3	0.676	0.212	0.714	1.908	0.387	0.059	3.956
HPE10-3	6	12.29	4.95	17.62	51.27	14.24	100.37	0.685	0.218	0.706	1.918	0.445	3.973	13.3	0.682	0.217	0.703	1.908	0.384	0.059	3.954
HPE10-3	7	12.27	4.90	17.61	51.08	14.24	100.10	0.686	0.217	0.708	1.917	0.447	3.975	13.3	0.683	0.216	0.705	1.907	0.386	0.059	3.955
HPE10-3	8	12.35	4.96	17.61	51.13	14.33	100.38	0.689	0.219	0.706	1.914	0.449	3.977	13.3	0.686	0.218	0.703	1.904	0.387	0.059	3.957
HPE10-3	9	12.28	4.89	17.92	51.48	14.10	100.67	0.683	0.215	0.716	1.920	0.440	3.973	13.3	0.679	0.214	0.712	1.910	0.379	0.058	3.954

## A5a (Fortsetzung)

Probe	Nr. <sup>a</sup>	Gehalt (Gew.-%)							cpfu <sup>b</sup> (mit $\Sigma\text{Fe}=\text{Fe}^{2+}$ berechnet)							cpfu <sup>b</sup> (mit $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{\text{c}}$ berechnet)						
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO <sub>tot</sub>	Σ	Mg	Al	Ca	Si	ΣFe	Σ	Mg	Al	Ca	Si	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Σ		
HPE10-3	10	12.38	4.89	17.70	51.48	13.90	100.35	0.689	0.215	0.708	1.923	0.434	3.970	0.686	0.214	0.705	1.913	0.375	0.057	3.951		
HPE10-3	11	12.37	4.84	17.69	51.28	14.10	100.28	0.690	0.214	0.709	1.919	0.441	3.974	0.687	0.212	0.706	1.910	0.381	0.058	3.955		
HPE10-3	12m	12.32	4.72	17.76	51.37	14.22	100.39	0.687	0.208	0.712	1.922	0.445	3.974	0.684	0.207	0.708	1.912	0.384	0.059	3.952		
HPE10-3	12r	12.35	4.93	17.60	51.43	14.23	100.54	0.687	0.217	0.704	1.920	0.444	3.972	0.684	0.216	0.700	1.910	0.383	0.059	3.952		
HPE10-3	13	12.49	4.95	17.58	51.57	14.26	100.85	0.693	0.217	0.701	1.919	0.444	3.973	0.689	0.216	0.697	1.909	0.383	0.059	3.953		
HPE10-3	14	12.36	4.85	17.51	51.41	14.15	100.28	0.689	0.214	0.702	1.923	0.443	3.970	0.686	0.213	0.698	1.914	0.382	0.059	3.951		
HPE10-3	15	12.25	4.91	17.62	51.23	14.09	100.10	0.685	0.217	0.708	1.920	0.442	3.971	0.681	0.216	0.704	1.911	0.381	0.058	3.952		
μ		12.26	4.89	17.65	51.26	14.19	100.25	0.685	0.216	0.708	1.919	0.444	3.973	0.681	0.215	0.705	1.910	0.383	0.059	3.953		
1σ		0.12	0.07	0.11	0.18	0.10	0.29	0.005	0.003	0.005	0.002	0.004	0.002	0.005	0.003	0.005	0.003	0.003	0.001	0.002		
HPE06-1b	1	12.06	2.55	18.94	51.77	14.54	99.86	0.681	0.114	0.768	1.960	0.460	3.983	0.676	0.113	0.763	1.947	0.377	0.080	3.956		
HPE06-1b	2	12.11	2.60	18.91	52.27	14.64	100.53	0.678	0.115	0.761	1.964	0.460	3.979	0.674	0.114	0.756	1.951	0.376	0.080	3.952		
HPE06-1b	3	12.05	2.62	18.95	51.74	14.54	99.90	0.680	0.117	0.768	1.958	0.460	3.983	0.675	0.116	0.763	1.945	0.377	0.080	3.957		
HPE06-1b	4m	12.07	2.65	18.78	51.90	14.59	99.99	0.680	0.118	0.760	1.961	0.461	3.980	0.675	0.117	0.755	1.948	0.377	0.081	3.953		
HPE06-1b	4r	12.01	2.67	18.70	51.75	14.61	99.74	0.678	0.119	0.759	1.961	0.463	3.980	0.674	0.118	0.754	1.947	0.379	0.081	3.953		
μ		12.06	2.62	18.86	51.89	14.58	100.01	0.679	0.117	0.763	1.961	0.461	3.981	0.675	0.116	0.758	1.948	0.377	0.081	3.954		
1σ		0.04	0.05	0.11	0.22	0.04	0.31	0.001	0.002	0.005	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.005	0.002	0.001	0.000	0.002		
HPE06-3	1m	12.34	2.89	19.25	51.96	13.73	100.17	0.692	0.128	0.776	1.954	0.432	3.982	0.688	0.127	0.771	1.942	0.354	0.076	3.957		
HPE06-3	1r	12.37	2.93	19.31	51.98	13.69	100.28	0.693	0.130	0.777	1.953	0.430	3.982	0.688	0.129	0.772	1.940	0.352	0.075	3.957		
HPE06-3	2	12.23	2.96	19.21	51.85	13.54	99.79	0.688	0.132	0.776	1.956	0.427	3.978	0.683	0.131	0.772	1.944	0.350	0.075	3.954		
HPE06-3	3	12.39	2.91	19.22	51.97	13.67	100.16	0.694	0.129	0.774	1.954	0.430	3.982	0.690	0.128	0.769	1.942	0.352	0.075	3.957		
HPE06-3	4	12.46	2.89	19.24	51.81	13.50	99.90	0.700	0.128	0.777	1.953	0.425	3.983	0.696	0.128	0.772	1.940	0.348	0.074	3.959		
HPE06-3	5	12.59	2.88	19.19	52.23	13.55	100.44	0.703	0.127	0.770	1.956	0.424	3.980	0.699	0.126	0.765	1.944	0.348	0.074	3.956		
HPE06-3	6	12.46	2.86	19.17	52.23	13.54	100.26	0.697	0.126	0.770	1.959	0.425	3.978	0.692	0.126	0.766	1.947	0.348	0.074	3.953		
HPE06-3	7	12.47	2.86	19.14	51.88	13.57	99.92	0.700	0.127	0.773	1.955	0.428	3.982	0.696	0.126	0.768	1.942	0.350	0.075	3.957		
HPE06-3	8	12.50	2.89	19.07	52.50	13.44	100.40	0.697	0.127	0.764	1.964	0.420	3.973	0.693	0.127	0.760	1.952	0.344	0.074	3.948		
μ		12.42	2.90	19.20	52.05	13.58	100.15	0.696	0.128	0.773	1.956	0.427	3.980	0.692	0.127	0.768	1.944	0.350	0.075	3.955		
1σ		0.10	0.03	0.07	0.23	0.10	0.23	0.005	0.002	0.004	0.004	0.004	0.003	0.005	0.002	0.004	0.004	0.003	0.001	0.003		
HPE16-G1Fa1	1	10.66	3.31	20.95	51.71	14.11	100.74	0.598	0.147	0.845	1.946	0.444	3.980	0.594	0.146	0.839	1.934	0.364	0.078	3.955		

A5b: EMS-Einzelanalysen der in Graphit-Pt-Kapseln synthetisierten Granate

Probe	Nr. <sup>a</sup>	Gehalt (Gew.-%)							cpfu <sup>b</sup> (mit $\Sigma \text{Fe}^{2+}$ berechnet)					Fe <sup>3+</sup> / $\Sigma$ Fe <sup>c</sup> (%)					cpfu <sup>b</sup> (mit Fe <sup>3+</sup> / $\Sigma$ Fe <sup>c</sup> berechnet)							
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO <sub>tot</sub>	$\Sigma$	Mg	Al	Ca	Si	$\Sigma$ Fe	$\Sigma$	Fe <sup>3+</sup>	Ca	Si	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	$\Sigma$	Mg	Al	Ca	Si	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	$\Sigma$
HPE10-1b	1	8.85	22.04	8.37	40.02	21.69	100.97	0.994	1.957	0.676	3.015	1.366	8.007	15.4	0.985	1.940	0.670	2.988	1.146	0.209	7.937					
HPE10-1b	2	8.43	21.88	8.33	40.21	22.52	101.37	0.946	1.941	0.672	3.027	1.418	8.003	15.4	0.937	1.924	0.666	2.999	1.188	0.216	7.931					
HPE10-1b	3	8.66	21.99	8.28	39.94	22.21	101.08	0.974	1.955	0.669	3.012	1.401	8.010	15.4	0.965	1.937	0.663	2.985	1.175	0.214	7.939					
HPE10-1b	4	8.69	21.95	8.22	40.20	22.08	101.14	0.975	1.947	0.663	3.026	1.390	8.001	15.4	0.966	1.930	0.657	2.999	1.165	0.212	7.930					
HPE10-1b	5	8.75	21.97	8.19	40.06	22.04	101.01	0.983	1.952	0.661	3.019	1.389	8.005	15.4	0.974	1.934	0.656	2.993	1.165	0.212	7.934					
HPE10-1b	6	8.83	22.08	8.21	40.19	21.89	101.20	0.989	1.956	0.661	3.020	1.376	8.002	15.4	0.981	1.939	0.655	2.994	1.154	0.210	7.932					
HPE10-1b	7	8.78	22.11	8.21	40.14	22.22	101.46	0.983	1.956	0.660	3.014	1.395	8.008	15.4	0.974	1.939	0.655	2.987	1.170	0.213	7.937					
HPE10-1b	8	8.77	21.98	8.13	40.36	21.68	100.92	0.984	1.949	0.655	3.037	1.364	7.989	15.4	0.975	1.932	0.650	3.010	1.144	0.208	7.920					
HPE10-1b	9	8.84	22.11	8.12	40.07	22.23	101.37	0.990	1.958	0.654	3.011	1.397	8.010	15.4	0.981	1.941	0.648	2.984	1.171	0.213	7.939					
HPE10-1b	10	8.94	22.05	8.07	40.19	21.87	101.12	1.002	1.954	0.650	3.021	1.375	8.002	15.4	0.993	1.937	0.644	2.995	1.153	0.210	7.932					
HPE10-1b	11	9.11	22.08	8.02	40.25	21.77	101.23	1.019	1.953	0.645	3.020	1.366	8.003	15.4	1.010	1.936	0.639	2.994	1.146	0.209	7.934					
$\mu$		8.79	22.02	8.20	40.15	22.02	101.18	0.985	1.952	0.661	3.020	1.385	8.004	15.4	0.977	1.935	0.655	2.994	1.161	0.211	7.933					
1 $\sigma$		0.17	0.07	0.11	0.12	0.26	0.18	0.018	0.005	0.009	0.008	0.017	0.006		0.018	0.005	0.009	0.008	0.014	0.003	0.006					
HPE10-3	1	9.54	22.13	7.98	40.27	21.16	101.08	1.066	1.955	0.641	3.018	1.326	8.005	15.4	1.057	1.938	0.635	2.992	1.112	0.202	7.937					
HPE10-3	2	9.24	21.92	8.03	40.26	21.30	100.75	1.037	1.944	0.647	3.030	1.340	7.998	15.4	1.028	1.928	0.642	3.004	1.124	0.205	7.930					
HPE10-3	3	9.46	22.35	8.18	40.29	21.26	101.54	1.053	1.967	0.654	3.008	1.327	8.009	15.4	1.044	1.950	0.649	2.982	1.113	0.203	7.941					
HPE10-3	4	9.04	22.22	8.23	40.22	21.45	101.16	1.011	1.965	0.662	3.017	1.346	8.000	15.4	1.002	1.948	0.656	2.992	1.129	0.205	7.932					
HPE10-3	5	9.29	22.04	8.24	40.19	21.11	100.87	1.041	1.962	0.663	3.020	1.327	8.004	15.4	1.032	1.936	0.658	2.995	1.113	0.203	7.936					
HPE10-3	6	9.17	22.00	8.29	40.26	21.25	100.97	1.027	1.948	0.667	3.024	1.335	8.002	15.4	1.018	1.931	0.662	2.999	1.120	0.204	7.934					
HPE10-3	7	9.39	22.12	8.18	40.41	21.27	101.37	1.047	1.949	0.655	3.022	1.330	8.003	15.4	1.038	1.933	0.650	2.996	1.116	0.203	7.936					
HPE10-3	8	9.37	22.10	8.13	40.18	21.05	100.83	1.050	1.957	0.654	3.019	1.323	8.003	15.4	1.041	1.941	0.649	2.994	1.110	0.202	7.935					
HPE10-3	9	9.36	22.17	8.14	40.31	21.39	101.37	1.044	1.955	0.653	3.016	1.338	8.006	15.4	1.035	1.938	0.647	2.990	1.123	0.204	7.938					
HPE10-3	10	9.23	21.92	8.32	40.12	21.21	100.80	1.036	1.945	0.671	3.020	1.335	8.007	15.4	1.027	1.928	0.665	2.995	1.120	0.204	7.939					
HPE10-3	11	9.08	22.01	8.37	40.30	21.14	100.90	1.017	1.949	0.674	3.028	1.328	7.997	15.4	1.009	1.933	0.668	3.003	1.114	0.203	7.929					
HPE10-3	12	9.16	22.21	8.41	40.14	21.19	101.11	1.025	1.964	0.676	3.012	1.330	8.006	15.4	1.016	1.947	0.670	2.986	1.115	0.203	7.938					
HPE10-3	13	9.36	22.18	8.12	40.21	21.06	100.93	1.047	1.962	0.653	3.018	1.322	8.001	15.4	1.038	1.945	0.647	2.992	1.109	0.202	7.934					
$\mu$		9.28	22.11	8.20	40.24	21.22	101.05	1.038	1.955	0.659	3.019	1.331	8.003	15.4	1.030	1.938	0.654	2.994	1.117	0.203	7.935					
1 $\sigma$		0.15	0.13	0.13	0.08	0.12	0.25	0.015	0.008	0.011	0.006	0.007	0.004		0.015	0.008	0.011	0.006	0.006	0.001	0.004					
HPE06-1b	1	8.01	21.83	7.98	39.76	23.43	101.01	0.906	1.952	0.649	3.016	1.486	8.008	13.5	0.898	1.935	0.643	2.991	1.275	0.199	7.942					
HPE06-1b	2	7.80	21.45	8.21	39.99	23.21	100.66	0.885	1.923	0.669	3.042	1.477	7.996	13.5	0.877	1.907	0.664	3.017	1.267	0.198	7.930					
HPE06-1b	3	7.78	21.47	8.12	39.78	23.32	100.47	0.885	1.930	0.664	3.034	1.488	8.000	13.5	0.877	1.914	0.658	3.009	1.276	0.199	7.934					
HPE06-1b	4	7.90	21.56	8.19	39.96	23.27	100.88	0.894	1.929	0.666	3.034	1.478	8.001	13.5	0.887	1.913	0.661	3.009	1.268	0.198	7.935					
HPE06-1b	5	7.85	21.58	8.16	40.06	23.14	100.79	0.888	1.931	0.664	3.041	1.469	7.993	13.5	0.881	1.915	0.658	3.016	1.260	0.197	7.928					
HPE06-1b	6	7.83	21.65	8.11	39.77	23.39	100.75	0.888	1.941	0.661	3.026	1.488	8.004	13.5	0.881	1.925	0.656	3.000	1.276	0.199	7.937					
HPE06-1b	7	7.87	21.66	8.10	39.75	23.15	100.53	0.894	1.944	0.661	3.027	1.474	8.001	13.5	0.886	1.928	0.656	3.002	1.265	0.197	7.935					
$\mu$		7.86	21.60	8.12	39.87	23.27	100.72	0.891	1.936	0.662	3.032	1.480	8.001	13.5	0.884	1.920	0.656	3.007	1.270	0.198	7.934					
1 $\sigma$		0.08	0.13	0.08	0.13	0.11	0.19	0.007	0.010	0.007	0.009	0.007	0.005		0.007	0.010	0.007	0.009	0.006	0.001	0.005					

## A5b (Fortsetzung)

Probe	Nr. <sup>a</sup>	Gehalt (Gew.-%)							cpfu <sup>b</sup> (mit $\Sigma \text{Fe}=\text{Fe}^{2+}$ berechnet)							cpfu <sup>b</sup> (mit $\text{Fe}^{3+}/\Sigma \text{Fe}^c$ berechnet)						
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO <sub>tot</sub>	$\Sigma$	Mg	Al	Ca	Si	$\Sigma \text{Fe}$	$\Sigma$	Fe <sup>3+</sup> / $\Sigma \text{Fe}^c$ (%)	Mg	Al	Ca	Si	$\Sigma$	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	$\Sigma$
HPE06-3	1m	8.22	21.73	8.50	39.40	22.81	100.66	0.933	1.949	0.693	2.999	1.452	8.026	13.5	0.925	1.934	0.688	2.975	1.246	0.194	7.961	
HPE06-3	1r	8.32	22.01	8.28	39.51	22.44	100.56	0.942	1.971	0.674	3.001	1.425	8.013	13.5	0.935	1.955	0.669	2.977	1.223	0.191	7.950	
HPE06-3	2	8.31	21.84	8.34	40.05	22.39	100.93	0.936	1.946	0.675	3.027	1.415	8.000	13.5	0.929	1.930	0.670	3.003	1.215	0.190	7.937	
HPE06-3	3	8.15	21.72	8.31	39.84	22.58	100.60	0.923	1.944	0.676	3.026	1.434	8.000	13.5	0.915	1.928	0.671	3.001	1.230	0.192	7.938	
HPE06-3	4	8.04	21.80	8.49	39.86	22.37	100.56	0.910	1.951	0.691	3.026	1.420	7.998	13.5	0.903	1.935	0.685	3.002	1.219	0.190	7.935	
HPE06-3	5	8.08	21.69	8.46	39.91	22.36	100.50	0.915	1.942	0.689	3.032	1.420	7.997	13.5	0.908	1.926	0.683	3.008	1.219	0.190	7.934	
	$\mu$	8.19	21.80	8.40	39.76	22.49	100.64	0.927	1.950	0.683	3.019	1.428	8.006		0.919	1.935	0.678	2.994	1.225	0.191	7.942	
	1 $\sigma$	0.12	0.12	0.10	0.25	0.18	0.15	0.013	0.010	0.009	0.014	0.013	0.011		0.013	0.010	0.009	0.014	0.011	0.002	0.011	
HPE16-G1Fa1	1	5.52	20.85	11.06	39.94	23.64	101.01	0.631	1.883	0.908	3.061	1.515	7.998	13.5	0.625	1.867	0.900	3.035	1.299	0.203	7.930	
HPE14-1b	1	6.90	21.73	8.70	39.72	24.32	101.37	0.782	1.948	0.709	3.021	1.547	8.006	11.2	0.777	1.934	0.704	2.999	1.364	0.172	7.948	
HPE14-3	1	7.76	21.27	8.47	39.75	23.64	100.89	0.881	1.910	0.691	3.028	1.506	8.017	11.2	0.875	1.896	0.687	3.007	1.328	0.168	7.961	
HPE14-3	2	7.75	21.19	8.42	40.61	23.44	101.41	0.873	1.887	0.681	3.068	1.481	7.989	11.2	0.867	1.874	0.677	3.047	1.306	0.165	7.934	
HPE14-3	3	7.70	20.75	8.25	40.69	23.83	101.22	0.870	1.854	0.670	3.084	1.511	7.989	11.2	0.864	1.841	0.665	3.063	1.332	0.168	7.933	
	$\mu$	7.74	21.07	8.38	40.35	23.64	101.18	0.875	1.883	0.681	3.060	1.499	7.998		0.869	1.870	0.676	3.039	1.322	0.167	7.943	
	1 $\sigma$	0.03	0.28	0.12	0.52	0.20	0.26	0.006	0.028	0.011	0.029	0.016	0.016		0.006	0.028	0.011	0.029	0.014	0.002	0.016	
HPE17-3	1	7.34	21.73	8.48	39.28	24.19	101.02	0.835	1.955	0.693	2.998	1.544	8.025	13.2	0.828	1.938	0.688	2.973	1.329	0.202	7.957	
HPE17-3	2	7.46	21.48	8.34	39.56	24.34	101.18	0.847	1.929	0.681	3.014	1.551	8.022	13.2	0.840	1.912	0.675	2.989	1.335	0.203	7.954	
	$\mu$	7.40	21.61	8.41	39.42	24.27	101.11	0.841	1.942	0.687	3.006	1.547	8.023		0.834	1.925	0.681	2.981	1.332	0.203	7.956	
	1 $\sigma$	0.08	0.18	0.10	0.20	0.11	0.11	0.009	0.018	0.009	0.011	0.005	0.002		0.009	0.018	0.009	0.011	0.004	0.001	0.002	
HPE21-3	1	6.47	20.90	7.22	39.13	26.27	100.00 <sup>d</sup>	0.749	1.912	0.601	3.038	1.706	8.006	10.8	0.744	1.897	0.596	3.015	1.510	0.183	7.945	
HPE21-G2Fa2	1	5.96	21.56	8.10	38.80	25.58	100.00 <sup>d</sup>	0.689	1.972	0.673	3.010	1.659	8.004	10.8	0.684	1.957	0.668	2.988	1.469	0.178	7.944	
HPE21-G2Fa2	2	5.68	21.08	7.44	39.05	26.76	100.00 <sup>d</sup>	0.659	1.933	0.620	3.040	1.741	7.994	10.8	0.654	1.918	0.616	3.016	1.541	0.187	7.932	
HPE21-G2Fa2	3	5.93	21.14	7.92	39.19	25.82	100.00 <sup>d</sup>	0.685	1.933	0.658	3.041	1.675	7.993	10.8	0.680	1.919	0.653	3.018	1.483	0.180	7.933	
	$\mu$	5.86	21.26	7.82	39.02	26.05	100.00 <sup>d</sup>	0.678	1.946	0.651	3.030	1.692	7.997		0.673	1.931	0.646	3.007	1.498	0.181	7.936	
	1 $\sigma$	0.15	0.27	0.34	0.20	0.62		0.017	0.022	0.027	0.017	0.044	0.006		0.017	0.022	0.027	0.017	0.038	0.005	0.007	

<sup>a</sup> Die Nummerierung bezeichnet ein analysiertes Korn in einer Probe; m=Mitte des Kornes, r=Rand des Kornes

<sup>b</sup> cpfu=Kationen pro Formeleinheit, normiert auf 12 Sauerstoffatome

<sup>c</sup> "Gleichgewichtswert" - ermittelt nach der im Text beschriebenen Methode basierend auf Fe-Oxidationszuständen, die nach van Aken et al. (1998) bestimmt wurden

<sup>d</sup> normiert auf 100 Gew.-%





A5c (Fortsetzung)

Probe	Nr.	Gehalt (Gew.-%)							cpfu <sup>a</sup> (mit $\Sigma Fe=Fe^{2+}$ berechnet)							cpfu <sup>a</sup> (mit $Fe^{3+}/\Sigma Fe^b$ berechnet)							Fe <sup>3+</sup> / $\Sigma Fe^b$ (%)					
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO <sub>tot</sub>	$\Sigma$	Mg	Al	Ca	Si	$\Sigma Fe$	$\Sigma$	Mg	Al	Ca	Si	$\Sigma$	Mg	Al	Ca	Si		$\Sigma$				
HPE11-3	18	12.73	3.98	18.77	51.70	13.45	100.63	0.708	0.175	0.751	1.929	0.420	3.983	27.5	0.701	0.173	0.743	1.911	0.301	0.114	3.945	0.708	0.177	0.739	1.906	0.303	0.115	3.948
HPE11-3	19	12.89	4.07	18.71	51.69	13.56	100.92	0.715	0.179	0.746	1.924	0.422	3.986	27.5	0.708	0.177	0.745	1.902	0.299	0.113	3.953	0.716	0.177	0.745	1.902	0.299	0.113	3.953
HPE11-3	20	13.00	4.07	18.83	51.48	13.35	100.73	0.723	0.179	0.752	1.920	0.416	3.991	27.5	0.714	0.175	0.740	1.909	0.297	0.113	3.947	0.714	0.175	0.740	1.909	0.297	0.113	3.947
HPE11-3	21	12.95	4.01	18.66	51.59	13.25	100.46	0.721	0.177	0.747	1.927	0.414	3.985	27.5	0.710	0.173	0.747	1.903	0.303	0.115	3.952	0.710	0.173	0.747	1.903	0.303	0.115	3.952
HPE11-3	22	12.84	3.97	18.81	51.34	13.50	100.46	0.717	0.175	0.754	1.922	0.423	3.991	27.5	0.708	0.175	0.739	1.910	0.300	0.114	3.946	0.708	0.175	0.740	1.909	0.300	0.114	3.946
HPE11-3	23	12.90	4.03	18.75	51.90	13.44	101.02	0.715	0.176	0.746	1.928	0.418	3.983	27.5	0.708	0.175	0.740	1.909	0.300	0.114	3.946	0.708	0.175	0.740	1.909	0.300	0.114	3.946
$\mu$		12.88	4.03	18.74	51.81	13.43	100.90	0.715	0.177	0.747	1.928	0.418	3.984		0.706	0.175	0.740	1.909	0.300	0.114	3.946	0.706	0.175	0.740	1.909	0.300	0.114	3.946
$1\sigma$		0.11	0.06	0.09	0.23	0.11	0.27	0.006	0.003	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003	0.006	0.003	0.005	0.004	0.003	0.001	0.003	0.006	0.003	0.005	0.004	0.003	0.001	0.003
HPE13	1	12.46	2.87	19.45	51.94	14.41	101.13	0.695	0.127	0.779	1.943	0.451	3.994	20.2	0.690	0.126	0.774	1.928	0.357	0.090	3.964	0.690	0.126	0.774	1.928	0.357	0.090	3.964
HPE13	2	12.54	3.06	19.85	51.87	13.72	101.04	0.698	0.135	0.795	1.938	0.429	3.995	20.2	0.693	0.134	0.789	1.924	0.340	0.086	3.966	0.693	0.134	0.789	1.924	0.340	0.086	3.966
HPE13	3	12.40	3.15	19.28	51.83	14.53	101.19	0.691	0.139	0.772	1.937	0.454	3.993	20.2	0.688	0.138	0.766	1.923	0.360	0.091	3.963	0.688	0.138	0.766	1.923	0.360	0.091	3.963
HPE13	4	12.42	2.89	19.31	51.93	14.42	100.97	0.693	0.128	0.775	1.945	0.452	3.992	20.2	0.688	0.127	0.769	1.930	0.358	0.091	3.962	0.688	0.127	0.769	1.930	0.358	0.091	3.962
HPE13	5	12.40	2.88	19.27	51.93	14.36	100.84	0.693	0.127	0.774	1.946	0.450	3.990	20.2	0.688	0.126	0.768	1.932	0.356	0.090	3.960	0.688	0.126	0.768	1.932	0.356	0.090	3.960
HPE13	6	12.47	2.93	19.63	51.98	14.01	101.02	0.695	0.129	0.786	1.943	0.438	3.992	20.2	0.690	0.128	0.781	1.929	0.347	0.088	3.963	0.690	0.128	0.781	1.929	0.347	0.088	3.963
HPE13	7	12.31	2.98	19.60	51.89	14.35	101.13	0.686	0.131	0.786	1.941	0.449	3.993	20.2	0.681	0.130	0.780	1.926	0.356	0.090	3.963	0.681	0.130	0.780	1.926	0.356	0.090	3.963
HPE13	8	12.60	3.06	19.60	51.93	13.82	101.01	0.702	0.135	0.785	1.940	0.432	3.993	20.2	0.697	0.134	0.779	1.926	0.342	0.087	3.964	0.697	0.134	0.779	1.926	0.342	0.087	3.964
HPE13	9	12.48	3.12	19.27	51.70	14.30	100.87	0.697	0.138	0.774	1.937	0.448	3.994	20.2	0.692	0.137	0.768	1.923	0.355	0.090	3.964	0.692	0.137	0.768	1.923	0.355	0.090	3.964
HPE13	10	12.48	2.98	19.46	51.68	14.03	100.63	0.698	0.132	0.783	1.940	0.440	3.994	20.2	0.693	0.131	0.777	1.926	0.349	0.088	3.964	0.693	0.131	0.777	1.926	0.349	0.088	3.964
HPE13	11	12.32	3.27	19.28	51.74	14.43	101.04	0.687	0.144	0.773	1.936	0.452	3.992	20.2	0.682	0.143	0.767	1.921	0.358	0.091	3.962	0.682	0.143	0.767	1.921	0.358	0.091	3.962
HPE13	12	12.67	3.04	19.54	51.89	13.76	100.90	0.706	0.134	0.783	1.940	0.430	3.993	20.2	0.701	0.133	0.777	1.926	0.341	0.086	3.964	0.701	0.133	0.777	1.926	0.341	0.086	3.964
HPE13	13	12.73	3.02	19.33	51.58	13.94	100.60	0.712	0.134	0.777	1.936	0.438	3.997	20.2	0.707	0.133	0.772	1.922	0.347	0.088	3.968	0.707	0.133	0.772	1.922	0.347	0.088	3.968
$\mu$		12.48	3.02	19.45	51.84	14.16	100.95	0.697	0.133	0.780	1.940	0.443	3.993		0.691	0.132	0.774	1.926	0.351	0.089	3.964	0.691	0.132	0.774	1.926	0.351	0.089	3.964
$1\sigma$		0.13	0.12	0.18	0.12	0.29	0.18	0.007	0.005	0.007	0.003	0.009	0.002		0.007	0.005	0.007	0.003	0.007	0.002	0.002	0.007	0.005	0.007	0.003	0.007	0.002	0.002
HPE12	1	12.84	3.20	19.99	52.32	13.03	101.38	0.710	0.140	0.794	1.941	0.404	3.989	22.7	0.705	0.139	0.788	1.926	0.310	0.091	3.959	0.705	0.139	0.788	1.926	0.310	0.091	3.959
HPE12	2	12.73	3.16	19.99	51.99	13.28	101.15	0.707	0.139	0.798	1.937	0.414	3.994	22.7	0.701	0.138	0.792	1.922	0.317	0.093	3.963	0.701	0.138	0.792	1.922	0.317	0.093	3.963
HPE12	3	12.90	3.29	19.94	52.01	12.83	100.97	0.716	0.144	0.795	1.936	0.399	3.991	22.7	0.711	0.143	0.789	1.922	0.306	0.090	3.962	0.711	0.143	0.789	1.922	0.306	0.090	3.962
HPE12	4	12.75	3.18	20.07	52.24	13.01	101.25	0.706	0.139	0.799	1.941	0.404	3.989	22.7	0.701	0.138	0.793	1.926	0.310	0.091	3.959	0.701	0.138	0.793	1.926	0.310	0.091	3.959
HPE12	5	12.80	3.22	19.95	52.07	12.99	101.03	0.710	0.141	0.796	1.939	0.404	3.991	22.7	0.705	0.140	0.790	1.924	0.310	0.091	3.960	0.705	0.140	0.790	1.924	0.310	0.091	3.960
HPE12	6	12.83	3.21	20.19	52.16	12.95	101.34	0.710	0.140	0.803	1.937	0.402	3.993	22.7	0.705	0.139	0.797	1.922	0.308	0.091	3.963	0.705	0.139	0.797	1.922	0.308	0.091	3.963
HPE12	7	13.08	3.23	20.26	52.33	12.40	101.30	0.722	0.141	0.804	1.939	0.384	3.991	22.7	0.717	0.140	0.798	1.925	0.295	0.087	3.962	0.717	0.140	0.798	1.925	0.295	0.087	3.962
HPE12	8	12.98	3.16	20.06	52.16	12.77	101.13	0.719	0.138	0.799	1.939	0.397	3.992	22.7	0.714	0.137	0.793	1.924	0.305	0.089	3.962	0.714	0.137	0.793	1.924	0.305	0.089	3.962
HPE12	9	12.93	3.21	20.05	51.71	12.66	100.56	0.721	0.141	0.803	1.934	0.396	3.995	22.7	0.715	0.140	0.797	1.919	0.304	0.089	3.966	0.715	0.140	0.797	1.919	0.304	0.089	3.966
HPE12	10	13.18	3.13	19.99	52.31	12.33	100.94	0.730	0.137	0.796	1.943	0.383	3.988	22.7	0.725	0.136	0.790	1.929	0.294	0.086	3.960	0.725	0.136	0.790	1.929	0.294	0.086	3.960
HPE12	11	12.87	3.22	20.03	52.15	13.17	101.44	0.712	0.141	0.797	1.936	0.409	3.994	22.7	0.707	0.140	0.790	1.921	0.314	0.092	3.963	0.707	0.140	0.790	1.921	0.314	0.092	3.963
$\mu$		12.90	3.20	20.05	52.13	12.86	101.14	0.715	0.140	0.799	1.938	0.400	3.992		0.710	0.139	0.793	1.924	0.307	0.090	3.962	0.710	0.139	0.793	1.924	0.307	0.090	3.962
$1\sigma$		0.14	0.04	0.10	0.18	0.30	0.25	0.007	0.002	0.004	0.003	0.009	0.002		0.007	0.002	0.004	0.003	0.007	0.002	0.002	0.007	0.002	0.004	0.003	0.007	0.002	0.002

<sup>a</sup> cpfu=Kationen pro Formeleinheit, normiert auf 6 Sauerstoffatome

<sup>b</sup> Mittelwert der gemessenen Fe-Oxidationszustände, die nach van Aken et al. (1998) bestimmt wurden

n.b.=nicht bestimmt

**A5d: EMS-Einzelanalysen der in Re-Pt-Kapseln synthetisierten Granate**

Probe	Nr.	Gehalt (Gew.-%)							cpfu <sup>a</sup> (mit $\Sigma Fe^{2+}$ berechnet)							cpfu <sup>a</sup> (mit $Fe^{3+}/\Sigma Fe^b$ berechnet)						
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO <sub>tot</sub>	$\Sigma$	Mg	Al	Ca	Si	$\Sigma Fe$	$\Sigma$	Fe <sup>3+</sup> / $\Sigma Fe^b$	(%)	Mg	Al	Ca	Si	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	$\Sigma$
HPE11-1b	1	9.93	21.33	8.12	40.36	22.16	101.90	1.107	1.880	0.651	3.018	1.386	8.042	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
HPE11-1b	2	9.84	21.30	8.20	40.50	22.05	101.89	1.096	1.876	0.657	3.027	1.378	8.035	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
HPE11-1b	3	9.86	21.34	7.95	40.41	22.41	101.97	1.099	1.880	0.637	3.021	1.401	8.039	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
HPE11-1b	4	9.68	21.30	8.11	40.44	22.41	101.94	1.080	1.878	0.650	3.026	1.402	8.035	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
HPE11-1b	5	9.78	21.41	8.23	40.50	21.99	101.91	1.089	1.885	0.659	3.025	1.374	8.032	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
HPE11-1b	6	10.05	21.35	7.98	40.38	22.01	101.77	1.121	1.882	0.639	3.020	1.377	8.039	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
HPE11-1b	7	9.94	21.40	7.93	40.36	22.23	101.86	1.108	1.886	0.635	3.018	1.390	8.039	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
HPE11-1b	8	9.57	21.24	8.15	40.31	22.49	101.76	1.070	1.878	0.655	3.024	1.411	8.037	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
HPE11-1b	9	10.03	21.23	7.98	40.47	22.06	101.77	1.118	1.872	0.640	3.027	1.380	8.037	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
HPE11-1b	10	9.65	21.23	8.17	40.37	22.32	101.74	1.078	1.876	0.656	3.026	1.399	8.036	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
HPE11-1b	11	9.89	21.46	7.94	40.44	22.22	101.95	1.101	1.889	0.635	3.021	1.388	8.035	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
$\mu$		9.84	21.33	8.07	40.41	22.21	101.86	1.097	1.880	0.647	3.023	1.390	8.037	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
1 $\sigma$		0.15	0.08	0.11	0.06	0.18	0.08	0.016	0.005	0.009	0.003	0.012	0.003									
HPE11-3	1	9.78	21.37	8.39	40.26	21.81	101.61	1.093	1.888	0.674	3.017	1.367	8.039	13.1	1.085	1.874	0.669	2.995	1.179	0.178	0.178	7.979
HPE11-3	2	9.68	21.28	8.49	40.34	22.06	101.85	1.080	1.878	0.681	3.020	1.381	8.041	13.1	1.072	1.864	0.676	2.998	1.191	0.180	0.180	7.981
HPE11-3	3	9.40	21.27	8.62	40.13	22.18	101.60	1.053	1.884	0.694	3.016	1.394	8.042	13.1	1.045	1.870	0.689	2.993	1.202	0.181	0.181	7.981
HPE11-3	4	10.01	21.50	8.32	40.35	21.61	101.79	1.115	1.893	0.666	3.015	1.350	8.039	13.1	1.107	1.879	0.661	2.993	1.165	0.176	0.176	7.980
HPE11-3	5	9.38	21.36	8.78	40.09	22.31	101.92	1.049	1.888	0.706	3.007	1.399	8.049	13.1	1.041	1.874	0.700	2.984	1.207	0.182	0.182	7.988
HPE11-3	6	9.50	21.31	8.71	39.96	22.03	101.51	1.065	1.889	0.702	3.006	1.386	8.049	13.1	1.057	1.875	0.697	2.984	1.195	0.180	0.180	7.989
HPE11-3	7	9.67	21.28	8.65	40.10	21.92	101.62	1.082	1.883	0.696	3.011	1.376	8.048	13.1	1.074	1.869	0.691	2.988	1.187	0.179	0.179	7.988
HPE11-3	8	9.76	21.34	8.46	40.19	22.07	101.82	1.090	1.884	0.679	3.011	1.383	8.047	13.1	1.082	1.870	0.674	2.988	1.193	0.180	0.180	7.987
HPE11-3	9	9.69	21.31	8.55	40.27	21.92	101.74	1.087	1.882	0.686	3.017	1.374	8.042	13.1	1.074	1.868	0.681	2.995	1.185	0.179	0.179	7.982
HPE11-3	10	9.72	21.44	8.50	40.04	21.92	101.62	1.087	1.896	0.683	3.005	1.376	8.047	13.1	1.079	1.882	0.678	2.982	1.186	0.179	0.179	7.987
HPE11-3	11	9.52	21.26	8.51	40.11	22.51	101.91	1.065	1.880	0.684	3.009	1.412	8.051	13.1	1.057	1.866	0.679	2.986	1.218	0.184	0.184	7.989
HPE11-3	12	9.24	21.24	8.70	40.04	22.02	101.24	1.039	1.888	0.703	3.019	1.389	8.037	13.1	1.031	1.873	0.698	2.997	1.198	0.181	0.181	7.977
HPE11-3	13	9.86	21.40	8.48	40.20	21.91	101.85	1.100	1.888	0.680	3.009	1.371	8.048	13.1	1.092	1.874	0.675	2.986	1.183	0.178	0.178	7.988
HPE11-3	14	9.62	21.44	8.39	39.97	22.01	101.43	1.078	1.900	0.676	3.006	1.384	8.044	13.1	1.070	1.886	0.671	2.983	1.194	0.180	0.180	7.984
HPE11-3	15	9.92	21.47	8.33	40.17	21.87	101.76	1.107	1.894	0.668	3.007	1.369	8.046	13.1	1.099	1.880	0.663	2.985	1.181	0.178	0.178	7.986
HPE11-3	16	9.76	21.47	8.41	40.10	21.98	101.72	1.091	1.897	0.675	3.006	1.378	8.046	13.1	1.082	1.882	0.670	2.983	1.188	0.179	0.179	7.986
HPE11-3	17	9.92	21.38	8.43	40.22	22.00	101.95	1.106	1.884	0.675	3.008	1.376	8.050	13.1	1.098	1.870	0.670	2.986	1.187	0.179	0.179	7.990
HPE11-3	18	9.64	21.36	8.62	40.14	22.01	101.77	1.077	1.887	0.692	3.009	1.380	8.047	13.1	1.069	1.873	0.687	2.987	1.190	0.179	0.179	7.987
HPE11-3	19	9.96	21.35	8.49	40.22	21.75	101.77	1.111	1.883	0.681	3.011	1.361	8.048	13.1	1.103	1.870	0.676	2.988	1.174	0.177	0.177	7.988
$\mu$		9.69	21.36	8.52	40.15	21.99	101.71	1.083	1.888	0.684	3.011	1.379	8.045		1.075	1.874	0.679	2.989	1.190	0.179	0.179	7.985
1 $\sigma$		0.21	0.08	0.13	0.11	0.20	0.18	0.021	0.006	0.012	0.005	0.014	0.004		0.021	0.006	0.011	0.005	0.012	0.002	0.002	0.004

A5d (Fortsetzung)

Probe	Nr.	Gehalt (Gew.-%)							cpfu <sup>a</sup> (mit $\sum Fe=Fe^{2+}$ berechnet)					cpfu <sup>a</sup> (mit $Fe^{3+}/\sum Fe^b$ berechnet)					Fe <sup>3+</sup> / $\sum Fe^b$ (%)		
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO <sub>tot</sub>	$\Sigma$	Mg	Al	Ca	Si	$\Sigma Fe$	$\Sigma$	Mg	Al	Ca	Si	Fe <sup>2+</sup>		Fe <sup>3+</sup>	$\Sigma$
HPE13	1	8.11	21.01	8.50	39.68	24.52	101.82	0.917	1.878	0.691	3.010	1.555	8.051	0.909	1.861	0.685	2.983	1.327	0.214	7.979	13.9
HPE13	2	8.13	20.79	8.49	39.69	24.27	101.37	0.923	1.865	0.692	3.021	1.545	8.046	0.914	1.849	0.686	2.994	1.318	0.213	7.975	13.9
HPE13	3	7.99	20.90	8.67	39.61	24.75	101.92	0.904	1.870	0.705	3.007	1.571	8.058	0.896	1.853	0.699	2.980	1.341	0.216	7.985	13.9
HPE13	4	8.22	21.06	8.55	39.68	24.34	101.85	0.929	1.881	0.694	3.017	1.542	8.053	0.920	1.864	0.688	2.980	1.316	0.212	7.981	13.9
HPE13	5	8.36	20.99	8.62	39.80	24.05	101.82	0.943	1.873	0.699	3.013	1.522	8.051	0.935	1.856	0.693	2.987	1.299	0.210	7.980	13.9
HPE13	6	8.24	20.90	8.70	39.51	24.36	101.71	0.933	1.871	0.708	3.002	1.548	8.062	0.925	1.855	0.702	2.975	1.321	0.213	7.991	13.9
HPE13	7	8.14	21.02	8.54	39.60	24.66	101.96	0.920	1.878	0.694	3.003	1.564	8.058	0.912	1.861	0.688	2.976	1.334	0.215	7.986	13.9
HPE13	8	8.42	21.22	8.41	39.38	24.28	101.71	0.952	1.898	0.684	2.988	1.541	8.063	0.944	1.881	0.678	2.962	1.315	0.212	7.992	13.9
$\mu$		8.20	20.99	8.56	39.62	24.40	101.77	0.928	1.877	0.696	3.006	1.549	8.055	0.919	1.860	0.690	2.980	1.321	0.213	7.984	
1 $\sigma$		0.14	0.13	0.10	0.13	0.23	0.18	0.015	0.010	0.008	0.010	0.015	0.006	0.015	0.010	0.008	0.010	0.013	0.002	0.006	
HPE12	1	8.73	21.34	8.50	40.08	23.34	101.99	0.979	1.892	0.685	3.015	1.468	8.039	0.971	1.877	0.679	2.990	1.261	0.195	7.974	13.4
HPE12	2	8.73	21.10	8.71	40.17	23.24	101.95	0.980	1.872	0.702	3.024	1.463	8.040	0.972	1.857	0.697	2.999	1.257	0.194	7.975	13.4
HPE12	3	8.55	21.07	8.86	39.97	23.51	101.96	0.961	1.873	0.716	3.015	1.483	8.049	0.954	1.858	0.710	2.990	1.274	0.197	7.982	13.4
HPE12	4	8.90	20.78	8.40	40.08	23.51	101.67	1.002	1.850	0.680	3.028	1.485	8.047	0.994	1.835	0.674	3.003	1.276	0.197	7.980	13.4
HPE12	5	9.35	21.43	8.71	40.16	21.96	101.61	1.046	1.896	0.701	3.015	1.379	8.037	1.038	1.882	0.695	2.992	1.185	0.183	7.976	13.4
HPE12	6	9.29	21.17	8.43	40.21	22.72	101.82	1.040	1.874	0.679	3.021	1.427	8.042	1.032	1.860	0.673	2.997	1.226	0.190	7.978	13.4
HPE12	7	8.78	21.31	8.87	40.04	22.82	101.82	0.985	1.890	0.715	3.014	1.436	8.041	0.977	1.875	0.710	2.990	1.234	0.191	7.977	13.4
HPE12	8	8.99	20.95	8.46	40.00	23.35	101.75	1.011	1.863	0.684	3.018	1.473	8.050	1.003	1.848	0.678	2.994	1.266	0.196	7.984	13.4
HPE12	9	8.46	21.33	8.92	39.90	23.23	101.84	0.951	1.896	0.721	3.009	1.465	8.043	0.944	1.881	0.715	2.985	1.259	0.195	7.977	13.4
HPE12	10	8.78	20.87	8.59	40.03	23.32	101.59	0.989	1.859	0.696	3.026	1.474	8.044	0.981	1.844	0.690	3.001	1.266	0.196	7.979	13.4
HPE12	11	8.56	21.11	8.80	40.01	23.33	101.81	0.963	1.877	0.711	3.019	1.472	8.042	0.955	1.862	0.706	2.994	1.264	0.196	7.977	13.4
HPE12	12	8.75	21.18	8.71	39.87	23.36	101.87	0.984	1.883	0.704	3.007	1.473	8.051	0.976	1.867	0.698	2.983	1.266	0.196	7.986	13.4
$\mu$		8.82	21.14	8.66	40.04	23.14	101.81	0.991	1.877	0.699	3.018	1.458	8.044	0.983	1.862	0.694	2.993	1.253	0.194	7.979	
1 $\sigma$		0.27	0.20	0.18	0.10	0.44	0.13	0.030	0.015	0.015	0.006	0.030	0.004	0.030	0.015	0.015	0.006	0.026	0.004	0.004	

<sup>a</sup> cpfu=Kationen pro Formeleinheit, normiert auf 12 Sauerstoffatome

<sup>b</sup> Mittelwert der gemessenen Fe-Oxidationszuständen, die nach van Alken et al. (1998) bestimmt wurden

n.b.=nicht bestimmt

## A6: EDX-Analysen der in Graphit-Pt-Kapseln synthetisierten Proben

A6a: EDX-Analysen von Klinopyroxen (alle Angaben in Gew.-%)

Probe	Korn Nr./Messung Nr.	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO <sub>tot</sub>
HPE10-1b	1/1	12.7	5.0	18.1	47.5	16.1
HPE10-1b	2/1	11.8	5.0	15.3	52.4	15.4
HPE10-3	1/1	12.7	5.7	13.7	52.1	15.7
HPE10-3	1/2	11.0	5.2	18.2	49.6	16.0
HPE10-3	1/3 (P1)	11.1	5.0	18.2	50.5	15.2
HPE10-3	2/1 (P2)	11.4	5.2	16.4	51.0	16.1
HPE10-3	3/1	11.2	4.6	17.0	51.8	15.3
HPE06-1b	1/1	12.0	3.1	18.1	50.6	16.1
HPE06-1b	2/1	11.6	4.4	17.6	51.7	14.6
HPE06-1b	3/1	12.5	4.0	17.4	51.1	15.1
HPE06-1b	3/2	12.2	3.0	16.9	52.6	15.4
HPE06-1b	4/1	11.8	3.1	18.1	52.4	14.5
HPE06-3	1/1 (P1)	11.5	3.3	16.6	54.2	14.5
HPE06-3	1/2 (P2)	11.2	3.2	17.5	52.5	15.5
HPE06-3	1/3	11.8	3.4	17.6	52.0	15.3
HPE06-3	2/1	10.9	3.2	19.1	53.8	13.0
HPE06-3	3/1	11.7	2.9	19.0	51.6	14.8
HPE06-3	3/2	11.5	3.1	19.7	50.3	15.4
HPE06-3	3/3	11.4	3.0	18.2	52.1	15.3
HPE16-G1Fa1	1/1	10.3	3.2	20.4	51.6	14.5
HPE16-G1Fa1	1/2 (P1)	10.6	3.2	19.9	51.9	14.4
HPE16-G1Fa1	1/3	9.9	3.1	20.8	51.7	14.5
HPE14-1b	1/1	11.9	2.7	17.7	52.2	15.6
HPE14-1b	2/1 (P1)	11.8	2.2	17.2	55.1	13.7
HPE14-1b	2/2 (P2)	11.4	2.2	17.6	55.1	13.7
HPE14-3	1/1	13.5	2.8	18.3	52.1	13.3
HPE14-3	1/2	12.0	2.8	22.9	48.8	13.5
HPE14-3	1/3	12.5	2.9	18.8	52.6	13.2
HPE14-3	1/4	12.2	2.7	19.0	53.1	12.9
HPE14-3	2/1	12.4	3.8	18.8	52.2	13.0
HPE14-3	2/2	12.5	2.7	18.9	53.3	12.6
HPE14-3	2/3	11.5	2.6	19.3	53.6	12.9
HPE17-3	1/1	12.9	1.6	19.8	53.4	12.3
HPE17-3	1/2	11.3	1.4	19.9	56.8	10.7
HPE17-3	2/1	13.9	2.0	22.3	48.7	13.1
HPE17-3	2/2	13.9	1.9	20.7	51.4	12.1
HPE17-3	3/1 (P1)	13.7	1.7	17.6	54.6	12.4
HPE17-3	3/2 (P2)	14.0	1.7	18.5	53.1	12.7
HPE21-3	1/1	13.8	1.9	21.5	51.1	11.6
HPE21-3	2/1	13.2	1.6	19.8	53.6	11.8
HPE21-3	3/1 (P1)	13.7	1.3	20.0	52.6	12.4
HPE21-G2Fa2	1/1 (P1)	11.9	1.5	20.7	53.9	12.0
HPE21-G2Fa2	1/2 (P2)	11.6	1.4	21.2	53.0	12.8

Mit einem P markierte Analysen sind Messungen eines Granat-Klinopyroxen-Paares, die im Klinopyroxen nahe der gemeinsamen Korngrenze erfolgten. Die entsprechende Granatanalyse (markiert mit der gleichen Zahl nach dem P) ist in Tabelle A6b aufgelistet.

**A6b: EDX-Analysen von Granat (alle Angaben in Gew.-%)**

Probe	Korn Nr./Messung Nr.	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO <sub>tot</sub>
HPE10-1b	1/1	8.4	20.0	8.9	40.9	21.8
HPE10-3	1/1 (P1)	9.0	20.0	9.4	39.5	22.1
HPE10-3	1/2	8.3	19.7	10.0	38.9	23.0
HPE10-3	1/3	8.5	19.9	9.2	40.1	22.3
HPE10-3	2/1	8.8	21.9	8.7	39.8	20.9
HPE10-3	2/2	8.2	21.3	8.9	40.2	21.4
HPE10-3	3/1 (P2)	8.6	19.8	8.8	40.1	22.7
HPE10-3	3/2	8.1	20.5	9.2	40.3	22.0
HPE06-1b	1/1	7.6	20.8	9.1	38.7	23.9
HPE06-3	1/1 (P2)	7.7	20.7	9.3	38.9	23.3
HPE06-3	1/2 (P1)	8.1	22.3	8.7	39.4	21.6
HPE06-3	2/1	8.6	20.6	9.2	37.5	24.1
HPE06-3	2/2	7.7	18.9	10.5	37.4	25.5
HPE06-3	2/3	7.8	20.4	10.0	36.9	24.9
HPE06-3	2/4	7.6	19.8	10.0	37.2	25.5
HPE16-G1Fa1	1/1	5.3	22.1	9.9	40.4	22.3
HPE16-G1Fa1	1/2 (P1)	5.3	22.8	10.2	40.5	21.2
HPE16-G1Fa1	2/1	4.9	23.1	9.9	39.4	22.8
HPE16-G1Fa1	2/2	5.1	22.3	9.8	39.6	23.1
HPE16-G1Fa1	2/3	5.2	24.0	10.0	39.5	21.3
HPE14-1b	1/1	7.4	19.3	8.9	39.9	24.5
HPE14-1b	1/2	7.1	20.5	8.7	40.8	22.9
HPE14-1b	1/3	7.0	19.8	8.8	40.4	24.0
HPE14-1b	2/1 (P1)	6.7	20.0	8.7	41.9	22.6
HPE14-1b	2/2 (P2)	6.6	20.5	8.7	41.6	22.7
HPE14-3	1/1	7.1	21.6	8.7	39.4	23.1
HPE14-3	1/2	7.3	22.5	8.2	39.8	22.2
HPE14-3	1/3	7.3	20.0	8.7	39.8	24.2
HPE14-3	2/1	7.0	24.3	7.8	39.9	20.9
HPE14-3	2/2	7.6	23.1	7.5	40.3	21.5
HPE17-3	1/1	7.5	23.4	7.9	38.9	22.2
HPE17-3	1/2	7.0	19.2	8.6	42.2	22.9
HPE17-3	2/1	7.6	20.9	7.9	39.6	24.0
HPE17-3	3/1	7.6	18.5	8.6	40.6	24.7
HPE17-3	3/2	7.2	19.5	8.7	40.6	24.0
HPE17-3	4/1	6.3	22.9	7.5	40.7	22.5
HPE17-3	5/1 (P1)	6.7	23.7	7.8	40.1	21.6
HPE17-3	5/2 (P2)	6.8	22.2	7.7	40.5	22.7
HPE21-3	1/1	7.0	19.9	8.5	39.5	25.1
HPE21-3	1/2	7.3	21.7	7.9	39.3	23.8
HPE21-3	2/1	6.1	23.1	7.5	38.9	24.4
HPE21-3	3/1	6.6	21.0	7.4	41.7	23.2
HPE21-3	4/1 (P1)	6.2	20.7	7.4	40.2	25.5
HPE21-G2Fa2	1/1 (P2)	4.6	19.6	6.7	41.8	27.3
HPE21-G2Fa2	1/2 (P1)	4.8	18.6	7.8	40.8	28.0

Mit einem P markierte Analysen sind Messungen eines Granat-Klinopyroxen-Paares, die im Granat nahe der gemeinsamen Korngrenze erfolgten. Die entsprechende Klinopyroxenanalyse (markiert mit der gleichen Zahl nach dem P) ist in Tabelle A6a aufgelistet.

**A7: Vergleich von Gleichgewichtswerten und Mittelwerten der  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  Verhältnisse (in %) für ausgewählte, in Graphit-Pt-Kapseln durchgeführte Experimente**

Phase	T (°C)	Gleichgewichtswert	GEk1b ( $\mu \pm 1\sigma$ )	GEk3 ( $\mu \pm 1\sigma$ )
Cpx	1200	17.6 $\pm$ 1.1		20.9 $\pm$ 2.4 (n=7)
Cpx	1100	20.8 $\pm$ 6.2	20.1 $\pm$ 4.6 (n=3)	21.3 $\pm$ 3.7 (n=7)
Gt	1200	13.5 $\pm$ 2.1		14.5 $\pm$ 1.7 (n=6)
Gt	1100	11.2 $\pm$ 0.6	10.3 $\pm$ 1.4 (n=5)	10.9 $\pm$ 1.6 (n=5)

# Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

---

## Veröffentlichungen

---

Purwin H, Lauterbach S, Brey GP, Woodland AB, Kleebe H-J: An experimental study of the Fe oxidation states in garnet and clinopyroxene as a function of temperature in the system CaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: implications for garnet-clinopyroxene geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology* DOI: 10.1007/s00410-012-0827-4

Purwin H, Stalder R, Skogby H (2009) Hydrogen incorporation in Fe- and Na-doped diopsides. *European Journal of Mineralogy* 21:691-704

Stalder R, Purwin H, Skogby H (2007) Influence of Fe on hydrogen diffusivity in orthopyroxene. *European Journal of Mineralogy* 19:899-903



## Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen oder Hilfsmitteln angefertigt habe. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen. Bisher habe ich keinen Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, den \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Horst Purwin