

**Laserablationsanalyse und petrogenetische Interpretation
von Haupt- und Spurenelementvariationen
in Mineralen aus Eklogiten und Granuliten**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
an der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften
der
Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte
DISSERTATION

von

Michael Lauer
aus Trier
2005

Tag der mündlichen Prüfung: 27. April 2005

Referent: Prof. Dr. Heinz-Günter Stosch

Korreferent: Prof. Dr. Gerhard Brey

DANKSAGUNG

Die Dissertation ist aus einem Projekt hervorgegangen, das Herr Prof. Stosch beantragt und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) bewilligt hat. Ich möchte deshalb an erster Stelle meinem Betreuer, Herrn Prof. Stosch, für sein Vertrauen danken und für die stets offene Tür. Der DFG gebührt Dank für die Bereitstellung der Sach- und Personalmittel.

Ferner soll mein Dank denjenigen gehören, die durch Rat, Zuspruch oder tätige Hilfe am Gelingen der Arbeit beteiligt waren:

- Herrn Zibat vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Universität Karlsruhe (TH), für seine Hilfe bei der Durchführung der Mikrosondenanalysen
- Herrn Dr. Berner vom Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe (TH), für ständige Gesprächsbereitschaft und wertvolle Ratschläge
- den technischen Mitarbeitern des Instituts für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe (TH), insbesondere Frau Mößner für praktische und theoretische Unterstützung in der ICP-MS-Analytik, Herrn Nikoloski für die präparativen Arbeiten und Herrn Schaupp für die Lösung technischer Probleme
- Frau Roller vom Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe (TH), die das Projekt zeitweise als studentische Hilfskraft begleitet hat
- Herrn Dr. Knabe für die Herstellung von Mineralseparaten

Ganz herzlich sei Herrn Prof. Brey gedankt für die Übernahme des Korreferats. Die Arbeit hat zudem sehr davon profitiert, daß er es mir ermöglicht hat, die LA-ICP-MS des Instituts für Mineralogie, Universität Frankfurt, zu nutzen und Daten zu gewinnen. Ihm und natürlich Herrn Dr. Lahaye, unter dessen Anleitung ich dort arbeiten konnte, schulde ich deshalb besonderen Dank.

Weiterhin haben mir die Messungen, die ich zu Beginn des Projekts im Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH Zürich, machen konnte, sehr bei der Einarbeitung in die Methode geholfen. Herrn Prof. Günther und seinen Mitarbeitern bin ich deshalb zu Dank verpflichtet.

Ich habe das baldige Ende der Arbeit häufiger angekündigt, als ich es hätte tun dürfen. Ich möchte meine tief empfundene dankbare Bewunderung denen aussprechen, die soviel Geduld und Nachsicht für meinen unbegründeten Optimismus aufgebracht haben, insbesondere Herrn Prof. Stosch, meinen Eltern und meiner Frau Katharina.

Das Verdienst meiner Frau soll nicht geschmälert werden durch den Versuch einer Aufzählung. Ich schulde ihr mehr, als auf diese Seite paßt.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. ZUSAMMENFASSUNG.....	1
1.1 Kopplung eines ICP-Massenspektrometers mit einem Laserablationsmodul.....	1
1.2 Spurenelementanalytik in Mineralen aus Eklogiten des Münchberger Gneisgebietes und aus granulitischen Xenolithen der Osteifel	1
2. EINFÜHRUNG UND ZIELSETZUNG	3
2.1 Analytik	3
2.2 Geowissenschaftliche Ziele	4
3. ANALYTIK.....	6
3.1 Elektronenstrahlmikrosondenanalytik (ESMA), Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	6
3.2 Säureaufschluß von Mineralseparaten, Messung mit Lösungs-ICP-MS	7
3.3 ICP-MS	8
3.3.1 Prinzip der ICP-MS	8
3.3.2 Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP).....	9
3.3.3 Das Aerosol und die Erzeugung von Ionen	9
3.3.4 Das Interface: Die Überführung der Ionen zum Massenfilter	10
3.3.5 Der Massenfilter (Massenseparator)	10
3.3.6 Vergleich der Massenfiltertypen	12
3.3.7 Der Detektor	14
3.4 Laserablation	14
3.4.1 Einführung.....	14
3.4.2 Das Prinzip des Lasers	15
3.4.3 Verschiedene Laser	16
3.4.4 Praxis und mögliche Probleme der Laserablation.....	17
3.5 Laserablation-ICP-MS mit dem VG Axiom.....	18
3.5.1 Beobachtungen in der Praxis und Folgerungen.....	18
3.5.2 Matrixabhängigkeit der ICP-MS, Kalibrierung, interne Standardisierung.....	21
3.6 Datenakquisition, Vergleich der Massenfiter VG Axiom und Finnigan Element II	24
3.7 Homogene Proben.....	27
3.8 Inhomogene Proben	31
3.9 Bewertung des VG Axioms in Verbindung mit der Laserablation.....	34

4.	UNTERSUCHUNGSOBJEKTE	36
4.1	Einführung	36
4.2	Geologie des Münchberger Gneisgebietes (MGG), Petrographie der Eklogite	36
4.2.1	Der Münchberger Deckenstapel	36
4.2.2	Eklogite	37
4.3	Geologie der Osteifel, Petrographie der granulitischen Auswürflinge	41
4.3.1	Die Unterkruste unterhalb der Eifel	42
4.3.2	Granulite	42
4.4	Probenherkunft, Probenbezeichnung und -beschreibung	45
4.4.1	Probenherkunft	45
4.4.2	Probenbezeichnung und -beschreibung	45
4.5	Petrologische und geochemische Charakterisierung des Probematerials	46
5.	ERGEBNISSE	49
5.1	Einführung	49
5.2	Eklogite – Hauptelementgehalte	50
5.2.1	Berechnung der quantitativen mineralogischen Zusammensetzung durch multiple Regression	50
5.2.2	Hauptelemente der Eklogite	52
5.3	Eklogite – Spurenelementgehalte	55
5.4	Granulite – Hauptelementgehalte	59
5.5	Granulite – Spurenelementgehalte	60
6.	DISKUSSION	61
6.1	Die Eklogite des Münchberger Gneisgebietes	61
6.1.1	Druck (p)	61
6.1.2	Temperatur (T)	63
6.1.3	Zusammensetzung (X)	65
6.1.4	Kristallchemische Aspekte	69
6.1.5	Granat-Zonierung	72
6.2	Die granulitfaziellen Xenolithe der Osteifel	75
7.	LITERATURVERZEICHNIS	77

ANHANG

Anmerkungen zu den Tabellen des Anhangs

Tab. 1:	Haupt- und Spurenelementzusammensetzungen der Glasstandards NIST 610, 612 und 614 des "National Institute of Standards and Technology" (NIST)	I
Tab. 2:	Haupt- und Spurenelementzusammensetzungen der basaltischen Glasstandards BCR, BIR und BHVO vom Geologischen Dienst der USA (USGS)	II
Tab. 3:	REE-Gehalte in verschiedenen Mineralen des peridotitischen Xenoliths Ib/K1	III
Tab. 4:	Mittlere Hauptelementgehalte [Gew%] und berechnete Formeleinheiten von Granaten, Klino- und Orthopyroxenen, Amphibolen, Plagioklasen, Disthenen und Epidoten in Eklogiten und Granuliten.....	IV
Tab. 5:	10 ausgewählte Hauptelementprofile (Rand – Kern – Rand) von Granaten der Münchberg-Eklogite: Hauptelementoxide [Gew%], berechnete Formeleinheiten, Magnesiumzahl Mg#	XI
Tab. 6:	Spurenelementgehalte [ppm] in Granaten (28 Analysen), Klinopyroxenen (8 Analysen) und Feldspäten (2 Analysen) aus Eklogiten und Granuliten: Kern- und Randzusammensetzungen von Granaten (errechnet als mittlerer Gehalt mehrerer Messungen), Profile von Granat-, Cpx- und Feldspatkörnern.....	XXI
Tab. 7:	6 ausgewählte Spurenelementprofile (Rand – Kern – Rand) von Granaten der Münchberg-Eklogite: mittlere und schwere Seltene Erden [ppm]	XXXI

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

	Seite
KAPITEL 3 : ANALYTIK	
Abb. 1 : Erzeugung des induktiv gekoppelten Plasmas (ICP).....	9
Abb. 2 : Das Interface: Samplercone, Expansionskammer, Skimmercone.....	10
Abb. 3 : Massenauflösung von Massenfiltern.....	11
Abb. 4 : Hochauflösender doppeltfokussierender Massenfilter (VG Axiom) mit "forward geometry"-Anordnung.....	13
Abb. 5 : Laserablationsmodul.....	14
Abb. 6 : 3- und 4-Niveau-System als Laser.....	16
Abb. 7 : Verstärkung des Laserlichtes durch optische Resonatoren.....	16
Abb. 8 : Signalentwicklung von ^{151}Eu und ^{169}Tm bei verschiedenen Laserstrahldurchmessern (30, 50, 75 μm) und Laserwiederholungsraten (5, 10, 20 Hz) in einem 20 ppm-Standardmaterial.....	19
Abb. 9 : Laserkrater in einer Granatprobe.....	21
Abb. 10 : Signalentwicklung des Isotops ^{29}Si in unterschiedlichem Probenmaterial.....	22
Abb. 11 : Signalentwicklung von ^{29}Si und ^{89}Y in unterschiedlichem Probenmaterial.....	23
Abb. 12 : Auswirkung einer internen Standardisierung in der LA-ICP-MS.....	24
Abb. 13 : Für die Berechnung der Isotopenkonzentration heranzuziehender Bereich des Probensignals.....	25
Abb. 14 : Elementkonzentrationen in den verglasten Basaltstandards BCR, BIR und BHVO.....	28
Abb. 15 : Elemente mit der geringsten Konzentration aus fünf Linienmessungen eines BCR-Glassplitters.....	29
Abb. 16 : Mittels verschiedener Methoden ermittelte Spurenelementgehalte in Klinopyroxen-Mineralseparaten.....	31
Abb. 17 : Schematische Darstellung der Linien-Scans in Kern- und Randbereichen eines Granatkorns.....	32
Abb. 18 : Schematische Darstellung des Linien-Scans zur Ermittlung eines Konzentrationsprofils über ein Mineralkorn.....	32
Abb. 19 : Dy-Verteilung über ein Granatkorn aus einem Eklogit.....	33
KAPITEL 4 : UNTERSUCHUNGSOBJEKTE	
Abb. 20 : Vereinfachte geologische Karte des Münchberger Gneisgebietes (NE-Bayern) mit verschiedenen Eklogit-Lokalitäten.....	37
Abb. 21 : Klassifikation der Amphibole der Münchberg-Eklogite nach Hawthorne.....	38
Abb. 22a : Dünnschliffaufnahmen von Mineralen der Münchberg-Eklogite (<i>Photographien</i>).....	39
A: Dunkler Eklogit aus dem Weißenstein-Bohrkern, amphibolitfaziell überprägt: eklogitische Hornblende, Rutil, Plagioklas, Omphacit, Granat mit Einschlüssen von Quarz und Zoisit (Probe W 43 bei gekreuzten Nicols)	

	B:	Heller Eklogit aus der Lokalität Silberbach: große Blättchen eines phengitischen Hellglimmers (deutliche birds-eye-structure) vergesellschaftet mit Quarz (Probe S 1750 bei gekreuzten Nicols)	
	C:	Heller Eklogit aus der Lokalität Oberkotzau: Ausschnitt eines – für die Münchberg-Eklogite typischen – Granats mit Einschluß-reichem Kern (Quarz, Zoisit, Rutil, Disthen) und relativ Einschluß-freien Rändern (Probe W 1741 bei gekreuzten Nicols)	
Abb. 22b	:	Dünnschliffaufnahmen von Mineralen der Münchberg-Eklogite (<i>Photographien</i>)	40
	D:	Heller Eklogit aus der Lokalität Wölbersbach: verzwillingte Disthene (Probe Wö 11a bei gekreuzten Nicols)	
	E:	Dunkler Eklogit aus dem Weißenstein-Bohrkern, amphibolitfaziell überprägt: sekundäre Hornblende, Quarz, Omphacit, relativ kleiner Granat mit deutlichen Auflösungserscheinungen (Probe W 43 im Hellfeld)	
	F:	Dunkler Eklogit aus dem stark abgebauten Bohrmeter 205 des Weißenstein-Bohrkerns: Granat, retrograde Hornblende, Rutil, Quarz (Probe W 205 im Hellfeld)	
Abb. 23	:	Känozoische Vulkanitvorkommen in Mitteleuropa.....	41
Abb. 24	:	Gebiet westlich des Laacher Sees: Fundorte der granulitischen Xenolithe	42
Abb. 25	:	Klassifikation der Amphibole der Eifel-Granulite	43
Abb. 26a	:	Dünnschliffaufnahme von Mineralen der Eifel-Granulite (<i>Photographie</i>)	43
	A:	Granulit aus dem Gebiet westlich des Laacher Sees: Granat mit Reaktionssaum, Cpx, Plagioklas (Probe S 22 im Hellfeld)	
Abb. 26b	:	Dünnschliffaufnahmen von Mineralen der Eifel-Granulite (<i>Photographien</i>)	44
	B:	Granulit aus dem Gebiet westlich des Laacher Sees: Granat, Hornblende, Cpx, Plagioklas (Probe S 22 im Hellfeld)	
	C:	Granulit aus dem Gebiet westlich des Laacher Sees: idiomorpher Granat, Cpx (Probe S 54 im Hellfeld)	
	D:	Granulit aus dem Gebiet westlich des Laacher Sees: idiomorpher Granat, Cpx (Probe S 54 bei gekreuzten Nicols)	
Abb. 27	:	Ausschnitt aus dem TAS-Diagramm ("total alkalis – silica") mit Münchberg-Eklogiten und Eifel-Granuliten	47
Abb. 28	:	Chondrit-normierte REE-Gehalte in Granuliten.....	47
Abb. 29	:	Chondrit-normierte REE-Gehalte in hellen, Disthen-führenden und dunklen, Disthen-freien Eklogiten	48
 KAPITEL 5 : ERGEBNISSE			
Abb. 30	:	Granatzusammensetzungen in Münchberg-Eklogiten	52
Abb. 31	:	Cpx-Zusammensetzungen in Münchberg-Eklogiten.....	53

Abb. 32	: Mg-, Ca- und Mn-Zonierungen in unterschiedlichen Granaten (Probe S 1763: heller Eklogit aus Oberkotzau).....	53
Abb. 33	: Kern-Rand-Variationen: MgO-, CaO- und MnO-Gehalte in Granat (Zonierung) (Probe S 93: dunkler Eklogit aus Fattigau)	54
Abb. 34	: Kern-Rand-Variationen: Mg- und Ca-Formeleinheiten in Granat (inverse Zonierung am äußersten Granatrand) (Probe Au 2: heller Eklogit aus Autengrün).....	54
Abb. 35	: Kern-Rand-Variationen: MgO- und CaO-Gehalte in Granat (inverse Zonierung) (Probe Wu 1: heller Eklogit aus Wustuben)	54
Abb. 36	: Klinozoisit und Hornblende als sekundäre Neubildungen in Mineralzwischenräumen (Probe Wö 11: heller Eklogit aus Wölbersbach)	55
Abb. 37	: Chondrit-normierte REE-Gehalte in verschiedenen Mineralen aus Eklogiten unterschiedlicher Lokalitäten.....	56
Abb. 38	: Kern-Rand-Variationen: Gegenläufige Zonierung von schweren (Yb, Lu) und mittleren REE (Y, Gd) in einem Granatkorn (Probe S 93: dunkler Eklogit aus Fattigau)	57
Abb. 39	: Chondrit-normierte REE-Gehalte in Zoisitseparaten aus einer Zoisit-reichen Probe (Probe Au 5: heller Eklogit aus Autengrün).....	58
Abb. 40	: Kern-Rand-Variationen: CaO- und Al ₂ O ₃ -Gehalte in Kernen und Rändern von Cpx und Opx der Granulitproben S 16, S 35 und S 1	59
Abb. 41	: Chondrit-normierte REE-Gehalte in Granat, Cpx und Plagioklas (Probe S 54: Granulit)	60
Abb. 42	: Kern-Rand-Variationen: HREE-Gehalte in einem Granatkorn (Probe S 54: Granulit)	60
KAPITEL 6 : DISKUSSION		
Abb. 43	: Metamorphe Drücke von Granuliten und Eklogiten: Dargestellt sind die Zusammensetzungen der zur Berechnung zu Grunde gelegten Granate.....	62
Abb. 44	: Errechnete Temperaturen für Münchberg-Eklogite an Hand von benachbarten Granat-Omphacit-Paaren aus verschiedenen Lokalitäten (p = 20 kbar)	64
Abb. 45	: Errechnete Temperaturen für Münchberg-Eklogite an Hand eines zonierten Granat- und eines benachbarten homogenen Omphacitkorns (p = 20 kbar) (Probe S 93: dunkler Eklogit aus Fattigau)	64
Abb. 46	: Durchschnittliche Gehalte [Formeleinheiten] an Ca, Al und Na in Omphaciten verschiedener Münchberg-Eklogite	65
Abb. 47	: Durchschnittliche CaO-, FeO- und MgO-Gehalte [Gew%] in Omphaciten und Granaten aus Eklogiten verschiedener Lokalitäten.....	66
Abb. 48	: Berechnete und mit LA-ICP-MS gemessene durchschnittliche REE-Verteilungskoeffizienten in verschiedenen Münchberg-Eklogiten.....	68
Abb. 49	: Schematische Darstellung der Entwicklung des Verteilungskoeffizienten D _i in Abhängigkeit vom Youngschen Modul E und der Abweichung vom idealen Ionenradius r ₀	70

Abb. 50	: $D_i(\text{Grt}/\text{Matrix})$, $D_i(\text{Cpx}/\text{Matrix})$, $D_i(\text{Grt}/\text{Cpx})$: Analytisch gewonnene und berechnete REE-Verteilungskoeffizienten zwischen Granaträndern, Granatkernen bzw. Omphaciten und dem Gesamtgestein (Matrix) sowie zwischen Granatkernen und Omphaciten (Probe S 1750: heller Eklogit aus Silberbach)	72
Abb. 51	: Kern-Rand-Variationen: Gegenläufig zonierte Yb- und Dy-Gehalte in einem Granatkorn (Probe S 93: dunkler Eklogit aus Fattigau)	74
Abb. 52	: Kern-Rand-Variationen: Zonierungsmuster in einem Granatkorn mit erhöhten Lu-, Hf- und Zr-Gehalten im Kern bei etwa konstantem Lu/Hf-Verhältnis (Probe S 1750: heller Eklogit aus Silberbach)	74
Abb. 53	: Kern-Rand-Variationen: Homogene Verteilung der leichten (LREE) und der schweren Seltenen Erden (HREE) in einem Granatkorn (Probe S 35: Granulit)	75
Abb. 54	: Anomalie der S-Wellen-Geschwindigkeiten in unterschiedlichen Tiefen [km] unterhalb der Eifel	76

TABELLENVERZEICHNIS

	Seite
KAPITEL 3 : ANALYTIK	
Tab. 1 : Mittelwerte und relative Standardabweichungen (% RSD) der Signale aus Abb. 8 für den gesamten Zeitraum und für die \pm konstanten Bereiche 10 – 30 s	20
Tab. 2 : Fünf Linienmessungen in je einem Glassplitter der gläsernen Basaltstandards BCR, BIR und BHVO: mittlere Gehalte [ppm], Standardabweichung des Mittelwertes ($\sigma_{\text{Mittelw.}}$), relative Standardabweichung ($\sigma_{\text{rel.}}$)	30
KAPITEL 6 : DISKUSSION	
Tab. 3 : Werte der Konstanten A und B für verschiedene REE (berechnet nach Harte & Kirkley (1997) für jeweils 12 Sauerstoffatome für Granat und Cpx auf der Basis ihrer molaren Ca-Gehalte)	67
Tab. 4 : Gegenüberstellung von per Formel berechneten und mit LA-ICP-MS gemessenen durchschnittlichen REE-Verteilungskoeffizienten in verschiedenen Münchberg-Eklogiten	67

1. ZUSAMMENFASSUNG

Die Ziele dieser Arbeit bestanden darin,

1. ein ICP-Massenspektrometer (ICP-MS) mit einem Laserablationsmodul (LA) als Probenzufuhrsystem zu koppeln und eine – für die wissenschaftlichen Zwecke optimierte – Meßroutine zu entwickeln sowie
2. die LA-ICP-MS praktisch für die (ortsaufgelöste) Spurenelementanalytik in Mineralen metamorpher Gesteine und damit für die Beantwortung petrogenetischer Fragestellungen zu nutzen.

1.1 Kopplung eines ICP-Massenspektrometers mit einem Laserablationsmodul

Am Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe, wurde ein ICP-Massenspektrometer (VG Axiom, Magnetsektor-Instrument) mit einem Nd-YAG-Festkörperlaser der Ausgangswellenlänge 266 nm (Laserablationsmodul Microprobe 2 von "Merchantek", heute "New Wave Research") als Probenzufuhrsystem gekoppelt.

Die Laserablation erzeugt ein transientes (zeitlich veränderliches) Signal, das eine rasche (quasisimultane) Isotopenakquisition durch das Massenspektrometer verlangt. Diese Forderung erfüllen Quadrupol-Geräte oder auf schnelle Magnetmodulation spezialisierte Magnetsektor-Instrumente (z. B. Finnigan Element II). Die Magnetfeldmodulation des VG Axioms erfolgt dagegen sehr langsam.

Bei ortsaufgelöster Spurenelementanalytik durch **Punktmessungen**, die – auf Grund der langsamen Magnetfeldmodulation des VG Axioms – zu einer geringeren Zahl von Einzelmessungen zwingt, sind die mit LA-ICP-MS erzielten Resultate auf Grund ihres großen Fehlers lediglich "halbquantitativ". **Für ortsaufgelöste Spurenelementanalysen in inhomogenen**

(z. B. zonierten) Proben ist die Kombination Laserablation – VG Axiom also weniger geeignet.

Die Analyse homogener Proben (z. B. Gesteins-Schmelztabletten oder Rand- bzw. Kernbereiche von Mineralkörnern) erfolgt dagegen mit Hilfe von **Linien-Scans**. Weil hierbei die Zahl der Wiederholungsmessungen nahezu unbegrenzt ist, liefert die Bearbeitung homogener Proben zuverlässige Analysen, die zwar zeitaufwendig sind, mit einem Fehler von maximal 10% jedoch nie den Bereich normaler Schwankungen verlassen – verglichen mit Geräten anderer Arbeitsgruppen. Da die LA-ICP-MS-Analysen von homogenen Referenzmaterialien (Basaltstandards des US-amerikanischen Geologischen Dienstes) die zertifizierten Daten bzw. Literaturwerte bis auf wenige Prozent Abweichung bestätigen, ist **das VG Axiom in Verbindung mit der Laserablation sicherlich geeignet, Spurenelemente in homogenen Proben zu analysieren**, und kann – geeignete Standardmaterialien vorausgesetzt – für die Analyse aller Arten von Festkörpern genutzt werden.

Die Kombination Laserablation – ICP-MS erlaubt es, Punktmessungen oder Linien-Scans von geringem Durchmesser in Mineralphasen durchzuführen und Nachweisgrenzen bis in den zweistelligen ppb-Bereich zu erzielen. Sie ist – abhängig vom Einsatzgebiet – somit eine wertvolle Ergänzung der auf Hauptelementanalysen beschränkten Elektronenstrahlmikrosonde.

1.2 Spurenelementanalytik in Mineralen aus Eklogiten des Münchberger Gneisgebietes und aus granulitischen Xenolithen der Osteifel

Um die besonderen Möglichkeiten der Laserablation – räumlich aufgelöste Messungen von Spurenelementgehalten in Mineralphasen – für petrogenetische Fragestellungen zu nutzen, wurden Konzentrations-

profile verschiedener Spurenelemente – hauptsächlich der Seltenen Erden (REE) – erstellt und diese in Beziehung zur Variation der mikrosondenanalytisch bestimmten Hauptelemente gesetzt. Dadurch sollte/n das Prinzip/die Prinzipien des Spurenelementeinbaus in Minerale verschiedener metamorpher Gesteine verstanden und mögliche Spurenelementzonierungen in Mineralen untersucht sowie interpretiert werden.

Mit Hilfe der LA-ICP-MS konnten Fragen beantwortet werden, welche andere Arbeitsgruppen (Stosch & Lugmair 1990, Loock et al. 1990) – von denen das gleiche Probenmaterial bearbeitet worden war – aufgeworfen hatten:

Eklogite des Münchberger Gneisgebietes

Neben den in den Granaten der Münchberg-Eklogite bekannten Hauptelementzonierungen wurden teilweise auch Spurenelementzonierungen beobachtet. Granatkörner aus Eklogitproben verschiedener Lokalitäten zeigen häufig Ähnlichkeiten bezüglich ihrer Zonierungen der mittleren und schweren Seltenen Erden (HREE), jedoch systematische Unterschiede in deren Verteilungsmustern, wobei die mittleren Seltenen Erden eher im Rand, die HREE eher im Kern angereichert sind. Dies läßt auf unterschiedliche Verteilungsmechanismen während der Metamorphose schließen. Die Ergebnisse der LA-ICP-MS weisen in den Granaten auf prograde, wachstumskontrollierte Zonierungen hin, deren Muster jedoch in vielen Proben durch retrograde Prozesse gestört sind. Daher sind die Datierungen der Eklogite von Stosch & Lugmair (1990), die ältere Granatkerne und ca. 10 Ma jüngere -ränder erbracht hatten, geologisch relevant.

Ein Modell zur Berechnung der Spurenelementverteilung von Wood & Blundy (1997), dessen Richtigkeit bereits vielfach erfolgreich für magmatische Sy-

steme bewiesen wurde, kann auch auf metamorphe Systeme übertragen werden, was die Münchberg-Eklogite tendenziell bestätigen. Die Berechenbarkeit von REE-Verteilungskoeffizienten zwischen den Mineralen der Münchberg-Eklogite scheitert jedoch, weil die Berechnungen darauf basieren, daß die dem Modell zu Grunde liegende Formel lediglich die physikalischen Größen **einer** festen Phase berücksichtigt. Der "Austauschpartner" – die Schmelze – wird in der Formel nicht berücksichtigt und lediglich als ideales Reservoir betrachtet. Den Austausch zwischen zwei festen Phasen kann die Formel daher nicht quantitativ vorhersagen. Hinzu kommt, daß die ehemals eingestellten Gleichgewichte vielfach nicht mehr erhalten sind, z. B. wegen der nachfolgenden amphibolitischen Überprägung und/oder durch einen späteren Zutritt von Fluiden.

Granulitische Xenolithe der Osteifel

Die Datierungen der granulitischen Xenolithe von Loock et al. (1990) sind mit 100 – 170 Ma sehr uneinheitlich und offensichtlich falsch. Für diese falschen Alter ist eine ausgesprochen langsame Abkühlung des Gesteins nach dem Höhepunkt der granulitischen Metamorphose (>800°C) verantwortlich, während der sich die Granulitminerale (Plagioklas, Opx, Cpx, Granat) in einem chemischen Austausch befanden. Die Mineralphasen zeigen folglich kaum Spurenelementzonierungen, und auch in den Granaten liegen bezüglich der isotopengeochemisch relevanten Elemente Sm und Nd keine Zonierungen vor, die bei einer schnellen Abkühlung wahrscheinlich erhalten geblieben wären.

2. EINFÜHRUNG UND ZIELSETZUNG

2.1 Analytik

Die Einführung der Elektronenstrahlmikrosonde in die Geowissenschaften in den 1960er Jahren hat erstmals die Analyse fester Proben in situ ermöglicht. Mit diesem Gerät ist die Konzentration von **Haupt- und Nebenelementen** in Mineralen mit einer Ortsauflösung von nur wenigen Mikrometern quantitativ meßbar. Die Methode verfügt jedoch nicht über eine für die Spurenelementanalytik erforderliche Empfindlichkeit. Daher wurden bis vor wenigen Jahren hauptsächlich Mineralseparate bezüglich ihrer Spurenelementgehalte analysiert, während über die Spurenelementverteilungen innerhalb der Mineralkörner nur spärliche Daten vorlagen. (Die Ionensonde existiert zwar seit etwa 20 Jahren, war und ist jedoch nur wenigen Arbeitsgruppen zugänglich.)

Die an ein ICP-Massenspektrometer gekoppelte Laserablation (LA-ICP-MS) nimmt daher seit Beginn der 90er Jahre in den Geowissenschaften eine zunehmend wichtige Rolle ein, weil sie die Lücke der "Mikrosonden"-Analytik bezüglich der Meßempfindlichkeit zu schließen vermag. Die Bedeutung der relativ preiswerten LA-ICP-MS liegt in ihren Möglichkeiten, Materialien – egal welcher Matrix oder physikalischen Eigenschaft (leitend oder nichtleitend, anorganisch oder organisch) – prinzipiell bis in den **ppb-Bereich** hinein auf nahezu jedes Element analysieren zu können – und zwar bei einer räumlichen Auflösung von bis zu wenigen Mikrometern und praktisch ohne Vorbehandlung der Probe. Die Spurenelementuntersuchung von Mineralen in situ ist zumal für Geowissenschaftler bedeutsam, die die Elementverteilung zwischen Mineralphasen interessiert. Die mögliche Kopplung an ein Multikollektor-Massenspektrometer erlaubt darüber hinaus die Messung von Isotopenverhältnissen (Kap. 3).

Die ICP-Massenspektrometrie ist in den Geo- und Umweltwissenschaften eine längst etablierte Methode der Multi-Element-Analyse. In der vorliegenden Arbeit wird ein hochauflösendes doppeltfokussierendes Magnetsektor-ICP-Massenspektrometer (VG Axiom: Einzelkollector-Ausführung des Herstellers VG Elemental) in Kopplung mit der Laserablation eingesetzt.

Mit hochauflösenden Massenspektrometern (HR-ICP-MS, HR = High Resolution) können Analysen im Spuren- und Ultraspurenbereich durchgeführt werden, die mit herkömmlichen Quadrupol-Instrumenten nicht möglich sind. Die Stärken der HR-ICP-MS liegen in ihrer hohen Empfindlichkeit (geringes Hintergrundrauschen) und ihrer hohen Massenauflösung infolge der Doppelfokussierung über einen Magnetsektor und einen elektrostatischen Massenfilter. Diese Vorteile sind bereits in vielen Untersuchungen in der Lösungsanalytik genutzt worden, auch von Arbeitsgruppen des Instituts, z. B. in der Analyse interferenzbehafteter PGE und anderer Schwermetalle in diversen Matrices und/oder in der Analyse kleinster Probenmengen (Scheibner 2003, Aboughalma 2004, Meudt 2004).

Als Probenzufuhrsystem kommt für das VG Axiom – neben der Lösungseinsprühung – das genannte Laserablationsmodul (UV Microprobe 2 von "Merchantek", heute "New Wave Research") in Frage, welches die Untersuchung von Spurenelementverteilungen in Mineralen im Spuren- und Ultraspurenbereich und damit Spurenelementanalysen von Festkörpern in situ ermöglicht.

In der Praxis erweist sich die prinzipielle Vielseitigkeit der LA-ICP-MS als wesentlich an die Fähigkeit des Massenspektrometers geknüpft, zeitlich veränderliche (transiente) Signale zu verarbeiten. Darüber hinaus ist die LA-HR-ICP-MS auf geeignete Standards an-

gewiesen, deren Matrix derjenigen der Probe entsprechen muß. (Zumindest für die Silikatanalyse stehen jedoch mit den Glas-Referenzmaterialien des US-amerikanischen "National Institute of Standards and Technology" (NIST) geeignete Standards zur Verfügung.)

Die analytisch-methodische Zielsetzung der vorliegenden Dissertation war daher zunächst die Einarbeitung in die LA-HR-ICP-MS. Hierzu gehörten auch eine Überprüfung und Beurteilung der apparativen Möglichkeiten des genutzten VG Axiom und der Vergleich mit Massenspektrometern anderer Hersteller.

Im Anschluß sollte die LA-HR-ICP-MS für quantitative Analysen von Dünnschliffen metamorpher Gesteine genutzt werden, um Konzentrationsprofile von Spurenelementen in verschiedenen Mineralphasen zu erstellen und diese in Beziehung zu den Hauptelementvariationen der zu setzen. Dankenswerterweise konnten die Analysen aus Karlsruhe durch Messungen am Laboratorium für Anorganische Chemie (ETH Zürich) und am Institut für Mineralogie (Universität Frankfurt) ergänzt werden.

2.2 Geowissenschaftliche Ziele

Hauptelementzonierungen in Mineralen metamorpher Gesteine sind eine Folge sich verändernder p-T-Bedingungen während des Kristallwachstums (prograde Zonierung), die zu einer mehr oder weniger regelmäßigen Zu- bzw. Abnahme der Konzentration verschiedener Elemente vom Kern zum Rand eines Mineralkorns führen. Die begrenzte Verfügbarkeit eines Elements, z. B. von Mangan, in der Gesteinsmatrix kann ebenfalls bewirken, daß sich während des Kristallwachstums Zonierungen ausbilden. Auch retrograde Vorgänge, denen das Gestein nach dem Höhepunkt der Metamorphose ausgesetzt war, kön-

nen – ausgehend vom Kornrand – spätere, z. T. gegenläufige Konzentrationsänderungen verursachen (retrograde Zonierung), wovon häufig nur die äußersten Mikrometer des Mineralkorns betroffen sind. Diese Beobachtungen zeigen, daß sowohl das Kristallwachstum als auch die Veränderung der thermodynamischen Bedingungen schneller erfolgen, als es die träge Diffusion der Elemente im Hinblick auf eine Homogenisierung auszugleichen vermag.

Die im Rahmen dieses Projektes bearbeiteten Proben sind hauptsächlich Eklogite aus dem Münchberger Gneisgebiet. Bis auf die Granate sind alle Mineralphasen homogen. Häufige Hauptelementzonierungen (Fe, Mg, Ca, Mn) in den Münchberg-Granaten sind zwar seit langem bekannt (Knauer 1975 und Zitate darin), Spurenelementanalysen existierten dagegen lediglich von Mineralseparaten, die auch nur in seltenen Fällen nach Kernen und Rändern getrennt werden konnten (Stosch & Lugmair 1990). Datierungen der Eklogite gemäß den Sm/Nd-Isotopenverhältnissen in diesen Granatseparaten ergeben Altersunterschiede von etwa 10 Ma zwischen Kernen und Rändern.

Ein Ziel dieser Arbeit bestand in der Beantwortung der Frage, ob diesem Altersunterschied eine geologische Bedeutung zukommt. Zu diesem Zweck sollte die Verteilung der Seltenen Erden (REE) in den verschiedenen Mineralphasen der Eklogite untersucht werden.

In den letzten Jahren wurden von verschiedenen Autoren interessante Modellvorstellungen über die Spurenelementverteilung zwischen Mineralen und Schmelze entwickelt:

Das Modell von Wood & Blundy (1997) ermöglicht für eine Gruppe von Ionen gleicher Wertigkeit, deren Gitterplatz im Mineral festgelegt ist – z. B. besetzen

die REE stets die 8-fach koordinierte Position in Granaten –, die Berechnung **aller** Verteilungskoeffizienten D dieser Ionengruppe, sofern nur **ein** Koeffizient bekannt ist. Die Anwendbarkeit dieses Modells ist für magmatische (Schmelz-)Systeme bereits vielfach überprüft und bestätigt worden, dies muß jedoch nicht zwingend auch für metamorphe fest/fest-Systeme gelten.

Wiederum am Beispiel der REE-Verteilung in den Mineralen der Münchberg-Eklogite sollte Fragen bezüglich der Prinzipien der Spurenelementverteilung in Mineralphasen nachgegangen und untersucht werden, ob das Modell mit gleichem Erfolg auf natürliche, metamorphe Systeme anwendbar ist – unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Metamorphite deutlich geringeren Temperaturen ausgesetzt waren als die von Wood & Blundy (1997) untersuchten Schmelzsysteme.

Eine Untersuchung der granulitfaziellen Xenolithe aus der Ostefel sollte petrogenetische Fragen beantworten, die frühere Bearbeiter (Loock et al. 1990) aufgeworfen bzw. unbeantwortet gelassen hatten. Unter anderem hatten Altersbestimmungen unbefriedigende Resultate erbracht, mit geologisch sinnlosen Altern, die zudem stark variieren.

Die Minerale in den nur wenige Zentimeter großen granulitischen Auswürflingen sind bezüglich ihrer Hauptelementgehalte z. T. zoniert (Opx, Cpx, Plagioklas), z. T. homogen (Granat). Da Granat das einzige Mineral ist, das Sm gegenüber Nd bevorzugt einbaut, sollte auch in diesen Proben, von denen allerdings nur wenige Exemplare vorliegen, untersucht werden, ob die REE-Verteilung in den Granaten mitverantwortlich für die fehlgeschlagene Datierung ist.

3. ANALYTIK

Zu Beginn der Dissertation war die Laserablation-ICP-MS, zumindest in Deutschland, noch wenig verbreitet. Da auch am Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe (TH), keine Erfahrung mit dieser damals neuartigen "Mikrosonden"-Analytik bestand, waren Einarbeitung in die Methodik und die Entwicklung einer geeigneten Meßroutine wesentlicher Teil der Aufgabenstellung.

Zu den instrumentellen Grundlagen, der praktischen Durchführung und den Anwendungsmöglichkeiten der ICP-MS bzw. der Laserablation existiert eine große Zahl an Veröffentlichungen (z. B. Kenison Falkner et al. 1995, Becker & Dietze 2000, Olesik 2000, Longerich & Diegor 2001 für die ICP-MS sowie Darke & Tyson 1993, Günther & Heinrich 1999 a, Jackson 2001, Lange 1994, Russo 1995, Russo et al. 2002 a und b für die Laserablation). Das für das Verständnis Nötige soll dennoch an dieser Stelle dargestellt werden. Besonderheiten des Systems im Reinlabor des Forschungszentrums Umwelt, Universität Karlsruhe, werden gesondert erwähnt.

Die Arbeiten mit der LA-ICP-MS machten den zeit- aufwendigsten Teil der Analytik aus. Dennoch werden in diesem Kapitel auch andere analytische Verfahren vorgestellt, da diese z. T. eine wichtige Vor- bzw. Zuarbeit zur Laserablation darstellen, wie z. B. die ICP-MS-Lösungsanalytik von Mineralseparaten. Die Ergebnisse weiterer analytischer Methoden wie der Elektronenstrahlmikrosondenanalytik liefern hingegen einen eigenen wichtigen Beitrag für die geowissenschaftlichen Ziele der Dissertation.

3.1 Elektronenstrahlmikrosondenanalytik (ESMA), Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Elektronenstrahlmikrosondenanalytik ist eine seit Jahrzehnten gebräuchliche Analysemethode in der Mineralogie und Geochemie. Auf eine Abhandlung der theoretischen und praktischen Grundlagen wird mit Verweis auf die ausgezeichnete Darstellung des Genannten von Reed (1996) verzichtet.

Alle Hauptelementanalysen der Mineralphasen wurden mit einem Gerät der Firma CAMECA (SX 50) am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) der Universität Karlsruhe durchgeführt. Zur Eichung für folgende Elemente dienten natürliche Standardminerale:

Wollastonit	(CaSiO ₃)	für Ca und Si
Korund	(Al ₂ O ₃)	für Al
Hämatit	(Fe ₂ O ₃)	für Fe
Periklas	(MgO)	für Mg
Albit	(NaAlSi ₃ O ₈)	für Na
Orthoklas	(KAlSi ₃ O ₈)	für K
Mn-Ti-Oxid	(MnTiO ₃)	für Mn und Ti

Wegen der Vielzahl der durchzuführenden Analysen wurden in der Regel während des Tages Traversen von Punktmessungen mit einem zuvor festgelegten Abstand programmiert; die Messung selbst erfolgte über Nacht. Das Augenmerk lag hierbei auf einer Erfassung von Elementprofilen der interessierenden Minerale, wobei diese nach optischem Eindruck ausgewählt wurden (idiomorphe Gestalt, Einschlußarmut). Es ist immer darauf geachtet worden, auch angrenzende Minerale sowie Mineralzwischenräume mitzumessen. Um sekundäre Mineralbildungen besser charakterisieren zu können, erfolgten in den Mineralrändern bzw. Mineralzwischenräumen Punktliniemessungen mit extrem kurzen Abständen.

Darüber hinaus wurden Elementverteilungsbilder angefertigt durch Legen eines Quadrates – bestehend aus 256^2 Bildpunkten – über die interessierende Fläche des Dünnschliffs, wobei jeder Bildpunkt einem Meßpunkt entspricht. Die Dimension des Strahldurchmessers und der Meßpunkte – mindestens $1 \mu\text{m}^2$ – richtet sich nach der Größe der Fläche, von der eine Elementverteilung erstellt werden soll, also im Regelfall nach der zweidimensionalen Erstreckung des interessierenden Mineralkorns. (Da die Zahl der Bildpunkte jedoch immer gleich groß ist, nimmt die Auflösung mit steigender Größe der untersuchten Fläche ab.) Zur Messung größerer Flächen wird der Strahldurchmesser vergrößert, um lange Meßzeiten zu vermeiden.

Bei der Herstellung von Elementverteilungsbildern wird die Zahl der vom Detektor erfaßten, durch Elektronenbeschuß erzeugten sekundären Röntgenphotonen mit Hilfe einer Graustufenskala bewertet: je heller der zugewiesene Grauton, desto höher die Konzentration des Elements, wobei keine absoluten Konzentrationen sondern lediglich relative Intensitätsunterschiede ermittelt werden. Da diese Untersuchungsmethode sehr lange Meßzeiten erfordert, ist eine Beschränkung der Anzahl der zu messenden Elemente sinnvoll. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung lag der Fokus auf denjenigen Elementen, von denen aus der Literatur bekannt ist, daß sie zu Zonierungen neigen, im Falle der Granate in den Eklogiten des Münchberger Gneisgebietes also Ca, Mg, Fe und Mn.

Die ESMA ist nicht nur selbstverständlicher Teil der geochemischen Untersuchung sondern auch Voraussetzung für die Spurenelementanalytik mit Laserablation (LA-ICP-MS). Die LA-ICP-MS erzeugt nämlich Isotopensignale, die nicht allein von der Konzentration des Analyten in der Probe abhängen, sondern

u. a. eine materialabhängige Komponente aufweisen. Für die Quantifizierung muß daher eine Normierung des Signals gefunden werden. In der Laserablation geschieht dies im allgemeinen durch Mitmessen eines Hauptelements, dessen Konzentration im Mineral, sofern sie sich nicht stöchiometrisch ergibt, nur aus der ESMA bekannt sein kann.

Die in den folgenden Unterkapiteln gezeigten REM-Aufnahmen sind ebenfalls am Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe an einem Gerät des Herstellers JEOL entstanden. Die Aufnahmen dienten einerseits der Betrachtung der Laserkrater bezüglich ihrer Beschaffenheit und geometrischen Form (zylindrisch, kegelförmig), andererseits dazu – durch Fokussieren auf die Probenoberfläche und den Kraterboden über die Bewegung der Probenbühne in vertikaler Richtung –, ein Maß für die Kratertiefe zu erhalten, die bei gegebenen Laserparametern materialabhängig ist. Dies war notwendig, um eine maximale Ablationsdauer für die jeweilige Mineralphase zu ermitteln, ohne dabei ein Mischsignal aus dem $100 \mu\text{m}$ -dicken Gesteinsanschliff und dem darunter befindlichen Glas-Objektträger zu erzeugen.

3.2 Säureaufschluß von Mineralseparaten, Messung mit Lösungs-ICP-MS

Um Vergleiche zwischen konventioneller ICP-MS und LA-ICP-MS anzustellen, sind Magnetseparate (mit Hilfe des Frantz-Separators) und handverlesene Separate (unter dem Binokular) von Mineralen verschiedener Gesteinsproben hergestellt worden (s. dazu auch Kap. 3.7). Diese Arbeiten hatten lediglich den Zweck, die analytischen Verfahren miteinander zu vergleichen, und standen in keinem Bezug zu den geowissenschaftlichen Zielen der Dissertation.

Die Separate aus Olivinen, Klino- und Orthopyroxenen aus Peridotiten (Korngröße etwa 0.5 mm) wurden etwa 10 Minuten in 2n HCl im Ultraschallbad gewaschen, worauf eine mehrmalige Waschung in $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ folgte. Die derart gereinigten Proben wurden dann einem Säureaufschluß unterzogen, nach einer für eine anschließende ICP-MS-Analyse gängigen Vorschrift:

100 mg des Probenpulvers werden in 1 ml HNO_3 und 3 ml HF (jeweils konz. und in p. a.-Qualität) im Teflontiegel bei geschlossenem Deckel auf einer Heizplatte erhitzt (12 Stunden bei 170°C). Die Aufschlußlösung wird abgeraucht, der Rückstand wiederum mit HNO_3 aufgenommen und bis zur vollständigen Lösung bei geschlossenem Deckel erhitzt. Durch erneutes Abrauchen (und die damit verbundene Einengung der Lösung) bildet sich abermals ein Bodensatz – im günstigsten Fall nur Nitrate –, der mit 1.5 ml HNO_3 aufgenommen und mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{bidest.}}$ auf ein Endvolumen von 100 ml gebracht wird, wodurch sich eine 1%ige HNO_3 -Lösung ergibt. (Bei den leicht aufzuschließenden Mineralen Olivin und Pyroxen ist ein Einsatz von HClO_4 , das üblicherweise für Silikaufschlüsse verwendet wird, nicht erforderlich.) Die Lösungen wurden anschließend mit dem ICP-MS auf REE und einige weitere Schwermetalle untersucht.

3.3 ICP-MS

3.3.1 Prinzip der ICP-MS

Das ICP-MS ist eine Kombination aus

- einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP), das als Ionenquelle dient, und
- einem Massenspektrometer (MS).

Das Plasma zerlegt die Moleküle der Probe in Atome und ionisiert letztere. Die Ionen werden dann im Massenspektrometer nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis sortiert, gefiltert und mit Hilfe eines Detektors erfaßt.

Sowohl ICP als auch MS werden auch für andere analytische Verfahren genutzt, so fand z. B. das ICP zuerst Verwendung in der Emissionsspektroskopie (Moens & Jakubowski 1998). Nachdem die ersten kommerziellen ICP-MS-Geräte 1983 auf den Markt kamen, fand die Methode bald breite Akzeptanz in der Analytik unterschiedlicher Disziplinen, einschließlich der Geowissenschaften.

Während das ICP bei Atmosphärendruck arbeitet, erfordert das Massenspektrometer ein Vakuum. Die Kombination beider muß deshalb über ein spezielles Bauteil (Interface) erfolgen, welches dieser Technologie den Durchbruch verschafft hat. Es ermöglicht die Ionenextraktion und die Druckreduzierung durch zwei hintereinander angeordnete Einlaßkegel (Sampler- und Skimmercone), zwischen denen ein Vorvakuum erzeugt wird. Die Ionen passieren anschließend den Massenfilter, der es erlaubt, eine Isotopenauswahl zu treffen. Selbige erfaßt nachfolgend ein Detektor, bei dem es sich um einen Elektronenvervielfacher und/oder Faraday Cup handelt. Bei Multikollektor-Geräten (Erklärungen dazu in Kap. 3.6) erfolgt die Ionendetektion über mehrere Faraday Cups.

Die auf diese Weise erzeugten Spektren sind bemerkenswert schlicht verglichen mit optischen Spektren. Sie bestehen nur aus einfachen Serien von nach Masse/Ladungs-Verhältnis separierten Isotopenpeaks für jedes enthaltene Element. Diese Spektren werden für die qualitative Bestimmung der Elemente genutzt sowie für die quantitative Messung ihrer Konzentration. Letztere erfordert die Ermittlung einer Kalibrierkurve und gegebenenfalls die Normierung auf einen internen Standard.

Es folgt eine Erläuterung der wichtigsten Begriffe:

3.3.2 Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP)

Das ICP-Plasma hat den Zweck, die ungeladenen Atome der Probe zu ionisieren, weil der nachgeschaltete Massenfilter für die anschließende Separation geladene Teilchen voraussetzt.

Das Plasma besteht aus Ionen, freien Elektronen und untergeordnet auch neutralen Partikeln. Plasmen befinden sich insgesamt im elektroneutralen Zustand, erfüllen jedoch die Bedingungen für einen elektrischen Leiter. Die Eigenschaften des Plasmas werden bestimmt durch die elektromagnetische Wechselwirkung der geladenen Teilchen. Im ICP wird das Plasma aus Ar-Gas gebildet.

Um das Plasma zu erzeugen, wird eine eng gewundene, wassergekühlte Spule einem elektromagnetischen Wechselfeld ausgesetzt, woraufhin dieses ein intensives Magnetfeld induziert (Abb. 1). Im Zentrum der Induktionsspule befindet sich ein Rohr aus Quarzglas (Torch), das sich aus drei konzentrischen Röhren zusammensetzt, die alle von Argon durchströmt werden (Abb. 1). Das innere Rohr führt das Proben-aerosol mit sich (Zerstäubergas mit 0.9 – 1.2 l/min). Das mittlere Rohr wird von dem sogenannten Hilfgas (Ar) durchflossen (ca. 0.5 – 0.7 l/min), das die Aufgabe hat, das heiße Plasma von der Spitze des inneren Torchrohrs fernzuhalten, um selbiges vor Überhitzung zu schützen. Das Kühlgas (14 – 15 l/min) im äußeren Rohr speist das Plasma und kühlt zugleich das Torchrohr zwischen Plasma und Induktionsspule.

In der Torch wird das Plasma mit Hilfe einer einfachen Zündeinrichtung entfacht. Wenn der Funke durch das Ar-Gas schlägt, werden einige der Ar-Atome ionisiert, und die resultierenden Kationen und Elektronen werden in Richtung des Magnetfeldes der Spule beschleunigt. Durch eine Serie inelastischer Kollisionen zwischen den geladenen Partikeln und

neutralen Ar-Atomen entsteht ein stabiles Hochtemperaturplasma. Die Konzentration von Elektronen, Kationen und neutralen Teilchen erreicht im Plasma schnell ein Gleichgewicht, das gewährleistet, daß das Plasma solange "brennt", wie das induzierte Magnetfeld besteht und ein konstanter Zustrom von Argon fließt.

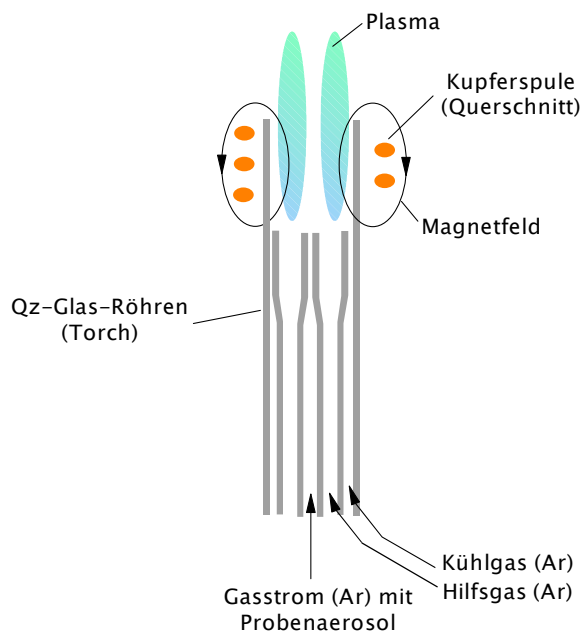


Abb. 1: Erzeugung des induktiv gekoppelten Plasmas (ICP)

3.3.3 Das Aerosol und die Erzeugung von Ionen

Die Probe besteht aus einem feinen Aerosol, das, abhängig vom Probenzufuhrsystem, eine Flüssigkeit oder auch ein mit Hilfe eines Lasers ablatiertes Festmaterial sein kann. Wenn die Probe in gelöster Form vorliegt, dienen als Probenzufuhr spezielle Einsprühvorrichtungen (Nebulizer) in Verbindung mit einer peristaltischen Pumpe und einem computergesteuerten Probenwechselsystem.

Die für diese Arbeit maßgebliche Variante der Probenzufuhr ist die Laserablation, die im Kapitel 3.4 erläutert wird.

Wenn das Aerosol (in flüssiger oder fester Form) in das Plasma gelangt, kollidiert es mit freien Elektronen, Ar-Kationen und neutralen Teilchen. Das ICP ist eine recht leistungsstarke Ionenquelle. Bei Anregungstemperaturen von 7000 – 8000 K werden nahezu alle ursprünglich im Aerosol anwesenden Moleküle der Probe zerbrochen und die daraus entstandenen Atome fast vollständig ionisiert. Die hauptsächlich einfach, selten doppelt geladenen Ionen rekombinieren z. T. mit anderen Teilchen im Plasma zu stabilen, wie auch metastabilen Molekülen (z. B. $M\text{Ar}^+$, M_2^+ , $M\text{O}^+$). Viele dieser Moleküle haben eine einfach positive Ladung, gelangen demzufolge gemeinsam mit den einfach geladenen Ionen in den Massenfilter und verursachen störende Interferenzen.

3.3.4 Das Interface: Die Überführung der Ionen zum Massenfilter

Um die Ionen vom Plasma, das unter Atmosphärendruck steht, zum Massenfilter zu leiten, bei dem ein Vakuum anliegt, wird ein spezieller Satz von Metallkegeln (ein Lochblendensystem, das als Sampler- und Skimmercones bezeichnet wird) benötigt (Abb. 2):

Der erste von den Ionen zu passierende Metallkegel ist der sogenannte Samplercone (bestehend aus reinem Nickel, vernickeltem Kupfer, Platin oder Aluminium). An der Spitze des Kegels befindet sich ein kleines Loch von etwa 1 mm Durchmesser, das sich zur Expansionskammer (Raum hinter dem Samplercone mit einem Vorvakuum, $p = 1 - 1,5 \text{ mbar}$) öffnet. Diese schließt ab mit einem weiteren Kegel, dem Skimmercone. Hinter dem Skimmercone befindet sich das Massenspektrometer, das ein Vakuum von etwa 10^{-8} mbar erfordert. Dessen Evakuierung erfolgt mit Hilfe von Turbomolekularpumpen. Cones und Expansionskammer werden meist kollektiv als Interface bezeichnet.

Die Ionen passieren den Samplercone, die Expansionskammer und den Skimmercone, werden anschließend durch einen hohen Gradienten im Spannungspotential beschleunigt und durch eine Serie fokussierender Linsen zum Massenfilter geführt.

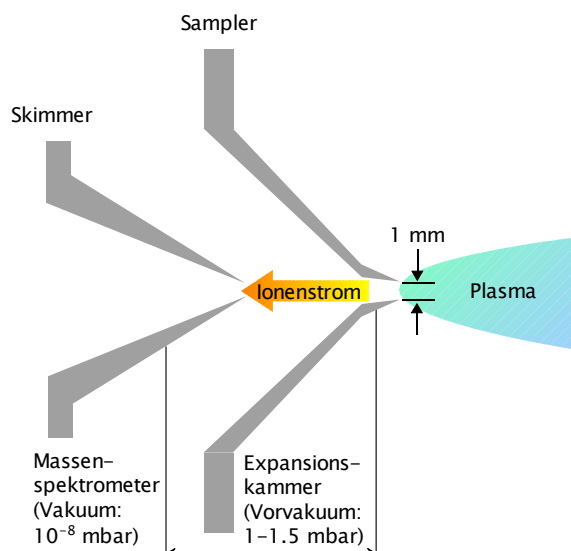


Abb. 2: Das Interface: Samplercone, Expansionskammer, Skimmercone

3.3.5 Der Massenfilter (Massenseparator)

Es gibt unterschiedliche Arten von Massenfiltern, von denen in diesem Kapitel zwei beschrieben werden:

- A. **Der Quadrupol-Massenfilter** (Ionenfilterung beruht auf Veränderungen eines elektrischen Feldes)
- B. **Der hochauflösende doppeltfokussierende Massenfilter = Magnetsektor-Massenfilter** (Ionenfilterung beruht auf Veränderungen eines elektrischen und außerdem eines Magnetfeldes)

Der **Quadrupol-Massenfilter** ist die verbreitetste Variante der Massenseparation in Verbindung mit der Laserablation als Probenzufuhrsystem.

Quadrupol-Massenfilter bestehen aus vier zylindrischen Stabelektroden, die so angeordnet sind, daß sie zwei Paare bilden, an die eine jeweils entgegengesetzt

gepolte, einstellbare Gleichspannung gelegt ist. Diese Anordnung wird zusätzlich von einer Hochspannung überlagert. Durch sorgfältige Modulierung haben nur Ionen einer bestimmten Masse eine Chance, den Quadrupol auf einer Wellenbahn zu passieren.

Hochauflösende doppeltfokussierende Massenfilter, zu denen auch das in dieser Arbeit genutzte VG Axiom zählt, gehören zum älteren der beiden hier vorgestellten Massentypen. Vor allem modernere Geräte sind häufig für den Betrieb mit Multikollektoren (MK) ausgelegt, d. h. die Ionen werden nicht nacheinander sondern gleichzeitig gemessen.

Die Bezeichnung "doppeltfokussierend" rührt daher, daß die Geräte die Ionen einerseits nach ihrer kinetischen Energie in einem sogenannten elektrostatischen Analysator (ESA) und andererseits nach ihrem Verhältnis Masse/Ladung mit Hilfe des Magneten sortieren.

Die Anordnung des ESA vor dem Magneten ist typisch für hochauflösende doppeltfokussierende Multikollektor-Instrumente. Wegen ihrer Fähigkeit, Ionen gleichzeitig zu messen, werden sie heute hauptsächlich für die Bestimmung von Isotopenverhältnissen, z. B. in der Geochronologie, verwendet, sind jedoch auch – infolge ihrer hohen **Massenauflösung** – in der "normalen" Spuren- und Ultraspurenanalytik von hohem Nutzen.

Erläuterungen zur Massenauflösung:

Das Auflösungsvermögen eines Massenfilters beschreibt dessen Fähigkeit, benachbarte Massenpeaks zu unterscheiden. Per Definition gelten zwei Peaks gleicher Intensität als "aufgelöst", wenn das Signal zwischen den Peakmaxima auf weniger als 10% des Peakmaximums zurückgeht, d. h. wenn $h_{\text{Tal}} < 0.1 \cdot h$ (Abb. 3). Das Auflösungsvermögen (R) eines Mas-

senfilters ergibt sich dann aus dem Quotienten der mittleren Masse beider Ionen ($m = (m_1 + m_2)/2$) und der Differenz der beiden Massen ($\delta_m = m_1 - m_2$):

$$R = m/\delta_m \text{ (Abb. 3)}$$

Da zwei benachbarte Peaks jedoch selten die gleiche Intensität haben, ist es zweckmäßiger, δ_m aus der Weite eines Peaks bei 5% seiner Höhe abzuleiten (Moens & Jakubowski 1998).

Quadrupol-Massenfilter können lediglich dann Ionen voneinander separieren, d. h. zwei Peaks noch unterscheiden, wenn $\delta_m \geq 1$ ist, wodurch die Auflösung dieser Geräte bei maximal 400 liegt. Um atomare Ionen von interferierenden Molekularionen zu separieren, bedarf es allerdings einer weit höheren Auflösung, die nur ein doppeltfokussierender Massenfilter – wie das VG Axiom mit einer Auflösung von bis zu 10 000 – erreicht.

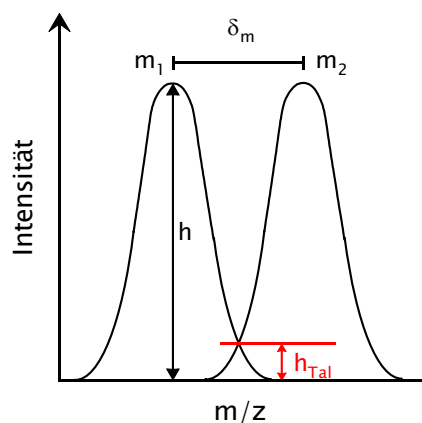


Abb. 3: Massenauflösung von Massenfiltern (nach Turner et al. 1998)

Bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen stehen hochauflösende doppeltfokussierende ICP-Massenspektrometer seit etwa 10 Jahren in direkter Konkurrenz zu den Thermionen-Massenspektrometern (TIMS), die bis dahin auf diesem Gebiet unerreichbar waren.

Die Messung von Isotopenverhältnissen mit einer ICP-Ionenquelle in einer – mit einem TMS vergleichbaren – hohen Qualität birgt folgende Probleme (Halliday et al. 2000):

1. Hochpräzise Isotopenmessungen erfordern ein Vakuum $<10^{-8}$ mbar und damit ein sehr effizientes Pumpensystem.
2. Die ICP-Ionenquelle hat eine viel größere Ausdehnung als die eines TMS. Zur Vermeidung von Interferenzen müssen die extrahierten Ionen deshalb an einem Eintrittsspalt fokussiert werden.
3. Die Ionen aus einem Ar-ICP umspannen ein breites Energieband von etwa 15 V, zuweilen bis zu 30 V (zwei Größenordnungen mehr als bei TMS). Die Ionen müssen deshalb in ihrer Bandbreite durch den elektrostatischen Analysator (ESA) reduziert werden, bevor sie in den Magnetsektor eintreten (Erläuterungen dazu s. u.).
4. Das ICP ist sehr instabil verglichen mit einer Thermionenquelle. Zur Ermittlung von Isotopenverhältnissen sind daher Multikollektoren (MK) unumgänglich, um Isotope gleichzeitig messen zu können.

In einem hochauflösenden Massenfilter werden die in der Ionenquelle erzeugten Ionen zunächst in einem elektrischen Feld beschleunigt. Der Ionenstrahl passiert einen engen Schlitz, der nur diejenigen Ionen durchläßt, die sich auf einer eng begrenzten Bahn bewegen. Daraus ergibt sich ein parallelisierter Ionenstrahl, der in den elektrostatischen Analysator (ESA) eintritt (zumindest bei MK-Instrumenten, wie dem VG-Axiom). Dieser besteht aus zwei gekrümmten Platten, die mit Gleichstrom beschickt werden. Die innere Platte ist negativ geladen und zieht die positiv geladenen Ionen an; die äußere Platte ist positiv und stößt diese Ionen ab. Der zwischen den beiden Platten verlaufende Ionenstrahl wird dadurch fokussiert und auf eine Kurvenbahn gezwungen. Da nur Ionen, de-

ren kinetische Energie in einem eng begrenzten Bereich liegt, den ESA passieren können, stellt dieser insofern indirekt einen ersten Massenfilter dar. Als Resultat haben alle Ionen, die der ESA "durchgelassen" hat, eine ähnliche kinetische Energie.

Die nächste Komponente des hochauflösenden Massenfilters ist der Magnet. Wenn geladene Partikel das Magnetfeld passieren, sind sie einer Kraft ausgesetzt, sowohl senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung, als auch senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes. Daraus resultiert eine kreisförmige Laufrichtung der Partikel mit einem Radius proportional zur kinetischen Energie des Teilchens und zu seinem Masse/Ladungsverhältnis. Gemäß

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2U}$$

mit: m = Ionenmasse
 z = Ladungszahl
 B = Magnetfeldstärke
 r = Ablenkradius
 U = Beschleunigungsspannung

werden die Ionen unterschiedlich stark abgelenkt, wenn das Magnetfeld variiert wird. Die Beschleunigungsspannung U und der Ablenkradius r bleiben in modernen Massenspektrometern konstant. Durch die variabel einstellbaren Eintritts- und Austrittsspalte ist die Massenauflösung dieser Geräte einstellbar, wobei eine steigende Auflösung eine abnehmende Empfindlichkeit bedingt.

3.3.6 Vergleich der Massenfiltertypen

Quadrupol-Geräte sind wegen ihrer Meßgeschwindigkeit und Robustheit geeignet, eine hohe Zahl an Proben zu verarbeiten, mit für viele Anwendungen ausreichend geringen Nachweisgrenzen. Hochauflösende, doppelte fokussierende Geräte zeigen dagegen eine

bessere Empfindlichkeit und Massenauflösung, sind aber sensibler in Bezug auf die Massenkalisierung, bei im allgemeinen langsamerer Probenbearbeitung und einem bedeutend höheren Anschaffungspreis.

Quadrupol-basierte ICP-MS erzielen üblicherweise eine Auflösung von 300 – 400. Das bedeutet eine Peakweite von etwa einer Masseneinheit. Der Quadrupol-Massenfilter ist damit in der Lage, zwischen Isotopen eines Elements zu unterscheiden bzw. zwischen Elementen verschiedener Masse. Weil es nur der Veränderung eines elektrischen Feldes bedarf, benötigen Quadrupol-Geräte für einen Sprung von Masse zu Masse (settling time) nur wenige Millisekunden. Dies ermöglicht ein Abfahren des gesamten Massenspektrums von 3 – 250 innerhalb von Sekunden, einschließlich Meßzeit (dwell time), und zwar mit äußerster, auch langfristiger, Präzision, so daß nur ein Meßpunkt pro Peak erforderlich ist.

Quadrupol-Instrumente haben jedoch auch deutliche Nachteile. So ermöglicht der geradlinige Aufbau der Quadrupol-Geräte, daß z. T. auch – unerwünschte – Photonen den Detektor erreichen, dort Untergrundsignale ("Rauschen") erzeugen und damit die Nachweisgrenzen erhöhen. Wegen des bereits genannten geringen Auflösungsvermögens ist es zudem nicht möglich, zwischen Interferenzen und Isotopen gleicher Masse zu unterscheiden.

Diese Fähigkeit der Unterscheidung ist aber die Stärke der hochauflösenden doppeltfokussierenden Massenfilter. Der elektrostatische Analysator (ESA) und der Magnet können in ihrer Anordnung variieren. Das VG Axiom weist eine sogenannte "forward geometry" auf. Ein 77° elektrostatischer Sektor ist vor dem 90° Magnetsektor angeordnet (Abb. 4).

Durch Manipulation der Schlitzweite kann mit dem

VG Axiom stufenlos zwischen einer Auflösung von 300 und 10 000 variiert werden. So ist die für jedes Isotop erforderliche Auflösung einstellbar, ohne überauflösen zu müssen (Konkurrenzprodukte verfügen meist nur über ein dreistufiges Auflösungsvermögen bei deutlich geringerer maximaler Auflösung).

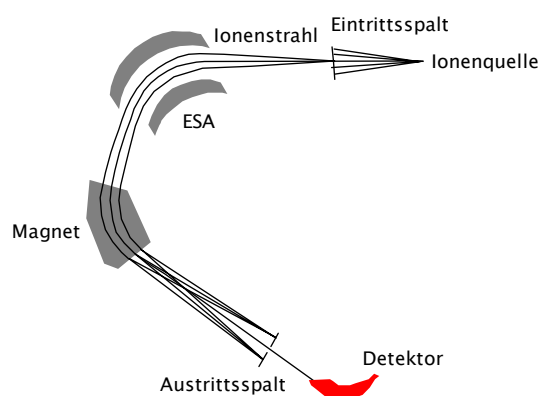


Abb. 4: Hochauflösender doppeltfokussierender Massenfilter (VG Axiom) mit "forward geometry"-Anordnung

Weitere Vorteile sind die hohe Empfindlichkeit infolge der besseren Fokussierbarkeit und der niedrige Untergrund. Das VG Axiom ist z. B. auf 1 Mio. cps für 1 ppb ^{115}In in Lösung spezifiziert und erreicht diesen Wert bis heute (an guten Tagen). Der niedrige Hintergrund ist im speziellen Design der Geräte begründet. Fehlgeleitete Photonen aus dem Plasma, die für den erhöhten Untergrund der Quadrupol-Geräte verantwortlich sind, gelangen bei hochauflösenden doppeltfokussierenden Massenfiltern nicht bis zum Detektor. Wegen der höheren Transmission (Durchlässigkeit für Ionen) und des geringeren Untergrundes sind so erheblich niedrigere Nachweisgrenzen möglich als bei Quadrupol-Geräten.

Die Vorteile müssen jedoch teuer erkauft werden: Die Modulation eines Magnetfeldes ist deutlich zeitaufwendiger als die Änderung eines elektrischen Feldes. Zudem ist die Massenkalisierung sehr instabil, so daß

die Peakspitze, gerade bei hoher Auflösung, auf Dauer nicht präzise getroffen wird. Der Anwender ist deshalb genötigt, über den gesamten Peak zu messen, dies womöglich über mehrere Peakweiten, was den Zeitaufwand noch erhöht.

Der elektrostatische Analysator erlaubt zwar eine sehr schnelle Erfassung der Isotope – vergleichbar der Geschwindigkeit eines Quadrupol-Instruments. Dies gilt allerdings nur für einen eingeschränkten Massenbereich, der im Falle des VG Axiom nur $\pm 10\%$ einer wählbaren, vom Magneten anzufahrenden Initialmasse beträgt. Eine Überschreitung des Massenbereichs zwingt zu einer weiteren Modulation des Magnetfeldes. Somit ist z. B. für die Messung von Isotopen aller REE von ^{139}La bis ^{175}Lu mit dem VG Axiom, bei maximaler Ausnutzung des elektrostatischen Analysators, immer noch mindestens ein Magnetsprung erforderlich.

3.3.7 Der Detektor

Sowohl Quadrupol- als auch hochauflösende doppeltfokussierende Massenfilter nutzen als Detektor eine Kombination aus Pulszähler (zur Messung stärkerer Signale) und Elektronenvervielfacher (zur Messung schwächerer Signale), um einen großen Meßbereich (ppq (10^{-15}) bis hunderte ppm (10^{-6})) erfassen zu können.

3.4 Laserablation

3.4.1 Einführung

Lösungsanalytik erfordert einen Schmelz- oder Säureaufschluß der festen Probe. Das ist zeitraubend, kostspielig und birgt die Möglichkeit, systematische Fehler zu begehen, beispielsweise durch unvollständigen Aufschluß oder Kontamination. Eine alternative Probenzufuhr für ICP-MS, die Laserablation, ist seit den frühen 90er Jahren des 20. Jahrhunderts möglich. Die Vorteile sind geringe Probenvorbereitung, der

Verzicht auf den Umgang mit Reagenzien – und demnach auch keine Produktion von Abfällen – sowie die Möglichkeit einer räumlich hochaufgelösten Analyse im Mikrometermaßstab.

Bei der Laserablation wird die Probe (meist ein Gesteinsdünnschliff von etwa $100\ \mu\text{m}$ Dicke) in eine möglichst geringvolumige Probenkammer appliziert, in der die Ablation stattfindet, also der **Abtrag von Probenmaterial mit Hilfe eines Laserstrahls** (Abb. 5). (Damit kann jede feste Probe in ihre Bestandteile zerlegt und als Aerosol der ICP-MS zugeführt werden.) Eine Videokamera in der Laserablationseinheit projiziert ein digitales Bild der Laserzelle auf einen Computerbildschirm. So kann der Anwender Bereiche vergrößern und Positionen auf der Probe ansteuern, die ihm als Meßpunkt/-bereich geeignet erscheinen. Die mitgelieferte Software ermöglicht es, Punkte, Linien oder Raster über ein interessantes Probenfeld zu legen und die Probe danach zu ablatieren. Laserparameter, wie Intensität, Wiederholungsrate und Scan-Geschwindigkeit sind wählbar, um die Analyse nach eigenen Wünschen zu optimieren, was wegen der sehr verschiedenen Reaktionen unterschiedlicher Materialien auf die Ablation geboten ist.

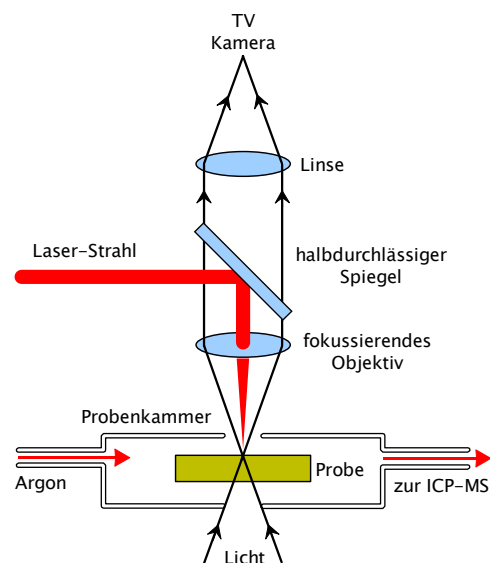


Abb. 5: Laserablationsmodul

Noch immer sind die bei der Ablation ausgelösten Prozesse erstaunlich wenig bekannt. Das Volumen des ablatierten Materials und dessen Zusammensetzung in der Gasphase sind von den Laserbedingungen wie auch vom ablatierten Material abhängig: Beeinflussende Parameter sind einerseits Form, Energieinhalt, Wellenlänge und Wiederholungsrate des Laserstrahls, andererseits Wärmekapazität, Verdampfungstemperatur und thermische Leitfähigkeit der Probe. Dies ist nur eine Auswahl maßgeblicher Größen, und ein quantitatives Modell, das den Ablationsprozeß vorhersagbar beschreibt – etwa im Sinn der aus der Mikrosondenanalytik bekannten Algorithmen – existiert nicht.

Sicher ist, daß der Laser infolge seiner extremen Leistungsdichte augenblicklich eine explosionsartige Verdampfung der Probe verursacht. Probenpartikel, als feines, dichtes Aerosol freigesetzt, werden mit Hilfe eines Ar-Stroms oder eines Gemisches aus Trägergasen (Argon zusammen mit Helium oder Stickstoff, Günther & Heinrich 1999 b) zum ICP transportiert, woraufhin die der Messung von Probenlösungen analogen Prozesse folgen. Der Strahldurchmesser des in dieser Arbeit verwendeten Lasermoduls (Merchantek Microprobe 2, Nd-YAG-Festkörperlaser) ist fokussierbar auf einen Wert zwischen etwa 10 und 400 μm bei einer frequenzvervielfachten Wellenlänge von 266 nm.

3.4.2 Das Prinzip des Lasers

Der Begriff LASER ist eine Abkürzung für **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation.

Bei Übergängen zwischen verschiedenen Energieniveaus (diskreten Energiezuständen) von Atomen und Molekülen wird Licht emittiert bzw. absorbiert. Das Laserlicht ist das Produkt einer sogenannten stimulierten, d. h. einer (künstlich) animierten Emission

– im Gegensatz zur natürlichen spontanen Emission.

Damit stimulierte Emission stattfindet, muß sich das Atom oder Molekül auf einem angeregten Energieniveau befinden und ein vakantes, niedrigeres Energieniveau aufweisen. In diesem Fall kann eintretendes Licht der geeigneten Frequenz im System einen Übergang zwischen verschiedenen Energieniveaus bewirken, wobei die Photonenenergie des anregenden Lichtes der Energiedifferenz zwischen den beteiligten Niveaus entsprechen muß. Das derart emittierte Laserlicht hat dieselbe Photonenenergie wie das anregende Licht, bewegt sich in dieselbe Richtung und ist genau "in Phase".

Befinden sich mehr Atome im Grundzustand als im angeregten Zustand, überwiegt die Absorption, der Umkehrprozeß der stimulierten Emission. Die Voraussetzung für das Funktionieren eines Lasers ist deshalb, daß die Teilchendichte im angeregten Zustand größer als im Grundzustand, d. h. invertiert, ist. Diese sogenannte **Populationsinversion** (Inversionsbedingung) erfordert, daß die Teilchen sich in einem Zustand befinden, der sehr weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt liegt. Letzteres wird in Lasern üblicherweise durch **optisches Pumpen** erzeugt.

Bei **3-Niveau-Lasern** (zu denen auch der erste Festkörperlaser, der Rubinlaser, gehört) werden Atome durch Licht geeigneter Frequenz auf ein Energieniveau 3 angehoben (gepumpt). Aus dem (metastabilen) Niveau 3 fallen die Atome schnell auf Niveau 2 zurück (Abb. 6). Auf diese Weise läßt sich, bei ausreichend intensivem Pumpvorgang, eine Populationsinversion zwischen den Niveaus 1 und 2 herstellen: Zwischen diesen beiden Niveaus ist Laserbetrieb möglich. Da das untere Laserniveau (Niveau 1) zugleich den Grundzustand des Atoms darstellt – und

damit normalerweise voll besetzt ist – erfordert ein 3-Niveau-Laser ein äußerst intensives Pumplicht.

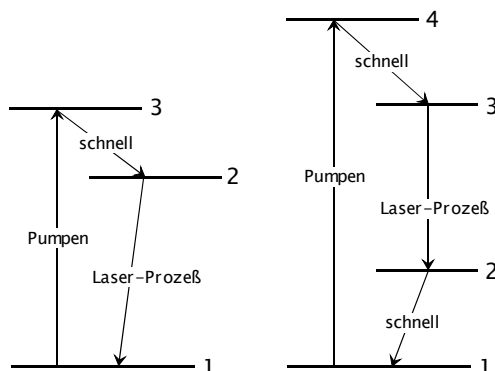


Abb. 6: 3- und 4-Niveau-System als Laser

Im **4-Niveau-Laser** findet eine Anregung auf Niveau 4 statt (Abb. 6). Die schnellen Übergänge erfolgen von Niveau 4 auf 3 und von 2 auf 1: Der Laserbetrieb ist zwischen den Niveaus 3 und 2 möglich. Dies erfordert ein deutlich weniger intensives Pumpen.

Um die gewünschte Verstärkung im Lasermedium zu erreichen, muß das Licht (die Strahlung) mehrfach durch das verstärkende Medium laufen, d. h. es muß in das Lasermedium zurückkehren. Diese Rückführung ermöglicht ein **optischer Resonator**, der häufig aus zwei einander parallel gegenüberstehenden Spiegeln an den "Endpunkten" des Lasermediums besteht (Abb. 7).

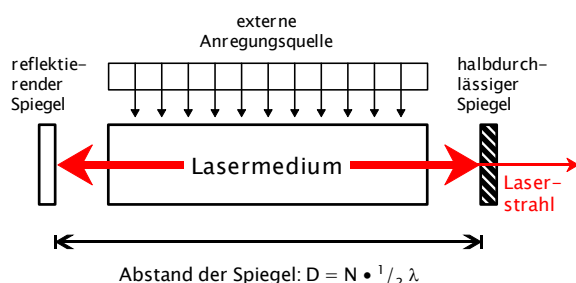


Abb. 7: Verstärkung des Laserlichtes durch optische Resonatoren

Während der eine Spiegel die Strahlung zu 100% reflektiert, ist der andere Spiegel teildurchlässig. Er

läßt einen Teil der Lichtenergie durch, der als intensives Lichtbündel austritt und für die Laserablation etc. genutzt werden kann. Der Abstand der Spiegel voneinander (D) muß ein ganzzahliges Vielfaches (N) der halben Wellenlänge (λ) sein,

$$D = N \times \frac{1}{2} \lambda$$

damit sich die gewünschte stehende Welle ausbildet, die sehr schnell eine sehr hohe Intensität erreicht.

Laserlicht hat verschiedene nützliche Eigenschaften:

1. Laserstrahlen zeigen eine gute **Kollimation**, d. h. sie breiten sich eng gebündelt aus, ohne wesentlich auseinander zu laufen (Parallelität von Laserstrahlen, enge spektrale Linienbreite).
2. Infolge ihrer guten Kollimation lassen sich Laserstrahlen mit Hilfe von Linsen auf sehr kleine Flächen fokussieren.
3. Laserstrahlen sind **kohärent**, d. h. sie wurden aus einem Wellenzug durch Reflexion, Brechung oder Beugung aufgespalten und können demzufolge interferieren.
4. Laser können über einen kurzen Zeitraum eine sehr hohe Leistung freisetzen. Dies gelingt mit Hilfe der sogenannten Güteschaltung (Q-switching). Die Energie wird zunächst "zurückgehalten", um dann in einem extrem kurzen Puls von wenigen Nanosekunden freigesetzt zu werden, was Leistungen von 10^7 bis 10^9 W erbringt.

Die analytische Chemie macht sich beim Einsatz von Lasern vor allem die Punkte 2 und 4 zunutze.

3.4.3 Verschiedene Laser

Der **Nd-YAG-Laser** ist ein 4-Niveau-Festkörperlaser. Er besteht aus einem synthetischen Kristall mit Granatstruktur ("Yttrium-Aluminium-Granat" = YAG = $Y_3Al_5O_{12}$), der Nd^{3+} -Ionen in niedriger Konzentration

enthält. Der Nd-YAG-Laser vermag bei verschiedenen Wellenlängen zu arbeiten, das Band bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$ im Infrarotbereich (IR-Bereich) ist aber das gebräuchlichste.

Häufig ist jedoch Licht kürzerer Wellenlänge erforderlich, zumal in den Geowissenschaften, da die Untersuchung von Mineralen auf deren Absorption von Lichtwellen beruht und gerade helle, an Spurenelementen arme Minerale wie Quarz kurzwelliges Laserlicht im UV-Bereich absorbieren, langwelliges im IR-Bereich hingegen nicht. Um eine geringe Ausgangswellenlänge (λ) zu erzielen, wird das Laserlicht mit geeigneten Kristallen frequenzvervielfacht (nicht-linearer optischer Prozeß), im Falle des hier verwendeten Lasers Microprobe II (New Wave) frequenzvervielfacht mit $\lambda = 1064 \text{ nm} / 4 = 266 \text{ nm}$.

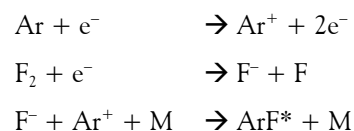
Da kurzwelliges Laserlicht homogenere und feinere Aerosole produziert (Jeffries et al. 1998), werden mit Nd-YAG-Festkörperlasern ausgerüstete Laserablationsmodule mittlerweile ausschließlich in der frequenzverfünffachten Ausführung ($\lambda = 213 \text{ nm}$) hergestellt.

Die **Excimer-Laser** kommen in der Laserablation inzwischen ebenfalls häufig zum Einsatz, weil sie in der Lage sind, kurzwelliges Laserlicht zu erzeugen. In der Handhabung sind sie jedoch schwieriger und im Unterhalt teurer als die Nd-YAG-Laser, da ihr Betrieb Halogengas erfordert.

Der Begriff Excimer setzt sich aus "excited dimer" zusammen, was soviel wie angeregtes, zweiatomiges Molekül bedeutet. Diese Laser erzeugen Populationsinversion mit Hilfe eines unteren Energieniveaus, das normalerweise nicht existieren sollte. Diese seltsame Situation wird durch Bildung eines sogenannten "Exciplex" erreicht, einer Kombination von

zwei Atomen oder Molekülen, die nur im angeregten Zustand existieren und die sofort dissoziieren, sobald die Anregungsenergie zusammenbricht. Ein Beispiel ist der in der LA-ICP-MS-Literatur häufig erwähnte Argon-Fluor-Laser (ArF-Laser) mit $\lambda = 193 \text{ nm}$.

Das Pumpen verläuft etwa folgendermaßen (Andrews 1997):



Der Stern (*) bezeichnet dabei den angeregten Zustand, ArF* den Exciplex und M üblicherweise ein weiteres Edelgas, dessen Anwesenheit zwecks Energieerhaltung erforderlich ist.

3.4.4 Praxis und mögliche Probleme der Laserablation

Einfluß des ablatierten Materials auf das Ionisationsvermögen des Plasmas

Wässrige Proben- bzw. Standardlösungen haben auf Temperatur und Elektronenzahldichte des Plasmas – und damit auf dessen Fähigkeit, Moleküle aufzuspalten und Atome zu ionisieren – nur einen geringen Einfluß. Handelt es sich bei Probe und Standard jedoch nicht um Lösungen sondern um ablatiertes Material, so könnte z. B. eine Erhöhung der ablatierten Masse eine Materialüberfrachtung des Plasmas bedingen und damit negative Auswirkungen auf dessen Ionisationsvermögen haben.

Untersuchungen (Russo et al. 1998) bestätigen jedoch den in der Praxis gewonnenen Eindruck, daß eine erhöhte Ablation infolge höherer Laserleistung weder Temperatur noch Elektronenzahldichte des Plasmas signifikant beeinflusst. Damit ist eine Überfrachtung des ICP mit ablatiertem Material nicht zu befürchten.

Fraktionierung

Während der Ablation kann eine unerwünschte Elementfraktionierung stattfinden, abhängig vom Material und den Lasereigenschaften:

- Die Fraktionierung nimmt mit sinkender Wellenlänge des Laserlichtes ab, d. h. UV-Laser sind besser geeignet als IR-Laser.
- Auch die Anzahl der Laserpulse und die Laserleistungsdichte haben einen beträchtlichen Einfluß.

Es existiert jedoch leider kein Modell, welches das Fraktionierungsverhalten unter Berücksichtigung der Einfluß nehmenden Parameter beschreibt.

Beim Transport wurde ebenfalls eine Fraktionierung beschrieben (Russo et al. 1998), die auf selektive Kondensation des Probenmaterials an den Schlauchwänden hinweist. Trotzdem ist eine Kalibrierung möglich unter der Annahme, daß das Fraktionierungsverhalten von Probe und Standard identisch ist.

Verbesserungen

- UV-Wellenlängen erhöhen das ablatierte Probenvolumen.
- Die Verwendung zusätzlicher Trägergase, wie z. B. Helium, bewirkt eine homogenere Partikelgrößenverteilung und mithin eine Steigerung der Signalintensität (Günther & Heinrich 1999 b).

3.5 Laserablation-ICP-MS mit dem VG Axiom

3.5.1 Beobachtungen in der Praxis und Folgerungen

Anhand eines einfachen Beispiels – einer Punktmessung der Isotope von Europium (Eu) und Thulium (Tm) in einem 20 ppm-Standard-Referenzmaterial (DLH 20, P&H Developments) bei unterschiedlichen Strahldurchmessern und Laserwiederholungsraten – sollen einige Besonderheiten der LA-ICP-MS-Analytik dargestellt werden (Abb. 8). Zu einer einfa-

cheren Beurteilung der Daten sind zusätzlich der Mittelwert und die relative Standardabweichung (% RSD) in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Signale wurden über einen Zeitraum von 100 Sekunden im elektrostatischen Modus erfaßt. Die nachfolgende Auflistung stellt die wichtigsten Beobachtungen vor:

1. Tm ist monoisotopisch, Eu besteht zu etwa gleichen Teilen aus den Isotopen 151 und 153. Daraus ergibt sich für ^{151}Eu gegenüber ^{169}Tm ein etwa halb so intensives Signal, bei Vernachlässigung der Unterschiede im "response factor", d. h. der Tatsache, daß – bei gleicher Konzentration verschiedener Isotope in einer Probe – schwerere Isotope höhere Signalintensitäten ergeben als leichtere und damit eine größere Konzentration in der Probe "vortäuschen". Ebenfalls nicht berücksichtigt wurde, daß Tm wegen seines höheren Atomgewichts mit einer geringeren Anzahl von Atomen im Standard vertreten ist als Eu.
2. Beide Isotope sind nahezu gleichzeitig erfaßt, die Signale verlaufen parallel und mehr oder weniger "in Phase" (Abb. 8).
3. Eine Verdoppelung der Wiederholungsrate bedeutet eine Verdoppelung der ablatierten Masse pro Zeiteinheit und mithin eine Verdoppelung der Signalintensität.
4. Eine Erhöhung des Strahldurchmessers führt zu einer Steigerung des ablatierten Probenvolumens. Idealerweise reißt der Laserbeschuß einen zylindrischen Krater (Abb. 9). Wegen

$$V_{\text{Zyl}} = \pi r^2 h$$

sollte also eine Verdoppelung des Strahldurchmessers ($2r$), jeweils gleichbleibende Kratertiefe (h) vorausgesetzt, eine Vervierfachung des ablatierten Volumens (V_{Zyl}) bedeuten. Analoges trifft in etwa auch auf die Intensitäten zu.

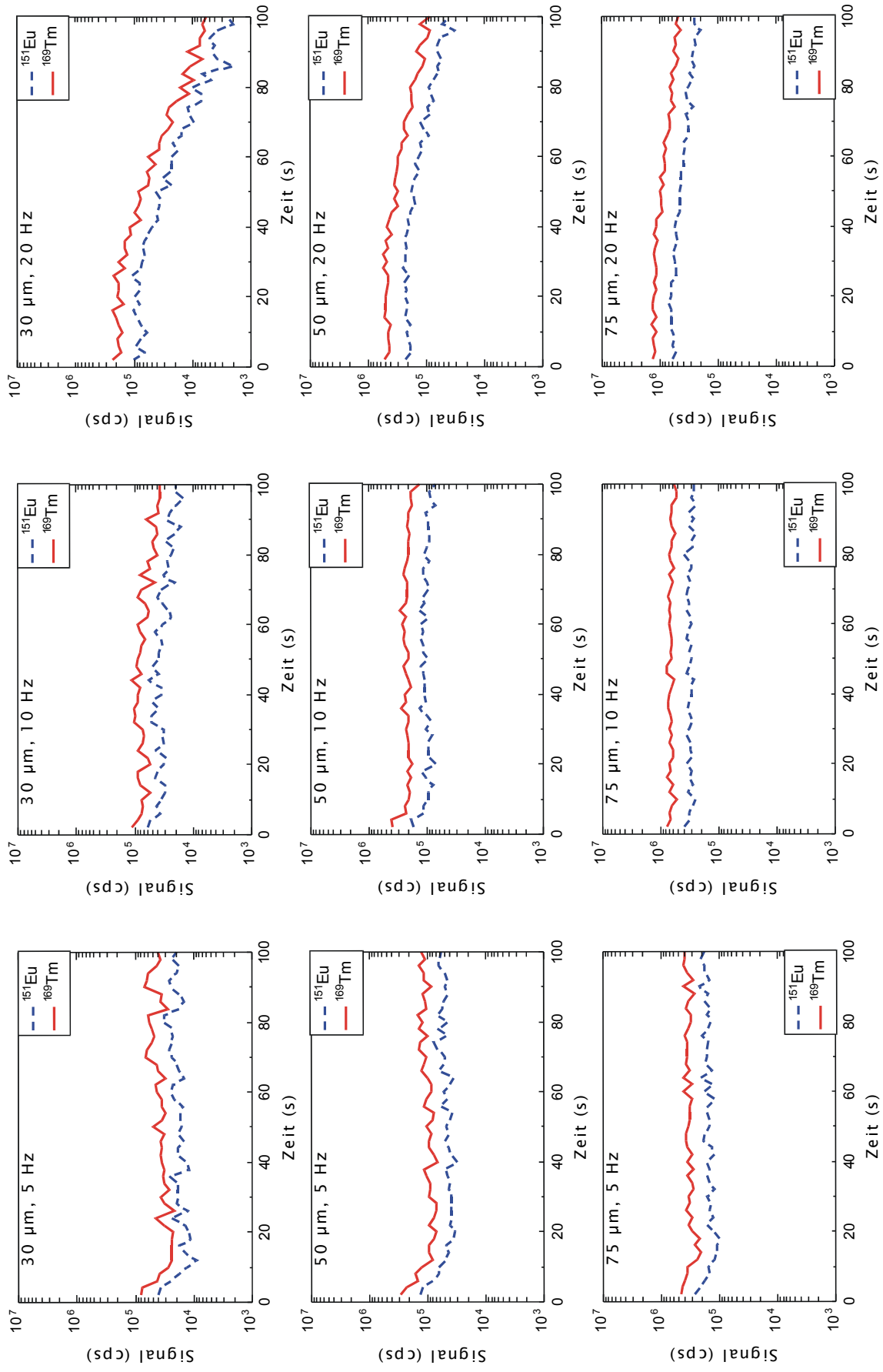


Abb. 8: Signalentwicklung von ^{151}Eu und ^{169}Tm bei verschiedenen Laserstrahldurchmessern (30, 50, 75 μm) und Laserwiederholungsraten (5, 10, 20 Hz). Das Experiment wurde im elektrostatischen Modus durchgeführt, die Probe ist ein 20 ppm-Standardmaterial.

Tab. 1: Mittelwerte und relative Standardabweichungen (% RSD) der Signale aus Abb. 8 für den gesamten Zeitraum und für die \pm konstanten Bereiche 10 – 30 s

rote Zahlen = geringste relative Standardabweichung (% RSD)

		5 Hz, 30 μ m			
		gesamt		10-30 s	
		Mittelw.	% RSD	Mittelw.	% RSD
¹⁵¹ Eu		20 x 10 ³	33	15 x 10 ³	29
¹⁶⁹ Tm		41 x 10 ³	36	28 x 10 ³	26
		5 Hz, 50 μ m			
		gesamt		10-30 s	
		Mittelw.	% RSD	Mittelw.	% RSD
¹⁵¹ Eu		52 x 10 ³	36	42 x 10 ³	20
¹⁶⁹ Tm		110 x 10 ³	35	87 x 10 ³	20
		5 Hz, 75 μ m			
		gesamt		10-30 s	
		Mittelw.	% RSD	Mittelw.	% RSD
¹⁵¹ Eu		160 x 10 ³	20	130 x 10 ³	17
¹⁶⁹ Tm		340 x 10 ³	16	290 x 10 ³	19
		10 Hz, 30 μ m			
		gesamt		10-30 s	
		Mittelw.	% RSD	Mittelw.	% RSD
¹⁵¹ Eu		34 x 10 ³	32	35 x 10 ³	17
¹⁶⁹ Tm		71 x 10 ³	30	73 x 10 ³	18
		10 Hz, 50 μ m			
		gesamt		10-30 s	
		Mittelw.	% RSD	Mittelw.	% RSD
¹⁵¹ Eu		110 x 10 ³	21	94 x 10 ³	16
¹⁶⁹ Tm		220 x 10 ³	20	200 x 10 ³	7
		10 Hz, 75 μ m			
		gesamt		10-30 s	
		Mittelw.	% RSD	Mittelw.	% RSD
¹⁵¹ Eu		310 x 10 ³	11	310 x 10 ³	10
¹⁶⁹ Tm		660 x 10 ³	9	650 x 10 ³	10
		20 Hz, 30 μ m			
		gesamt		10-30 s	
		Mittelw.	% RSD	Mittelw.	% RSD
¹⁵¹ Eu		41 x 10 ³	83	84 x 10 ³	17
¹⁶⁹ Tm		90 x 10 ³	84	190 x 10 ³	15
		20 Hz, 50 μ m			
		gesamt		10-30 s	
		Mittelw.	% RSD	Mittelw.	% RSD
¹⁵¹ Eu		150 x 10 ³	44	220 x 10 ³	8
¹⁶⁹ Tm		320 x 10 ³	45	480 x 10 ³	8
		20 Hz, 75 μ m			
		gesamt		10-30 s	
		Mittelw.	% RSD	Mittelw.	% RSD
¹⁵¹ Eu		440 x 10 ³	32	610 x 10 ³	8
¹⁶⁹ Tm		920 x 10 ³	32	1 200 x 10 ³	8

5. Mit zunehmender Kratertiefe (h) (Abb. 9) erreicht eine geringer werdende Aerosolmenge den Ar-Strom. Dies wird bei den Messungen mit einer Wiederholungsrate von 20 Hz besonders deutlich, weil hierbei die höchste Tiefe pro Zeiteinheit erzeugt wurde. Der Signalabfall ist um so steiler, je geringer das Verhältnis von Kraterdurchmesser zu Kratertiefe ist. Vermutlich verbleibt ein Teil des ablatierten Materials an den Kraterwänden, ohne die Probenoberfläche zu erreichen.

6. Die Laserablation erzeugt ein äußerst unruhiges Signal, auch über die konstant hohen Abschnitte des Signals hinweg. Die Signalstabilität beeinflussende Faktoren in der ICP-MS sind zahlreich, im Falle der Laserablation darf aber wohl die Probenzufuhr als entscheidend betrachtet werden, denn diese erfolgt nicht kontinuierlich, sondern als Folge eines gepulsten Laserbeschusses. Es ist nachvollziehbar, daß eine möglichst hohe Wiederholungsrate (Frequenz) dem Kontinuum am nächsten kommt (Jarvis et al. 1992). Demzufolge wird die beste Signalstabilität bei 20 Hz erzielt, jedoch nur zu Beginn der Messung im Bereich 10 – 30 s. Im weiteren Verlauf erfolgt der bereits angesprochene Signalabfall, der sich in der erhöhten relativen Standardabweichung (% RSD) des Gesamtsignals niederschlägt (Tab. 1). Hinzu kommt, daß es sich bei der Probe um einen Festkörper handelt, der – wenn er auch als Standard-Referenzmaterial gilt – niemals die Homogenität einer verdünnten, wässrigen Lösung erreicht. Dies trifft um so mehr auf natürliche geologische Proben zu, deren Inhomogenität ja gerade interessiert. Eine weitere Ursache für das unruhige Lasersignal ist die schlechte Sortierung der Partikel im erzeugten Aerosol, die zwangsläufig thermische Turbulenzen im IC-Plasma verursacht.

Fazit: Die bestmögliche Signalstabilität ist nur bei höchster Wiederholungsrate zu erzielen, die ihrerseits einen raschen Signalabfall verursacht, was die Datenerfassung bei Punktmessungen in der Laserablation zu einer anspruchsvollen Aufgabe macht. Die Lösung muß ein Kompromiß sein zwischen langfristig konstanter Höhe und Stabilität des Gesamtsignals, also eine Frequenz von etwa 10 Hz bei dem größtmöglichen Strahldurchmesser vom 75 μm (Abb. 8), infolgedessen sich eine verhältnismäßig geringe relative Standardabweichung ergibt (Tab. 1, rote Zahlen).

Wenn es Aufgabenstellung und eine homogene Probenbeschaffenheit zulassen, erzielt jedoch eine flächenhafte Abrasterung der Probenoberfläche die besten Meßergebnisse: Auf Grund der kürzeren Meßdauer pro Punkt ist die Eindringtiefe des Lasers geringer, was ein lang anhaltendes konstant hohes Signal ermöglicht.

Da die Laserablation-ICP-MS eine zerstörerische Analyseverfahren und das Probenmaterial begrenzt ist (Gesteinsanschliffe von etwa 100 μm Dicke), sollte die Meßdauer pro Isotop möglichst gering sein. Diese zeitliche Beschränkung ist bei der Untersuchung von Probenlösungen im allgemeinen nicht nötig, es sei denn, es stünden nur geringe Mengen an Lösung zur Verfügung.

3.5.2 Matrixabhängigkeit der ICP-MS, Kalibrierung, interne Standardisierung

Allgemeines

Wie jede analytische Methode bedarf die ICP-MS einer **externen Kalibrierung**:

In der LA-ICP-MS dient zur Eichung ein Feststoff, dessen Matrix mit derjenigen der Probe weitgehend übereinstimmen sollte (z. B. muß für die Messung eines Silikates ein anderes Silikat oder Silikatglas als Standard verwendet werden).

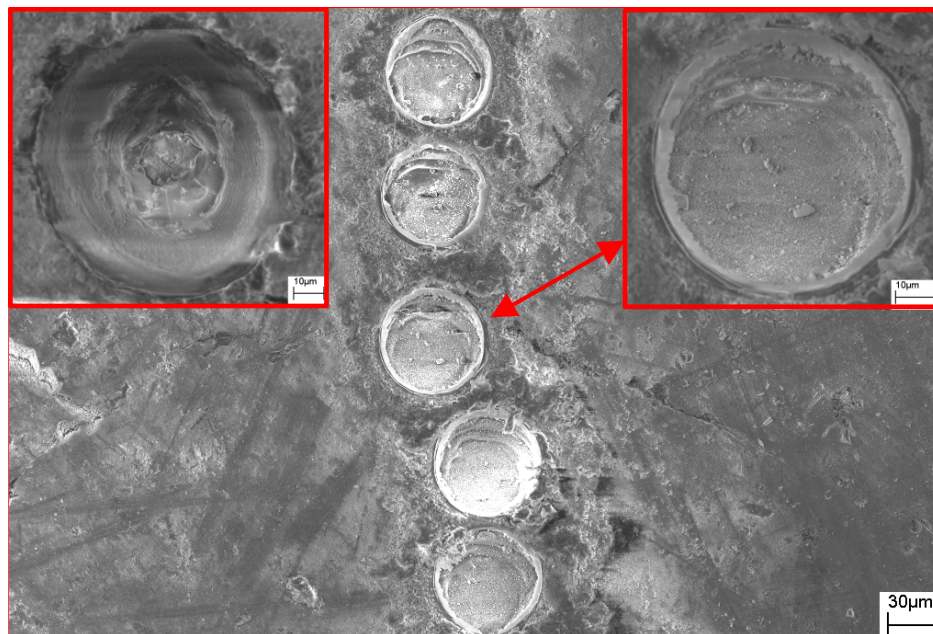


Abb. 9: Laserkrater in einer Granatprobe

Oben links (Beschuß mit Nd-YAG-Laser, Universität Karlsruhe) und rechts (Beschuß mit Excimer-Laser, ETH Zürich) sind Vergrößerungen dargestellt. Auf der linken Abbildung ist eine deutliche Verjüngung des Kraters zur Basis hin zu erkennen; das zylindrische Ideal wird nicht erreicht.

In der Lösungs-ICP-MS erfolgt die Eichung mit Standardlösungen.

Die LA-ICP-MS benötigt darüber hinaus einen **internen Standard**, da das Ablationsvolumen von den Materialeigenschaften der Probe abhängt. Die interne Standardisierung normiert die gemessenen Signale und gleicht dadurch die Unterschiede in den ablatierten Volumina aus. Die Normierung erfolgt durch Mitmessen eines Elements bekannter Kon-

zentration, dessen Ablationsverhalten dem des Analyten möglichst ähnlich ist.

Auch in der Lösungsanalytik ist die interne Standardisierung unverzichtbar, weil die Transmission bereits innerhalb von Stunden merklich nachläßt und/oder – zumal bei Proben organischer Herkunft – Matrixeffekte auch in Lösungen Einfluß haben. Jedoch kann hier lediglich auf Grund der abnehmenden Transmission nicht auf ein oder mehrere interne Standardelemente verzichtet werden (theoretisch wäre eine Beschränkung auf kurze Meßzeiten möglich). In der LA-ICP-MS ist dagegen der Verzicht auf eine interne Standardisierung prinzipiell unmöglich.

Matrixabhängigkeit und interne Standardisierung der LA-ICP-MS

Da die Signalintensität in der LA-ICP-MS-Analytik wesentlich von der Probenmatrix bestimmt ist (übrigens nicht – im Gegensatz zur Mikrosondenanalytik – von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe), verursachen gleiche Konzentrationen in verschiedenen Proben ungleiche Signale, und zwar ungleich in Bezug auf Signalhöhe wie auch Signalverlauf.

Diese Matrixempfindlichkeit macht die o. g. Normierung auf einen internen Standard erforderlich. Das transiente (zeitlich veränderliche) Signal verlangt, daß die Messung aller Isotope – einschließlich des internen Standards – in einem Zeitraum stattfindet, der kürzer als die zeitliche Veränderlichkeit des Signalverlaufs ist. Anderenfalls muß sich die Unruhe des Signals unweigerlich auf die Genauigkeit der Messung übertragen.

Im allgemeinen werden in der Laserablation-ICP-MS Glasstandards des US-amerikanischen "National Institute of Standards and Technology" (NIST) verwendet. Das Institut verfügt über drei sogenannte

Standard-Referenzmaterialien (SRM 614, 612 und 610), die etwa Fensterglaszusammensetzung haben und mit einer Anzahl Spurenelemente in einer definierten Konzentration dotiert sind (nominell 1 ppm, 50 ppm bzw. 500 ppm in o. g. Reihenfolge). Der Hersteller zertifiziert jedoch nur wenige Elemente, so daß sich der Anwender auf Werte aus der Literatur stützen muß (Pearce et al. 1997, Horn et al. 1997). Für die meisten Elemente betragen die Konzentrationen etwa 0,8, 35 bzw. 450 ppm (Anhang, Tab. 1).

Abbildung 10 zeigt das Signal jeweils einer Punktmessung von ^{29}Si in einem Granat, in einem Pyroxen aus einer Eklogitprobe sowie in der Referenz NIST SRM 612. Das Signal des Referenzmaterials läßt im Verlauf der Messung beträchtlich nach, während das Signal des Granats über den gesamten Zeitraum nahezu horizontal verläuft. Wegen des – relativ zur Probe – fallenden Signals von NIST muß die Konzentration in der Probe **scheinbar** zunehmen.

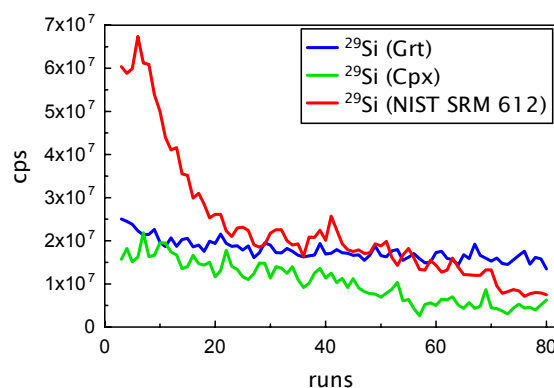


Abb. 10: Signalentwicklung des Isotops ^{29}Si in unterschiedlichem Probenmaterial

Die extremen Unterschiede in der zeit- bzw. tiefenabhängigen Signalentwicklung (Abb. 10) zeigen die Notwendigkeit, neben einem äußeren auch einen inneren Standard mitzumessen. Dieser interne Standard, dessen Masse innerhalb des Massenspektrums der Analyten liegen sollte, wird in der Lösungsanalytik hinzupipettiert. Diese Möglichkeit entfällt bei der

Analytik fester Proben. Vielmehr sind hier nur "natürliche interne Standards" nutzbar, also Elemente, deren Konzentration bereits im Vorfeld mit Hilfe der Mikrosondenanalytik ermittelt wurde. In der Silikatanalyse mit LA-ICP-MS kommen als interne Standards die lithophilen Elemente Si und/oder Ca in Betracht, weil die interne Standardisierung von lithophilen Analyten (REE, HFSE) nur mit – ebenfalls – lithophilen Elementen möglich ist. (Um den Detektor nicht zu überlasten, werden die Isotope ^{29}Si bzw. ^{42}Ca als interne Standards mitgemessen, weil diese nur einen geringen Prozentsatz an der Gesamtmasse der Elemente Si bzw. Ca ausmachen: $^{42}\text{Ca} \equiv 0.647\%$, $^{29}\text{Si} \equiv 4.70\%$) Die Massen der internen Standards sind zwar erheblich geringer als die der Analyten, dennoch muß die Signalentwicklung der internen Standards die Signalentwicklung der Analyten in der jeweiligen Probe genau nachzeichnen, um eine Normierung des Signals zu ermöglichen.

Abbildung 11 macht zwei Dinge deutlich, die zugleich als Bedingung für eine sinnvolle interne Standardisierung gelten können:

1. Der Signalverlauf von ^{29}Si und ^{89}Y in den jeweiligen Proben ist erstaunlich parallel,
 - trotz eines Intensitätsunterschieds von mehreren Größenordnungen,
 - trotz der beträchtlichen Massendifferenz zwischen ^{29}Si und ^{89}Y ,
 - obwohl ^{29}Si und ^{89}Y von verschiedenen Detektoren gezählt wurden (Multiplier bzw. Faraday Cup).

Der Grund für diese Parallelität liegt darin, daß sich die Elemente bei der Ablation in etwa so verhalten, wie es Goldschmidt für die Elementverteilung bei der Fraktionierung des Erdkörpers beschreibt (Fryer et al. 1995), d. h. lithophile Analyten (REE, HFSE, Elemente der zweiten Haupt-

gruppe) erlauben eine interne Standardisierung nur mit lithophilen Elementen.

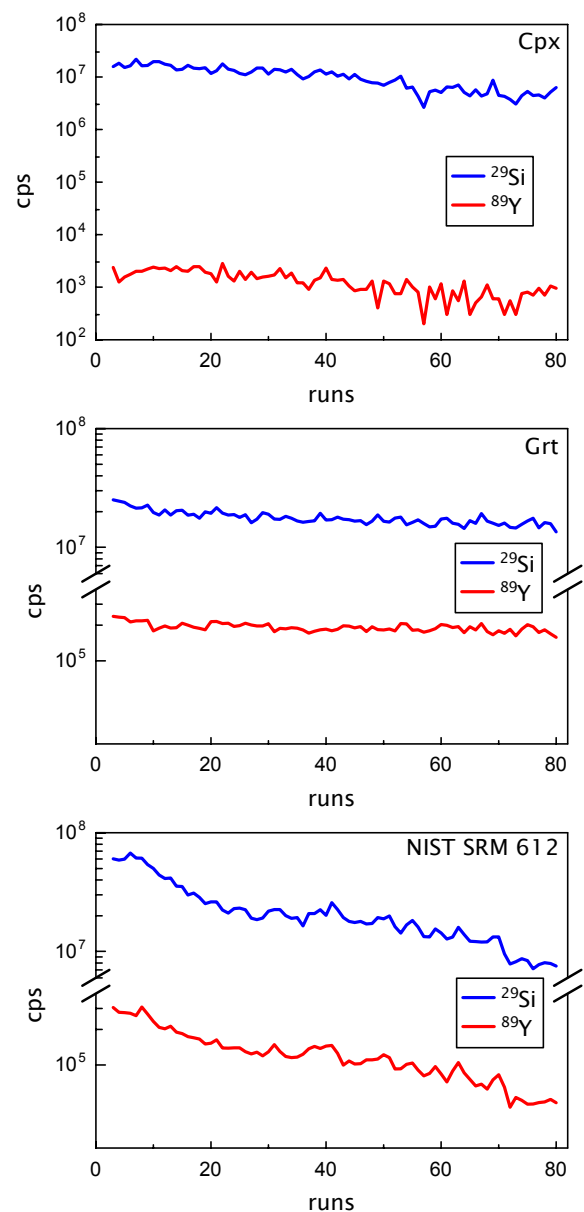


Abb. 11: Signalentwicklung von ^{29}Si und ^{89}Y in unterschiedlichem Probenmaterial (70 Runs einer Punktmessung): Paralleler Kurvenverlauf trotz beträchtlicher Konzentrationsunterschiede der beiden Isotope

Für viele Schwer- bzw. Edelmetalle (chalkophil) wäre dagegen Schwefel ein geeigneter interner Standard. Da sich die "Goldschmidt-Begriffe" nicht recht in einen Zusammenhang mit dem

Ablationsvorgang bringen lassen, sei hier kurz auf das Konzept der Verdampfungs- bzw. Kondensationstemperaturen (Jackson 2001) hingewiesen: Massenspektrometrisch meßbare Elemente lassen sich einem Fraktionierungsindex relativ zu Ca zuordnen. Je höher dieser Index liegt, also je mehr das betreffende Element gegenüber Ca fraktioniert wird, desto niedriger ist seine Kondensationstemperatur, d. h. die Temperatur, bei der 50% des Elements in einem System mit Sonnensystem-Zusammensetzung bei $p = 0.0004$ bar kondensieren würden. Die Abfolge der Elemente korrespondiert lediglich mit der Goldschmidt-Skala.

- Die Signale zeigen eine analoge Silhouette, d. h. Ausschläge in die eine oder andere Richtung, hervorgerufen durch Instabilitäten des Plasmas, entsprechen einander (zumindest weitgehend). Dies ist eine Folge der nahezu gleichzeitigen Erfassung der Isotope, die in der Tat eine essentielle Voraussetzung für diese Analytik darstellt, zumindest bei ortsaufgelösten Punktmessungen.

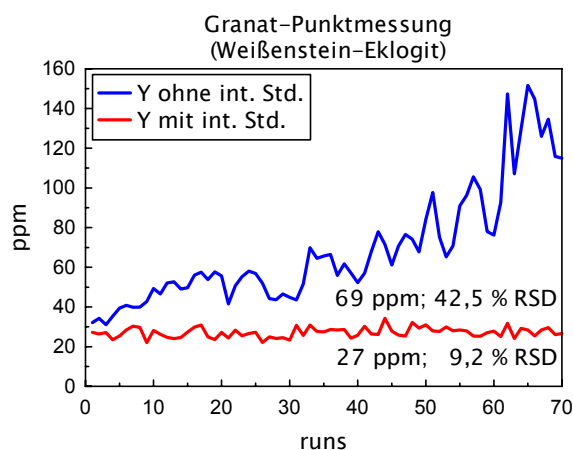


Abb. 12: Auswirkung einer internen Standardisierung in der LA-ICP-MS
(Konzentration [ppm],
relative Standardabweichung [% RSD])

Die Wirkung der internen Standardisierung zeigt ein Vergleich der beiden Kurven in Abbildung 12, die die "Entwicklung der Konzentration" für 70 Runs einer Punktmessung mit und ohne interne Standardisierung wiedergeben. Die Unterschiede im Mittelwert der berechneten Konzentrationen [ppm] und relativen Standardabweichungen [% RSD] mit und ohne interne Standardisierung sind beträchtlich (s. dazu auch Abb. 10). Dieses sind jedoch Beobachtungen über einen Zeitraum von nur etwas mehr als einer Minute. In der Lösungsanalytik beträgt die Signalstabilität dagegen $<5\%$ über Stunden hinweg.

3.6 Datenakquisition, Vergleich der Massenspektrometer VG Axiom und Finnigan Element II

Die in Kapitel 3.5.2 dargestellten Daten stammen aus einer mehrtägigen Messung am Mineralogischen Institut der Universität Frankfurt (durchgeführt unter Anleitung von Yann Lahaye). Darüber hinaus standen auch die Rohdaten zur Verfügung.

Das Frankfurter Institut verwendet das hochauflösende doppeltfokussierende Massenspektrometer **Finnigan Element II** in Verbindung mit dem gleichen Lasertyp wie das Institut für Mineralogie und Geochemie (IMG), Universität Karlsruhe (TH): New Wave Microprobe, Nd-YAG-Festkörperlaser – jedoch in der frequenzverfünffachten Ausführung (213 nm).

Wegen einer speziellen Magnetfeldregulierung vermag das Finnigan Element II den vollen Massenbereich von ${}^6\text{Li}$ bis ${}^{238}\text{U}$ in sehr kurzer Zeit abzufahren. Für eine möglichst schnelle Datenerfassung muß die Zahl der Magnetsprünge minimiert und die Anzahl, der im elektrostatischen Modus (e-scan) erfaßten Isotope maximiert werden. Die zu messenden Isotope wurden deshalb zu e-scan-Gruppen zusammengefaßt, die über je eine Magnetmodulation miteinander verknüpft werden. Die Punktmessungen erfolgten bei

einem Strahldurchmesser von $60\ \mu\text{m}$ und einer Wiederholungsrate von 10 Hz.

Das IMG verfügt über o. g. Meßmöglichkeit erst seit dem Frühjahr 2002 mit der Installation des Windows NT-Betriebssystems und der VG PlasmaLab-Steuerungssoftware. Bei dem vorherigen Programm hatte sich der Anwender vor jedem Meßexperiment zwischen elektrostatischem und normalem Meßmodus zu entscheiden, letzterer sah für jedes Isotop einen Magnetsprung vor. Diese Software war folglich für quantitative Laserablationsmessungen gänzlich ungeeignet. Aus dieser Zeit sind nur diejenigen Daten in die Dissertation eingeflossen, die Aussagen über Charakteristika der Signalgewinnung in der LA-ICP-MS-Analytik ermöglichen, z. B. über Höhe und Stabilität des Signalverlaufs bei verschiedenen Strahldurchmessern und Wiederholungsraten (Abb. 8).

Die anschließend beschriebene "Methode", auf der im Prinzip auch die im folgenden angesprochene Steuerungs- und Auswertungssoftware GLITTER zur Verarbeitung transienter Signale beruht, dient zur Bestimmung desjenigen Bereichs des transienten Probensignals, der zur Ermittlung der Isotopenkonzentration herangezogen werden kann/sollte:

Am Beispiel der Eichstandards NIST 612 und 614 (Abb. 13) wurden Rohdaten aus Karlsruhe (Messung mit VG Axiom) mit Hilfe eines geeigneten Tabellenkalkulationsprogramms verarbeitet. Um die Höhe des Blanks vor und nach der Ablation zu ermitteln, war eine relativ hohe Gesamtzahl an Runs erforderlich. Für die Berechnung der Konzentration wurde nur derjenige Signalbereich ausgewählt, der bei Betrachtung der graphisch verarbeiteten Daten (Abb. 13) relativ konstant wirkte (in diesem Beispiel zwischen ~ 20 und ~ 65 Runs). Gegebenenfalls mußten im Vorfeld der Berechnung unerwünschte Signalspikes,

die von Plasmaintabilitäten herrührten, eliminiert werden.

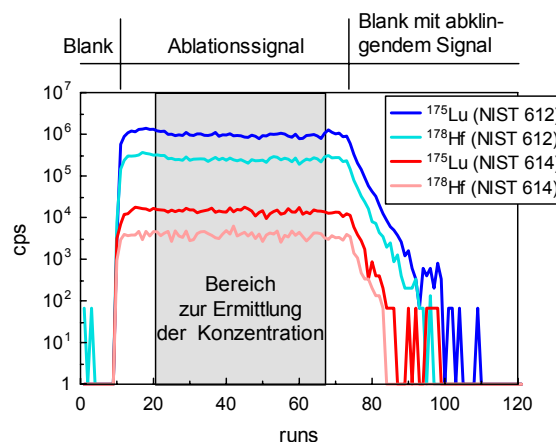


Abb. 13: Für die Berechnung der Isotopenkonzentration heranzuziehender Bereich des Probensignals am Beispiel von ^{175}Lu und ^{178}Hf in den Eichstandards NIST 612 und 614

Effizienz

Im Verlauf jeder Messung muß mit dem Magneten zumindest einmal eine Initialmasse angefahren werden. Mit dem VG Axiom lassen sich die Isotope aus $\pm 10\%$ dieser Initialmasse im elektrostatischen Analysator (ESA) akquirieren, mit dem Finnigan Element II dagegen die Isotope aus $\pm 30\%$ (ca. 1 ms pro Isotop), so daß für den Massenbereich zwischen ^6Li und ^{238}U nur sechs Magnetsprünge erforderlich sind. Für diese ist eine unterschiedlich lange Einschwingzeit (settling time) zu veranschlagen (15 – 40 ms). Durch Einstellung der Zählzeit (dwell time) auf 5 ms pro Isotop ergeben sich etwa 70% nutzbare, für die Zählung von Ionen verwendbare Meßzeit, was für einen hochauflösenden doppeltfokussierenden Massenfilter einen ausgezeichneten Wert darstellt. Mit Quadrupol-Geräten sind – auf Grund ihrer kürzeren Einschwingzeit – dagegen sogar bis zu 85% der Zeit als Meßzeit nutzbar (Longerich et al. 1996).

Diese langen, ineffizient genutzten Meßzeiten beim VG Axiom mögen in der Lösungsanalytik akzeptabel sein. Hier liegen zumeist Probenvolumina von mindestens 50 ml vor, die über lange Zeiträume ein hinreichend konstantes Signal ergeben. Im übrigen wird der hinzupipettierte interne Standard häufig so gewählt werden können, daß er sich mit den Analyten innerhalb derselben e-scan-Gruppe befindet. Aber auch in der Lösungsanalytik treten Probleme auf, wenn nur sehr geringe Probenvolumina zur Verfügung stehen, die nicht verdünnt werden können, weil die Analyten im Ultraspurenbereich vorliegen.

Software

Mit dem Finnigan Element II wurden insgesamt 32 Isotope zwischen ${}^6\text{Li}$ und ${}^{238}\text{U}$ – beginnend beim leichtesten Element (Li) – nacheinander erfaßt, und zwar 100mal (100 Runs) jeweils vier scans pro Isotop. Das ergibt 400 Daten pro Isotop und 12 800 Daten pro Punktmessung bei 32 Isotopen. Ein Run dauert nur 900 ms, ein Meßpunkt somit 90 Sekunden, wovon jedoch $\frac{1}{5}$ auf die Erfassung des Gas-Blanks fällt.

Nach Longerich (2001) ist es in der LA-ICP-MS erforderlich, nicht nur die Daten möglichst schnell zu erlangen, sondern sie bereits während der Messung einsehen zu können: Angesichts der Datenflut eine verständliche Forderung, denn neben dem störenden Plasmaflackern erfordert es der Einschlußreichtum vieler Minerale, die dadurch hervorgerufenen Signalspikes zu eliminieren – wenn möglich, bereits während der Messung –, damit diese nicht die Gesamtanalyse verfälschen. Zudem ist eine Software vonnöten, die zumindest in der Datennachbereitung einen optischen Gesamtüberblick der zeitaufgelösten Daten pro Meßpunkt bereitstellt, und die in vertretbarem Zeitaufwand eine Datenreduktion und Quantifizierung der gemessenen Elemente ermöglicht. Ein verbreitetes Programm dieser Art ist GLITTER, an des-

sen Anschaffung auch im Rahmen dieser Dissertation gedacht war, wozu es jedoch nie kam.

Die erwähnte VG PlasmaLab-Steuerungssoftware ist nicht speziell für das VG Axiom konzipiert, sondern steuert jedes VG Massenspektrometer, sofern Windows NT oder 2000 installiert ist. Für die Laserablation oder auch chromatographische Probenzufuhrsysteme existiert wahlweise die Möglichkeit der Zeitauflösung transienter Signale. Dieses glückt mit dem VG Axiom jedoch nur, wenn sich alle zu messenden Isotope in **einer** e-scan-Gruppe befinden – ein Sachverhalt, auf den auch im Software-Handbuch des VG Axiom hingewiesen wird. Dem Versuch eines Magnetsprungs innerhalb der zeitaufgelösten Akquisition folgt – wegen Überschreitens des zulässigen ESA-Massenbereichs – ein Systemzusammenbruch samt Abriß der Kommunikation mit dem Axiom-internen Rechner, was eine sofortige Abschaltung des Gerätes erforderlich macht. Das Programm GLITTER wäre folglich niemals gelaufen, weil das VG Axiom die zeitaufgelöste Messung einer Anzahl von Isotopen, die eine oder mehrere Magnetmodulationen erfordert, nicht bewältigt hätte.

Zur Begründung:

Der große Magnet des VG Axiom läßt eine Einschwingzeit von unter einer Sekunde nicht zu (E-Mail vom 25.07.2003 von Igor Shulpyakov, VG-Techniker). Da also jede Modulation des Magnetfeldes ca. eine Sekunde dauert, würde ein solches Experiment – wie das bereits vorgestellte mit dem Finnigan Element II – mit dem VG Axiom mindestens acht Sekunden pro Run beanspruchen (also nahezu 15 Minuten für 100 Runs!), denn da der ESA-Bereich nur 10% der Initialmasse umfaßt, sind mehr Magnetsprünge als mit dem Finnigan Element II erforderlich.

Einzel- und Multikollektor-Instrumente

Das VG Axiom ist ein Multikollektor-Instrument (MK) mit der zusätzlichen Option, als Einzelkollektor-Instrument (EK) betrieben zu werden (E-Mail vom 05.08.2003 von Andy Davies, VG-Techniker). Das ist nicht selbstverständlich, denn z. B. für das MK-Gerät des Herstellers Finnigan besteht diese Option nicht. Andererseits sind EK-Geräte – wie das Finnigan Element II – nicht durch eine schlichte Zubehörerweiterung in ein MK-Gerät umrüstbar, vielmehr muß das Gerät von vornherein als solches entworfen sein – eine Tatsache, die mit der Anordnung der Fokussierelemente zusammenhängt.

Soll ein Instrument Multikollektor-fähig sein, ist der elektrostatische Analysator (ESA) **vor** dem Magneten angeordnet, denn dieser muß aus technischen Gründen das letzte Element vor der Detektoreinheit sein. Daraus ergibt sich für das VG Axiom, wie für jedes andere MK-Instrument (z. B. Finnigan Neptune oder Nu Plasma), zwingend die "forward geometry" (ESA vor dem Magneten).

Als Einzelkollektor-Instrumente (EK) konzipierte moderne doppeltfokussierende ICP-MS – wie das Finnigan Element II – weisen dagegen "reverse geometry" auf (ESA **hinter** dem Magneten), weil diese Anordnung eine verbesserte Empfindlichkeit verspricht (Turner et al. 1998).

Eine Magnetfeldregulation, wie beim Finnigan Element II, ist beim VG Axiom nicht möglich, weil eine solche Einrichtung die Anordnung des ESA hinter dem Magneten voraussetzt. (Das Finnigan Element II wäre jedoch auch ohne besagte Magnetfeldregulation schneller wegen seines deutlich kleiner dimensionierten Magneten). Das VG Axiom verfügt zwar über einen sogenannten Quick-Scan, dieser gibt jedoch nur im Tuning-Modus einen raschen, qualitativen

Überblick über die in der Probe anwesenden Isotope. Für den Meßmodus ist er nicht nutzbar.

Das VG Axiom bleibt also ein MK-Gerät, als das es auch in der Literatur durchweg gilt (Jackson et al. 2001, Halliday et al. 2000), auch wenn es als EK-Gerät genutzt wird. Der Vergleich mit dem Finnigan Element II hinkt deshalb; sinnvoller wäre ein Vergleich mit einem anderen MK-Gerät, z. B. dem Finnigan Neptune.

Die Trägheit der Magnetmodulation des VG Axiom bedeutet, daß zumindest Punktmessungen mit diesem Gerät in der Laserablation nicht sinnvoll sind, weil der zeitliche Abstand zwischen der Messung der Analyten und des internen Standards viel zu groß ist. Es soll im folgenden überprüft werden, ob die Laserablation mit dem VG Axiom in anderer Weise für die Festkörperanalyse nutzbar ist.

3.7 Homogene Proben

Um ein zu schnelles Eindringen des Laserstrahls in die Probe und somit frühzeitigen Signlrückgang zu vermeiden, ist statt einer Punktmessung eine linienhafte Abtragung der Probenoberfläche zu bevorzugen. Dies gilt grundsätzlich, wenn für eine orts aufgelöste Analytik keine Veranlassung besteht.

Stephen Wilson vom Geologischen Dienst der USA (USGS) stellt seit einigen Jahren aus den bekannten pulverförmigen Basalt-Standardmaterialien BCR, BIR und BHVO Glasstandards für die Laserablation her (Anhang, Tab. 2). An fünf verschiedenen Stellen je eines BCR-, BIR- und BHVO-Glassplitters wurden 500 µm lange, 100 µm breite Linien ablatiert, um die Konzentration der REE zu bestimmen (Abb. 14).

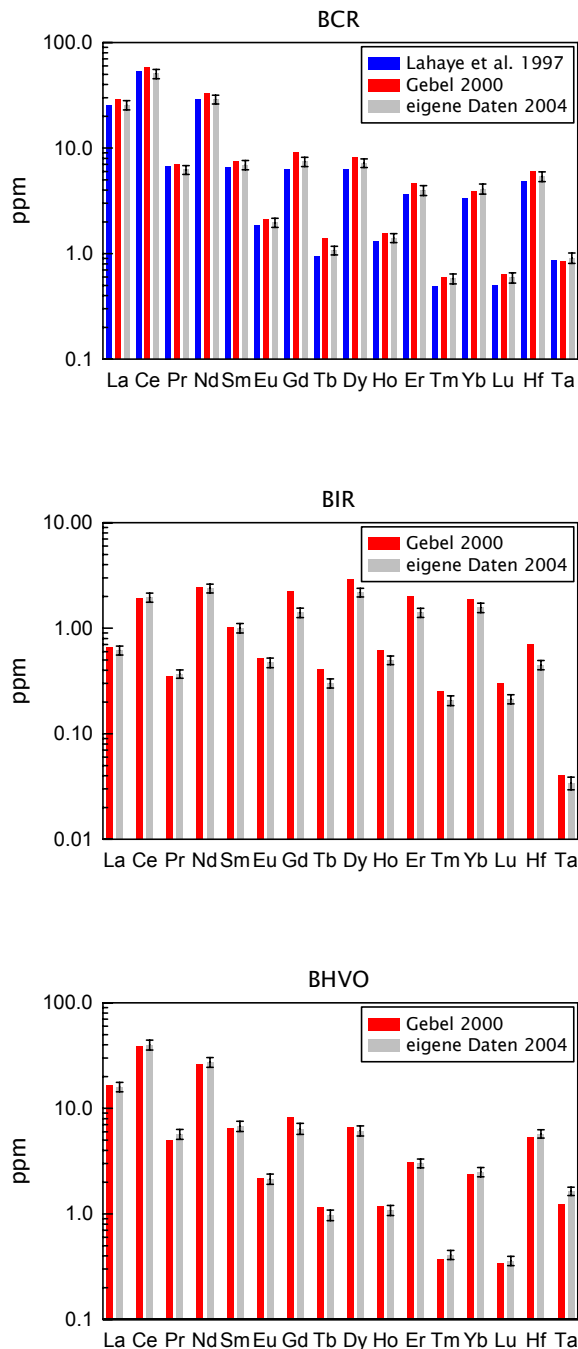


Abb. 14: Elementkonzentrationen in den verglasten Basaltstandards BCR, BIR und BHVO (vgl. Abb. 15):

Vergleich eigener Messungen (Mittelwerte aus fünf Meßlinien mit Fehlerbalken) mit Daten aus der Literatur

(Für BIR und BHVO liegen von Lahaye et al. 1997 keine Daten vor.)

Bei dieser Untersuchung konnte eine größere Zahl an Einzelmessungen pro Zeiteinheit erzielt werden, indem Dy (Dysprosium) mit einer mittleren Masse als internes Standardelement verwendet wurde, so daß für die Messung der Analyten kein Magnetsprung erforderlich war. Dabei erfolgte zuerst die Ermittlung der Konzentration des späteren internen Standards Dy auf herkömmlichem Weg, also mit Si als internem Standardelement und der somit unvermeidlichen Modulation des Magnetfeldes. Anschließend wurde in einem anderen Experiment dieselbe Spur in der Probe abgefahren (o. g. 500 μm , bei einer Scan-Geschwindigkeit des Lasers von 10 $\mu\text{m/s}$), um die Elemente La bis Dy zu messen und in einem weiteren Experiment, wiederum in derselben Spur, die Elemente Dy bis Ta, jeweils mit Dy als internem Standard und innerhalb nur einer e-scan-Gruppe, d. h.:

Für je fünf Linienmessungen in einem BCR-, BIR- sowie in einem BHVO-Basalt-Glassplitter waren je drei Meßexperimente im elektrostatistischen Modus erforderlich:

1. Bestimmung von Dy mit Si als internem Standard
2. + 3. Bestimmung von LREE, HREE sowie von zwei HFSE mit Dy als internem Standard

Zur Beurteilung der Meßgenauigkeit wird in der Laserablation die Standardabweichung des Mittelwerts empfohlen (Longerich et al. 1996), also der Quotient aus der **Standardabweichung** σ und der Wurzel aus der Anzahl an Einzelmessungen n :

$$\sigma_{\text{Mittelw.}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Dies bedeutet bei >200 Einzelmessungen, die mit Quadrupol- oder schnellen hochauflösenden dop-

peltfokussierenden Massenfiltern in überschaubaren Zeiträumen möglich sind, einen beträchtlichen Unterschied gegenüber der unveränderten Standardabweichung.

Die Standardabweichung der **Zählrate R** [in cps = counts per second] ist dann:

$$\sigma_{R_{\text{Probe}}} = \sqrt{\sigma_{R_{\text{Blank}}}^2 + \sigma_{R_{\text{Laser}}}^2}$$

Die Standardabweichung der **Konzentration C** ergibt sich aus:

$$\sigma_{C(\text{ANsam})} = C_{\text{ANsam}} \sqrt{\frac{\sigma_{R(\text{ANsam})}^2}{R_{\text{ANsam}}^2} + \frac{\sigma_{R(\text{ISsam})}^2}{R_{\text{ISsam}}^2} + \frac{\sigma_{R(\text{ANstd})}^2}{R_{\text{ANstd}}^2} + \frac{\sigma_{R(\text{ISstd})}^2}{R_{\text{ISstd}}^2}}$$

mit: ANsam = Analyt in der Probe
 ANstd = Analyt im Standard (z. B. NIST 612)
 ISsam = Interner Standard (z. B. ^{29}Si) in der Probe
 ISstd = Interner Standard (z. B. ^{29}Si) im Standard (z. B. NIST 612)

Die Konzentration C einschließlich interner Standardisierung ist mit folgender Formel zu berechnen:

$$C_{\text{ANsam}} = C_{\text{ISsam}} \left(\frac{R_{\text{ANsam}}}{R_{\text{ISsam}}} \right) \frac{\left(\frac{C_{\text{ANstd}}}{C_{\text{ISstd}}} \right)}{\left(\frac{R_{\text{ANstd}}}{R_{\text{ISstd}}} \right)}$$

Auf diese Weise lassen sich Standardabweichungen des Mittelwertes ($\sigma_{\text{Mittelw.}}$) von 2 – 5% erreichen – ein geeignetes Signal/Hintergrund-Verhältnis vorausgesetzt.

Im vorliegenden Fall – mit 30 Einzelmessungen innerhalb der jeweiligen e-scan-Gruppe (bei großzügig bemessenen 20 ms dwell time, zwei Peakweiten und fünf Punkten pro Peakweite) – konnten immerhin relative Standardabweichungen (σ_{rel}) von etwa 10% erzielt werden (Tab. 2) bei einem Zeitaufwand von etwa 83 Sekunden pro e-scan-Gruppe.

In Abbildung 15 sind die fünf Messungen des BCR-Glasmaterials aufgetragen – unter Beschränkung auf die Elemente mit den geringsten Konzentrationen zur Wahrung der Übersichtlichkeit (vgl. Abb. 14, Tab. 2). Ob die Zahlen, die die relative Standardabweichung aller Messungen angeben, die Richtigkeit der Methode oder die Homogenität der Probe zeigen, kann nicht entschieden werden, weil das BCR-Glas als Standardmaterial noch nicht abschließend zertifiziert ist.

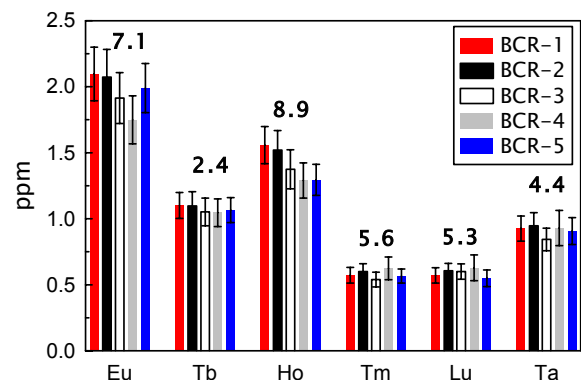


Abb. 15: Elemente mit der geringsten Konzentration aus fünf Linienmessungen eines BCR-Glaspalters (vgl. Abb. 14, Tab. 2)

Die Fehlerbalken geben die Ungenauigkeit der fünf Einzelmessungen, die Zahlen die relative Standardabweichung [%] aller Messungen an.

Tab. 2: Fünf Linienmessungen in je einem Glassplitter der gläsernen Basaltstandards BCR, BIR und BHVO:
mittlere Gehalte [ppm], Standardabweichung des Mittelwertes ($\sigma_{\text{Mittelw.}}$), relative Standardabweichung ($\sigma_{\text{rel.}}$)

	BCR-1			BCR-2			BCR-3			BCR-4			BCR-5		
	Gehalt	Standardabw.		Gehalt	Standardabw.		Gehalt	Standardabw.		Gehalt	Standardabw.		Gehalt	Standardabw.	
	[ppm]	$\sigma_{\text{Mittelw.}}$	$\sigma_{\text{rel.}}$	[ppm]	$\sigma_{\text{Mittelw.}}$	$\sigma_{\text{rel.}}$	[ppm]	$\sigma_{\text{Mittelw.}}$	$\sigma_{\text{rel.}}$	[ppm]	$\sigma_{\text{Mittelw.}}$	$\sigma_{\text{rel.}}$	[ppm]	$\sigma_{\text{Mittelw.}}$	$\sigma_{\text{rel.}}$
La	26.54	2.71	10.2	27.80	2.85	10.3	24.67	2.58	10.5	24.26	2.48	10.2	24.56	2.27	9.3
Ce	51.38	5.33	10.4	52.45	5.44	10.4	48.76	5.02	10.3	48.85	5.13	10.5	51.21	4.95	9.7
Pr	6.88	0.65	9.5	6.25	0.60	9.6	6.17	0.59	9.6	5.91	0.61	10.4	5.92	0.57	9.7
Nd	32.37	2.99	9.2	29.28	2.75	9.4	28.38	2.74	9.6	26.66	2.72	10.2	27.87	2.74	9.8
Sm	7.39	0.75	10.1	7.27	0.73	10.0	6.76	0.69	10.2	6.48	0.70	10.8	6.73	0.65	9.7
Eu	2.10	0.20	9.7	2.07	0.21	10.2	1.91	0.19	10.1	1.75	0.18	10.4	1.99	0.19	9.4
Gd	7.58	0.71	9.3	7.71	0.79	10.2	7.33	0.73	10.0	7.11	0.71	10.0	7.44	0.77	10.4
Tb	1.10	0.10	8.9	1.10	0.11	9.8	1.05	0.10	10.0	1.05	0.10	10.0	1.07	0.09	8.8
Dy	7.59	0.70	9.2	7.47	0.71	9.5	6.88	0.70	10.1	7.16	0.74	10.3	7.00	0.57	8.2
Ho	1.56	0.14	9.0	1.52	0.15	9.7	1.37	0.15	10.8	1.29	0.13	10.3	1.29	0.12	9.1
Er	4.00	0.40	10.0	4.07	0.42	10.3	3.64	0.37	10.1	4.11	0.56	13.7	4.07	0.40	9.9
Tm	0.57	0.06	10.4	0.60	0.06	9.8	0.54	0.06	10.4	0.62	0.09	13.7	0.57	0.05	9.3
Yb	4.04	0.41	10.2	4.30	0.43	10.0	4.07	0.42	10.2	4.47	0.61	13.6	3.65	0.36	9.8
Lu	0.57	0.06	10.2	0.61	0.06	9.2	0.60	0.06	9.8	0.63	0.10	15.5	0.55	0.06	11.4
Hf	5.72	0.55	9.6	5.50	0.55	9.9	5.03	0.51	10.2	5.61	0.78	13.9	5.02	0.50	9.9
Ta	0.93	0.10	10.3	0.95	0.10	10.5	0.84	0.09	10.2	0.93	0.13	14.4	0.91	0.10	11.2

	BIR-1			BIR-2			BIR-3			BIR-4			BIR-5		
	Gehalt	Standardabw.		Gehalt	Standardabw.		Gehalt	Standardabw.		Gehalt	Standardabw.		Gehalt	Standardabw.	
	[ppm]	$\sigma_{\text{Mittelw.}}$	$\sigma_{\text{rel.}}$	[ppm]	$\sigma_{\text{Mittelw.}}$	$\sigma_{\text{rel.}}$	[ppm]	$\sigma_{\text{Mittelw.}}$	$\sigma_{\text{rel.}}$	[ppm]	$\sigma_{\text{Mittelw.}}$	$\sigma_{\text{rel.}}$	[ppm]	$\sigma_{\text{Mittelw.}}$	$\sigma_{\text{rel.}}$
La	0.63	0.06	9.1	0.60	0.05	8.6	0.64	0.06	9.9	0.51	0.05	10.2	0.70	0.08	11.0
Ce	2.25	0.20	9.0	1.92	0.17	8.9	1.86	0.19	10.0	1.66	0.17	10.0	2.11	0.24	11.2
Pr	0.40	0.03	8.2	0.35	0.03	8.3	0.35	0.03	9.2	0.33	0.03	9.1	0.41	0.05	11.0
Nd	2.49	0.20	8.2	2.26	0.19	8.4	2.44	0.23	9.5	2.16	0.21	9.6	2.58	0.30	11.6
Sm	1.10	0.10	8.7	0.96	0.09	9.5	1.04	0.11	10.3	0.85	0.09	10.7	1.07	0.13	12.5
Eu	0.56	0.05	8.9	0.47	0.04	9.6	0.47	0.05	10.4	0.39	0.04	10.5	0.48	0.06	13.2
Gd	1.46	0.14	9.3	1.39	0.12	9.0	1.57	0.16	10.2	1.32	0.14	10.4	1.30	0.17	13.1
Tb	0.30	0.03	8.4	0.30	0.02	8.2	0.33	0.03	10.4	0.26	0.02	9.5	0.31	0.04	13.0
Dy	2.20	0.18	7.9	2.06	0.16	7.6	2.27	0.22	9.5	2.10	0.20	9.5	2.27	0.27	12.0
Ho	0.48	0.04	8.1	0.47	0.04	8.1	0.54	0.05	9.7	0.46	0.04	9.4	0.52	0.06	11.3
Er	1.47	0.16	10.8	1.16	0.12	10.2	1.49	0.15	10.2	1.33	0.13	9.6	1.57	0.14	8.8
Tm	0.21	0.02	11.4	0.17	0.02	11.8	0.22	0.02	10.5	0.20	0.02	10.5	0.23	0.02	9.7
Yb	1.55	0.17	10.9	1.32	0.14	10.6	1.73	0.18	10.2	1.58	0.16	10.1	1.63	0.14	8.8
Lu	0.22	0.02	10.2	0.18	0.02	10.4	0.24	0.02	10.0	0.21	0.02	10.5	0.22	0.02	9.0
Hf	0.45	0.05	10.5	0.39	0.04	11.1	0.48	0.05	9.9	0.43	0.04	10.1	0.49	0.04	9.1
Ta	0.04	0.01	13.3	0.03	0.01	15.9	0.04	0.00	12.6	0.03	0.00	12.2	0.03	0.00	14.6

	BHVO-1			BHVO-2			BHVO-3			BHVO-4			BHVO-5		
	Gehalt	Standardabw.		Gehalt	Standardabw.		Gehalt	Standardabw.		Gehalt	Standardabw.		Gehalt	Standardabw.	
	[ppm]	$\sigma_{\text{Mittelw.}}$	$\sigma_{\text{rel.}}$	[ppm]	$\sigma_{\text{Mittelw.}}$	$\sigma_{\text{rel.}}$	[ppm]	$\sigma_{\text{Mittelw.}}$	$\sigma_{\text{rel.}}$	[ppm]	$\sigma_{\text{Mittelw.}}$	$\sigma_{\text{rel.}}$	[ppm]	$\sigma_{\text{Mittelw.}}$	$\sigma_{\text{rel.}}$
La	14.69	1.40	9.5	17.92	1.58	8.8	16.34	1.67	10.2	15.25	1.65	10.8	15.57	1.86	11.9
Ce	37.19	3.56	9.6	45.14	4.26	9.4	38.30	4.23	11.0	40.28	4.68	11.6	39.11	4.57	11.7
Pr	5.43	0.53	9.9	6.33	0.60	9.5	5.49	0.61	11.0	5.60	0.67	11.9	5.63	0.71	12.6
Nd	25.28	2.43	9.6	30.25	2.96	9.8	26.19	2.91	11.1	26.89	2.95	11.0	28.33	3.42	12.1
Sm	6.27	0.59	9.5	7.08	0.70	9.8	7.05	0.82	11.6	6.46	0.74	11.5	7.07	0.88	12.4
Eu	1.90	0.20	10.3	2.41	0.24	10.0	2.31	0.27	11.7	2.03	0.23	11.5	2.07	0.25	12.3
Gd	6.00	0.68	11.3	7.00	0.74	10.6	7.03	0.84	12.0	5.67	0.74	13.0	6.51	0.84	12.9
Tb	0.85	0.09	10.4	1.00	0.10	10.0	1.09	0.14	12.5	0.97	0.12	12.2	0.95	0.12	12.4
Dy	5.38	0.51	9.5	6.47	0.60	9.3	6.57	0.75	11.4	5.80	0.70	12.0	6.51	0.82	12.6
Ho	0.98	0.10	10.2	1.10	0.10	9.2	1.22	0.13	10.9	1.03	0.12	12.1	1.08	0.13	11.8
Er	2.60	0.24	9.3	3.23	0.34	10.4	3.06	0.28	9.3	2.87	0.28	9.6	3.35	0.31	9.2
Tm	0.35	0.03	9.7	0.42	0.04	9.3	0.43	0.04	10.0	0.38	0.04	10.3	0.47	0.05	10.2
Yb	2.09	0.20	9.4	2.42	0.23	9.6	2.70	0.27	9.9	2.43	0.25	10.4	2.85	0.31	10.7
Lu	0.30	0.03	8.9	0.33	0.03	10.4	0.38	0.04	10.3	0.37	0.04	10.2	0.42	0.04	10.7
Hf	4.56	0.38	8.3	5.72	0.55	9.7	6.06	0.54	9.0	5.88	0.55	9.4	6.50	0.59	9.1
Ta	1.27	0.11	8.6	1.67	0.16	9.8	1.76	0.16	9.2	1.65	0.15	9.3	1.87	0.17	9.0

Um die Qualität der Laserablation-ICP-MS – bei der Untersuchung homogener Proben – mit der anderer analytischer Verfahren vergleichen zu können, wurden Mineralseparate von Spinellperidotiten hergestellt. Deren Mineralphasen (Cpx, Opx, Olivin, Spinell) waren bereits während einer früheren Arbeit (Stosch 1982) unter Nutzung der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) untersucht worden (Anhang, Tab. 3); die Spurenelementgehalte der verschiedenen Mineralphasen lagen folglich vor. (Spurenelementvariationen innerhalb einzelner Körner lassen sich mit der INAA zwar nicht überprüfen, homogene Spurenelementverteilungen zwischen mehreren Körnern wurden jedoch nachgewiesen (Stosch 1982).)

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angefertigten Mineralseparate (vgl. Kap. 3.2) wurden

- z. T. einem Säureaufschluß unterzogen. Es folgte die klassische Einsprühung der Probenlösung mittels Nebulizer und die Analyse mit dem VG Axiom (SN-HR-ICP-MS: Solution Nebulization High Resolution ICP-MS).
- z. T. als Körnerpräparat auf einem Objektträger eingebettet, mit anschließender Laserablation als Probenzufuhrsystem und der Analyse mit dem VG Axiom (LA-HR-ICP-MS: Laserablation High Resolution ICP-MS).

Im Fall der LA-ICP-MS wurden sämtliche REE mit ^{29}Si als internem Standard in einem einzigen Experiment gemessen, d. h. zwei Magnetsprünge bei drei e-scan-Gruppen. 30 Runs dauerten damit etwa 90 Sekunden. Um eine gleichbleibende Signalhöhe zu gewährleisten, wurden wiederum Linien- statt Punktmessungen durchgeführt (Abb. 16).

Fazit: Die Resultate der verschiedenen Meßverfahren weichen um weniger als 10% voneinander ab, obwohl die untersuchten Proben nicht identisch sind.

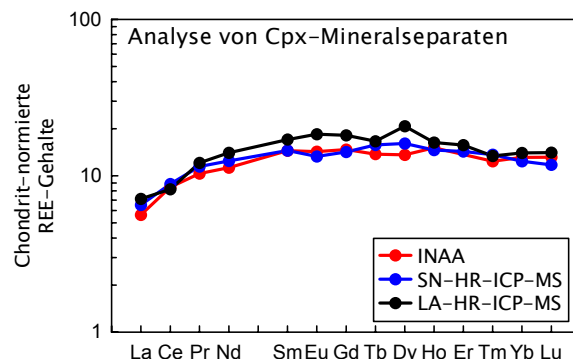


Abb. 16: Mittels verschiedener Methoden ermittelte Spurenelementgehalte in Klinopyroxen-Mineralseparaten

INAA: instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse

SN-HR-ICP-MS: Solution Nebulization High Resolution ICP-MS

LA-HR-ICP-MS: Laserablation High Resolution ICP-MS

3.8 Inhomogene Proben

Die in Kapitel 3.7 beschriebene Vorgehensweise ist im Prinzip auch für Punktmessungen durchführbar. Es müßten aber kürzere und – wenn möglich – mehrere Meßintervalle gewählt werden, wobei sich die verschiedenen e-scan-Gruppen abwechseln sollten, um den Einfluß der Kratertiefe – und damit der Signalhöhe – auf die Quantifizierung zu minimieren (derart, daß z. B. nicht die Meßergebnisse der LREE aus dem oberen und die der HREE aus dem unteren Teil des Ablationslochs stammen). Aus den verschiedenen Meßexperimenten ließe sich ein Durchschnittswert für das betreffende Ablationsloch ermitteln. Die Anwendbarkeit dieser Verfahrensweise würde jedoch mit kleiner werdendem Strahldurchmesser und abneh-

Richtung konnte jedem Run ein Segment des Mineralkorns zugeordnet werden, und in der Summe ergab sich ein Profil. Mit den NIST-Referenzmaterialien wurde ebenso verfahren, wobei nach jedem Linien-Scan-Durchgang die Erfassung des Standard-Referenzmaterials folgte. Jede neue Probenlinie wurde nur mit der jeweils jüngsten Standardlinie kalibriert.

Auf das aufwendige Verfahren der internen Standardisierung, wie bei der Bearbeitung homogener Proben vonnöten, wurde verzichtet. Jede e-scan-Gruppe (La bis Ho, Eu bis Ta sowie gelegentlich die 5er Gruppe Rb, Sr, Y, Zr, Nb) wurde im selben Meßexperiment mit Si intern standardisiert, also unter Inkaufnahme eines Magnetsprungs. Da jeder Run einem Segment der Mineralprobe entsprach, war somit jedes Segment als einzelne "Probe" zu betrachten. Bei Verzicht auf die Magnetmodulation hätte sich ein Zugewinn an Runs pro Zeiteinheit deshalb nur in einer Erhöhung der "Probenanzahl" und damit einer feineren Ortsauflösung des Profils geäußert, nicht aber in einer Verbesserung der Statistik. Es liegen also nur so viele

Wiederholungsmessungen vor, wie Linien-Scans pro e-scan-Gruppe übereinandergelegt wurden.

Die Dy-Verteilung über ein Granatkorn aus einem Eklogit der Lokalität Wölbersbach (Münchberger Gneisgebiet) (Abb. 19) basiert auf einer Auswahl von 64 Runs aus insgesamt 80, die das Granatkorn zur Gänze durchmessen. Es wurden vier Linien übereinander gelegt, was bei zwei e-scan-Gruppen ein achtfaches Befahren derselben Linie bedeutete (bei zusätzlicher Messung der Y-Gruppe, 12fach). Da die Scan-Geschwindigkeit des Lasers mit $10 \mu\text{m/s}$ minimal klein gewählt worden war, um die Zahl der Runs bei gegebenem Korndurchmesser zu erhöhen, war die Eindringtiefe trotz Verwendung des Linienmodus nicht zu vernachlässigen und eine Erhöhung der Zahl übereinander ausgeführter Linien wäre wenig sinnvoll gewesen.

Im folgenden wird der Zeitaufwand für die Erstellung eines Profils aufgezeigt:

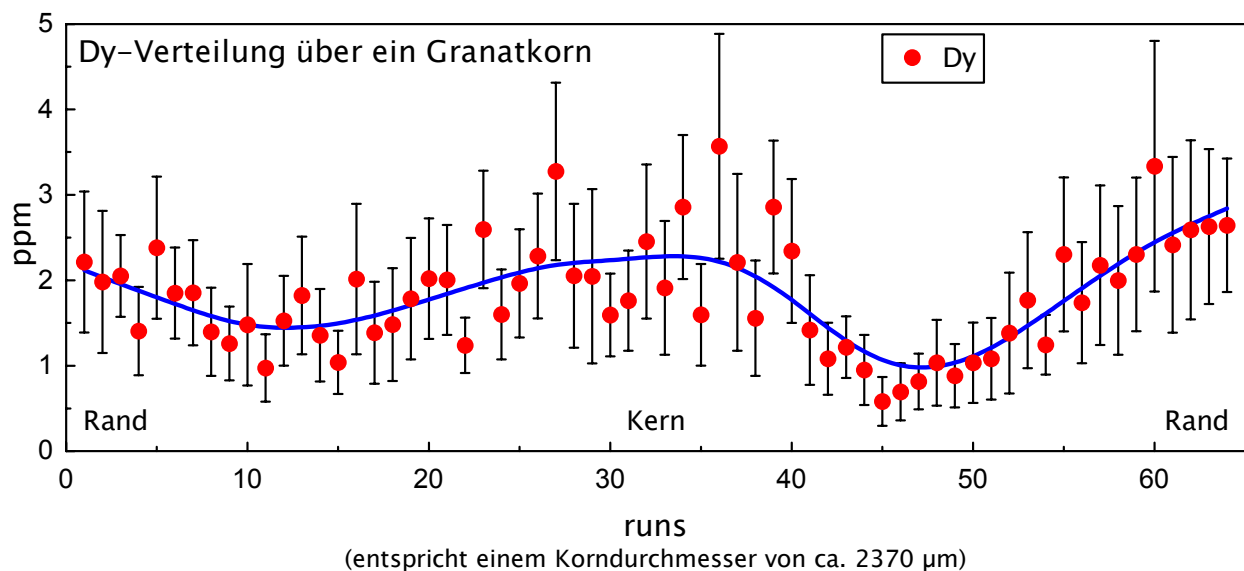


Abb. 19: Dy-Verteilung über ein Granatkorn aus einem Eklogit der Lokalität Wölbersbach (Münchberger Gneisgebiet)

Auf die Darstellung benachbarter Minerale wurde verzichtet.

Fehlerbalken: σ von vier Wiederholungsmessungen (übereinander gelegte Linien-Scans)

blaue Linie: Spline-Regression

Ein Run dauerte bei einem Korndurchmesser von etwa 2370 μm und einer Scan-Geschwindigkeit des Lasers von 10 $\mu\text{m/s}$ etwa 3.7 Sekunden. 80 Runs à 3.7 Sekunden ergeben damit eine Meßdauer von 296 Sekunden je e-scan-Gruppe, die vierfache Messung von je zwei e-scan-Gruppen erfordert 2368 Sekunden (~ 40 min.). Weil mit den NIST-Referenzmaterialien in gleicher Weise verfahren wurde, ist dieser Wert zu verdoppeln. Das bedeutet für die Messung der REE und zweier HFSE unter zusätzlicher Berücksichtigung der Blank-Erfassung eine Meßzeit von etwa 1.5 Stunden. Hinzu kommen die Datennachbereitung und die Berechnung des Fehlers, welcher infolge der kleinen Zahl an Wiederholungsmessungen beträchtlich ist (Abb. 19).

3.9 Bewertung des VG Axiom in Verbindung mit der Laserablation

Als Einzelkollektor-Gerät leistet das VG Axiom in der Lösungsanalytik gute Dienste – solange genügend Probenlösung zur Verfügung steht –, verbunden mit baulicher Robustheit (nach nunmehr sechs Jahren, treten erste Verschleißerscheinungen auf).

Über die Qualitäten des VG Axiom als Multikollektor-Gerät kann in dieser Arbeit kein Urteil abgegeben werden. Da die Messung von Isotopenverhältnissen (gleichzeitige Erfassung von – benachbarten – Isotopen) jedoch keiner schnellen Magnetmodulation bedarf, ist eine Ermittlung von Isotopenverhältnissen mit dem VG Axiom als Multikollektor auch in Verbindung mit der Laserablation denkbar.

Für ortsaufgelöste Messungen von Elementkonzentrationen hat sich das VG Axiom in Verbindung mit der Laserablation jedoch nicht bewährt:

Die Laserablation ist für ein als Multikollektor konzipiertes und dementsprechend langsames Gerät – auch wenn dieses in der Einzelkollektor-Ausführung ge-

nutzt wird – sicherlich das am wenigsten geeignete Probenzufuhrsystem, denn sie liefert Signale, die eine extrem kurze zeitliche Veränderlichkeit aufweisen. Die Verarbeitung solcher Signale überfordert das VG Axiom aber entschieden; zudem sind arbeitserleichternde Steuerungsprogramme nicht funktionsfähig.

Die **Genauigkeit** analytischer Methoden ist im allgemeinen zufriedenstellend. Mitunter gibt allerdings die **Richtigkeit** Anlaß zu Kritik. Da in den Geowissenschaften Elementverhältnisse mehr als absolute Konzentrationen im Interesse des Bearbeiters liegen, wird dieser Mangel, Gleichheit der analytischen Methode vorausgesetzt, in Kauf genommen (Ragland 1989).

Die Schwäche der Laserablation ist dagegen ihre geringe Genauigkeit. Das erzeugte Signal ist unruhig – auch dann, wenn Isotope in rascher Folge, wie z. B. bei einem Quadrupol-Instrument, erfaßt werden – und erfordert demzufolge eine entsprechend hohe Zahl an Wiederholungsmessungen.

Da eine ortsaufgelöste Spurenelementanalytik (wie sie bei **inhomogenen Proben**, z. B. bei zonierten Körnern erforderlich ist) zu einer Verkürzung der Meßzeit und damit zu einer geringeren Zahl von Einzelmessungen zwingt (letztes Beispiel aus Kap. 3.8), sind die mit der LA-ICP-MS erzielten (wenigen) Resultate auf Grund ihres großen Fehlers nicht besser als "halbquantitativ". (Auch die in dieser Dissertation vorgestellten Elementprofile sind stark fehlerbehaftet.) **Für Projekte, die eine Ortsauflösung erfordern, ist die Kombination Laserablation – VG Axiom also ungeeignet**, obwohl die Streuung der Meßergebnisse bzw. der zu Grunde liegenden Signale (Abb. 19) nicht nur eine Folge der gerätetechnischen Unzulänglichkeit sind, sondern natürlich auch die Inhomogenität der Probe widerspiegeln, denn:

Erfahrungsgemäß sind die Kerne der Granate erheblich Einschluß-reicher als deren Ränder. Deswegen streuen die Messungen des Randbereichs weniger als die des Kernbereichs (Abb. 19) und geben damit die Dy-Zonierung deutlicher wieder.

Die Analyse **homogener Proben** (z. B. Gesteins-Schmelztabletten, ausschließlich Rand bzw. Kernbereiche von Mineralkörnern) erfolgt dagegen mit Hilfe von Linien-Scans, bei denen eine größere Zahl an Einzelmessungen pro Zeiteinheit erzielt wird als bei Punktmessungen. Weil hierbei die Zahl der Wiederholungsmessungen nahezu unbegrenzt ist, läßt die Verwendung der "Standardabweichung des Mittelwerts" den mit der Laserablationsmessung verbundenen Fehler jedoch akzeptabel erscheinen: Bei z. B. 200 Einzelmessungen reduziert sich die Standardabweichung auf $1/14$, eine Verbesserung um mehr als eine Größenordnung! Die Bearbeitung homogener Proben erlaubt also zuverlässige Analysen, die zwar zeitaufwendig sind, einen Fehler von 5% jedoch nicht überschreiten müssen. (In orts aufgelösten Analysen sind mit dem VG Axiom derartige Zahlen nicht zu erzielen.)

Die Richtigkeit der Methode versetzt den Anwender immer wieder in Erstaunen. Die im Rahmen der Qualitätssicherung durchgeführten Analysen der Referenzmaterialien als Unbekannte bzw. die in dieser Arbeit vorgestellte Analyse der Basalte, bestätigen die zertifizierten Daten bzw. Literaturwerte bis auf wenige Prozent Abweichung. **Deshalb ist das VG Axiom in Verbindung mit der Laserablation sicherlich geeignet, Spurenelemente in homogenen Proben zu analysieren**, trotz der zeitlichen Differenz zwischen der Erfassung der Analyten und des internen Standards. Beispielsweise ist die LA-ICP-MS bei der Analyse von Gesteins-Schmelztabletten der Röntgenfluoreszenzanalyse überlegen, und zwar sowohl bezüglich

des Spurenelementspektrums als auch der Empfindlichkeit. Darüber hinaus ist auch die Untersuchung von Mineralen im Gesteinsverband oder von eingebetteten Separaten sinnvoll, solange die Aufgabenstellung keine Ortsauflösung erfordert.

4. UNTERSUCHUNGSOBJEKTE

4.1 Einführung

Die Auswahl der Proben für dieses Projekt hängt zusammen mit früheren geochronologischen Arbeiten (im Sm-Nd-System) des Betreuers dieser Dissertation, H.-G. Stosch, welche Fragen in Bezug auf die Spurenelementverteilung innerhalb und zwischen Mineralphasen unbeantwortet gelassen bzw. neu aufgeworfen haben. Bei den Proben handelt es sich um basische Metamorphite unterschiedlicher geotektonischer Stellung und metamorpher Fazies, und zwar um

1. **Eklogite**, die als Bestandteil einer Serie des Münchberger Deckenstapels (NE-Bayern) auftreten. Die Hauptelementzonierung der darin enthaltenen Granate ist seit langem bekannt (Knauer 1975 und Zitate darin); deren Kerne und Ränder sind zuweilen bereits unter dem Binokular optisch unterscheidbar. Nach Stosch & Lugmair (1990) ergeben nach Rändern und Kernen separierte Granate glaubwürdige geologische Alter mit älteren Kernen und jüngeren Rändern.
2. **granulitische Auswürflinge**, die mit dem quartären Vulkanismus der Ostifel als Fragmente der Unterkruste an die Oberfläche gelangten. Pyroxene und Plagioklase sind darin zoniert, Granate nicht. Mineralkerne und -ränder – auch der zonierten Minerale – lassen sich jedoch nicht separieren, Datierungen ergeben geologisch sinnlose Alter (Loock et al. 1990).

4.2 Geologie des Münchberger Gneisgebietes (MGG), Petrographie der Eklogite

Das kristalline Grundgebirge NE-Bayerns bildet den NW-Rand der Böhmisches Masse, im SW begrenzt durch die Fränkische Linie, jenseits welcher Sedimentbedeckung vorherrscht. Das Grundgebirge besteht aus verschiedenen geologischen Einheiten, deren eine, das Münchberger Gneisgebiet, ein Hoch-

druckereignis im Rahmen der variszischen Gebirgsbildung kennzeichnet.

4.2.1 Der Münchberger Deckenstapel

Dieses Unterkapitel faßt im wesentlichen den Beitrag von Okrusch et al. (1990) zusammen. Der metamorphe Grad der geologischen Einheiten des Deckenstapels nimmt vom Zentrum zu den Rändern hin ab. Darüber hinaus ist auch seine stratigraphische Abfolge invers (Franke 1989); der gesamte Komplex muß somit überkippt sein. Die geologischen Einheiten sind nachfolgend von unten nach oben aufgeführt (Abb. 20):

1. In der untersten Einheit dominieren paläozoische Sedimente, in die Magmatite eingeschaltet sind. Die Stratigraphie ist invers mit unterkarbonischen bis ordovizischen Altern (**Paläozoikum**).
2. Die grünschieferfazielle **Prasinit-Phyllit-Serie** gehört dem oberen Proterozoikum an (Datierung mit Mikrofossilien, Reitz & Höll 1988). Die geochemische Signatur kommt der von Inselbogenbasalten am nächsten.
3. In der **Randamphibolit-Serie** überwiegen Amphibolite tholeiitischer Zusammensetzung. Mitunter sind Marmore und Kalksilikate eingeschaltet.
4. Die **Liegendserie** besteht aus Metasedimenten und Orthogneisen. Diese wurden durch eine amphibolitfazielle Mitteldruckmetamorphose überprägt und enthalten magmatische Intrusionen, deren Alter etwa am Übergang Kambrium/Ordovizium liegen.
5. Die **Hangendserie** ist eine Folge von Amphiboliten, Paragneisen sowie Marmor- und Kalksilikateinschaltungen. Die metamorphe Situation entspricht derjenigen in der Liegendserie.

Die untersuchten Eklogite sind oft retrograd amphibolitfaziell überprägt. Sie wurden zunächst an die Grenze zwischen der Hangend- und der Liegendserie

gestellt; infolge einer Bohrung aus dem Jahr 1969 durch den Weißenstein-Eklogit ist jedoch bekannt, daß die Eklogite als geringmächtige Körper in die Hangendserie eingeschaltet sind. Das metasedimentäre Nebengestein hat ebenfalls eine Hochdruckmetamorphose erfahren, wie zuweilen noch reliktsch zu beobachten ist (Okrusch et al. 1990).

sedimentäre Nebengestein wurde dabei nahezu vollständig in Metasedimente umgewandelt.

Eklogitminerale

Dünnschliffaufnahmen verschiedener Eklogitminerale des Münchberger Gneisgebietes finden sich in Abbildung 22a + b. Die folgenden kurzen Mineralbeschreibungen sind wiederum der Veröffentlichung von Okrusch et al. (1990) entlehnt.

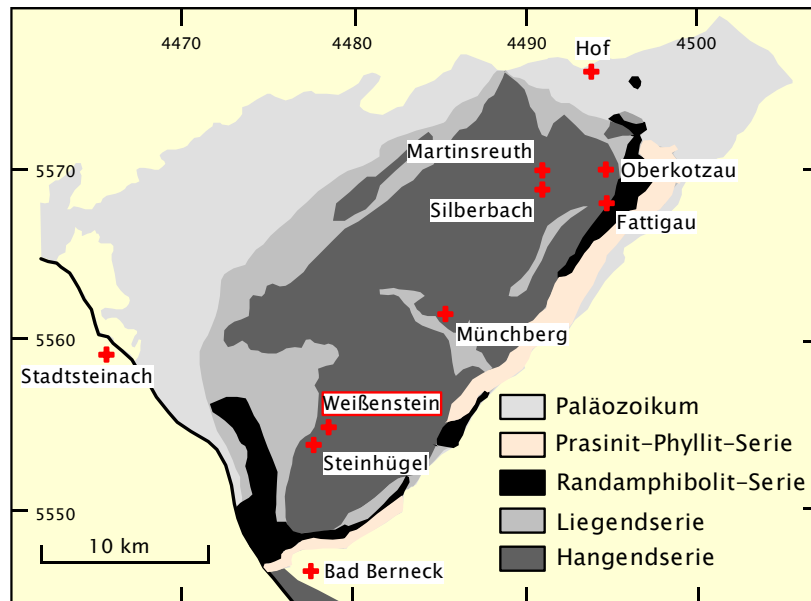


Abb. 20: Vereinfachte geologische Karte des Münchberger Gneisgebietes (NE-Bayern) mit verschiedenen Eklogit-Lokalitäten (nach Okrusch et al. 1990, mit eigenen Änderungen)

Klinopyroxen (Cpx):

Bei den Klinopyroxenen handelt es sich ausnahmslos um chemisch homogene Omphacite.

Granat:

Die Granate der Münchberg-Eklogite sind häufig zoniert mit zunehmendem Mg/Fe-Verhältnis und abnehmenden Ca-Gehalten vom Kern zum Rand. Sie werden in späteren Kapiteln im Zusammenhang mit Haupt- und Spurenelementzonierungen noch ausführlicher beschrieben werden.

4.2.2 Eklogite

Im Münchberger Gneisgebiet lassen sich dunkle, Disthen-freie von hellen, Disthen-führenden Eklogiten unterscheiden (u. a. Matthes et al. 1975). Die Eklogite weisen folgende Paragenese auf:

Omphacit (Cpx) + Granat + Quarz ± Hornblende ± Phengit (Hellglimmer) + Rutil ± Zoisit (+ Disthen, nur in hellen Eklogiten)

Da viele Minerale in zwei Generationen vorliegen, wird die Eklogitisierung mehrphasig verlaufen sein. Die amphibolitfazielle Überprägung ist an symplektitischen Reaktionsrändern zu erkennen, die auf eine Reihe allochemischer Reaktionen hinweisen. Das

Amphibol:

In den hellen Eklogiten tritt eine farblose, prismatische Hornblende (I) auf, daneben existiert eine hellgrüne, Einschluß-reiche poikiloblastische Hornblende (II). Beide Typen entstammen dem eklogitischen Stadium. Zwei weitere Typen sind im Rahmen der amphibolitischen Überprägung entstanden: eine poikiloblastische Hornblende mit Quarz- und Plagioklaseinschlüssen (III) sowie eine blaugrüne Hornblende in den symplektitischen Reaktionsräumen (IV). Um die Amphibole besser charakterisieren zu können, wurden sie anhand ihrer chemischen Zusammensetzung den verschiedenen Klassifikationsdiagrammen nach Hawthorne (1983) zugeordnet (Abb. 21).

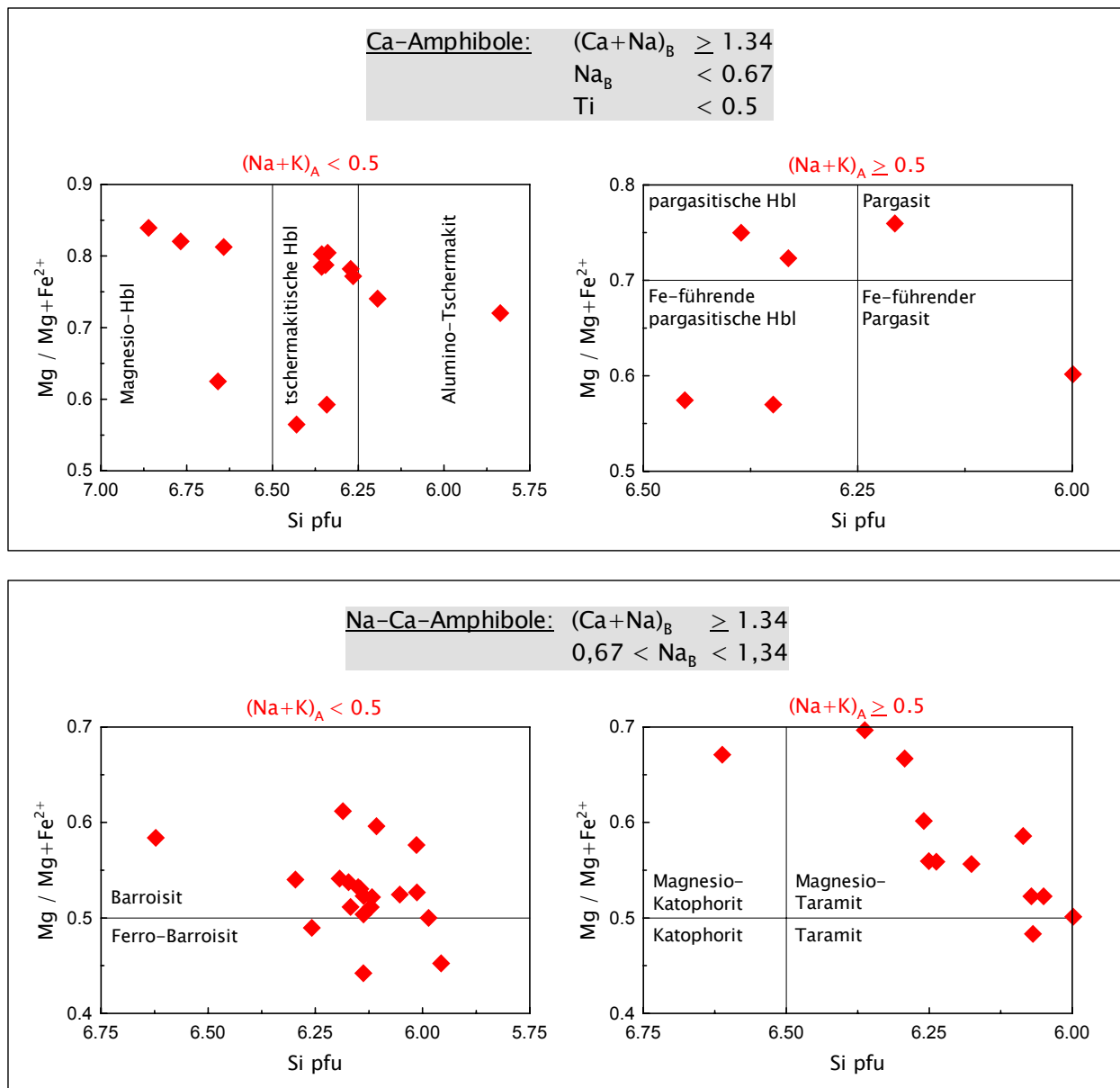


Abb. 21: Klassifikation der Amphibole der Münchberg-Eklogite nach Hawthorne (1983) (pfu = per formula unit)

Hellglimmer:

Phengit I bildete sich während des Höhepunkts der eklogitischen Metamorphose im Gleichgewicht mit Omphacit, Granat und Quarz. Phengit II – bestehend aus groben Blättchen – entstand nach dem Höhepunkt der Metamorphose, Phengit III im Rahmen der amphibolitischen Überprägung.

Disthen:

Während sich eine Disthen-Varietät im Gleichgewicht mit den übrigen Eklogitphasen bildete, entstammt der zweite, grobkörnigere Disthen einem

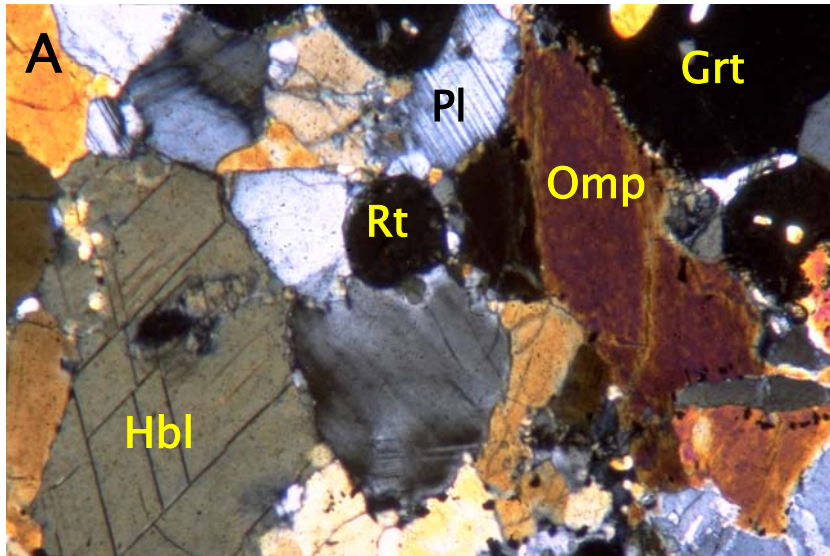
späteren Stadium der Eklogitisierung.

Zoisit:

Zoisit I (orthorhombisch, feinkörnig, xenoblastisch) ist vor allem in den hellen Eklogiten wichtiger Nebenbestandteil. Zoisit II formt längliche Porphyroblasten.

Quarz und Rutil:

Quarz ist häufig Nebenbestandteil. Rutil – als typisches Ti-Mineral der Eklogitfazies – wird in der nachfolgenden Amphibolitisierung von Ilmenit und Titanit verdrängt.

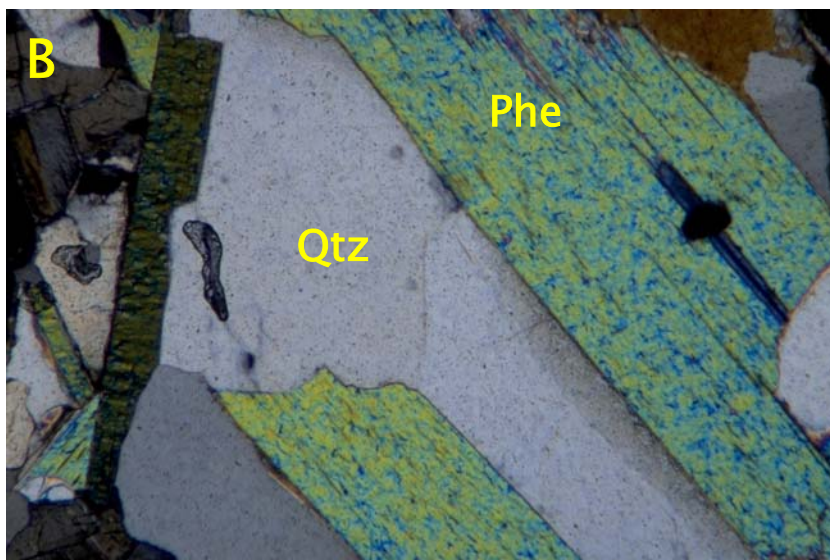


A: Dunkler Eklogit aus dem Weißenstein-Bohrkern, amphibolitfaziell überprägt:

eklogitische Hornblende, Rutil, Plagioklas, Omphacit, Granat mit Einschlüssen von Quarz und Zoisit

(Probe W 43 bei gekreuzten Nicols)

untere Bildkante entspricht ca. 2.9 mm



B: Heller Eklogit aus der Lokalität Silberbach:

große Blättchen eines phengitischen Hellglimmers (deutliche birds-eye-structure) vergesellschaftet mit Quarz

(Probe S 1750 bei gekreuzten Nicols)

untere Bildkante entspricht ca. 1.4 mm



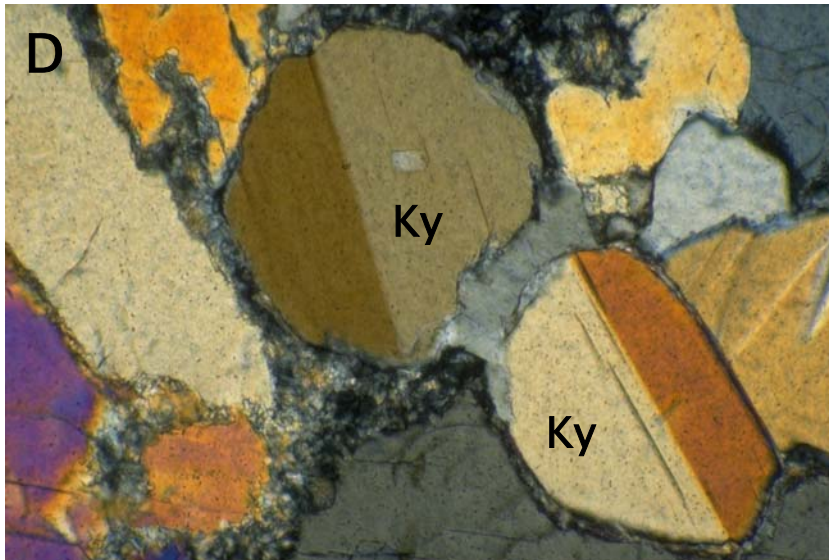
C: Heller Eklogit aus der Lokalität Oberkotzau:

Ausschnitt eines – für die Münchberg-Eklogite typischen – Granats mit Einschluß-reichem Kern (Quarz, Zoisit, Rutil, Disthen) und relativ Einschluß-freien Rändern

(Probe W 1741 bei gekreuzten Nicols)

untere Bildkante entspricht ca. 2.7 mm

Abb. 22a: Dünnschliffaufnahmen von Mineralen der Münchberg-Eklogite

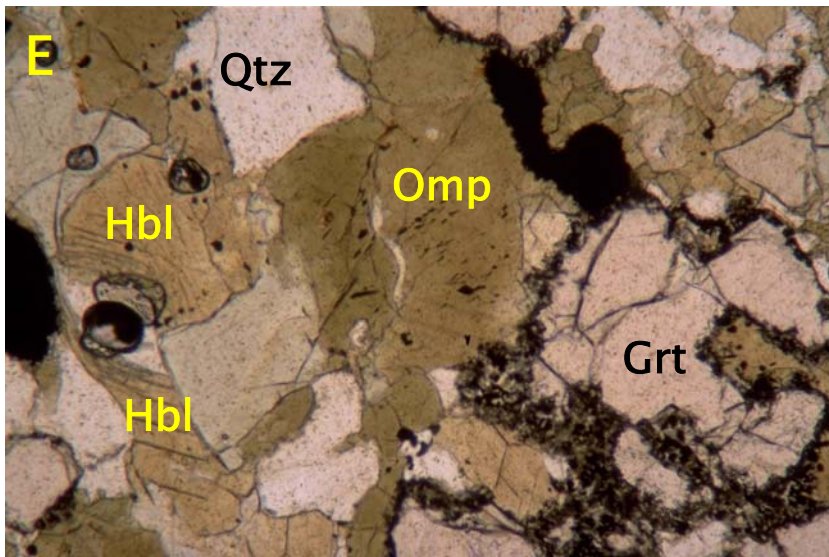


D: Heller Eklogit aus der Lokalität Wölbersbach:

verzwillingte Disthene (Kyanite)

(Probe Wö 11a bei gekreuzten Nicols)

untere Bildkante entspricht ca. 0.66 mm

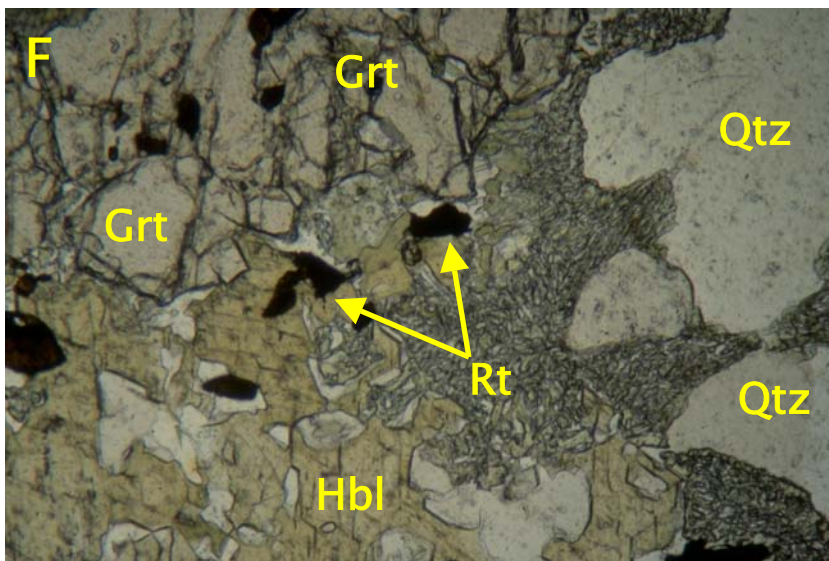


E: Dunkler Eklogit aus dem Weißenstein-Bohrkern, amphibolitfaziell überprägt:

sekundäre Hornblende, Quarz, Omphacit, relativ kleiner Granat mit deutlichen Auflösungserscheinungen (dunkler Reaktionssaum)

(Probe W 43 im Hellfeld)

untere Bildkante entspricht ca. 0.7 mm



F: Dunkler Eklogit aus dem stark abgebauten Bohrmeter 205 des Weißenstein-Bohrkerns:

Granat, retrograde Hornblende, Rutil, Quarz

(Probe W 205 im Hellfeld)

untere Bildkante entspricht ca. 1.3 mm

Abb. 22b: Dünnschliffaufnahmen von Mineralen der Münchberg-Eklogite

4.3 Geologie der Osteifel, Petrographie der granulitischen Auswürflinge

Vom Eozän bis zum Pleistozän eruptierten in Mitteleuropa alkalische, stark SiO_2 -untersättigte Laven, die heute einen vulkanischen Gürtel quer durch Deutschland und bis nach Tschechien hinein bilden (Wörner et al. 1986) (Abb. 23).

Zu den jüngeren Lokalitäten, in denen diese Vulkanite auftreten, gehört die Osteifel mit dem bekannten Laacher See-Vulkanfeld.

Westlich des Laacher Sees sind die devonischen Schiefer der Eifel von Vulkaniten aus dem späten Pleistozän bedeckt (Abb. 24). Detailliertere Beschreibungen der Geologie finden sich bei Okrusch et al. (1979).

Innerhalb dieser Vulkanfelder finden sich selten granulitfazielle Xenolithe. Die in dieser Arbeit untersuchten Fundstücke, die als Fragmente der Unterkruste angesehen werden, entstammen Äckern aus der Umgebung verschiedener Ortschaften (Abb. 24).

Känozoischer Vulkanismus in Zentraleuropa

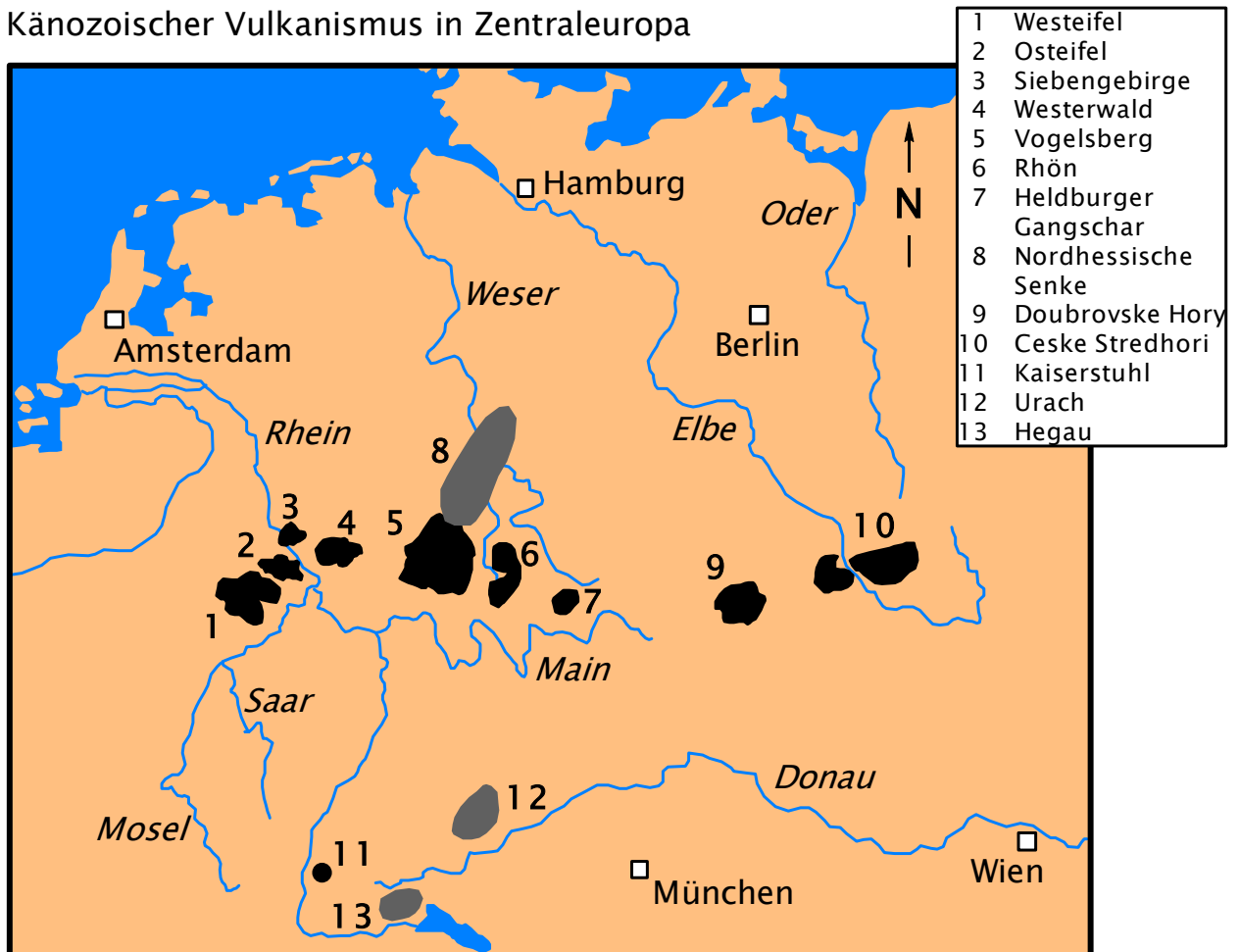


Abb. 23: Känozoische Vulkanitvorkommen in Mitteleuropa (nach Wörner et al. 1986, mit eigenen Änderungen)

schwarze Felder: zusammenhängende Vulkanitvorkommen
 graue Felder: vereinzelte Vulkanitvorkommen

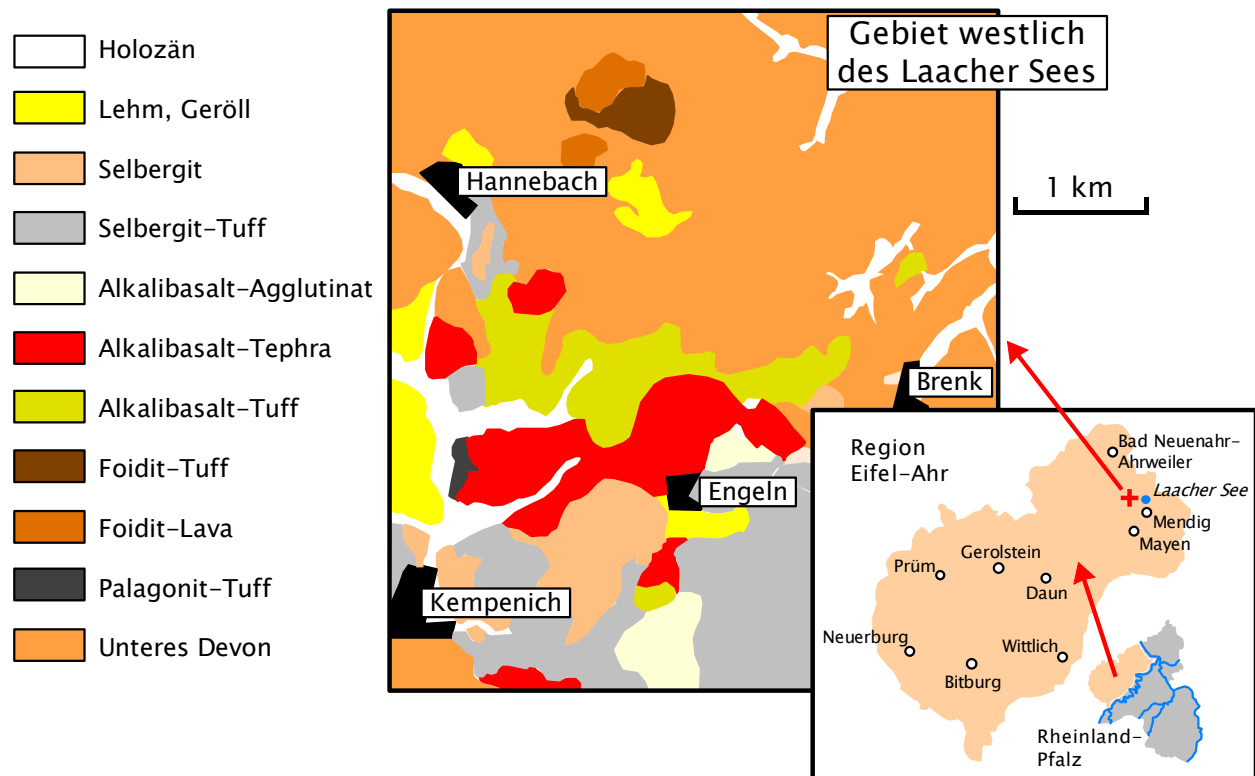


Abb. 24: Gebiet westlich des Laacher Sees: Die beschriebenen granulitischen Xenolithe wurden auf Äckern in der Nähe der angegebenen Ortschaften gefunden. (nach Okrusch et al. 1979, mit eigenen Änderungen)

4.3.1 Die Unterkruste unterhalb der Eifel

Loock et al. (1990) stellen sich die petrogenetische Entwicklung der Unterkruste unterhalb der Eifel folgendermaßen vor:

1. Im Paläozoikum intrudierte mafisches Magma in die Kruste und fraktionierte.
2. Die granulitfazielle Metamorphose erfolgte bei Temperaturen zwischen 700 und 800°C und höchstens 0.9 GPa Druck (nach Anwendung verschiedener Geobarometer).
3. Die o. g. Autoren nehmen eine anschließende Abkühlung und Heraushebung des Gesteins an, die sie aus Korona-Strukturen und Al-Zonierungen in Klinopyroxenen und Plagioklasen ableiten.

4. Nachfolgend erfuhr das Gestein eine ungleichmäßige Aufheizung, die nicht alle Xenolithe gleichermaßen betraf. Daß die verschiedenen Xenolithe unterschiedlich stark aufgeheizt wurden, ersehen o. g. Autoren aus einer Ca-Zonierung der Ortho- und Klinopyroxene, die von unterschiedlicher Ausprägung sein mag – oder aber gar nicht vorhanden ist.

4.3.2 Granulite

Die Granulitfragmente sind mit 1 – 10 cm Durchmesser relativ klein. Die darin enthaltenen im folgenden aufgelisteten Minerale besitzen Korngrößen von etwa 0,2 – 2 mm und zeigen keine bevorzugte Orientierung:

Plagioklas + Klinopyroxen + Hornblende ± Orthopyroxen ± Granat ± Skapolit ± Rutil ± Apatit.

Granulitminerale

Granat:

Die Granate sind Almandin-reich und homogen, jedoch nicht in allen Proben vertreten. Häufig können Reaktionsränder (**Koronen**) von Granat mit Klinopyroxen und Plagioklas beobachtet werden.

Plagioklas:

Plagioklas ist in allen Proben Hauptbestandteil mit sehr variablen An-Gehalten von 35 – 85 Mol%. Gelegentlich sind leichte Zonierungen mit An-reicheren Rändern nachweisbar. Ein feinkörniger sekundärer Plagioklas hat sich in den Granatkoronen gebildet.

Pyroxen:

Als Folge der unterschiedlich starken Aufheizung der verschiedenen Proben zeigen Klino- und Orthopyroxen variable Zonierungsmuster bezüglich der Elemente Al und Ca. Augitischer Klinopyroxen findet sich in allen Proben, Orthopyroxen ist dagegen selten.

Amphibol:

Alle Proben enthalten eine bräunliche pargasitische Hornblende, die in unterschiedlichen Morphologien auftritt: als primär erscheinende große Kristalle, als Rand um die Klinopyroxene, als Lamellen in den Klinopyroxenen und schließlich als Bestandteil der Granatkoronen. Einige Amphibolanalysen wurden einem Klassifikationsdiagramm nach Hawthorne (1983) zugeordnet (Abb. 25).

Skapolit und Akzessorien:

Skapolit ist selten, wenn er jedoch auftritt, ist er Hauptbestandteil. Er steht dann in Kontakt zu primärem Plagioklas. Rutil ist ein häufiger Einschluss in Granat. Als weitere Akzessorien liegen Apatit und die opaken Minerale Ilmenit und Titanomagnetit vor.

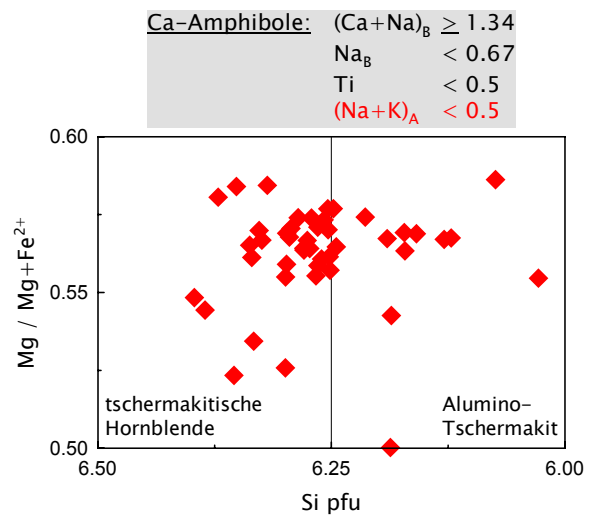


Abb. 25: Klassifikation der Amphibole der Eifel-Granulite nach Hawthorne (1983)
(pfu = per formula unit)

Abbildung 26a + b zeigt Dünnschliffaufnahmen verschiedener Granulitminerale der Osteifel.

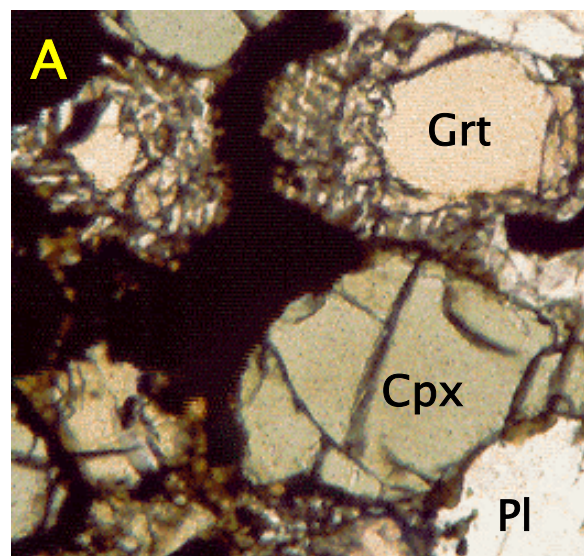
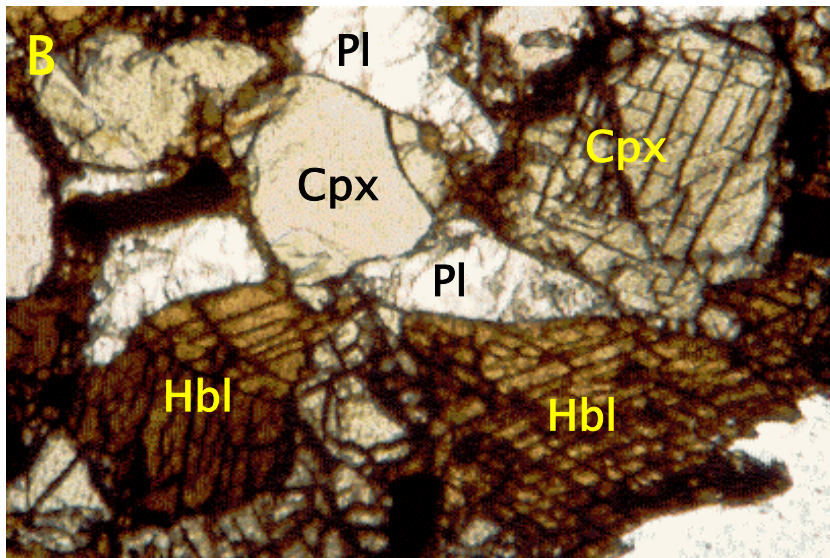


Abb. 26a: Dünnschliffaufnahme von Mineralen der Eifel-Granulite:

A: Granulit aus dem Gebiet westlich des Laacher Sees:
Granat mit Reaktionssaum, Cpx, Plagioklas

(Probe S 22 im Hellfeld)

untere Bildkante entspricht ca. 1.2 mm

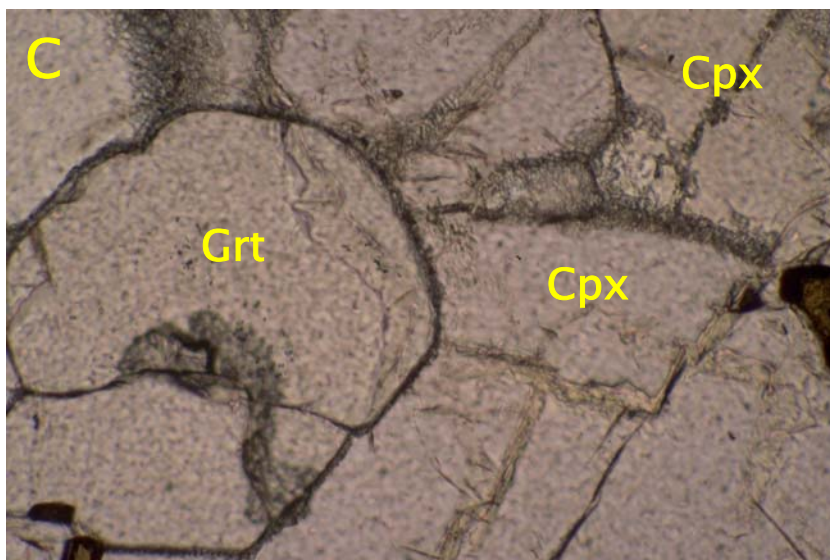


B: Granulit aus dem Gebiet westlich des Laacher Sees:

Granat (am linken äußeren Bildrand), Hornblende, Cpx, Plagioklas

(Probe S 22 im Hellfeld)

untere Bildkante entspricht ca. 1.4 mm

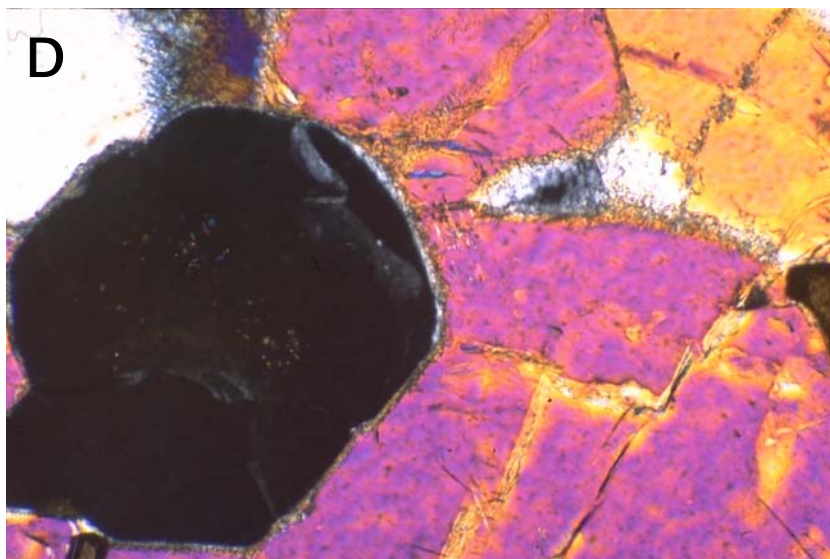


C: Granulit aus dem Gebiet westlich des Laacher Sees:

idiomorpher Granat, Cpx

(Probe S 54 im Hellfeld)

untere Bildkante entspricht ca. 1.4 mm



D: Granulit aus dem Gebiet westlich des Laacher Sees (siehe Abb. C):

idiomorpher Granat, Cpx

(Probe S 54 bei gekreuzten Nicols)

untere Bildkante entspricht ca. 1.4 mm

Abb. 26b: Dünnschliffaufnahmen von Mineralen der Eifel-Granulite

4.4 Probenherkunft, Probenbezeichnung und -beschreibung

4.4.1 Probenherkunft

Alle Granulit- sowie ein Teil der Eklogitproben stammen aus der Sammlung von H.-G. Stosch (Institut für Mineralogie und Geochemie, Univ. Karlsruhe) bzw. aus Hinterlassenschaften seiner Kollegen. Weitere Eklogitproben, vor allem des hellen Typs, wurden während eines zweitägigen Geländeaufenthalts im NE des Münchberger Gneisgebietes (MGG) im Spätsommer 2002 genommen. Obwohl dieses Gebiet als Fundort der hellen Eklogite gilt, konnten hier auch Gesteine des dunklen Typs beprobt werden. Diese Proben – Lesesteine von Acker- und Waldwegrändern – wurden auch im Rahmen einer Diplomarbeit untersucht (Roller 2003), deren Ergebnisse z. T. in die vorliegende Dissertation eingeflossen sind.

Der Probenbestand an granulitischen Xenolithen aus der Eifel ist leider bescheiden. Vielfach liegen nur Dünnschliffe vor, die mit einer Dicke von 30 μm für die Laserablation zu dünn sind. Von anderen Proben existieren lediglich eingebettete Körnerpräparate, die sich – wegen des fehlenden Bezugs zu den Nachbarmineralen – für Zonierungsuntersuchungen wenig eignen. Auch der Versuch, im Herbst 2001 (nach Abernten der Felder) den Probenbestand durch eine Geländekampagne im Gebiet westlich des Laacher Sees zu erhöhen, schlug fehl: Es konnten keine granulitischen Auswürflinge gefunden werden.

4.4.2 Probenbezeichnung und -beschreibung

Die Beprobungen der ehemaligen Bearbeiter erstreckten sich über Jahrzehnte hinweg. Die Proben sind heute aus ihrem Kontext gerissen, und deren Bezeichnungen müssen nun unsystematisch erscheinen: z. B. beginnen alle Granulitproben und viele Eklogite verschiedenen Typs und verschiedener Abkunft mit dem Buchstaben S. Dennoch sind die Be-

zeichnungen beibehalten worden, um die Verwirrung nicht noch zu vergrößern.

Eklogite aus dem Bestand von H.-G. Stosch

W 43: dunkler Eklogit; Kerne und Ränder der Granate lassen sich optisch gut unterscheiden und voneinander trennen. (Die Granate wurden deshalb vom Antragsteller für geochronologische Untersuchungen herangezogen (Stosch & Lugmair 1990).)

Lokalität: Weißenstein (eine von S. Matthes im Jahr 1969 initiierte, 230 m tiefe Bohrung durch den Weißenstein im SW des MGG); die Zahl 43 in der Probenbezeichnung gibt den Bohrmeter 43 an.

W 205: Granat-Amphibolit, deutlich retrograd überprägt; Lokalität: aus derselben Bohrung wie Probe W 43, Bohrmeter 205

S 93: dunkler Eklogit; Lokalität: Fattigau

S 1763: heller Eklogit; Lokalität: Oberkotzau

S 1750: heller Eklogit; Lokalität: Silberbach

MGD: dunkler Eklogit; Lokalität: Weißenstein

MGEL: heller Eklogit; Lokalität: Oberkotzau

Helle und (untergeordnet) dunkle Eklogite aus der Geländekampagne im NE des Münchberger Gneisgebietes

Die Probenbezeichnungen sind auf die Fundorte zurückzuführen. Es wurden insgesamt 13 Handstücke (HS) gesammelt. Sofern mehr als ein Handstück pro Fundort in die Bearbeitung eingeht, ist den Buchstabenkürzeln eine Zahl angehängt.

Au: Autengrün (5 HS)

EM: Eppenreuther Mühle (2 HS)

Gl: Gläsel (2 HS)

Wu: Wustuben (1 HS)

Wö: Wölbersbach (3 HS)

Granulite aus dem Bestand von H.-G. Stosch

Alle Bezeichnungen beginnen mit einem S, gefolgt von einer Zahl.

4.5 Petrologische und geochemische Charakterisierung des Probematerials

Da sich die vorliegende Dissertation mit der Elementverteilung innerhalb einer Mineralphase und zwischen verschiedenen Phasen befaßt, erschien eine geochemische oder petrologische Untersuchung der Gesamtgesteine nicht notwendig. Zudem sind die Eklogite längst hinreichend beschrieben worden (Matthes et al. 1975, Okrusch et al. 1991 und Zitate darin), und die wenigen Granulitproben hätten eine systematische Bearbeitung nicht zugelassen. Die Gesamtgesteinsanalysen der in dieser Arbeit berücksichtigten Proben sind der Literatur bzw. den analytischen Arbeiten von G. Roller (2003) entnommen, weswegen sie nicht erst im Kapitel 5 "Ergebnisse", sondern bereits an dieser Stelle vorgestellt werden.

Die granulitischen und eklogitischen Proben gehören mit SiO_2 -Gehalten, die überwiegend zwischen ~ 45 und ~ 52 Gew% liegen, zu den basischen Gesteinen (Abb. 27):

- Bezüglich der **Eklogite** kann dieses nicht überraschen. Gängige Definitionen stellen an einen Eklogit lediglich die Bedingung, daß er zu mindestens 70% aus Granat und Omphacit bestehen muß. Weil es sich bei Eklogiten um Hochdruckgesteine handelt (typisch sind Drücke um 20 kbar), ist die Abwesenheit von Plagioklas ebenfalls kennzeichnend. Da das Faziesfeld der Eklogite ein breites Temperaturintervall abdeckt, hat sich eine Klassifizierung nach den bei der Bildung herrschenden Temperaturen durchgesetzt (Bucher & Frey 1994):

1. Niedrigtemperatur-Eklogite sind an Subduktionszonen gebunden; sie bilden sich aus Gesteinen, die zuvor der Blauschieferfazies angehört haben.
2. Die Münchberg-Eklogite sind den Mitteltemperatur-Eklogiten zuzurechnen, die ihre Entstehung (bei $600 - 750^\circ\text{C}$) einer Kontinental-kollision verdanken und sich aus Amphiboliten bilden.
3. Die Entstehung von Hochtemperatur-Eklogiten ist auf Bereiche mit einem außergewöhnlich hohen Temperaturgradienten beschränkt. Sie können sich z. B. aus mafischen Granuliten infolge einer magmatischen Intrusion aus dem Mantel – und des damit verbundenen Wärmetransportes – bilden.
Mafisches Magma kann jedoch im oberen Mantel bei Drücken von ≥ 20 kbar auch direkt als Eklogit auskristallisieren.

- Was die **Granulite** betrifft, ist deren basische Zusammensetzung ebenfalls nur eine Bestätigung des heutigen Kenntnisstandes über granulitfaziale Xenolithe:

Wenn derartige Gesteine als Fragmente der Unterkruste im Rahmen alkalibasaltischer oder kimberlitischer vulkanischer Aktivität an die Oberfläche gelangen, ist deren Zusammensetzung mafisch. (Dies trifft im übrigen nicht auf anstehendes Krustengestein zu, das als Folge tektonischer Prozesse aufgestiegen ist. Letzteres hat gewöhnlich eine intermediäre bis saure Zusammensetzung (Loock et al. 1990).)

In Abbildung 27 (TAS-Diagramm nach Le Maitre et al. 1989) sind die Alkali- und SiO_2 -Gehalte von Eklogit- und Granulitproben eingetragen. (Die Granulite repräsentieren alle Gesamtgesteinsanalysen aus den Publikationen von Okrusch et al. (1979) sowie von Loock et al. (1990). Die Eklogitanalysen stammen

von Roller (2003).) Die Eklogit- und Granulitproben haben demnach mehrheitlich basaltische Zusammensetzung. Für die Granulite und Eklogite gilt gleichermaßen: Bei den Probenpunkten, die außerhalb des Basaltfeldes liegen, handelt es sich fraglos um ehemalige Kumulate, also um Gesteine, die keine basische Schmelze repräsentieren, sondern

- SiO_2 -ärmere Ausscheidungen ($\text{SiO}_2 < 45$ Gew%) aus derselben zu einem frühen Zeitpunkt darstellen (erkennbar an einer erhöhten Magnesiumzahl $\text{Mg\#} > 0.7$, wobei
$$\text{Mg\#} = \frac{\text{Mg}^{2+} [\text{Mol\%}]}{\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+} [\text{Mol\%}]}$$
, oder
- als SiO_2 -reichere Plagioklas-reiche Kumulate ($\text{SiO}_2 > 52$ Gew%) aus einem späteren Stadium der Schmelzentwicklung stammen, als die Schmelze bereits stärker differenziert war.

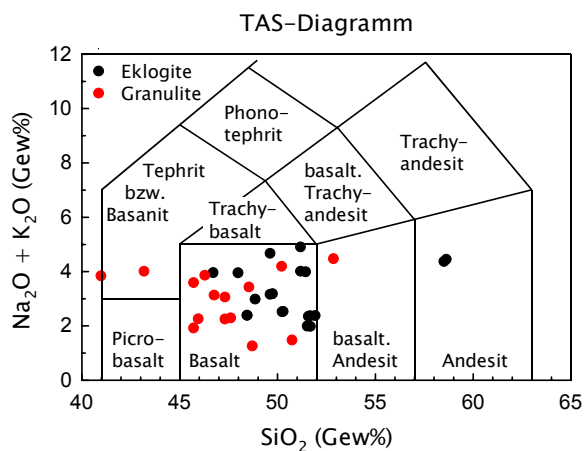


Abb. 27: Ausschnitt aus dem TAS-Diagramm ("total alkalis – silica") nach Le Maitre et al. (1989) mit Münchberg-Eklogiten und Eifel-Granuliten

Seltene Erden in Granuliten

Ein differenzierteres Bild geben die Chondrit-normierten Gehalte an Seltenen Erden (REE) der Granulite aus der Veröffentlichung von Loock et al. (1990) wieder (Abb. 28). Hier sind verschiedene Stufen der magmatischen Entwicklung erkennbar.

Neben der für basaltische bzw. gabbroide Proben zu erwartenden Anreicherung der leichten gegenüber den schweren REE weist die positive Eu-Anomalie in einigen Proben (S 7, S 12, S 59) sowie deren insgesamt niedrigere REE-Konzentration wiederum auf Kumulate als Ausgangsgesteine hin.

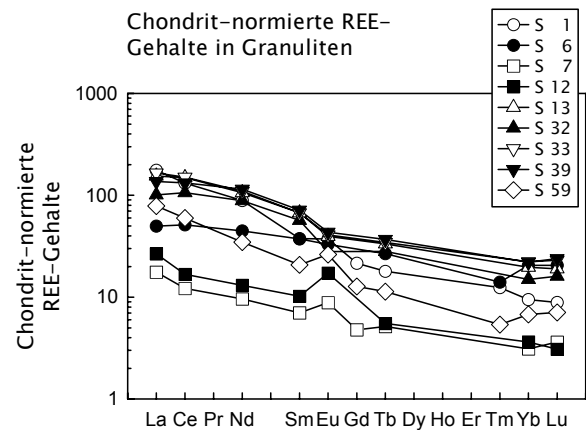


Abb. 28: Chondrit-normierte REE-Gehalte in Granuliten (Daten aus Loock et al. 1990)

Seltene Erden in Eklogiten

Ein ähnliches Bild liefern die Eklogite (Abb. 29). Durch den Vergleich ihrer Chondrit-normierten REE-Gehalte lassen sich Disthen-führende von Disthen-freien Eklogiten unterscheiden.

Die dunklen Disthen-freien Eklogite aus Abbildung 29 stammen aus verschiedenen Bohrmeter des Weißenstein-Bohrkerns. Ihre Gehalte an Seltenen Erden – und auch an Hauptelementen – variieren bereits binnen weniger Bohrmeter beträchtlich. Nach Stosch & Lugmair (1990) ist diese Variationsbreite eine Folge magmatischer Fraktionierung und nicht späterer metamorpher Vorgänge.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die dunklen Eklogite z. T. REE-Muster aufweisen, die denen der hellen Eklogite gleichen, sind letztere tendenziell ärmer an REE und zeigen häufiger eine positive Eu-

Anomalie. Trotz dieser nur undeutlichen Unterscheidung ist anzunehmen, daß die dunklen Eklogite MORB-Edukte darstellen, während die hellen Eklogite überwiegend auf Kumulate zurückzuführen sein dürften. Darüber hinaus ergaben Isotopenuntersuchungen von Stosch & Lugmair (1990): Die Nd-Isotope sind so verschieden, daß helle und dunkle Eklogite nicht kogenetisch sein können, d. h. sich nicht aus einem gemeinsamen Stammagma ableiten lassen.

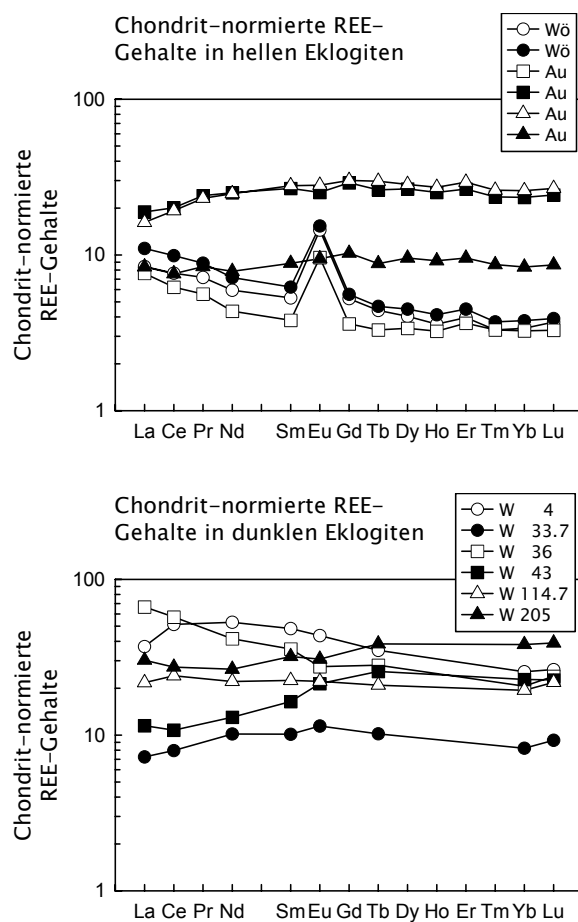


Abb. 29: Chondrit-normierte REE-Gehalte in

- hellen, Disthen-führenden Eklogiten aus Autengrün und Wölbersbach (Daten aus Roller 2003) (obere Abbildung)
- dunklen, Disthen-freien Eklogiten aus verschiedenen Bohrmeteren des Weißenstein-Bohrkerns (Daten aus Stosch & Lugmair 1990) (untere Abbildung)

5. ERGEBNISSE

5.1 Einführung

In diesem Kapitel wird die Haupt- und Spurenelementzonierung vor allem der Granate in den Eklogiten des Münchberger Gneisgebietes (MGG), aber auch der Pyroxene und Plagioklase der granulitischen Xenolithe behandelt.

Zunächst folgt eine kurze Einführung zu den theoretischen Grundlagen der Zonierung in gesteinsbildenden Mineralen und zur Bedeutung häufig wiederkehrender Begriffe. Die anschließenden Ausführungen sind zusammengestellt aus Anderson & Buckley (1973), Cygan & Lasaga (1982), Tracy (1982) sowie Robinson (1991).

Konzentrationsgefälle von Elementen innerhalb von Mineralphasen magmatischer Systeme sind zwar auch bekannt, jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Unter Beschränkung auf metamorphe Reaktionen lassen sich Zonierungen nach ihren Entwicklungsbedingungen gliedern: Sie sind demnach das Resultat entweder einer prograden oder einer retrograden Metamorphose.

Prograde Zonierung (Wachstumszonierung)

Ursache und Voraussetzung für eine prograde Zonierung ist die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Matrix, die mit den im Wachstum befindlichen Mineraloberflächen in Kontakt steht, während das Innere der wachsenden Körner dem System bereits faktisch entzogen wurde. Damit sich eine Zonierung ausbilden kann, muß deshalb die Wachstumsgeschwindigkeit des Minerals größer sein als die Geschwindigkeit der Diffusion der fraglichen Elemente innerhalb des Minerals, die der Zonierung entgegenwirkt (Volumendiffusion).

Am Beispiel einer nahezu ideal glockenförmigen Mn-Verteilung in einem metapelitischen Granat – d. h. der Wachstumszonierung eines Elements in einem metamorphen Mineral – hat Hollister (1966) als einer der ersten die – heute gängige – Vorstellung über die Entstehung von Wachstumszonierungen in Mineralen analog zum Destillationsprozeß¹ entwickelt:

Granat baut Mn bevorzugt gegenüber anderen Mineralen ein. Die ersten Granatkeime zu Beginn der Kristallisation werden deshalb hohe Mn-Konzentrationen aufweisen. Der Mn-Gehalt wird jedoch mit zunehmendem Wachstum in Richtung der Ränder der Granatkörner sinken, da jede folgende Kristallisationsschicht in Kontakt zu einer kontinuierlich an Mn verarmenden Matrix steht. Die als Voraussetzung für eine Wachstumszonierung angeführte Veränderung der Matrixzusammensetzung wird hier demnach durch die wachsende Mineralphase selbst verursacht. Im Idealfall ergibt sich dann die Mn-Konzentration im äußeren Granatrand aus der Formel von Hollister (1966)

$$M_G = \lambda M_0 \left(1 - \frac{W_G}{W_0} \right)^{\lambda-1}$$

M_G = Konzentration des Elements (Mn) im äußeren Rand des Granatkorns [Gew%]

M_0 = Konzentration des Elements (Mn) im Gesamtgestein [Gew%]

λ = Fraktionierungsfaktor

W_G = Masse des kristallisierenden Granats

W_0 = Masse des Gesamtgesteins

Die Gültigkeit dieser Formel ist jedoch an folgende Bedingungen geknüpft:

1. Die Diffusionsfähigkeit des Elements im Mineral ist vernachlässigbar.
2. Der Transport des Elements in einer homogenen

¹ Beschreibung der Kondensation eines Multikomponentengases durch Rayleigh

Matrix ist uneingeschränkt gewährleistet.

3. Eine konstante Temperatur vorausgesetzt, bleibt auch der Fraktionierungsfaktor λ konstant. Er errechnet sich als Quotient aus der Höchstkonzentration des Elements im Mineralkern (= Konzentration des Elements in den ersten Granatkeimen) und der Elementkonzentration im Gesamtgestein.
4. Das Element ist ein Spurenelement oder kann als solches behandelt werden; anderenfalls wäre der Fraktionierungsfaktor abhängig von der Zusammensetzung des Gesamtgesteins.

Eine derartige Zonierung ist jedoch in der Realität eine Ausnahme, denn selbst in dem unwahrscheinlichen Fall, daß diese idealen Bedingungen während des Wachstums erfüllt waren, wird oftmals ein anschließender retrograder Einfluß die ehemals "perfekte" Zonierung modifiziert haben.

Viele Granate der Münchberg-Eklogite zeigen eine breite, chemisch relativ homogene Kernregion, jedoch zonierte Ränder. O'Brien (1997) nimmt an, daß diese Kerne nicht durch (mehr oder weniger) kontinuierliches Wachstum entstanden, sondern vielmehr infolge einer Koagulation mehrerer kleiner homogener Granate zu einem größeren Korn. O'Briens Deutung ist plausibel für die hellen Eklogite, deren Edukte aus Kumulaten hervorgegangene (grobkörnige) Gabbros waren: Durch den Abbau von Plagioklasen bildeten sich an deren Stelle homogene Granatkeime. Eine daraus resultierende Cluster-hafte Verteilung der Granate wird ein späteres Zusammenwachsen gefördert haben. Da sich die dunklen Eklogite demgegenüber aus einem feinkörnigen (basaltischen) Ausgangsmaterial entwickelten, sollten die Granatkeime in diesen Gesteinen überwiegend \pm statistisch verteilt sein. Für diesen Fall ist die Interpretation von O'Brien (1997) ungeeignet.

Retrograde Zonierung (Diffusionszonierung)

Mit der Abkühlung und Heraushebung eines Gesteins reäquilibrieren die Granate mit der Matrix infolge sich ändernder p-T-Bedingungen. Die randliche Mineralzusammensetzung verändert sich durch diffusiven Kontakt (intrakristalline Diffusion) mit entweder den Nachbarmineralen oder intergranularen Fluiden. Die Höhe des sich ausbildenden Konzentrationsgradienten zwischen Kern- und Randbereichen des Mineralkorns ist dabei von der Abkühlungsgeschwindigkeit und Heraushebungsrate des Gesteins, der metamorphen Maximaltemperatur und der Korngröße des betreffenden Minerals abhängig (Ganguly 2002).

Eine retrograde Zonierung kann sowohl in homogenen als auch in wachstumszonierten Mineralen auftreten, so daß beide Zonierungstypen in einem Mineralkorn ausgebildet sein mögen, wie es z. B. bei den Granaten der Münchberg-Eklogite häufig der Fall ist.

5.2 Eklogite – Hauptelementgehalte

Da eine Abhandlung über Spurenelementvariationen in Mineralen ohne Kenntnis ihrer Hauptelementzusammensetzung nicht sinnvoll ist, werden im Anschluß eine Methode zur Berechnung der quantitativen mineralogischen Zusammensetzung und die mikrosondenanalytisch gemessenen Hauptelementkonzentrationen vorgestellt (vgl. Anhang, Tab. 4).

5.2.1 Berechnung der quantitativen mineralogischen Zusammensetzung durch multiple Regression

Zunächst wurde versucht, die quantitative mineralogische Zusammensetzung mit Hilfe der Normberechnung nach Ragland (1989) zu ermitteln. Analog zur CIPW-Norm werden die Gewichtsanteile der Hauptelementoxide in Mol-Anteile umgerechnet und diese nach einem bestimmten Schlüssel auf eine Anzahl von normativen, in eklogitischen Gesteinen möglichen Mineralen verteilt. Diese Methode erbrachte

jedoch unbefriedigende Ergebnisse weil sie

- zu einer Überbewertung von Quarz und Granat zu Lasten von Omphacit tendiert und damit einen großen Fehler bei der Berechnung des Granat/Omphacit-Verhältnisses bedingt,
- die Tatsache nicht berücksichtigt, daß ein Teil des Al im Disthen der hellen Eklogite gebunden ist,
- Phlogopit, der in den Münchberg-Eklogiten gar nicht vorkommt, als entscheidenden OH^- -Träger berechnet.

(Zu präziseren Erläuterungen muß auf das Lehrbuch (Ragland 1989) verwiesen werden.)

Besser geeignet zur Abschätzung der Mineralgehalte im Gestein ist sicherlich die multiple Regression, die aus durchschnittlichen Zusammensetzungen der das Gestein aufbauenden Minerale und der chemischen Gesamtgesteinszusammensetzung nach der "Least Squares Method" (s. dazu Le Maitre 1982, Albarède 1995) bestimmt, in welchem Verhältnis die Hauptelementoxide den verschiedenen Mineralphasen zugeschlagen werden und damit die prozentualen Anteile dieser Minerale am Gesamtgestein berechnet. Durch Verwendung der mathematischen Funktion "Constrained Linear Least Squares Method" (unter der Bedingung, daß sich die Phasenanteile auf 1 bzw. 100% summieren) des Tabellenkalkulationsprogramms KyPlot (Version 2.0 Beta 15) wurden diese Berechnungen zunächst an zwei Beispielgesteinen aus der Literatur durchgeführt (Dazit aus Le Maitre 1982, Peridotit aus Stosch 1982), beide Male mit sehr guter Übereinstimmung. Dennoch führt auch diese Methode, wiewohl in vielen Fällen erfolgreich anwendbar, nicht immer zu akzeptablen Ergebnissen. So zeigt die Berechnung Schwächen bezüglich der eindeutigen Aufteilung der Hauptelementoxide auf die Minerale: Neben den Hauptbestandteilen Omphacit und Granat tritt in den Eklogiten vor allem Amphibol auf. Dieser beinhaltet Anteile sämtlicher im Gestein vor-

handenen Oxide, so daß seine Zusammensetzung dadurch der des Gesamtgesteins sehr nahekommt. Zugleich liegen seine Gehalte bezüglich vieler Hauptelemente zwischen denen von Omphacit und Granat. Mit dieser Tatsache ist die Methode überfordert und berechnet entweder auf Kosten der beiden Hauptbestandteile viel zu hohe oder aber zu Gunsten von Omphacit und Granat viel zu geringe Amphibolgehalte. Sofern die Amphibolgehalte in den Proben also nicht gering genug sind, um vernachlässigt werden zu können, versagt diese Verfahrensweise hier und vermutlich grundsätzlich bei Eklogiten.

Unter Beschränkung auf die beiden Hauptphasen Omphacit und Granat bei der Berechnung dürften jedoch zumindest deren Massenverhältnisse recht gut wiedergegeben werden. Dadurch bleiben zwar mindestens 10% der auftretenden Mineralphasen unberücksichtigt, die errechneten Werte entsprechen indes mit

$$\text{Granat} : \text{Omphacit} = 37.3 : 62.7 \text{ in MGD,}$$

$$\text{Granat} : \text{Omphacit} = 39.5 : 60.5 \text{ in MGEL}$$

den optisch abschätzbaren Verhältnissen (30 – 40 : 60 – 70) in Handstücken und Dünnschliffen.

Die geringen Unterschiede dieser Daten in den Proben MGD und MGEL zeigen, daß die chemische Gesteinszusammensetzung zwar Einfluß auf die chemische Mineralzusammensetzung hat, jedoch kaum auf die mineralogische Gesteinszusammensetzung – zumindest die Hauptphasen betreffend.

Für eine genauere Bestimmung der Mineralgehalte hätte sich eine Auswertung mittels Bildverarbeitungsprogramm angeboten – durch die geringstenfalls Rutil, Amphibol und Granat auf Grund des Farbanteils von Omphacit, Quarz und Disthen hätten unterschieden werden können.

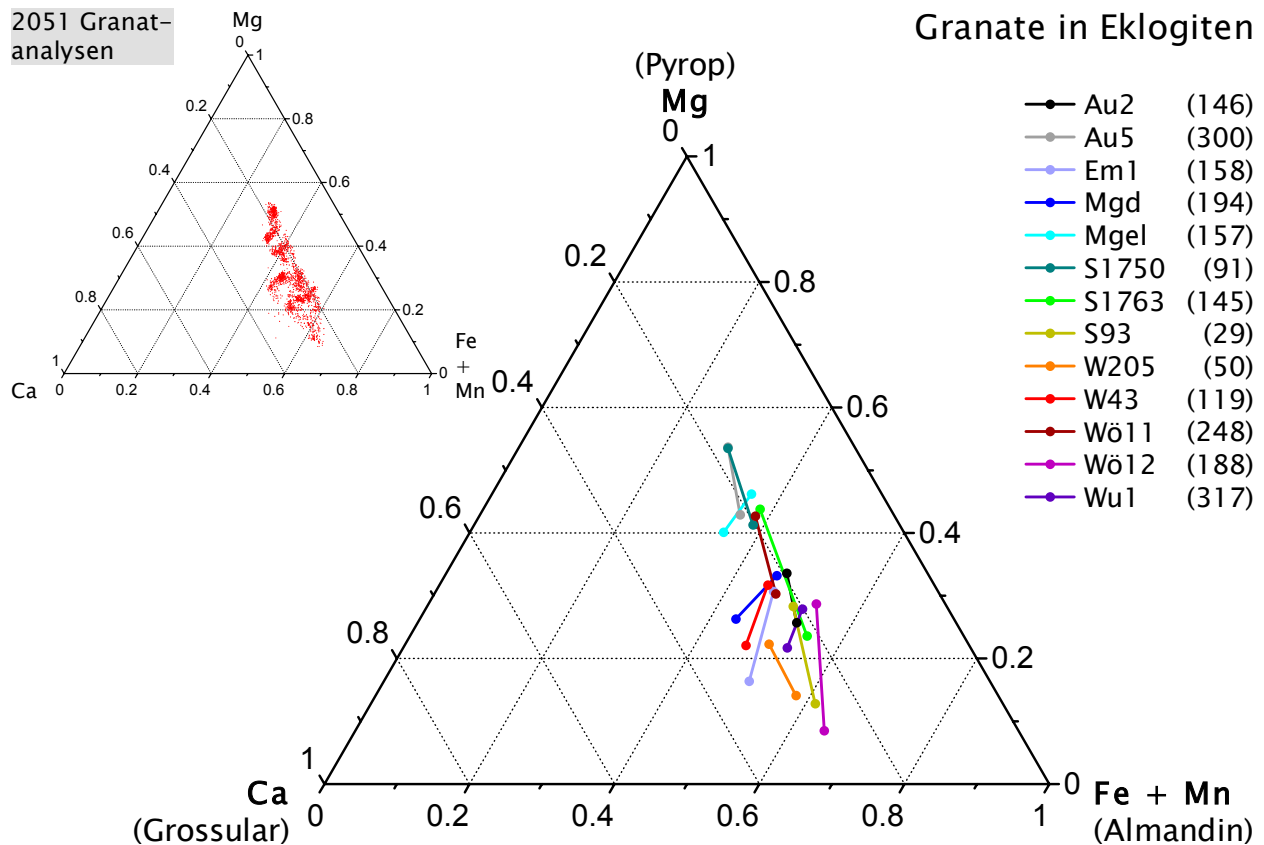


Abb. 30: Granatzusammensetzungen in Münchberg-Eklogiten: Die Zahlen in der Legende beziffern die Granatanalysen pro Lokalität, die durch Striche verbundenen Punkte (●—●) geben die jeweils stärksten Unterschiede in den Zusammensetzungen der Granate aus verschiedenen Lokalitäten wieder, bezogen auf deren errechneten Pyropgehalt.

5.2.2 Hauptelemente der Eklogite

Abbildung 30 zeigt verschiedene Granatzusammensetzungen in den Münchberg-Eklogiten, wobei insgesamt über 2000 Einzelmessungen von Granatkernen und -rändern aus Eklogiten des dunklen und hellen Typs berücksichtigt wurden. Die Punkte geben die Spanne zwischen dem minimalen und maximalen errechneten Pyropgehalt der Granate jeweils einer Lokalität wieder, d. h. die jeweilige Variationsbreite zwischen Granatkernen (Pyrop-ärmer) und -rändern (Pyrop-reicher). Dabei fällt auf, daß die Konzentrationen an Mg (Pyrop) bzw. Fe + Mn (Almandin) deutlich, die Ca-Gehalte (Grossular) dagegen nur geringfügig variieren: Die Unterschiede in der Granatzusammensetzung liegen also im wesentlichen parallel zur Pyrop-Almandin-Achse.

Die Granate aus den hellen Eklogiten sind tendenziell Mg-reicher als diejenigen aus den dunklen Eklogiten, wobei es jedoch zwischen beiden Gruppen einen breiten Überlappungsbereich gibt (ohne Abb.).

Abbildung 31 zeigt, daß es sich bei den Klinopyroxenen der Eklogite ausschließlich um Omphacite handelt. Aufgetragen sind jeweils Mehrfachmessungen eines Omphacits und/oder mehrerer Omphacite eines oder mehrerer Dünnschliffe aus verschiedenen Lokalitäten. Die Variationen innerhalb gleicher Vorkommen sind gering, zwischen den verschiedenen Lokalitäten bestehen jedoch Abweichungen infolge von unterschiedlichen Gesamtgesteinszusammensetzungen.

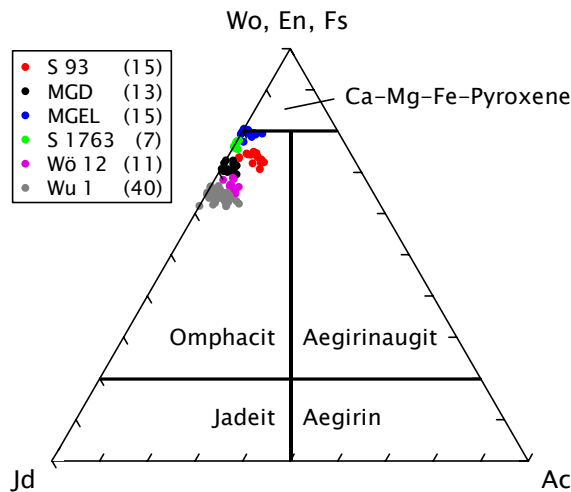


Abb. 31: Cpx-Zusammensetzungen in Münchberg-Eklogiten (eigene Daten): Mehrere Analysen an unterschiedlichen Stellen desselben Kornes sowie Analysen verschiedener Körner aus gleichen und unterschiedlichen Lokalitäten (Ziffern in Klammern: Messungen je Lokalität)

Von allen Mineralphasen der Münchberg-Eklogite sind einzig die Granate zoniert (Knauer 1975 und Zitate darin), wobei in der Regel die Ca- und Mn-Konzentrationen vom Kern zum Rand abnehmen, die Gehalte an Fe und Mg hingegen steigen. Im allgemeinen wird eine solche Zonierung einem prograden Wachstum zugeschrieben.

Wie bereits erläutert, bringt die fortschreitende Verarmung der Granate an Mn die Auszehrung eines finiten Reservoirs dieses Elementes zum Ausdruck. Demgegenüber scheint der zunehmende Einbau von Fe und Mg – zu Lasten von Ca – eine Begleiterscheinung steigender Temperatur zu sein. (Duchêne et al. 1998 und Literaturzitate darin).

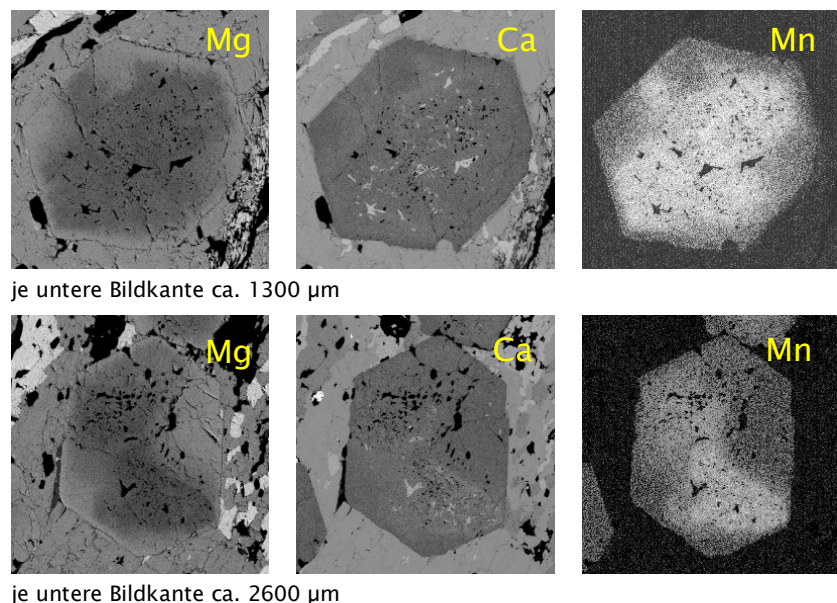


Abb. 32: Mg-, Ca- und Mn-Zonierungen in unterschiedlichen Granaten (Probe S 1763: heller Eklogit aus Oberkotzau)

Mit Hilfe der Mikrosonde wurden neben quantitativen Analysen (Anhang, Tab. 5) auch Elementverteilungsbilder angefertigt. Es zeigte sich in beiden Fällen, daß keineswegs alle Granate zonierte sind, sondern vielmehr kaum oder gar nicht zonierte Granate häufig auftreten. Abbildung 32 zeigt einige ausgeprägter zonierte Granatkörner in einem hellen Eklogit, wobei hellere Flächen eine höhere Konzentration des entsprechenden Elementes wiedergeben (vgl. Kap. 3.1).

Tatsächlich sind stark ausgeprägte Wachstumszonierungen – auch von Mangan oder z. B. Yttrium – charakteristisch für Granate in Metapeliten (z. B. Otamendi et al. 2002, Lanzirotti 1995) und eher untypisch für die Granate der Münchberg-Eklogite. Die Mn-Zonierung in Granaten aus Metapeliten ist deshalb deutlich stärker, weil die Granate in diesen Gesteinen ebenfalls – wie in den Eklogiten – die einzige Mn-führende Mineralphase darstellen, jedoch in den Metapeliten einen geringeren Anteil am Gesamtgestein ausmachen als in den Eklogiten.

Die zonierten Granate lassen sich grob in zwei Bereiche unterteilen: einen chemisch relativ homogenen Kern mit höheren Mn- und Ca-Konzentrationen und einen Rand mit erhöhten Mg- und Fe-Gehalten, dessen Breite variabel ist (wenige μm bis einige 100 μm) und auch von der Korngröße abhängt.

Quantitative Elementprofile – auch von deutlich zonierten Granaten – zeigen nur relativ geringe Kern-Rand-Variationen, z. B. maximal um den Faktor zwei bezüglich MgO (Abb. 33). Der Grund dafür liegt darin, daß die Variabilität von Hauptelementen – im Gegensatz zu der von Spurenelementen – aus kristallographischen Gründen eingeschränkt ist.

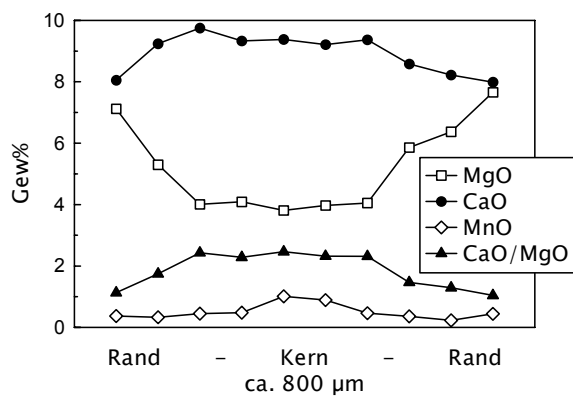


Abb. 33: Kern-Rand-Variationen: MgO-, CaO- und MnO-Gehalte in Granat (Zonierung)
(Probe S 93: dunkler Eklogit aus Fattigau)

Eine ebenfalls häufig beobachtete inverse Zonierung einiger Hauptelemente am äußersten Kornrand (Abb. 34) wird einer beginnenden retrograden Metamorphose zugeschrieben. Die randliche, retrograde Diffusion kann dabei die Granate bis zum Kern durchdringen und erzeugt infolgedessen zunehmende CaO- und abnehmende MgO-Gehalte vom Kern zum Rand, wie z. B. in den Granaten aus der Lokalität Wustuben (Abb. 35).

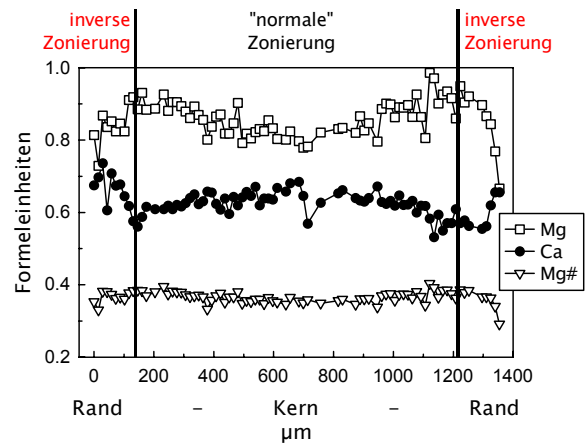
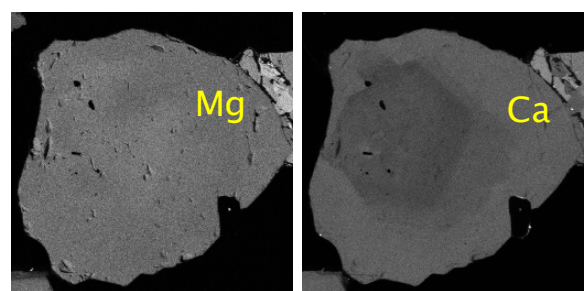
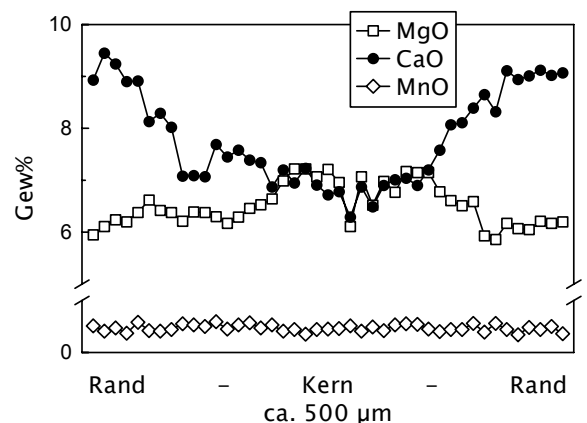


Abb. 34: Kern-Rand-Variationen: Mg- und Ca-Formeleinheiten in Granat (inverse Zonierung am äußersten Granatrand)
(Probe Au 2: heller Eklogit aus Autengrün)



je untere Bildkante ca. 500 μm

Abb. 35: Kern-Rand-Variationen: MgO- und CaO-Gehalte in Granat (inverse Zonierung mit höheren Mg- und geringeren Ca-Gehalten im Kern)
(Probe Wu 1: heller Eklogit aus Wustuben)

Einschränkung:

Es wurden stets Profile durch die Mitte eines willkürlichen Mineralschnitts gelegt. Da dieser nur in seltenen Fällen einem "Äquatorschnitt" entsprochen haben dürfte, ist es unwahrscheinlich, daß die tatsächlichen, im Kern vermuteten Maximal- bzw. Minimalkonzentrationen eines Elements gemessen wurden. Zur Ermittlung der tatsächlichen dreidimensionalen Elementverteilung in einem Korn und der sicheren Bestimmung der Kernkonzentration – um daraus z. B. mit Hilfe von Verteilungskoeffizienten Mutmaßungen über die Dauer des metamorphen Ereignisses anzustellen – hätten geschliffene und polierte Dünnschliffe schrittweise im Zehntelmillimeter-Abstand untersucht werden müssen (Ayres & Vance 1997). Für derart zeitaufwendige Messungen stand jedoch die Mikrosonde des Labors für Elektronenmikroskopie nicht zur Verfügung.

Mit der Elektronenstrahlmikrosonde wurden neben Mineralprofilen auch Traversen über Korngrenzen hinweg gemessen, um Aufschluß über sekundäre Mineralbildungen in den Mineralzwischenräumen zu gewinnen. Dadurch konnte Klemd (1989) bestätigt werden, der Klinozoisit neben Hornblende als symplektisches Reaktionsprodukt aus Granat betrachtet. Tatsächlich entstanden diese Minerale im Rahmen der amphibolitfaziellen Überprägung häufig in Mineralzwischenräumen unter Mitwirkung fluider Phasen. Die dazugehörigen allochemischen Reaktionen könnten lauten:

- (1) $\text{Grt} + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ \rightarrow \text{Hbl} \pm \text{Zo} (\pm \text{Chl})$
bzw.
- (2) $\text{Omp} + \text{Qtz} + \text{H}_2\text{O} + \text{K}^+ \rightarrow \text{Na-Augit} + \text{Hbl} + \text{Pl} + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$

Einige Elementgehalte der sekundären Mineralbildungen Hornblende und Klinozoisit (Gl. 1) sind in Abbildung 36 aufgetragen. Für Na-Augit – dessen

Jadeitgehalt zu gering ist, um ihn als Omphacit zu bezeichnen – und Plagioklas (Gl. 2) liegen ebenfalls Meßergebnisse vor (Anhang, Tab. 4).

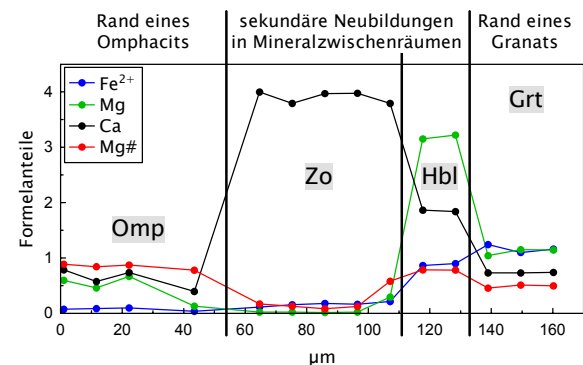


Abb. 36: Klinozoisit und Hornblende als sekundäre Neubildungen in Mineralzwischenräumen (Probe Wö 11: heller Eklogit aus Wölbersbach)

5.3 Eklogite – Spurenelementgehalte

Allgemein werden die Seltenen Erden ("Rare Earth Elements" = REE) unterteilt in leichte REE ("Light Rare Earth Elements" = LREE) und schwere REE ("Heavy Rare Earth Elements" = HREE).

Für die anschließenden Betrachtungen erfolgte eine grobe Gliederung in

- leichte REE (LREE): La bis etwa Nd
- mittlere REE: etwa Sm bis etwa Ho
- schwere REE (HREE): etwa Er bis Lu

Abbildung 37 zeigt die mit Hilfe der LA-ICP-MS ermittelten Chondrit-normierten REE-Muster von Granaten aus verschiedenen Lokalitäten und – sofern vorliegend – auch von Gesamtgesteinen und Omphaciten, die folgende Beobachtungen zulassen:

1. Das Konzentrationsmaximum in den Granatkernen liegt bei den HREE.

- Das Konzentrationsmaximum in den Granaträndern liegt bei den mittleren REE.
- Das Konzentrationsmaximum in den Omphaciten liegt ebenfalls bei den mittleren REE.
- Da das Gesamtgestein deutlich mehr LREE enthält als die Granate und Omphacite, kann es sich bei den LREE-Trägern in den Eklogiten nur um einen oder mehrere Nebenbestandteile handeln, deren LREE-Gehalte sehr hoch – vermutlich im dreistelligen ppm-Bereich – sein müssen.

Granate

Von Stosch & Lugmair (1990) konnten Kerne und Ränder der Granate aus dem Weißenstein-Bohrkern aufgrund farblicher Nuancen (orangefarbene Kerne, farblose bis leicht rosafarbene Ränder) durch Auslesen unter dem Binokular separiert werden.

In diesen Separaten interessierten die Gehalte an Seltenen Erden, die in den Granaten (Zusammensetzung: $X_3^{2+} Y_2^{3+} [SiO_4]_3$, Koordination: $X_3^{[8]} Y_2^{[6]} [SiO_4]_3$) die achtfach koordinierte Position des X^{2+} -Ions einnehmen. Die Ionenradien der REE in dieser Position reichen von 0.116 nm (La: leichtestes, größtes REE-Ion) bis 0.098 nm (Lu: schwerstes, kleinstes REE-Ion) (Shannon 1976, in übersichtlicherer Darstellung z. B. Ottonello 1997). Die Radien der Hauptelemente auf diesem Gitterplatz betragen von 0.112 nm (Ca^{2+}) über 0.092 nm (Fe^{2+}) bis 0.089 nm (Mg^{2+}). In den Almandin- und damit Fe-reichen Granaten der Münchberg-Eklogite sollten also REE-Ionen um so besser auf die X-Position passen, je schwerer und kleiner sie sind. Daher zeigen die Chondrit-normierten REE-Muster (Abb. 37) die für gesteinsbildende Silikate im allgemeinen ungewöhnliche, jedoch für Granate typische Präferenz für HREE gegenüber LREE.

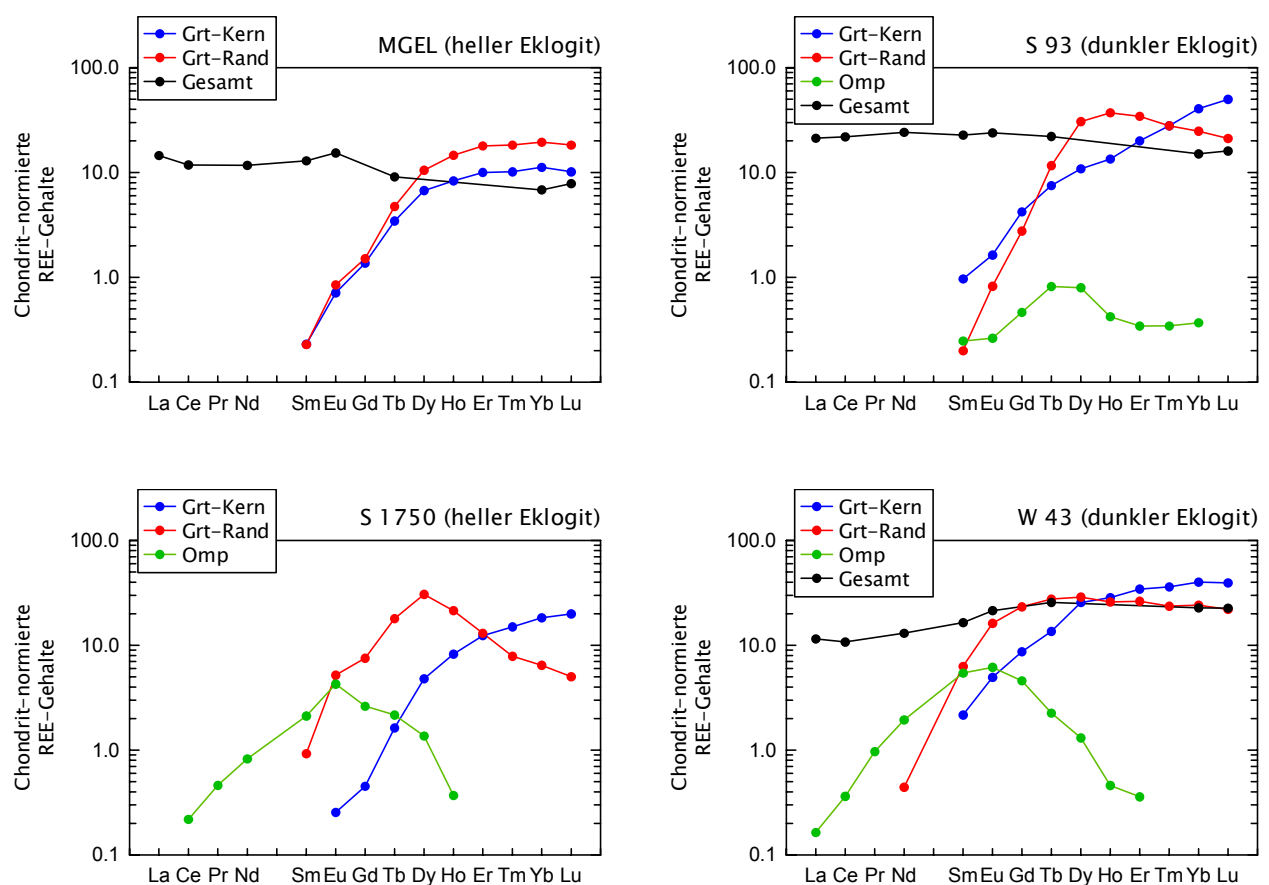


Abb. 37: Chondrit-normierte REE-Gehalte in verschiedenen Mineralen aus Eklogiten unterschiedlicher Lokalitäten (Gesamtgesteinsdaten von Stosch (unveröffentlicht))

In den **Granatkernen** ist zwischen La und Lu ein stetiger Konzentrationsanstieg zu beobachten, der im Bereich der HREE leicht abflacht (Abb. 37). Die maximalen Gehalte in den **Granaträndern** liegen dagegen zumeist im Feld der mittleren REE – bei gleichzeitig geringeren HREE-Konzentrationen. Demzufolge schneiden sich die REE-Kurven von Granatkernen und -rändern häufig, jedoch nicht immer. Diese Beobachtung konnte in Granaten aus Eklogitproben unterschiedlicher Lokalitäten gemacht werden.

Die sich kreuzenden REE-Muster sind die Folge einer gegenläufigen Zonierung von schweren und mittleren REE (Abb. 38, stellvertretend für eine Vielzahl von analysierten Granaten aus verschiedenen Lokalitäten):

Die Gehalte der schwersten REE (Yb und Lu) nehmen offenbar vom Kern zum Rand ab (Anhang, Tab. 6) – wie es für eine Rayleigh-Fraktionierung zu erwarten wäre. Die mittleren REE (Gd und Y, wobei Y^{3+} hier wegen seines mit Ho^{3+} nahezu identischen Ionenradius als Vertreter dieses Ions gelten darf) verhalten sich dagegen mit steigenden Gehalten vom Kern zum Rand konträr. Die Interpretation dieses Befundes erfolgt in Kapitel 6.

Die LREE in den Granaten waren – mit extrem geringen Konzentrationen von <10 ppb, zumal in den Granaten aus hellen Eklogiten – in Karlsruhe mit LA-ICP-MS nicht meßbar (Anhang, Tab. 7). Die erzielten Signale (bei $50 \mu\text{m}$ Strahldurchmesser) lagen meist nur unerheblich oberhalb des Gas-Hintergrunds, der ausgerechnet bei dieser Elementgruppe mit manchmal mehreren hundert "counts per second" (cps) ungewöhnlich hoch war. Nach Ausschluß von 1. Kontamination der Verbrauchsmaterialien (Schläuche, Cones, Glasprodukte) und 2. Verunreinigung des Gases konnte leider keine Ursache für

den hohen Untergrund gefunden werden.

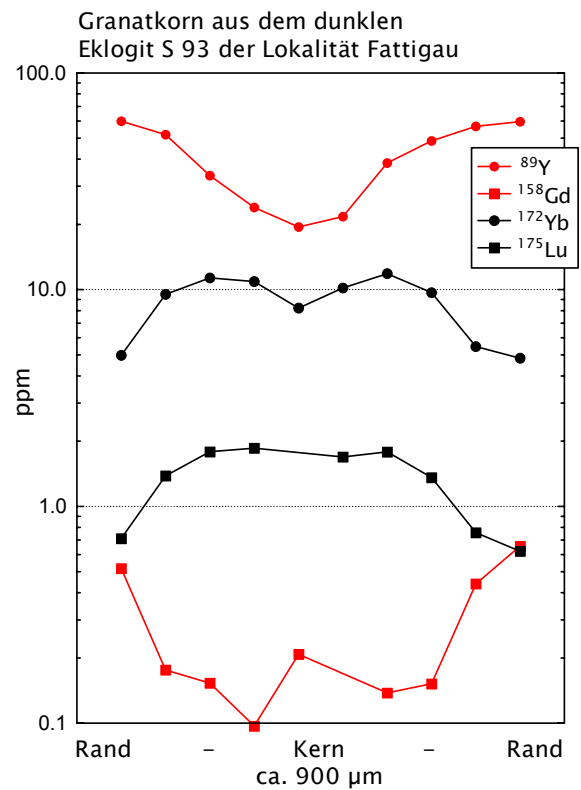


Abb. 38: Kern-Rand-Variationen: Gegenläufige Zonierung von schweren (Yb, Lu) und mittleren REE (Y, Gd) in einem Granatkorn (Probe S 93: dunkler Eklogit aus Fattigau)

Zoisite

Als LREE-Träger (s. Punkt 4, S. 56) kommt sicherlich Zoisit in Betracht, der primär mit den übrigen Eklogitmineralen gewachsen ist (Okrusch et al. 1990), aber auch – wie bereits beschrieben – sekundär in den Reaktionsrändern der Granate auftritt. Daneben kann auch Plagioklas als LREE-Träger auftreten, jedoch setzt die Anwesenheit von Plagioklas einen bereits begonnenen Abbau des Eklogits voraus.

Um auch Zoisite auf ihre REE-Konzentrationen überprüfen zu können, wurden von G. Roller Separate angefertigt (s. dazu auch Kap. 3.2 und 3.7). Die wenigen ausgelesenen (mitunter nur vermeintlichen) Zoisite wurde zusammen mit einem Einbettungsmittel

auf einen Glas-Objektträger aufgebracht (K. Nikoloski, Präparator des Instituts für Mineralogie und Geochemie) und mit LA-ICP-MS analysiert. Wegen der analytischen Probleme bezüglich der Zahl an Wiederholungsmessungen pro Zeiteinheit (vgl. Kap. 3.6) konnten jedoch keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden, da die leistenförmigen Zoisite weniger als 100 μm stark und zudem vielfach während der Präparation in das Einbettungsmittel eingesunken waren, welches demzufolge häufig zunächst durchschossen werden mußte. Die erzielten Signale waren sehr unruhig, nur wenige Runs konnten eindeutig den Zoisiten zugeordnet werden, und quantitative Analysen waren unter diesen Umständen nicht möglich.

Bei Betrachtung der nur kurzen Abschnitte relativer Signalkonstanz ergab jedoch der Versuch einer Quantifizierung – bei aller Vorsicht –, daß die LREE-Konzentrationen in den Zoisiten nicht im geforderten dreistelligen ppm-Bereich lagen.

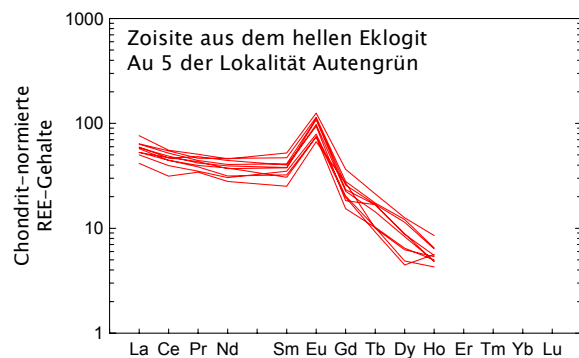


Abb. 39: Chondrit-normierte REE-Gehalte in Zoisitpreparaten aus einer Zoisit-reichen Probe (10 Punktmessungen) (Probe Au 5: heller Eklogit aus Autengrün)

Da der Zoisitanteil auch in der Zoisit-reichen Probe Au 5 aus Autengrün (Abb. 39) wenige Prozent sicher nicht übersteigt, müßten die La- und Ce-Gehalte in den Zoisiten etwa 150- bis 200fach chondritisch sein,

um die Zoisite als Hauptträger der LREE zu bestätigen. Als Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen sind die Gehalte an La und Ce jedoch nur etwa 30- bis 80-mal so hoch wie in den Chondriten (Abb. 39). Möglicherweise kommen als weitere LREE-Träger nicht analysierte Spurenminerale, wie z. B. Allanit, in Betracht (Franz et al. 1986).

Pyroxene/Omphacite

Die Pyroxene aller Lokalitäten sind bezüglich ihrer Haupt- und auch Spurenelementzusammensetzung homogen (ohne Abb.). Mittels LA-ICP-MS konnten keine Variationen – weder der REE noch der HFSE ("High Field Strength Elements") – ermittelt werden (Anhang, Tab. 6).

Die REE-Muster der Omphacite (Abb. 37) sind repräsentativ für die Pyroxene der Münchberg-Eklogite. Ihre geringen Gehalte an HREE überraschen nicht, da Granat der Hauptträger dieser Elementgruppe ist. Neben dem Maximum bei mittleren REE in den Omphaciten (s. Punkt 3, S. 56) fallen aber einerseits der niedrige Gesamtgehalt an REE, andererseits eine deutliche Verarmung an LREE auf, denn metamorphe Pyroxene enthalten typischerweise hohe LREE-Konzentrationen (Stosch & Lugmair 1990). Beispielsweise zeigen die Pyroxene der granulitischen Xenolithe mitunter etwa 30- bis 40-mal höhere LREE-Gehalte als die Chondrite (Kap. 5.5). Für den Mangel an REE – und vor allem an LREE – in den Münchberg-Omphaciten sind daher – neben dem bereits erwähnten LREE-reichen Zoisit – wahrscheinlich eine oder mehrere weitere Mineralphasen verantwortlich, die diese Elemente wesentlich stärker fraktionieren als Klinopyroxen, der anderenfalls der dominierende LREE-Träger gewesen wäre.

5.4 Granulite – Hauptelementgehalte

Wie bereits erwähnt, existieren von den granulitischen Eifel-Xenolithen vielfach keine Gesamtgehaltsanalysen, da es sich bei den bereits zu Beginn der Dissertation vorhandenen wenigen Proben häufig um Dünnschliffe bzw. eingebettete Körnerpräparate handelte (Kap. 4.4.1 + 4.5). Bei den Granuliten mußte deshalb auf die für die Münchberg-Eklogite durchgeführten Mineralberechnungen (Kap. 5.2.1) verzichtet werden.

Die Hauptelementzusammensetzung der Granate ist – sofern sie Bestandteil der Paragenese sind – weitgehend homogen.

Loock et al. (1990) berichten jedoch von Hauptelementzonierungen in Ortho- und Klinopyroxenen sowie Plagioklasen bezüglich Ca und Al. Abbildung 40 (Daten von Loock et al. 1990) zeigt die Al_2O_3 - und CaO-Gehalte in Kernen und Rändern von Klinto- und Orthopyroxenen aus den Proben S 16, S 35 und S 1. Die Autoren meinen, in den beobachteten Elementvariationen zwischen Kern und Rand (gleichbleibend, zunehmend oder abnehmend) Hinweise auf eine späte Aufheizung der granulitischen Xenolithe entdecken zu können (Kap. 4.3.1), und sehen Anzeichen für zunehmende Temperaturen von Probe S 16 über S 35 bis S 1.

Die Hauptelementanalysen und Verteilungsbilder der eigenen Granulitproben erbrachten allerdings, anders als es die Literaturhinweise erwarten ließen, keine Hinweise auf eine chemische Hauptelementzonierung der Minerale. Jedoch wurden in dieser Arbeit auch andere als die von Loock et al. (1990) bearbeiteten Proben untersucht.

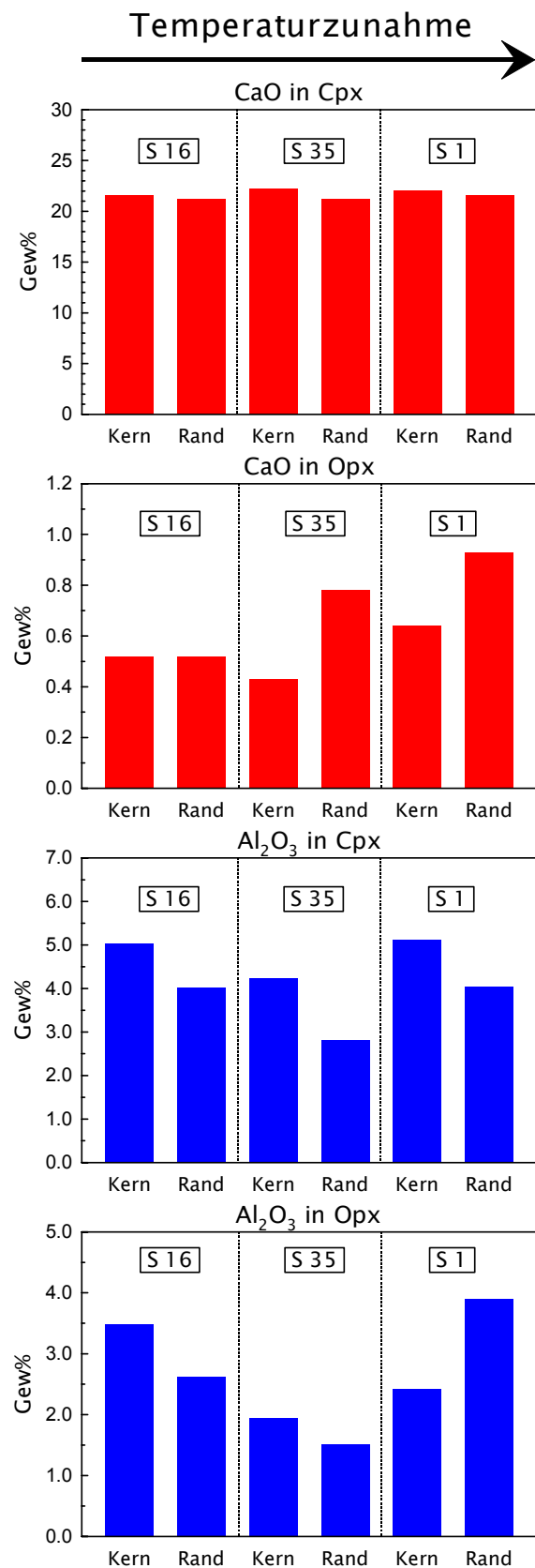


Abb. 40: Kern-Rand-Variationen: CaO- und Al_2O_3 -Gehalte in Kernen und Rändern von Cpx und Opx der Granulitproben S 16, S 35 und S 1 (Daten von Loock et al. 1990)

5.5 Granulite – Spurenelementgehalte

Die Spurenelementgehalte der Minerale in den untersuchten Granulitproben sind erheblich höher als in den Münchberg-Eklogiten, u. a. daran zu erkennen, daß selbst die Granate LREE in meßbaren Konzentrationen enthalten (Abb. 41).

In Abbildung 41 sind einige REE-Muster der wichtigsten Granulitminerale Granat, Klinopyroxen und Plagioklas aufgetragen:

- Im Granat ist zwischen La und Lu der charakteristische stetige Konzentrationsanstieg zu beobachten, der im Bereich der HREE leicht abflacht.
- Die Cpx weisen mit hohen Gehalten an REE – vor allem an LREE – eine für Pyroxene weit typischere Elementverteilung als die Omphacite der Münchberg-Eklogite auf.
- Plagioklas zeigt eine für dieses Mineral typische ausgeprägte positive Eu-Anomalie.

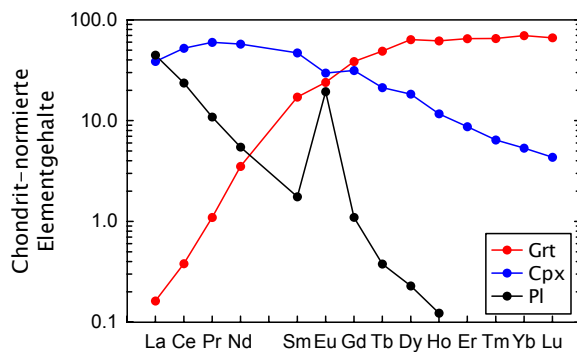


Abb. 41: Chondrit-normierte REE-Gehalte in Granat, Cpx und Plagioklas (Probe S 54: Granulit)

REE-Elementprofile belegen überraschenderweise in den vermeintlich homogenen Granaten gelegentlich Zonierungen mit steigenden HREE-Konzentrationen vom Kern zum Rand (Abb. 42). Dies ist allerdings eine seltene Beobachtung. Ein ähnliches Verhalten konnte bei keinem anderen Spurenelement in den

Granaten beobachtet werden, insbesondere die Verteilung der leichten und mittleren REE ist stets homogen.

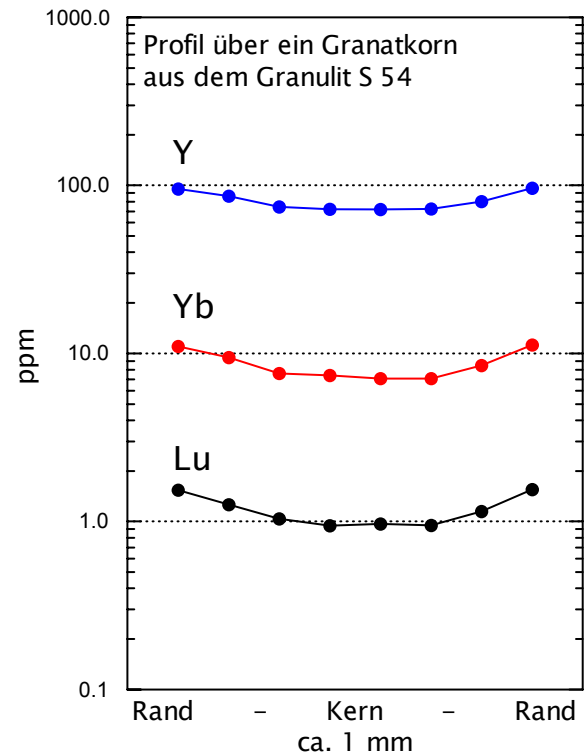


Abb. 42: Kern-Rand-Variationen: HREE-Gehalte in einem Granatkorn (Probe S 54: Granulit)

Auch die übrigen Mineralphasen der Granulite sind bezüglich ihrer Spurenelementverteilung weitestgehend homogen. Ist dennoch eine Variation erkennbar, so verläßt diese kaum die statistische Schwankungsbreite der Analysemerhode:

So scheinen in manchen Proben z. B. die LREE-Gehalte der Klinopyroxene vom Kern zum Rand abzunehmen. Die HREE dagegen sind im Cpx in aller Regel homogen verteilt.

6. DISKUSSION

6.1 Die Eklogite des Münchberger Gneisgebietes

Zusammengefaßt interessieren bezüglich der Münchberg-Eklogite folgende Fragen:

1. Wie ist die Haupt- und Spurenelementzonierung der Granate im Hinblick auf ihre metamorphe Genese zu deuten?
2. Wie ist insbesondere die gegenläufige Zonierung der mittleren und schweren Seltenen Erden (REE) zu erklären?
3. Können ortsaufgelöste LA-ICP-MS-Messungen die – inhomogenen – Granate der Münchberg-Eklogite differenzierter darstellen, als es die Lösungsanalytik vermag? Bedürfen demzufolge in früheren Arbeiten (Stosch & Lugmair 1990) aus Sm/Nd-Isotopenverhältnissen ermittelte Altersdatierungen von Granaten eventuell einer Korrektur?
4. Geben die Zonierungen Hinweise auf die Diffusionsgeschwindigkeit der gemessenen Elemente oder auf die Dauer der Metamorphose?
5. Lassen sich schließlich – am Beispiel der Eklogite – anhand experimenteller Systeme entwickelte Vorstellungen über die kristalchemischen Einflüsse auf die Spurenelementverteilung auf natürliche metamorphe Systeme übertragen?

Zur Beantwortung dieser Fragen, sollen zunächst

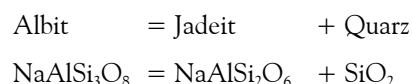
- die p-T-Bedingungen bei der Metamorphose der Münchberg-Eklogite betrachtet sowie
- mögliche Abhängigkeiten der Haupt- und Spurenelementverteilungen in Omphacit und Granat von den Parametern p, T, X aufgezeigt werden.

6.1.1 Druck (p)

Druckabschätzungen mit Hilfe der Geobarometrie gestalten sich in der Petrologie schwierig, weil es

kaum geeignete druckempfindliche Reaktionen gibt, die zugleich weitgehend temperaturunempfindlich sind. Häufig ist es lediglich möglich, durch An- oder Abwesenheit eines Minerals Maximal- bzw. Minimaldrücke anzugeben (z. B. Philpotts 1990). Bei Eklogiten kommt erschwerend hinzu, daß das Gestein im wesentlichen lediglich aus zwei Mineralen besteht, wodurch die Anzahl möglicher, geobarometrisch nutzbarer Reaktionen einschränkt ist.

Ein für die Münchberg-Eklogite anwendbares Geobarometer ist das sogenannte Jadeit-Barometer (Holland 1980), das auf folgender Reaktion beruht



Es gilt für den Temperaturbereich 600 – 1200°C, kann allerdings für Eklogite (frei von Plagioklas) lediglich dann Informationen über den Mindestdruck liefern, wenn Quarz anwesend ist – welcher jedoch in allen untersuchten Proben vorliegt. Unter Berücksichtigung des Jadeitgehalts in den Omphaciten, nach eigenen Analysen etwa 20 – 40% (O'Brien 1993 berichtet von bis zu 67%), errechnet sich bei durchschnittlichen Temperaturen von etwa 615°C (vgl. Kap. 6.1.2) ein Minimaldruck von ca. 12 – 15 kbar. Da jedoch in der Eklogitfazies – bei Anwesenheit von Omphacit und Disthen – das Stabilitätsfeld von Paragonit überschritten ist (Okrusch et al. 1990), darf ein Druck von mindestens 20 kbar angenommen werden. Dies ist indes lediglich eine naheliegende Vermutung, die im übrigen eine hohe H₂O-Aktivität voraussetzt.

Da offenbar Mangel an brauchbaren Barometern besteht, welche Austauschreaktionen der Hauptelemente zur Grundlage haben, suchen Bea et al. (1997) in der Spurenelementverteilung zwischen Mineralphasen eine druckabhängige Beziehung. Die

Autoren kommen an Hand von LA-ICP-MS-Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß Granate mit zunehmendem Druck dazu neigen, REE-Ionen mit größerem Radius aufzunehmen, wobei Parameter wie Temperatur, Granat- oder Gesamtgesteinszusammensetzung vernachlässigbar seien – d. h. eine rein druckabhängige Reaktion. In einer einfachen, empirisch gewonnenen Formel, die das durchschnittliche Gd/Dy-Verhältnis in den Granaten einbezieht, glauben die Autoren ein Geobarometer gefunden zu haben:

$$p = 3.6 + 5.6 \cdot \text{Gd/Dy}$$

Abbildung 43 vergleicht Granate zweier Granulite mit dem Kern- und Randbereich eines Granats aus einem Eklogit. Die errechneten Drücke für die Entstehung der Granulite (s. Kap. 6.2) liegen mit etwa 6 kbar im unteren Bereich des Möglichen (Loock et al. 1990 geben einen Maximaldruck von ca. 9 kbar an). Da sie zweifellos geringer als die Drücke bei der Eklogitbildung sein müßten, sind die errechneten Eklogitdrücke (4.2 – 4.5 kbar) somit ganz offensichtlich falsch.

Bea et al. (1997) eichen ihr Barometer mit Proben,

- bei denen es sich um Metapelite handelt,
- die sich bei einem Druck von 4 – 9 kbar bildeten,
- in denen Minerale anwesend sind, die leichte Seltene Erden (LREE) enthalten.

Deshalb war zu prüfen, ob das Barometer auch für andere Gesteine und andere p-T-Bedingungen brauchbar ist, denn

- Die Granulite und Eklogite sind Metabasite.
- Der für die Bildung von Eklogiten benötigte Druck von 20 kbar übersteigt deutlich den von den Autoren angegebenen Druckbereich.

Jedoch sind in den Granuliten und Eklogiten – mit Vertretern der Epidotgruppe – die von den Autoren

"geforderten" LREE-Träger anwesend.

Also sollte, auch wenn der angegebene Druckbereich weit überschritten wird, zumindest

$$\text{Gd/Dy}_{(\text{Granat in Eklogit})} > \text{Gd/Dy}_{(\text{Granat in Granulit})}$$

gelten. Dies trifft aber nicht zu, was bei der Berechnung zu sogar geringeren und damit falschen Drücken für die Eklogitisierung führte.

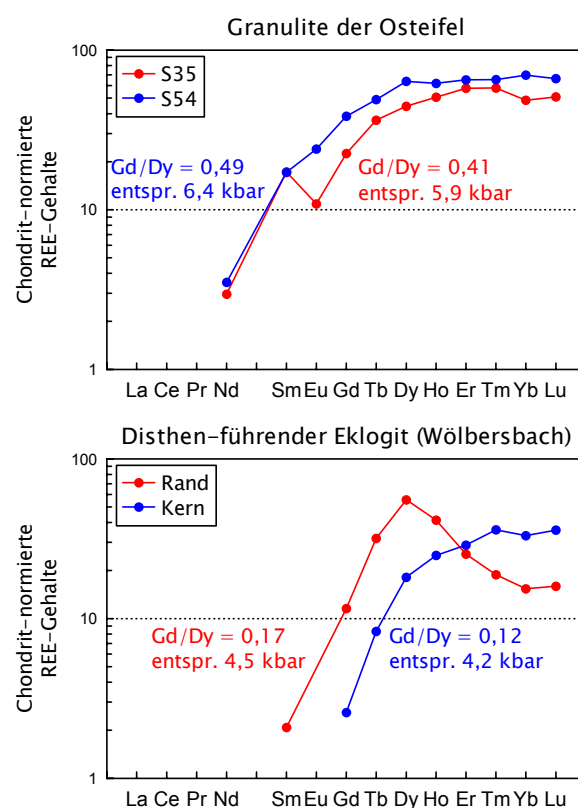


Abb. 43: Metamorphe Drücke von Granuliten und Eklogiten:

Dargestellt sind die Zusammensetzungen der zur Berechnung zu Grunde gelegten Granate (Berechnung nach Bea et al. 1997:

$$p = 3.6 + 5.6 \cdot \text{Gd/Dy}$$

Die von Bea et al. (1997) postulierte Druckabhängigkeit der Gd/Dy-Verhältnisse in Granaten kann daher durch vorliegende Proben nicht bestätigt werden. Die

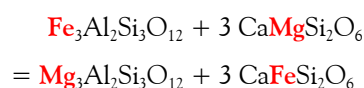
Anwendbarkeit dieses Barometers wird darüber hinaus generell bezweifelt, da die völlige Vernachlässigung des Einflusses von Phasen- und/oder Matrixzusammensetzungen – im Zusammenhang mit geothermometrischen Überlegungen – gegen jede thermodynamische Erfahrung spricht.

6.1.2 Temperatur (T)

Univariante Gleichgewichtsreaktionen erlauben die Festlegung einer Temperaturober- und -untergrenze für den Höhepunkt der Eklogitisierung:

Da keine Schmelzbildung stattgefunden hat, stellt der wassergesättigte Basaltsolidus bei $p = 20$ kbar mit etwa 680°C die "untere Temperaturobergrenze" dar. Eine Wassersättigung ist jedoch nicht wahrscheinlich, weshalb maximale Temperaturen $>700^\circ\text{C}$ anzunehmen sind. Die untere Temperaturgrenze liegt bei ca. 560°C – der unteren Stabilitätsgrenze der in den Proben auftretenden Paragenese Zoisit + Disthen + Quarz folgend (Okrusch et al. 1990).

Für eine genauere geothermometrische Berechnung von Eklogitbildungstemperaturen bietet sich die temperaturabhängige Fe^{2+}/Mg -Verteilung zwischen Granat und Omphacit an. Dazu werden jeweils der Rand eines zonierten Granatkorns und ein benachbartes (stets homogenes) Omphacitkorn zu einem Paar zusammengefaßt und bezüglich ihrer Fe^{2+} - und Mg-Gehalte/-Verteilung verglichen.



Im Zusammenhang mit Mg/Fe^{2+} -Thermometern ist jedoch häufig ein großer Schwankungsbereich der errechneten Temperaturen zu beobachten (z. B. O'Brien 1993). Dies wird darauf zurückgeführt, daß der Fe^{3+} -Gehalt der beteiligten Phasen, der – wie bei allen derartigen Berechnungsmethoden – nur bei

Vorliegen idealer stöchiometrischer Verhältnisse exakt ermittelt werden kann, in natürlichen, nicht-stöchiometrisch zusammengesetzten Proben nicht präzise zu berechnen ist.

Von der Vielzahl derartiger Geothermometer (z. B. Ellis & Green 1979, Krogh 1988, Pattison & Newton 1989) soll in dieser Arbeit die empirische Formel von Ai (1994) zur Anwendung kommen, dessen Thermometer insbesondere auf Proben der unteren Kruste und des oberen Mantels ausdrücklich anwendbar ist. Hierbei stellen die Ca-Konzentration in den Granaten $[X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}}]$ und die Mg-Zahl Mg# die den Verteilungskoeffizienten K_d beeinflussenden Größen dar:

$$T(\text{K}) = \left\{ -1629 [X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}}]^2 + 3648.55 [X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}}] - 6.59 [\text{Mg\# (Gt)}] + 1987.98 + 17.66 P (\text{kbar}) \right\} / (\ln K_d + 1.076)$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } [X_{\text{Ca}}^{\text{Gt}}] &= \text{Ca} / (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn}) \\ \text{Mg\#} &= 100 \text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Fe}) \\ K_d &= (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Gt}} / (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Cpx}} \\ &\text{jeweils Formeleinheiten} \end{aligned}$$

Für etwa 70 Granat-Omphacit-Paare aus Proben unterschiedlicher Lokalitäten erfolgten Temperaturberechnungen für $p = 20$ kbar nach Ai (1994), wobei streng auf die Plausibilität der Zusammensetzungen geachtet wurde. Dennoch streuen die Werte stark (Abb. 44). Zudem liegen sie z. T. mit $<560^\circ\text{C}$ bzw. $>700^\circ\text{C}$ außerhalb des vermuteten Stabilitätsfeldes und sind damit unglaubwürdig.

Um den erwähnten Einfluß des Fe^{3+} -Gehaltes auf die Temperaturberechnung abschätzen zu können, wurden die Analysen eines zonierten Granats mit denen eines benachbarten (homogenen) Omphacits "gepaart" (Abb. 45).

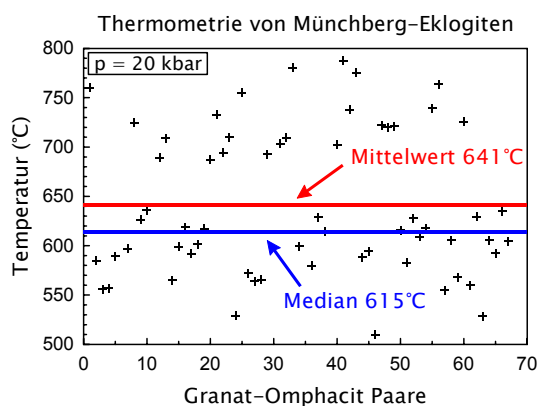


Abb. 44: Errechnete Temperaturen (nach Ai 1994) für Münchberg-Eklogite an Hand von benachbarten Granat-Omphacit-Paaren aus verschiedenen Lokalitäten ($p = 20$ kbar)

Tatsächlich ergeben sich beträchtliche Unterschiede in der Temperaturberechnung ohne und mit Berücksichtigung des im Vorfeld ermittelten Fe^{3+} -Gehaltes (nach Droop 1987), wobei letztere offensichtlich viel zu niedrige Temperaturen erbringt (Abb. 45). Folglich bietet es sich an, das gesamte Eisen aus Granaten und Omphaciten als 2-wertig zu behandeln. Dennoch zeigt dieses Beispiel die Empfindlichkeit des Thermometers bezüglich des Oxidationszustands des Eisens, und die Streuung der ermittelten Temperaturen in Abbildung 44 verwundert nicht.

Als alternative Erklärung für die streuenden Werte kommt sicherlich in Betracht, daß die Temperaturberechnung darauf basiert, daß die Elementverhältnisse seit der Zeit der Eklogitbildung bis heute unverändert vorliegen, d. h. daß von den heutigen Elementverhältnissen auf damalige Bildungstemperaturen geschlossen werden kann. Das muß jedoch nicht unbedingt der Fall sein, denn z. B. könnte eine spätere metamorphe Überprägung stattgefunden und die Elementverhältnisse verändert haben. (Für die amphibolitfazielle Überprägung ist dagegen eine kaum veränderte Temperatur bei halbem Druck anzunehmen.)

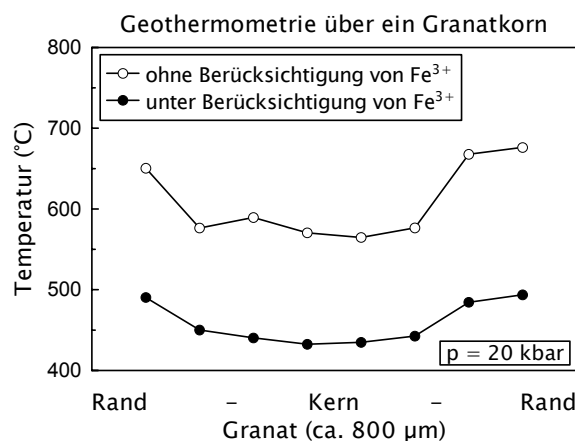


Abb. 45: Errechnete Temperaturen (nach Ai 1994) für Münchberg-Eklogite an Hand eines zonierten Granat- und eines benachbarten homogenen Omphacitkorns ($p = 20$ kbar)
(Probe S 93: dunkler Eklogit aus Fattigau)

Da der Median ein bei stark schwankenden Meßwerten unempfindlicheres Maß für den Durchschnitt als das arithmetische Mittel darstellt, werden als durchschnittliche Temperatur für die Eklogitisierung des Münchberger Gneisgebietes ca. 615°C angenommen (Abb. 44). Am Höhepunkt der Metamorphose mögen lokal auch höhere Temperaturen erreicht worden sein, wie die Entstehungstemperaturen der Granatränder in Abbildung 45 vermuten lassen.

Die Temperatur beeinflusst den Verteilungskoeffizienten D_i von Spurenelementen zwischen Phasen nach

$$RT \ln D_i = -\Delta H_R + T\Delta S_R - (P-1)\Delta V_R$$

mit: R = Gaskonstante
 T = Temperatur [K]
 D_i = Verteilungskoeffizient des Spurenelements i
 P = Druck [bar]
 $\Delta H_R, \Delta S_R, \Delta V_R$ = Enthalpie-, Entropie-, Volumenänderung während der Reaktion

Die Formel gilt jedoch nur für ideale Mischkristalle, in denen die betreffenden Elemente dem Henry'schen Gesetz folgen, welches besagt: Bei gering konzentrierten Elementen (Spurenelementen) ist deren Konzentration (X) ihrer Aktivität (a) proportional, d. h. der Aktivitätskoeffizient (k) bleibt konstant ($a = k \cdot X$). Für Temperaturberechnungen aus Spurenelementverteilungen in natürlichen Mineralen ist die Formel nicht ausreichend.

In einer Untersuchung der Faktoren, die auf die Spurenelementverteilung zwischen Granat-Biotit-Paaren aus Metamorphiten unterschiedlicher Fazies Einfluß nehmen, stellen Yang et al. (1999) Überlagerungen von Zusammensetzungs- und Temperaturfaktoren fest, die schwer voneinander zu trennen sind. Eine Nutzung der betrachteten Elemente (mittlere REE und weitere Schwermetalle) für geothermometrische Berechnungen schließen sie deshalb aus. Gleiches gilt sicherlich auch für Granat-Omphacit-Paare. Da es sich bei den Proben dieser Arbeit – im Gegensatz zu den von Yang et al. (1999) bearbeiteten – nicht um eine Suite metamorpher Gesteine aus verschiedenen Fazies handelt, ist auch hier eine Untersuchung der Beziehung zwischen Temperatur und Elementverteilung nicht erfolversprechend.

Einfache, zu Beginn dieses Kapitels 6.1.2 angestellte Überlegungen zu den Stabilitätsgrenzen von Mineralparagenesen ergeben ein nur wenig breiteres Temperaturintervall als die detaillierten geothermometrischen Berechnungen. Demzufolge ist eine weitergehende Begrenzung des Temperaturbereichs für die Münchberg-Eklogite mit herkömmlichen Geothermometern nicht möglich. Ebenso scheint der Austausch von Spurenelementen zwischen den Mineralen der hier bearbeiteten Proben zu stark von weiteren Faktoren (z. B. der Zusammensetzung) beeinflusst zu sein, um für geothermometrische Berechnungen zu

taugen. Jedoch ist Geothermometrie unter Verwendung von Spurenelementen sicher nicht grundsätzlich unmöglich (z. B. Stosch 1981).

6.1.3 Zusammensetzung (X)

Die Vermutung liegt nahe, daß die Hauptelementzusammensetzung bei der Verteilung von Spurenelementen zwischen festen Phasen eine entscheidende Rolle spielt. Im Gegensatz zu Schmelzen sitzen die Ionen in Mineralen auf relativ starren Gitterplätzen, d. h. nur diejenigen Spurenelemente können die Position von Hauptelementen einnehmen, deren Radien in etwa denen der Hauptelemente entsprechen. Verschiedenen Autoren zufolge (z. B. Harte & Kirkley 1997, Sassi et al. 2000), steht die REE-Verteilung zwischen Granat und Omphacit in Eklogiten in Beziehung zum Ca-Gehalt beider Minerale, da das Ca-Ion in beiden Phasen achtfach koordiniert auftritt und dessen Radius in dieser Koordination (0.112 nm) gut mit den meisten REE-Radien übereinstimmt (0.116 nm La – 0.098 Lu).

Zunächst soll jedoch untersucht werden, welche Beziehungen zwischen den Hauptelementen bestehen. Abbildung 46 zeigt die durchschnittlichen Gehalte [Formeleinheiten] an Ca, Al und Na in Omphaciten verschiedener Münchberg-Eklogite.

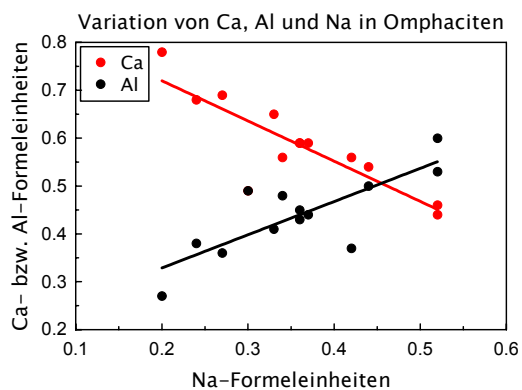


Abb. 46: Durchschnittliche Gehalte [Formeleinheiten] an Ca, Al und Na in Omphaciten verschiedener Münchberg-Eklogite

Da während der Jadeit-Substitution die 2-wertigen Kationen Ca, Fe und Mg (hier vertreten durch Ca) durch $\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+}$ ersetzt werden, sind – wie erwartet – Na und Al positiv korreliert, während Ca sowohl bezüglich Na als auch Al eine negative Korrelation zeigt.

Abbildung 47 zeigt die durchschnittlichen CaO-, FeO- und MgO-Konzentrationen in Omphaciten und Granaten aus Eklogiten verschiedener Lokalitäten. Die Gehalte an FeO sind in Granat und Omphacit offenkundig positiv korreliert. Gleiches trifft – wenn auch weniger deutlich – auf die MgO-Konzentrationen zu, wobei Granat-Omphacit-Paare mit hohen FeO-Gehalten (z. B. Wö 12) niedrige MgO-Gehalte aufweisen und umgekehrt (z. B. S 1750) – wodurch die Abhängigkeit der Hauptelementkonzentrationen in beiden Mineralen vom Gesamtgesteinschemismus zum Ausdruck kommt. Dagegen folgen die CaO-Konzentrationen in den Granat-Omphacit-Paaren keinem Trend. Knauer (1975) kommt in einer Arbeit über den Zonarbau in Granaten der Münchberg-Eklogite (Proben aus z. T. gleichen, z. T. unterschiedlichen Lokalitäten) zu sehr ähnlichen Ergebnissen.

Der molare Ca-Verteilungskoeffizient zwischen Klinopyroxen und Granat $D_{\text{Ca}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$ liegt in den Münchberg-Eklogiten hauptsächlich zwischen 0.6 und 0.8, nur die hellen Eklogite Mgel (0.94) und S 1750 (1.32) bilden Ausnahmen.

Harte & Kirkley (1997) analysieren mantelgebürtige Eklogite (Xenolithe) aus einer Kimberlitröhre (Südafrika), die mit $T > 1000^\circ\text{C}$ erheblich höheren Temperaturen als die Münchberg-Eklogite ausgesetzt waren. Die Autoren vertreten folgende Thesen:

1. Wenn der Ca-Gehalt bzw. das Verhältnis von Ca zu den übrigen 2-wertigen Kationen im Gesamtge-

stein ansteigt, so nimmt – wie erwartet – auch der Ca-Gehalt in Granat und Cpx zu.

2. Eine Erhöhung der Ca-Konzentration im Gesamtgestein macht sich stärker in Granat als in Cpx bemerkbar, so daß $D_{\text{Ca}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$ mit zunehmendem Ca-Gehalt sinkt.

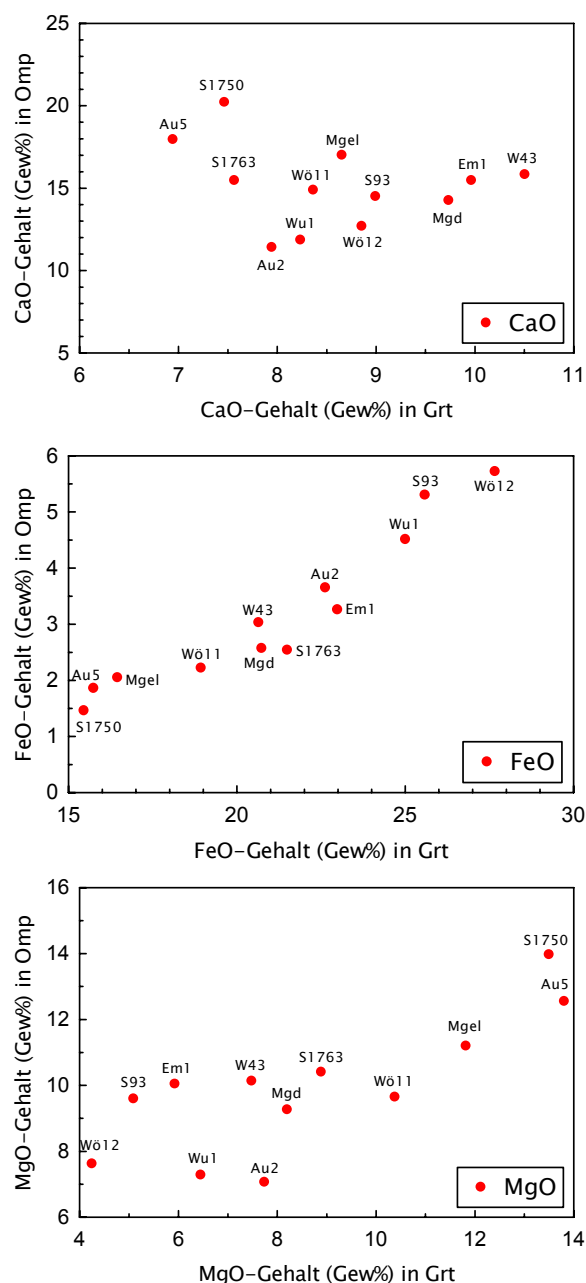


Abb. 47: Durchschnittliche CaO-, FeO- und MgO-Gehalte [Gew%] in Omphaciten und Granaten aus Eklogiten verschiedener Lokalitäten

3. Da der Einbau von REE infolge sehr ähnlicher Ionenradien in direktem Zusammenhang mit dem Ca-Einbau steht, gelten die Überlegungen aus Punkt 2 auch für die **REE-Verteilungskoeffizienten zwischen Cpx und Granat $D_{\text{REE}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$** : Mit steigendem Ca-Gehalt im Gesamtgestein und mithin in den Mineralen selbst baut also Granat gegenüber Cpx bevorzugt REE ein.
4. Diese Beziehungen lassen sich durch einfache Gleichungen ausdrücken

$$\ln D_{\text{REE}}(\text{Cpx}/\text{Grt}) = A \cdot (\ln D_{\text{Ca}}(\text{Cpx}/\text{Grt})) + B$$

A und B sind – für die von Harte & Kirkley (1997) untersuchten Hochtemperatur-Eklogite – empirisch gewonnene Konstanten für jedes REE, deren Werte mit steigenden REE-Ionenradien zunehmen. Tabelle 3 enthält die Konstanten A und B für verschiedenen REE – berechnet nach Harte & Kirkley (1997) für jeweils 12 Sauerstoffatome für Granat und Cpx auf der Basis ihrer molaren Ca-Gehalte. Sind A, B und $D_{\text{Ca}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$ bekannt, lassen sich daraus die REE-Verteilungskoeffizienten D_{REE} berechnen.

Tab. 3: Werte der Konstanten A und B für verschiedene REE

(berechnet nach Harte & Kirkley (1997) für jeweils 12 Sauerstoffatome für Granat und Cpx auf der Basis ihrer molaren Ca-Gehalte)

	Ionenradius (nm)	A	B
La	0.116	2.93	0.13
Ce	0.114	2.79	-0.01
Nd	0.111	2.28	-0.79
Sm	0.108	1.99	-1.84
Eu	0.107	2.00	-2.38
Tb	0.104	2.07	-3.50
Dy	0.103	2.08	-4.03
Y	0.102	1.81	-4.39
Ho	0.102	1.80	-4.23
Er	0.100	1.62	-4.41
Lu	0.098	0.77	-4.01

In Kapitel 5.3 wurde bereits erwähnt, daß die leichten und schweren REE in den Omphaciten der Münchberg-Eklogite äußerst gering konzentriert sind und in den Granaten nur wenige LREE-Gehalte gemessen werden konnten. Daher beschränken sich die folgenden Betrachtungen auf die Gehalte an mittleren REE.

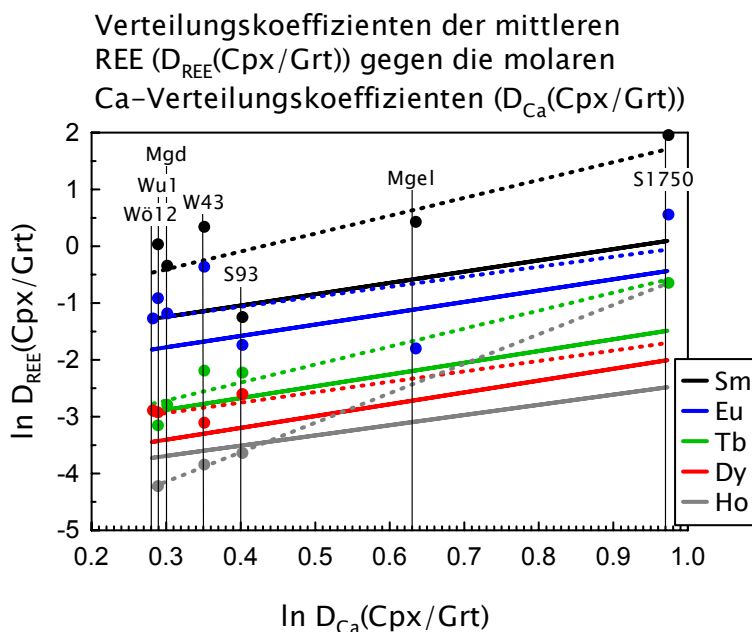
In Tabelle 4 wurden die $\ln D_{\text{Ca}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$ für sieben Eklogitproben ermittelt, um zu prüfen, ob sich die Aussagen o. g. Autoren auch auf andere Eklogittypen übertragen lassen. Ebenfalls sind die – gemäß der genannten Gleichung aus A- und B-Werten von Harte & Kirkley (1997) und eigenen Werten für $\ln D_{\text{Ca}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$ – berechneten Verteilungskoeffizienten der mittleren REE eingetragen (oberer Tabellenteil) und den durch LA-ICP-MS analytisch ermittelten durchschnittlichen REE-Verteilungskoeffizienten (unterer Tabellenteil) gegenübergestellt. Es wurde darauf geachtet, daß die D_{Ca} -Werte – soweit möglich – eine große Variationsbreite umfassen.

Tab. 4: Gegenüberstellung von per Formel berechneten und mit LA-ICP-MS gemessenen durchschnittlichen REE-Verteilungskoeffizienten in verschiedenen Münchberg-Eklogiten

nach genannter Formel berechnete Werte							
Probe	Mgd	Mgel	S1750	S93	W43	Wö12	Wu1
Eklogittyp	dunkel	hell	hell	dunkel	dunkel	hell	hell
$\ln D_{\text{Ca}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$	0.30	0.63	0.97	0.40	0.35	0.28	0.29
$\ln D_{\text{Sm}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$	-1.24	-0.58	0.09	-1.04	-1.14	-1.28	-1.27
$\ln D_{\text{Eu}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$	-1.78	-1.11	-0.44	-1.58	-1.68	-1.82	-1.80
$\ln D_{\text{Tb}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$	-2.88	-2.19	-1.49	-2.67	-2.78	-2.92	-2.90
$\ln D_{\text{Dy}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$	-3.41	-2.71	-2.01	-3.20	-3.30	-3.45	-3.43
$\ln D_{\text{Ho}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$	-3.69	-3.09	-2.48	-3.51	-3.60	-3.72	-3.71

mit LA-ICP-MS gemessene Durchschnittswerte							
Probe	Mgd	Mgel	S1750	S93	W43	Wö12	Wu1
Eklogittyp	dunkel	hell	hell	dunkel	dunkel	hell	hell
$\ln D_{\text{Ca}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$	0.30	0.63	0.97	0.40	0.35	0.28	0.29
$\ln D_{\text{Sm}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$	-0.32	0.46	1.98	-1.22	0.37		0.06
$\ln D_{\text{Eu}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$	-1.16	-1.77	0.58	-1.71	-0.34	-1.25	-0.89
$\ln D_{\text{Tb}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$	-2.76		-0.62	-2.20	-2.16		-3.13
$\ln D_{\text{Dy}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$				-2.58	-3.08	-2.86	-2.90
$\ln D_{\text{Ho}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$				-3.61	-3.82		-4.20

Abbildung 48 veranschaulicht die Daten aus Tabelle 4: Die durchgezogenen Linien geben die lineare Regression der nach der Formel von Harte & Kirkley (1997) errechneten Verteilungskoeffizienten D_{REE} für Sm, Eu, Tb, Dy und Ho an (oberer Tabellenteil). Die Punkte entsprechen den analytisch durch LA-ICP-MS ermittelten Koeffizienten dieser Elemente (unterer Tabellenteil), die gepunkteten Linien stellen lineare Regressionsgeraden dieser Meßwerte dar. Das Diagramm erlaubt folgende Beobachtungen:



1. Die von Harte & Kirkley (1997) vermutete positive Abhängigkeit der $D_{\text{REE}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$ von den $D_{\text{Ca}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$ wird durch die Granat-Omphacit-Paare der Münchberg-Eklogite bestätigt. Die Steigungen der berechneten Regressionsgeraden und der durch die Meßwerte ermittelten sind für Eu und Dy recht parallel. Die jeweiligen Regressionsgeraden für Sm, Tb und Ho weichen zwar voneinander ab, sind aber in jedem Fall deutlich positiv. Ebenso nimmt – wie vermutet – $D_{\text{REE}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$ mit wachsendem REE-Ionenradius zu. Es ist jedoch folgendes anzumerken:

- Es liegen nicht für alle Proben Meßwerte aller betrachteten Elemente vor.
- Die Meßwerte streuen stark.
- Einzelne Meßwerte (z. B. Eu in den Proben S93 und Mgel) fallen völlig aus dem Trend.
- Die meisten Meßwerte liegen im Bereich $\ln D_{\text{Ca}}(\text{Cpx}/\text{Grt}) < 0.4$.
- Würden die beiden Proben MGEL und S 1750 mit mittleren und hohen $\ln D_{\text{Ca}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$ -Werten nicht existieren, hätte sich z. B. für Sm keine ansteigende Regressionsgerade ergeben.

Abb. 48: Berechnete und mit LA-ICP-MS gemessene durchschnittliche REE-Verteilungskoeffizienten in verschiedenen Münchberg-Eklogiten (Daten aus Tab. 4)

- Punkte = analytisch durch LA-ICP-MS ermittelte Verteilungskoeffizienten von Sm, Eu, Tb, Dy und Ho
- gestrichelte Linien = Regressionsgeraden der gemessenen Verteilungskoeffizienten
- durchgezogene Linien = Regressionsgeraden der nach Harte & Kirkley (1997) berechneten Verteilungskoeffizienten

Da es sich jedoch um Mittelwerte von bekanntermaßen zonierten Granaten handelt, darf trotz der Einwände angenommen werden, daß die von den Autoren genannten Zusammenhänge auch für die Münchberg-Eklogite gelten.

2. Es fällt auf, daß die (gestrichelten) Geraden der gemessenen D_{REE} höher liegen als die jeweils dazugehörigen (durchgezogenen) Geraden der errechneten D_{REE} . Die damit – gegenüber den Münchberg-Eklogiten – durchweg niedrigeren $D_{\text{REE}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$ -Werte der von Harte & Kirkley (1997) bearbeiteten hochtemperierten Mantel-eklogite werden auf die großen Temperaturunterschiede bei der Bildung der Münchberg-Eklogite

und der Hochtemperatur-Eklogite zurückzuführen sein. Vermutlich finden die REE durch die thermische Ausdehnung des Kristallgitters bei höheren Temperaturen eine größere Akzeptanz in der Granatstruktur, wodurch sich die geringeren $D_{\text{REE}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$ -Werte erklären ließen.

Falls sich auch für andere, unterschiedlich temperierte Eklogite zeigen läßt, daß bei gleicher Steigung der analytisch ermittelten Regressionsgeraden für die verschiedenen REE der $D_{\text{REE}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$ -Wert eine Funktion der Temperatur während der Metamorphose ist, birgt diese Beobachtung möglicherweise das Potential für ein Geothermometer – zumindest für Eklogite.

Die in diesem Kapitel aufgezeigte deutliche Abhängigkeit der REE-Verteilung vom Ca-Gehalt der beteiligten Phasen hat ihre Ursache in ähnlichen Ionenradien und der Besetzung gleicher Gitterpositionen von Ca und den REE, d. h. in der Kristallchemie.

6.1.4 Kristallchemische Aspekte

In den folgenden Erläuterungen über die Theorie der Spurenelementverteilung ist der **einfache Verteilungskoeffizient** D_i stets zu betrachten als das Verhältnis von Massenanteilen zwischen zwei Phasen, hier zwischen zwei festen Mineralphasen (Beattie et al. 1993).

Durch die Fortschritte in der geochemischen Analytik führten in den letzten Jahren neuere Erkenntnisse über die Kontrollmechanismen des Spurenelementeinbaus zu quantitativen Modellierungen der Elementverteilung zwischen Gesteinsphasen. Das Modell von Wood & Blundy (1997) soll die REE-Verteilung zwischen Klinopyroxen und wasserfreier Silikatschmelze als Funktion der Parameter Druck (p), Temperatur (T), Zusammensetzung (X) – die maß-

geblich Einfluß auf die Verteilungskoeffizienten nehmen – vorhersagbar beschreiben.

Das Modell basiert auf folgenden Überlegungen von Brice (1975): Die Verformungsenergie für einen bestimmten Gitterplatz in einem kristallinen Material ist vom sogenannten Youngschen Modul E abhängig, welches – als Maß für das Verhältnis von mechanischem Streß und Verformung – die Dimension eines Drucks hat.

Nach Wood & Blundy (1997) lassen sich die Verteilungskoeffizienten D_i von Ionen, die in einem Mineral denselben Gitterplatz einnehmen, bei gegebenen p , T , X mit einer Parabel beschreiben, deren Maximum D_0 den höchstmöglichen Verteilungskoeffizienten angibt. Diesen Wert D_0 würde ein Ion annehmen, dessen Radius r_0 exakt den kristallographischen Abmessungen der Gitterposition entspricht.

$$D_i = D_0 \exp \left(\frac{-4 \pi E N_A \left[\frac{r_0}{2} (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right]}{R T} \right)$$

mit: D_i = Verteilungskoeffizient des Elements i für die betrachteten Phasen

D_0 = maximaler Verteilungskoeffizient

r_i = Ionenradius des Elements i

r_0 = idealer, den Gitterabmessungen entsprechender Ionenradius

E = Youngscher Modul der betreffenden Gitterposition (Maß für den mechanischen Streß bei Verformung des Gitters)

N_A = Avogadro-Zahl

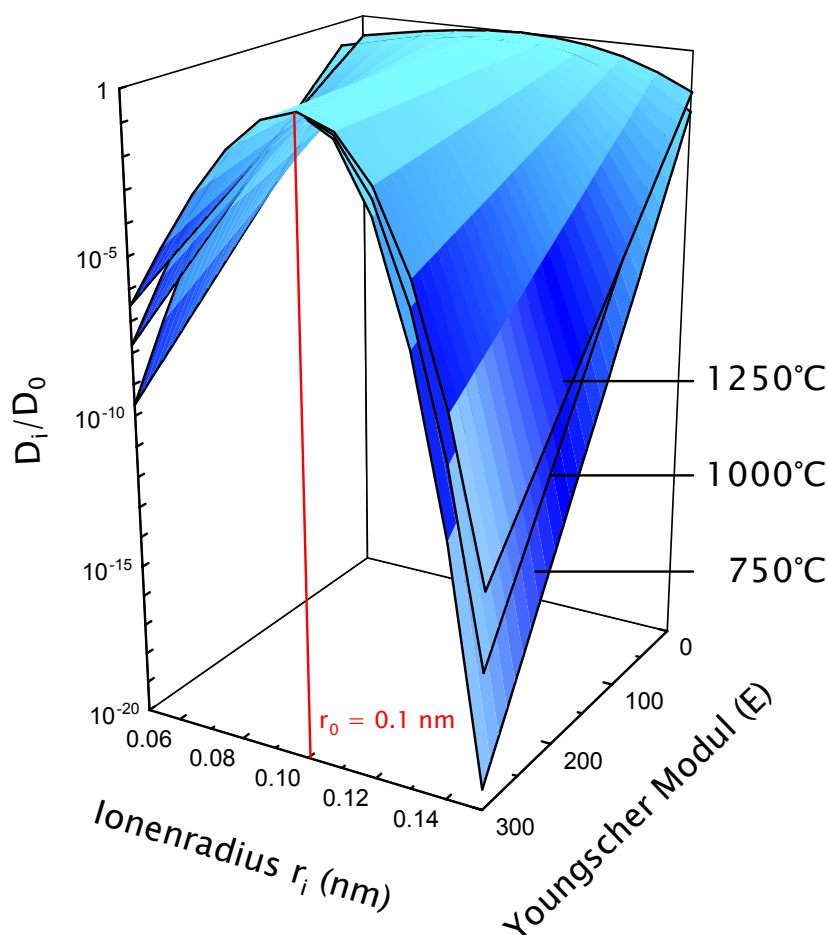
R = Gaskonstante

T = Temperatur [K]

Von r_0 abweichende Ionenradien erhöhen den Betrag des negativen Exponenten von D_0 , verringern damit den Verteilungskoeffizienten D_i und bewirken – mit zunehmender Differenz zwischen D_i und D_0 – eine immer stärkere Verformung des Gitters.

Die o. g. Formel und Abbildung 49 (Illustration der Formel) lassen folgende Beobachtungen zu:

1. Ein großes Ion ($r_i > 0.1$ nm) verformt das Kristallgitter stärker als ein kleines Ion ($r_i < 0.1$ nm). Die Folge ist eine gravierendere Verringerung des Verteilungskoeffizienten für zu große Ionen (kubischer Term in der Formel) – ersichtlich an der deutlich steileren rechten Flanke der Parabel in Abbildung 49.
2. Je größer der Youngsche Modul E ist, desto schmaler wird die Parabel. Je höher die Ladung des betrachteten Ions ist, desto größer wird seinerseits E , d. h. die Toleranz des Gitters für von r_0 abweichende Radien nimmt mit steigender Wertigkeit der Ionen ab.
3. Je geringer die Temperatur ist, desto stärker beeinflusst die Differenz der Ionenradien $r_i - r_0$ den Verteilungskoeffizienten D_i . Somit haben steigende Temperaturen eine ausgleichende Wirkung auf den Verteilungskoeffizienten zwischen verschiedenen Phasen – D_i nähert sich dem Wert 1 an.



Ionen gleicher Wertigkeit, deren Gitterplatz im Mineral bekannt und festgelegt ist – z. B. besetzen die REE stets die 8-fach koordinierte Position in Granaten –, eine Berechenbarkeit **aller** Verteilungskoeffizienten D_i dieser Ionengruppe, sofern nur **ein** Koeffizient bekannt ist. Das Modell wurde bereits vielfach erfolgreich experimentell für unterschiedliche Systeme überprüft (z. B. Klein et al. 1997, Klein et al. 2000, Bottazzi et al. 1999, van Westrenen et al. 2000): für verschiedene Minerale, Drücke, Temperaturen und Schmelzzusammensetzungen. Am Beispiel der Münchberg-Eklogite soll hier untersucht werden, ob das Modell mit gleichem Erfolg auf natürliche, metamorphe fest/fest-Systeme anwendbar ist.

Die Autoren (Wood & Blundy 1997, Blundy & Wood 1994) postulieren für eine Gruppe von

Abb. 49: Schematische Darstellung der Entwicklung des Verteilungskoeffizienten D_i in Abhängigkeit vom Youngschen Modul E und der Abweichung vom idealen Ionenradius r_0

Die Überprüfung des Modells anhand direkt gemessener $D_{\text{REE}}(\text{Cpx}/\text{Grt})$ erscheint nicht sinnvoll, denn der D_i -Wert bezeichnet in der Formel den Verteilungskoeffizienten eines Spurenelements zwischen Mineral und **Schmelze**. Letztere wird als ein passives Reservoir für Spurenelemente betrachtet; ihre Zusammensetzung und Struktur finden in der Formel keinerlei Berücksichtigung. D_0 , r_0 und E beziehen sich also auf **eine** beteiligte Festphase. Somit kann die Formel den Austausch von Spurenelementen zwischen **zwei** Festphasen nicht erfolgreich beschreiben.

Um das Problem zu umgehen, wurden zunächst Verteilungskoeffizienten D_i einiger REE zwischen Mineral und Gesteinsmatrix (= Gesamtgestein) – welche hier die Schmelzzusammensetzung in der Formel vertritt – ermittelt, und zwar jeweils für Omphacit und Granat. Dazu wurden durchschnittliche Zusammensetzungen von unzonierten Körnern sowie von Separaten aus Granatkernen bzw. -rändern verwendet (Analysen vom Institut für Mineralogie, Universität Frankfurt). Die Daten für die Gesamtgesteinszusammensetzungen, die gegebenenfalls interpoliert wurden, stammen von Stosch (nicht publiziert).

Eine theoretische Verteilung ergab sich dann durch Anpassung dieser D_i auf der Basis der Formel von Wood & Blundy (1997), nach der Methode der kleinsten Quadrate (Least Squares Fitting mit KyPlot, vgl. Kap. 5.2.1) – mit deren Hilfe, je nach zu Grunde gelegter Formel, Ausgleichsgeraden bzw. -kurven (Regressionen) für Meßwerte berechnet werden können.

Weiterhin wurde der ideale Radius r_0 nach den empirischen Gleichungen von van Westrenen et al. (1999) für Granat und von Wood & Blundy (1997) für Cpx bestimmt:

Granat:

$$r_0 [\text{\AA}] = 0.993 - 0.0628 \cdot X_{\text{Py}}$$

X_{Py} : modaler Pyropanteil im Granat

Omphacit:

$$r_0 [\text{\AA}] = 0.974 + 0.067 \cdot X_{\text{Ca}} - 0.051 \cdot X_{\text{Al}}$$

X_{Ca} : modaler Ca-Anteil in der M2-Position

X_{Al} : modaler Al-Anteil in der M1-Position

Für Granate aus Eklogiten der Lokalität Weißenstein (Pyropanteil von ca. 27%) ergibt sich mit einem berechneten r_0 von 0.0976 nm ein realistischer Wert nahe den Radien der schwersten REE. Der für die Omphacite (ca. 49% Ca in der M2-Position) berechnete Radius $r_0 = 0.0986$ nm entspricht dagegen nicht dem realen Wert, denn die Omphacite aller untersuchten Eklogitproben zeigen ein Verteilungsmaximum bei Eu oder Gd, also bei deutlich höheren Ionenradien. Ausgehend von der Vermutung, daß das REE mit dem höchsten Verteilungskoeffizienten den idealen Radius hat, wurde also dieser als r_0 angenommen und statt der empirisch gewonnenen Werte in die Gleichung eingesetzt.

Damit mußten nur noch E und D_0 durch o. g. Regression gewonnen werden. Allerdings ist nicht davon auszugehen, daß die derart ermittelten Werte reale Verteilungskoeffizienten darstellen. Dazu weichen natürliches Gestein und experimentelles Schmelzsystem bezüglich der physikalischen Eigenschaften der beteiligten Phasen und auch der herrschenden Temperaturen zu sehr voneinander ab.

Abbildung 50 veranschaulicht die Berechnungen am Beispiel der Probe S 1750 (heller Eklogit aus Silberbach) – wobei die nach

$$D_i(\text{Grt}/\text{Matrix}) / D_i(\text{Cpx}/\text{Matrix}) = D_i(\text{Grt}/\text{Cpx})$$

berechneten REE-Verteilungskoeffizienten zwischen Granatkernen und Omphaciten $D_i(\text{Grt/Cpx})$ ebenfalls berücksichtigt wurden (schwarze Regressionskurve). Es zeigen sich, wie erwartet, Abweichungen des Verlaufs der modellierten Verteilungskoeffizienten (Regressionskurven) von demjenigen der gemessenen Verteilungskoeffizienten (Punkte) – und zwar um so stärkere Abweichungen, je größer die Differenz zwischen den Ionenradien und dem als ideal angenommenen Radius r_0 ist. Insbesondere die tatsächliche LREE-Verteilung in den Omphaciten verläuft deutlich flacher als die modellierte. (Abweichungen vom parabolischen Kurvenverlauf – wie für die Granatränder (blaue Punkte) zu beobachten – können nicht modelliert werden.)

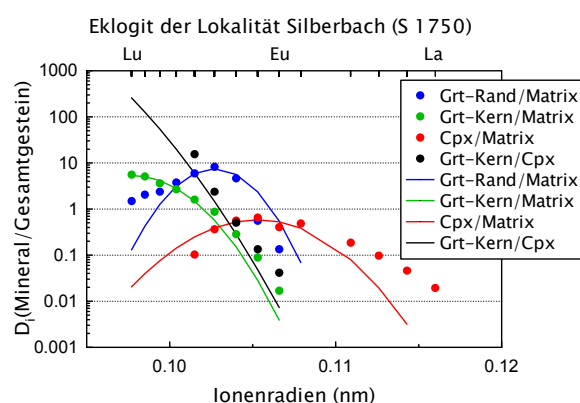


Abb. 50: $D_i(\text{Grt}/\text{Matrix})$, $D_i(\text{Cpx}/\text{Matrix})$, $D_i(\text{Grt}/\text{Cpx})$: Analytisch gewonnene (Punkte) und berechnete (Kurven) REE-Verteilungskoeffizienten zwischen Granaträndern, Granatkernen bzw. Omphaciten und dem Gesamtgestein (Matrix) sowie zwischen Granatkernen und Omphaciten
(Berechnungen der Regressionskurven nach der Formel von Wood & Blundy 1997)
(Probe S 1750: heller Eklogit aus Silberbach)

Dafür, daß sowohl die Granatränder als auch die Omphacite keine "normalen" REE-Verteilungsmuster zeigen, ist das Auftreten weiterer Mineralphasen

verantwortlich, die mit Granat und Omphacit bezüglich des REE-Einbaus konkurrieren. Deshalb überrascht es nicht, daß allenfalls die Modellierungen für die Granatkerne dem realen Verlauf der Verteilungskoeffizienten recht nahekommen.

Grundsätzlich sollte jedoch das Prinzip der Gitterverformung auch auf Metamorphite anwendbar sein, sofern diese eine weniger komplexe Geschichte als die Eklogite des Münchberger Gneisgebietes erlebt haben. So ist anzunehmen, daß sich das Modell sicherlich erfolgreicher an Hochtemperatur-Metamorphiten testen ließe, wobei vermutlich eine Modifizierung der Gleichung notwendig sein würde, die mit empirisch gewonnenen Faktoren nichtideales Verhalten in allen beteiligten Phasen berücksichtigt, wie z. B. in der Geothermobarometrie. Bezüglich magmatischer Systeme bemängeln z. B. Allan et al. (2001), daß auch Zusammensetzung und Struktur der Schmelze Eingang in das Modell finden sollten. Entsprechendes gilt natürlich um so mehr für metamorphe fest/fest-Systeme.

6.1.5 Granat-Zonierung

Wie bereits in Kapitel 5.2 erwähnt, variieren die Zonierungsmuster der Hauptelemente in den Granaten der Münchberg-Eklogite stark. Mehr oder weniger homogene Granate sind zwar häufig, daneben existieren jedoch ausgeprägt prograd zonierte (wachstumszonierte) Körner, wobei das Nebeneinander von zonierten und homogenen Granaten nicht nur in verschiedenen Lokalitäten, sondern mitunter im selben Dünnschliff zu finden ist. Die ebenfalls in vielen Granaten beobachteten inversen Zonierungen beschränken sich z. T. auf nur wenige Mikrometer des äußersten Kornrandes, reichen z. T. aber auch bis zum Kern der Körner, wodurch natürlich eventuelle ehemalige Wachstumszonierungen zerstört wurden.

Die inversen Zonierungen der Granatränder/Granate werden als retrogrades Ergebnis der nachfolgenden amphibolitfaziellen Metamorphose gedeutet. Eine Modellierung des retrograden Astes ist jedoch für Proben, in denen sich prograde und retrograde Zonierungen überlagern, problematisch, denn sie setzt voraus, daß der Granat am Höhepunkt der Metamorphose homogen war. Nur dann ist es nämlich möglich, das Zonierungsmuster ausschließlich auf retrograde Diffusionsprozesse zurückzuführen. Dies ist aber die Bedingung, um durch Kenntnis der Temperatur und der Diffusionskoeffizienten der betrachteten Elemente zu Informationen über die thermische Entwicklung nach dem Höhepunkt der Metamorphose zu gelangen (Geospeedometrie, z. B. Jaoul & Bejina 2001). Die umgekehrte Variante – aus der Abweichung der realen von der ehemaligen maximalen Wachstumszonierung in inhomogenen Granaten den Grad der Homogenisierung zu ermitteln – ist nicht möglich (Ayres & Vance 1997), weil zumindest in dieser Untersuchung nicht sichergestellt ist, daß die "wahre" Kernzusammensetzung analysiert wurde, denn die willkürlich durch die Mitte eines Mineralschnitts gelegten Profile dürften nur in seltenen Fällen einem "Äquatorschnitt" entsprechen und die tatsächlichen Maximal- bzw. Minimalkonzentrationen eines Elements im Kern erbracht haben (Kap. 5.2.2).

Der Weißenstein-Bohrkern zeigt im cm- bis m-Maßstab sehr verschiedene Stadien der Alterierung von frisch bis vollständig amphibolitisiert (Matthes et al. 1975). Diese Beobachtung, die Anwesenheit von Zoisit und Amphibol in den Mineralzwischenräumen (Abb. 36 in Kap. 5.2.2) und die kleinräumigen Variationen in den Zonierungsmustern weisen auf einen Einfluß von fluiden Phasen hin. Letztere bewirken, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der Elemente in den Mineralphasen nicht länger geschwindigkeitsbestimmend ist und daß die Anpassung an veränderte

p-T-Bedingungen in geologisch sehr kurzen Zeiträumen erfolgen kann.

Die uneinheitlichen, z. T. gegenläufigen Hauptelementzonierungen und der nicht zu quantifizierende Einfluß der Fluide erlauben vermutlich keine sinnvolle Modellierung der p-T-t-Geschichte. (Es steht jedoch fest, daß die Temperaturen während der gesamten Metamorphose zu niedrig waren, um eine vollständige chemische Homogenisierung der Granate allein als Folge der Temperatur zu bewirken. Mit letzterem ist nämlich unterhalb von ca. 800°C nicht zu rechnen (Duchêne et al. 1998).) Da allerdings der Einfluß von Fluiden auf retrograde Prozesse groß ist (s. o.), läßt ein völliges Fehlen von inversen Hauptelementzonierungen zumindest darauf schließen, daß solche Proben sicherlich fluidfreien oder -armen Bedingungen ausgesetzt waren. Dies ist übertragbar auf die Zonierung der REE.

Aus der Beobachtung, daß die Gehalte an schwersten REE (Yb, Lu) in den Granaträndern deutlich geringer als in den Kernen sind (Abb. 38 in Kap. 5.3, Abb. 51), ist eine Rayleigh-Fraktionierung (Kap. 5.1) für die HREE abzuleiten. Weil sie Granat bevorzugen, verarmt die Gesteinsmatrix rasch an diesen Elementen; deren Verhalten ist insofern vergleichbar mit dem des Mangans.

Für die mittleren REE zeigen die Granate eine weitaus geringere Präferenz (Abb. 38 in Kap. 5.3). Zu Beginn des Granatwachstums in der Amphibolitfazies (über welche die ehemaligen Basalte und Gabbros in die Eklogitfazies gelangten) traten nämlich z. B. noch Amphibole und Na-arme Pyroxene als Träger der mittleren REE auf. Erst mit dem Abbau dieser Minerale in der Eklogitfazies wurden Elemente wie Gd, Tb und Dy verstärkt in die Granate eingebaut, an deren jüngeren Wachstumszonen sich folglich ein deutlicher

Konzentrationszuwachs einstellen mußte. Abbildung 51 zeigt dieses Verhalten am Beispiel von Dy. Zum Vergleich sind die Konzentrationen der Elemente im Gesamtgestein angegeben.

Für die leichten Seltenen Erden (LREE, in Karlsruhe häufig nicht meßbar) erscheint eine von der Anwesenheit anderer Minerale abhängige Zonierung in den Granaten daher ebenfalls plausibel. Die Daten aus Frankfurt und Zürich zeigen, daß die LREE-Gehalte – ebenso wie diejenigen der mittleren REE – im Korn zum Rand hin zunehmen oder homogen sind.

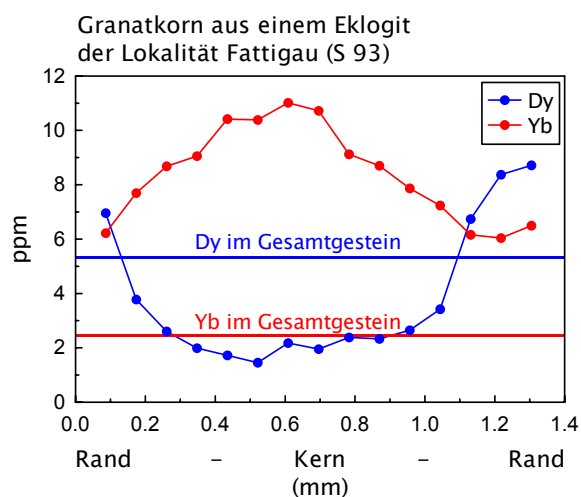


Abb. 51: Kern-Rand-Variationen: Gegenläufig zonierte Yb- und Dy-Gehalte in einem Granatkorn (Probe S 93: dunkler Eklogit aus Fattigau)

Infolge dieser Überlegungen sind die von Stosch & Lugmair (1990) durch Sm/Nd-Isotopenverhältnisse ermittelten Altersunterschiede von ca. 10 Ma zwischen Granatkernen und -rändern als geologisch relevant einzuschätzen. In den letzten Jahren sind jedoch einige Lu-Hf-Alter von Granat-führenden Metamorphiten publiziert wurden, die etwas höher liegen als o. g. Sm-Nd-Alter (z. B. Scherer et al. (2002) für die Münchberg-Eklogite; Lapen et al. (2003) für Ultrahochdruckgesteine aus den Südalpen) – was auf die durch Scherer et al. (2001) korrigierte

^{176}Lu -Zerfallskonstante zurückzuführen ist. Die Granate der Gesteine des MGG und der Südalpen zeigen z. T. erhebliche Lu-, manchmal auch Hf-Zonierungen (Abb. 52), obwohl Hf ungefähr in gleichem Maß auf Granate und Omphacite verteilt ist. (Rutil ist in diesen Eklogiten trotz seiner geringen Häufigkeit der wichtigste Hf-Träger; daher mag die Rutilbildung die randliche Hf-Verarmung im Granat verursachen).

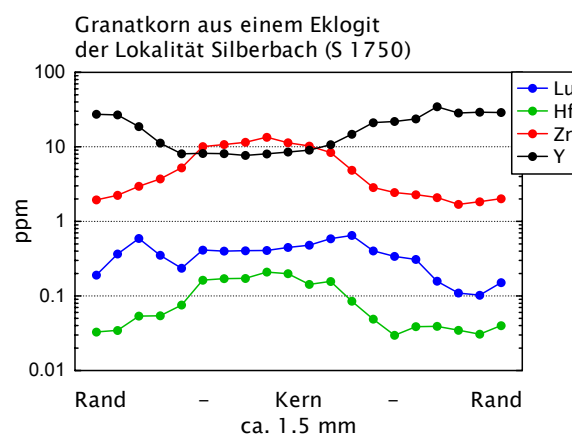


Abb. 52: Kern-Rand-Variationen: Zonierungsmuster in einem Granatkorn mit erhöhten Lu-, Hf- und Zr-Gehalten im Kern bei etwa konstantem Lu/Hf-Verhältnis (Probe S 1750: heller Eklogit aus Silberbach)

Lapen et al. (2003) vermuten – ohne über eigene diesbezügliche Meßergebnisse zu verfügen, denn Kerne und Ränder wurden in ihren Isotopenuntersuchungen nicht unterschieden –, daß

- das Lu/Hf-Verhältnis von Kern zu Rand im Granat drastisch sinkt und
- demzufolge ihre Lu-Hf-Alter eher dem Alter der Granatkerne entsprechen, da sich in jenen der Hauptteil des Hf befindet.

Scherer et al. (2001) – die ebenfalls Granatkerne und -ränder nicht separierten – kamen bezüglich der Münchberg-Eklogite zu dem gleichen Ergebnis, nämlich daß die von ihnen ermittelten Lu-Hf-Alter in etwa die Alter der Granatkerne wiedergeben.

Die Unterschiede zwischen den Lu-Hf- und den Sm-Nd-Altern von Eklogiten und anderen Hochdruckgesteinen werden demzufolge eher ein Indiz dafür sein, daß die Granatkerne älter sind, als es die Sm-Nd-Berechnungen ergeben hatten (und damit auch die Wachstumsdauer der Granate größer ist, als angenommen), als daß sie Unterschiede in den Schließungstemperaturen der Granate darstellen.

6.2 Die granulitfaziellen Xenolithe der Osteifel

Die granulitfaziellen Xenolithe aus der Unterkruste unterhalb der Eifel zeigen in den Pyroxenen und Plagioklasen Hauptelementzonierungen, die auf eine späte Wiederaufheizung schließen lassen (Kap. 4.3.1 + 5.4). Die von Loock et al. (1990) aus den Sm/Nd-Isotopenverhältnissen ermittelten Alter zwischen etwa 100 und 170 Ma streuen stark und sind keinem geologischen Ereignis zuzuordnen. Vielmehr muß angenommen werden, daß die granulitfazielle Metamorphose im Variszikum stattgefunden hat. An die Untersuchung der Granulite, insbesondere der darin enthaltenen Granate, war daher die Erwartung geknüpft, daß sich aus deren Spurenelementverteilungen ein Hinweis auf die Ursache für die zu niedrigen Alter ergibt.

Im Gegensatz zu den Granaten der Eklogite zeigen diese (meist erheblich kleineren) Minerale in den Granuliten keine oder kaum Spurenelementzonierungen: In der Regel ist eine homogene Verteilung sämtlicher Seltenen Erden (REE) zu beobachten (Abb. 53). Mitunter weist jedoch Granat, der nicht in allen Granuliten vertreten ist, schwache, aber eindeutige Zonierungen der schweren Seltenen Erden (HREE) auf (Abb. 42 in Kap. 5.5).

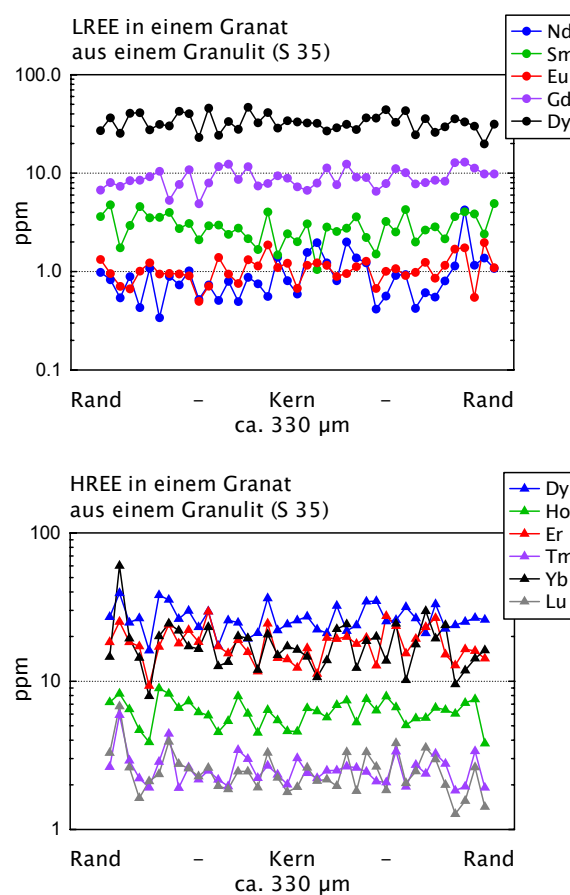


Abb. 53: Kern-Rand-Variationen: Homogene Verteilung der leichten (LREE) und der schweren Seltenen Erden (HREE) in einem Granatkorn (Probe S 35: Granulit)

Diese fehlenden Zonierungen sind mutmaßlich der – durch die Hauptelementzusammensetzung der Minerale belegten – langsamen Abkühlung der Gesteine nach der granulitischen Metamorphose zuzuschreiben. Die von Loock et al. (1990) ermittelten Alter der granulitischen Xenolithe lassen sich am einfachsten durch das Einfrieren der Sm/Nd-Isotopenverhältnisse während der langsamen Abkühlung der Unterkruste nach der Granulitisierung erklären. Die für Hochtemperatur-Metamorphite ($>800^{\circ}\text{C}$) typische (Duchêne et al. 1998) Abwesenheit prograder Zonierungen in den Granaten der Granulite wird begünstigt durch die geringe Größe der Granate, deren Durchmesser $500\ \mu\text{m}$ selten überschreitet, und spricht für höhere Äquilibrierungstemperaturen bei

den Granuliten als bei den Eklogiten. Tatsächlich ergeben geothermometrische Abschätzungen für die Granulite (z. B. unter Verwendung des Amphibol-Plagioklas-Thermometers von Holland & Blundy 1994) Bildungstemperaturen von z. T. deutlich über 800°C.

Möglicherweise läßt sich dieser Befund mit einer großräumigen Aufheizung der Unterkruste in Zusammenhang bringen, hervorgerufen durch einen Plume unterhalb der Eifel (Abb. 54).

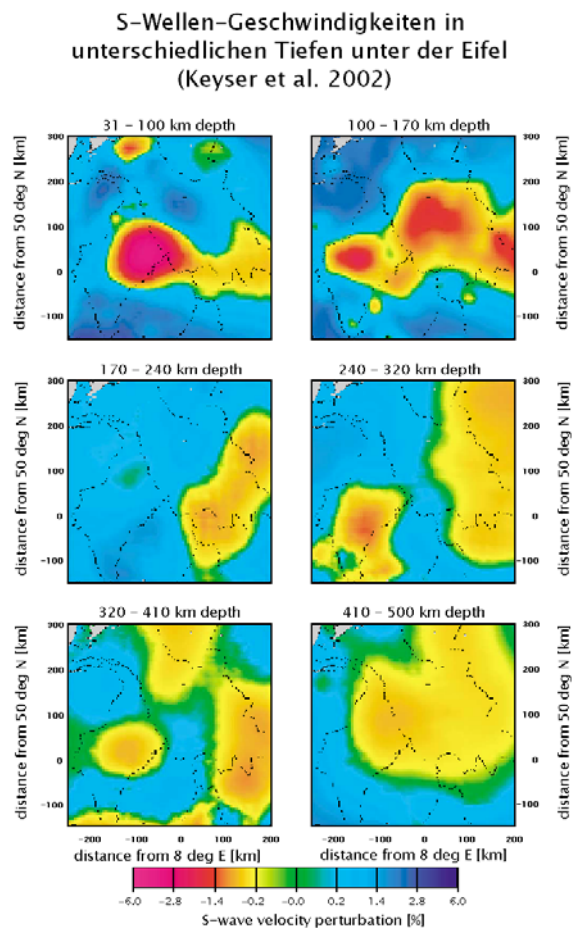


Abb. 54: Anomalie der S-Wellen-Geschwindigkeiten in unterschiedlichen Tiefen [km] unterhalb der Eifel (aus Keyser et al. 2002)

Geophysikalische Untersuchungen (Keyser et al. 2002, Ritter et al. 2001, Grunewald et al. 2001) weisen dort nämlich auf eine Anomalie mit abnehmen-

den S-Wellen-Geschwindigkeiten hin, deren Abnahme von allen Bearbeitern als Folge einer Temperaturerhöhung interpretiert wird (Temperaturanstieg um 150 – 200 K). Die Anomalie setzt sich bis tief in den Mantel fort. Sie besitzt eine plumartige Struktur mit einem Durchmesser von etwa 100 km, variiert in Form und Größe mit der Tiefe und verschwindet bei ca. 200 km vorübergehend ganz (Abb. 54). Keyser et al. (2002) können allerdings keine befriedigende Erklärung für diese Lücke anbieten (– sie vermuten als Ursache eine Dehydrierung des aufsteigenden Mantelmaterials in ca. 200 km Tiefe, welche eine Zunahme der S-Wellen-Geschwindigkeiten zur Folge hat.)

Die Annahme, die tertiären Vulkanfelder in Europa (Massif Central, Eifel) hätten eine gemeinsame Quelle im unteren Mantel, ist bisher nur Spekulation.

7. LITERATURVERZEICHNIS

Aboughalma 2004

Aboughalma, H.

Uptake, translocation, accumulation, and phytotoxicity of platinum group elements (PGE) of potato, lettuce, and barley.

Universität Karlsruhe (TH). Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften. Dissertation 2004

Ai 1994

Ai, Y.

A revision of the garnet-clinopyroxene Fe^{2+} -Mg exchange geothermometer.

Contributions to Mineralogy and Petrology, **115** (1994), S. 467-473.

Albarède 1995

Albarede, F.

Introduction to geochemical modeling.

Cambridge (Cambridge University Press) 1995.

Allan et al. 2001

Allan, N.L.; Blundy, J.D.; Purton, J.A.; Lavrentiev, M.Y.; Wood, B.J.

Trace element incorporation in minerals and melts.

Geiger, C.A. (Hrsg.): Solid solutions in silicate and oxide systems.

Budapest (Eötvös University Press) 2001. EMU Notes in Mineralogy Vol. 3
S. 251-302.

Anderson & Buckley 1973

Anderson, D.E.; Buckley, G.R.

Zoning in garnets - diffusion models.

Contributions to Mineralogy and Petrology, **40** (1973), S. 87-104.

Andrews 1997

Andrews, D.L.

Lasers in chemistry. (3rd edition)

Berlin (Springer) 1997.

Ayres & Vance 1997

Ayres, M.; Vance, D.

A comparative study of diffusion profiles in Himalayan and Dalradian garnets: constraints on diffusion data and the relative duration of the metamorphic events.

Contributions to Mineralogy and Petrology, **128** (1997), S. 66-80.

Bea et al. 1997

Bea, F.; Montero, P.; Garuti, G.; Zacharini, F.

Pressure-dependence of rare earth element distribution in amphibolite- and granulite-grade garnets. A LA-ICPMS study.

Geostandards Newsletter, **21** (1997), S. 253-270.

Beattie et al. 1993

Beattie, P.; Drake, M.; Jones, J.; Leeman, W.; Longhi, J.; McKay, G.; Nielsen, R.; Palme, H.; Shaw, D.; Takahashi, E.; Watson, B.

Terminology for trace-element partitioning.

Geochimica et Cosmochimica Acta, **57** (1993), S. 1605-1606.

Becker & Dietze 2000

Becker, J.S.; Dietze, H.-J.

Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis.

International Journal of Mass Spectrometry, **197** (2000), S. 1-35.

Blundy & Wood 1994

Blundy, J.; Wood, B.

*Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli.*Nature, **372**

(1994), S. 452-454.

Bottazzi et al. 1999

Bottazzi, P.; Tiepolo, M.; Vannucci, R.; Zanetti, A.; Brumm, R.; Foley, S.F.; Oberti, R.

*Distinct site preferences for heavy and light REE in amphibole and the prediction of Amph/LDREE.*Contributions to Mineralogy and Petrology, **137**

(1999), S. 36-45.

Brice 1975

Brice, J.C.

*Some thermodynamic aspects of the growth of strained crystals.*Journal of Crystal Growth, **28**

(1975), S. 249-253.

Bucher & Frey 1994

Bucher, K.; Frey, M.

Petrogenesis of metamorphic rocks. (6th edition)

Berlin (Springer) 1994.

Cygan & Lasaga 1982

Cygan, R.T.; Lasaga, A.C.

*Crystal growth and the formation of chemical zoning in garnets.*Contributions to Mineralogy and Petrology, **79**

(1982), S. 187-200.

Darke & Tyson 1993

Darke, S.A.; Tyson, J.F.

*Interaction of laser radiation with solid materials and its significance to analytical spectrometry.**A review.*Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **8**

(1993), S. 145-209.

Droop 1987

Droop, G.T.R.

*A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria.*Mineralogical Magazine, **51**

(1987), S. 431-435.

Duchene et al. 1998

Duchene, S.; Albarede, F.; Lardeaux, J.-M.

*Mineral zoning and exhumation history in the Münchberg eclogites (Bohemia).*American Journal of Science, **298**

(1998), S. 30-59.

Ellis & Green 1979

Ellis, D.J.; Green, D.H.

*An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria.*Contributions to Mineralogy and Petrology, **71**

(1979), S. 13-22.

Franke 1989

Franke, W.

The geochemical framework of the KTB-drill site, Oberrpfalz

Emmermann, R., Wohlenberg, J. (Hrsg.): The German Continental Deep Drilling Program (KTB).

Berlin (Springer) 1989

S. 37-54

Franz et al. 1986

Franz, G.; Thomas, S.; Smith, D.C.
High-pressure phengite decomposition in the Weissenstein eclogite, Münchberger Gneiss Massif, Germany.
 Contributions to Mineralogy and Petrology, **92**
 (1986), S. 71-85.

Fryer et al. 1995

Fryer, B.J.; Jackson, S.E.; Longerich, H.P.
The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the earth sciences.
 The Canadian Mineralogist, **33**
 (1995), S. 303-312.

Ganguly 2002

Ganguly, J.
Diffusion kinetics in minerals: principles and applications to tectono-metamorphic processes.
 Gramaccioli, C.M. (Hrsg.): Energy modelling in minerals.
 Budapest (Eötvös University Press) 2002. EMU Notes in Mineralogy Vol. 4
 S. 271-309.

Gebel 2000

Gebel, A.
Einsatz der Laserablation-ICP-MS-Analytik für geochemische Fragestellungen.
 Technische Universität Clausthal. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät. Dissertation 2000

Grunewald et al. 2001

Grunewald, S.; Weber, M.; Kind, R.
The upper mantle under Central Europe: indications for the Eifel plume.
 Geophysical Journal International, **147**
 (2001), S. 590-601.

Günther & Heinrich 1999 a

Günther, D.; Heinrich, C.A.
Comparison of the ablation behaviour of 266 nm Nd:YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis.
 Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **14**
 (1999), S. 1369-1374.

Günther & Heinrich 1999 b

Günther, D.; Heinrich, C.A.
Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP-mass spectrometry using Helium-Argon mixtures as aerosol carrier.
 Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **14**
 (1999), S. 1363-1368.

Günther et al. 1999

Günther, D.; Jackson, S.E., Longerich, H.P.
Laser ablation and arc/sparc solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers.
 Spectrochimica Acta Part B, **54**
 (1999), S. 381-409

Halliday et al. 2000

Halliday, A.N.; Christensen, J.N.; Lee, D.-C.; Hall, C.M.; Luo, X.; Rehkämper, M.
Multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry.
 Barshick, C.M.; Duckworth, D.C.; Smith, D.H. (Hrsg.): Inorganic Mass Spectrometry. Fundamentals and Applications.
 New York (Marcel Dekker, Inc.) 2000. (Practical Spectroscopy Series, Vol. 23)
 S. 291-328.

Harte & Kirkley 1997

Harte, B.; Kirkley, M.B.

*Partitioning of trace elements between clinopyroxene and garnet: data from mantle eclogites.*Chemical Geology, **136**

(1997), S. 1-24.

Hawthorne 1983

Hawthorne, F.C.

*The crystal chemistry of the amphiboles.*The Canadian Mineralogist, **21**

(1983), S. 173-480.

Holland & Blundy 1994

Holland, T.J.B.; Blundy, J.D.

*Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry.*Contributions to Mineralogy and Petrology, **116**

(1994), S. 433-447.

Holland 1980

Holland, T.J.B.

*The reaction albite = jadeite + quartz determined experimentally in the range 600-1200 °C.*American Mineralogist, **65**

(1980), S. 129-134.

Hollister 1966

Hollister, L.S.

*Garnet zoning: an interpretation based on the rayleigh fractionation model.*Science, **154**

(1966), S. 1647-1651.

Horn et al. 1997

Horn, I.; Hinton, R.W.; Jackson, S.E.; Longerich, H.P.

*Ultra-trace element analysis of NIST SRM 616 and 614 using laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS): A comparison with secondary ion mass spectrometry (SIMS).*Geostandards Newsletter, **21**

(1997), S. 191-203.

Jackson 2001

Jackson, S.E.

The application of Nd:YAG lasers in LA-ICP-MS.

Sylvester, P.J. (Hrsg.): Laser-ablation-ICPMS in the earth sciences. principles and applications

St. John's, Newfoundland (Mineralogical Association of Canada) 2001. (Short Course Series 29)

S. 29-45.

Jackson et al. 2001

Jackson, S.; Pearson, N.; Griffin, W.

In situ isotope ratio determination using laser-ablation (LA) - magnetic sector-ICP-MS.

Sylvester, P.J. (Hrsg.): Laser-ablation-ICPMS in the earth sciences. principles and applications

St. John's, Newfoundland (Mineralogical Association of Canada) 2001. (Short Course Series 29)

S. 105-119.

Jaoul & Bejina 2001

Jaoul, O.; Bejina, F.

*Diffusion and geophysics: geospeedometry and compensation rule.*Defect & Diffusion Forum, **194-199**

(2001), S. 983-1000.

Jarvis et al. 1992

Jarvis, K.E.; Gray, A.L.; Houk, R.S.
Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry.
 London (Blackie & Son Ltd) 1992.

Jeffries et al. 1998

Jeffries, T.E.; Jackson, S.E.; Longerich, H.P.
Application of a frequency quintupled Nd : YAG source (l = 213 nm) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals.
 Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **13**
 (1998), S. 935-940.

Kenison Falkner et al. 1995

Kenison Falkner, K.; Klinkhammer, G.P.; Ungerer, C.A.; Christie, D.M.
Inductively coupled plasma mass spectrometry in geochemistry.
 Annual Reviews of Earth and Planetary Science, **23**
 (1995), S. 409-449.

Keyser et al. 2002

Keyser, M.; Ritter, J.R.R.; Jordan, M.
3D shear-wave velocity structure of the Eifel plume, Germany.
 Earth and Planetary Science Letters, **203**
 (2002), S. 59-82.

Klein et al. 1997

Klein, M.; Stosch, H.-G.; Seck, H.A.
Partitioning of high field-strength and rare-earth elements between amphibole and quartz-dioritic to tonalitic melts: an experimental study.
 Chemical Geology, **138**
 (1997), S. 257-271.

Klein et al. 2000

Klein, M.; Stosch, H.-G.; Seck, H.A.; Shimizu, N.
Experimental partitioning of high field strength and rare earth elements between clinopyroxene and garnet in andesitic to tonalitic systems.
 Geochimica et Cosmochimica Acta, **64**
 (2000), S. 99-115.

Klemd 1989

Klemd, R.
P-T evolution and fluid inclusion characteristics of retrograded eclogites, Münchberg Gneiss Complex, Germany.
 Contributions to Mineralogy and Petrology, **102**
 (1989), S. 221-229.

Knauer 1975

Knauer, E.
Die Eklogitvorkommen des kristallinen Grundgebirges in NE-Bayern VIII.
Über den Zonarbau des Granats in den Eklogiten des Münchberger Gneisgebietes.
 Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen, **125**
 (1975), S. 27-62.

Krogh 1988

Krogh, E.J.
The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer - a reinterpretation of existing experimental data.
 Contributions to Mineralogy and Petrology, **99**
 (1988), S. 44-48.

Lahaye et al. 1997

Lahaye, Y.; Lambert, D.; Walters, S.
Ultraviolet laser sampling and high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry of NIST and BCR-2G glass reference materials.
 Geostandards Newsletter, **21**
 (1997), S. 205-214.

Lange 1994

Lange, W.

Einführung in die Laserphysik. (2. Auflage)

Darmstadt (Wissenschaftliche Buchgesellschaft) 1994.

Lanzirotti 1995

Lanzirotti, A.

Yttrium zoning in metamorphic garnets.

Geochimica et Cosmochimica Acta, **59** (1995), S. 4105-4110.

Lapen et al. 2003

Lapen, T.J.; Johnson, C.M.; Baumgartner, L.P.; Mahlen, N.J.; Beard, B.L.; Amato, J.M.

Burial rates during prograde metamorphism of an ultra-high-pressure terrane: an example from Lago di Cignana, western Alps, Italy.

Earth and Planetary Science Letters, **215** (2003), S. 57-72.

Le Maitre 1982

Le Maitre, R.W.

Numerical petrology.

Amsterdam (Elsevier) 1982.

Le Maitre et al. 1989

Le Maitre, R.W.; Bateman, P.; Dudek, A.; Keller, J.; Lameyre Le Bas, M. J.; Sabine, P.A.; Schmid, R.; Sorensen, H.; Streckeisen, A.; Woolley, A.R.; Zanettin, B.

A classification of igneous rocks and glossary of terms.

Oxford (Blackwell) 1989.

Longerich & Diegor 2001

Longerich, H.; Diegor, W.

Introduction to mass spectrometry.

Sylvester, P.J. (Hrsg.): *Laser-ablation-ICPMS in the earth sciences. principles and applications* St. John's, Newfoundland (Mineralogical Association of Canada) 2001. (Short Course Series 29) S. 1-19.

Longerich 2001

Longerich, H.P.

Chemometrics.

Sylvester, P.J. (Hrsg.): *Laser-ablation-ICPMS in the earth sciences. principles and applications* St. John's, Newfoundland (Mineralogical Association of Canada) 2001. (Short Course Series 29) S. 21-28.

Longerich et al. 1996

Longerich, H.P.; Jackson, S.E.; Günther, D.

Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation.

Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **11** (1996), S. 899-904.

Loock et al. 1990

Loock, G.; Stosch, H.-G.; Seck, H.A.

Granulite facies lower crustal xenoliths from the Eifel, West Germany: Petrological and geochemical aspects.

Contributions to Mineralogy and Petrology, **105** (1990), S. 25-41.

Matthes et al. 1975

Matthes, S.; Richter, P.; Schmidt, K.

Die Eklogitvorkommen des kristallinen Grundgebirges in NE-Bayern IX.

Petrographie, Geochemie und Petrogenese der Eklogite des Münchberger Gneisgebietes

Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen, **126** (1975), S. 45-86.

Meudt 2004

Meudt, M.

Geochemie der Foraminiferenschalen: Relevanz für die Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen.

Universität Karlsruhe (TH). Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften. Dissertation 2004

Moens & Jakubowski 1998

Moens, L.; Jakubowski, N.

Double-focusing mass spectrometers in icpms.

Analytical Chemistry, **70** (1998), S. 251A-256A.

Norman et al. 1996

Norman, M.D.; Pearson, N.J.; Sharma, A.; Griffin, W.L.

Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: Instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses.

Geostandards Newsletter, **20** (1996), S. 247-261.

O'Brien 1993

O'Brien, P.J.

Münchberg Massif eclogites: multiple metamorphic overprints and implications for P-T-t paths.

Zeitschrift für geologische Wissenschaften, **10** (1993), S. 217-224.

O'Brien 1997

O'Brien, P.J.

Garnet zoning and reaction textures in overprinted eclogites, Bohemian Massif, European Variscides: a record of their thermal history during exhumation.

Lithos, **41** (1997), S. 119-133.

Okrusch et al. 1979

Okrusch, M.; Schröder, B.; Schnütgen, A.

Granulite-facies metabasite ejecta in the Laacher See area, Eifel, West Germany.

Lithos, **12** (1979), S. 251-270.

Okrusch et al. 1990

Okrusch, M.; Matthes, S.; Schmidt, K.

Eklogite des Münchberger Gneisgebietes.

European Journal of Mineralogy, Beihefte, **2** (1990), H. 2, S. 55-84.

Okrusch et al. 1991

Okrusch, M.; Matthes, S.; Klemm, R.; O'Brien, P.J.; Schmidt, K.

Eclogites at the north-western margin of the Bohemian Massif:

A review.

European Journal of Mineralogy, **3** (1991), S. 707-730.

Olesik 2000

Olesik, J.W.

Inductively coupled plasma mass spectrometry.

Barshick, C.M.; Duckworth, D.C.; Smith, D.H. (Hrsg.): *Inorganic Mass Spectrometry. Fundamentals and Applications.*

New York (Marcel Dekker, Inc.) 2000. (Practical Spectroscopy Series, Vol. 23) S. 67-158.

Otamendi et al. 2002

Otamendi, J.E.; de la Rosa, J.D.; Patino Douce, A.E.; Castro, A.

Rayleigh fractionation of heavy rare earths and yttrium during metamorphic garnet growth.

Geology, **30**

(2002), S. 159-162.

Otonello 1997

Otonello, G.

Principles of geochemistry.

New York (Columbia University Press) 1997.

Pattison & Newton 1989

Pattison, D.R.M.; Newton, R.C.

Reversed experimental calibration of the garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange thermometer.

Contributions to Mineralogy and Petrology, **101**

(1989), S. 87-103.

Pearce et al. 1997

Pearce, N.J.G.; Perkins, W.T.; Westgate, J.A.; Gorton, M.P.; Jackson, S.E.; Neal, C.R.; Chenery, S.P.

A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials.

Geostandards Newsletter, **21**

(1997), S. 115-144.

Philpotts 1990

Philpotts, A.R.

Principles of igneous and metamorphic petrology.

Englewood Cliffs (Prentice Hall) 1990.

Ragland 1989

Ragland, P.C.

Basic Analytical Petrology.

Oxford (Oxford University Press) 1989.

Reed 1996

Reed, S.J.B.

Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology.

Cambridge (Cambridge University Press) 1996.

Reitz & Höll 1988

Reitz, E.; Höll, R.

Jungproterozoische Mikrofossilien aus der Habachformation in den mittleren Hohen Tauern und dem nordost-bayerischen Grundgebirge.

Geologisches Jahrbuch B.-A. **131**

(1988) S. 329-340

Ritter et al. 2001

Ritter, J.R.R.; Jordan, M.; Christensen, U.R.; Achauer, U.

A mantle plume below the Eifel volcanic fields, Germany.

Earth and Planetary Science Letters, **186**

(2001), S. 7-14.

Robinson 1991

Robinson, P.

The eye of the petrographer, the mind of the petrologist.

American Mineralogist, **76**

(1991), S. 1781-1810.

Roller 2003

Roller, G.

Die Distheneklogite des Münchberger Gneisgebietes: Entstehung und p-T-Geschichte.

Universität Karlsruhe. Institut für Mineralogie und Geochemie. Diplomarbeit 2003

Russo 1995

Russo, R.E.

Laser ablation.

Applied Spectroscopy, **49**

(1995), S. 14 A-28 A.

Russo et al. 1998

Russo, R.E.; Mao, X.; Borisov, O.V.

Laser ablation sampling.

Trends in analytical chemistry, **17**

(1998), S. 461-469.

Russo et al. 2002 a

Russo, R.E.; Mao, X.; Liu, H.; Gonzalez, J.; Mao, S.S.

Laser ablation in analytical chemistry - a review.

Talanta, **57**

(2002), S. 425-451.

Russo et al. 2002 b

Russo, R.E.; Mao, X.; Mao, S.S.

The physics of laser ablation in microchemical analysis.

Analytical Chemistry, **74**

(2002), S. 70 A-77 A.

Sassi et al. 2000

Sassi, R.; Harte, B.; Carswell, D.A.; Yujing, H.

Trace element distribution in Central Dabie eclogites.

Contributions to Mineralogy and Petrology, **139**

(2000), S. 298-315.

Scheibner 2003

Scheibner, B.

Das geochemische Verhalten der Platingruppenelemente bei der Entstehung und Differenzierung der Magmen der Kerguelen-Flutbasaltprovinz (Indischer Ozean).

Universität Karlsruhe (TH). Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften. Dissertation 2003

Scherer et al. 2001

Scherer, E.E.; Münker, C.; Mezger, K.

Calibration of the lutetium-hafnium clock.

Science, **293**

(2001), S. 683-687.

Scherer et al. 2002

Scherer, E.E.; Mezger, K.; Münker, C.

Lu-Hf ages of high pressure metamorphism in the Variscan fold belt of southern Germany.

Goldschmidt Conference Abstracts

(2002), S. A677.

Shannon 1976

Shannon, R.D.

Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenides.

Acta Crystallographica, **A32**

(1976), S. 751-767.

Stosch & Lugmair 1990

Stosch, H.-G.; Lugmair, G.W.

Geochemistry and evolution of MORB-type eclogites from the Münchberg Massif, southern Germany.

Earth and Planetary Science Letters, **99**

(1990), S. 230-249.

Stosch 1981

Stosch, H.-G.

Sc, Cr, Co and Ni partitioning between minerals from spinel peridotite xenoliths.

Contributions to Mineralogy and Petrology, **78**

(1981), S. 166-174.

Stosch 1982

Stosch, H.-G.

Rare earth element partitioning between minerals from anhydrous spinel peridotite xenoliths.

Geochimica et Cosmochimica Acta, **46**

(1982), S. 793-811.

Tracy 1982

Tracy, R.J.

Compositional zoning and inclusions in metamorphic minerals.

Ferry, J.M. (Hrsg.): Characterization of metamorphism through mineral equilibria.

Washington (Mineralogical Society of America) 1982. (Reviews in Mineralogy Vol. 10)

S. 355-397.

Turner et al. 1998

Turner, P.J.; Mills, D.J.; Schröder, E.; Lapitajs, G.; Jung, G.; Iacone, L.A.; Haydar, D.A.; Montaser, A. *Instrumentation for low- and high-resolution ICPMS.*

Montaser, A. (Hrsg.): Inductively coupled plasma mass spectrometry. New York (Wiley-VCH) 1998.

S. 421-501.

van Westrenen et al. 1999

van Westrenen, W.; Blundy, J.; Wood, B.

Crystal-chemical controls on trace element partitioning between garnet and anhydrous silicate melt.

American Mineralogist, **84**

(1999), S. 838-847.

van Westrenen et al. 2000

van Westrenen, W.; Blundy, J.D.; Wood, B.J.

Effect of Fe²⁺ on garnet-melt trace element partitioning: experiments in FCMAS and quantification of crystal-chemical controls in natural systems.

Lithos, **53**

(2000), S. 189-201.

Wood & Blundy 1997

Wood, B.J.; Blundy, J.D.

A predictive model for rare earth element partitioning between clinopyroxene and anhydrous silicate melt.

Contributions to Mineralogy and Petrology, **129**

(1997), S. 166-181.

Wörner et al. 1986

Wörner, G.; Zindler, A.; Staudigl, H.; Schmincke, H.-U.

Sr, Nd, and Pb isotope geochemistry of Tertiary and Quaternary alkaline volcanics from West Germany.

Earth and Planetary Science Letters, **79**

(1986), S. 107-119.

Yang et al. 1999

Yang, P.; Rivers, T.; Jackson, S.

Crystal-chemical and thermal controls on trace-element partitioning between coexisting garnet and biotite in metamorphic rocks from western Labrador.

The Canadian Mineralogist, **37**

(1999), S. 443-468.

ANHANG

ANMERKUNGEN ZU DEN TABELLEN DES ANHANGS

Werte, die auffallend hoch sind bzw. aus einem Trend herausfallen, sind in den Tabellen des Anhangs **rot** dargestellt. In den Profilen (Tab. 5 – 7) deuten diese Werte z. T. auf Einschlüsse im untersuchten Mineral hin. – Nicht angegeben sind Elementgehalte unterhalb oder im Bereich der Nachweisgrenzen.

Tabelle 1

Die meisten Spurenelementgehalte der für die LA-ICP-MS-Analysen verwendeten Glasstandards des "National Institute of Standards and Technology" (NIST) sind nicht zertifiziert. Der Anwender ist auf Daten aus der Literatur angewiesen. Tabelle 1 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten Konzentrationen.

Tabelle 2

Referenzwerte der Basaltgläser vom "US Geological Survey" (USGS)

Tabelle 3

Referenzwerte der zu Vergleichszwecken mit verschiedenen Verfahren analysierten Peridotitminerale

Tabelle 4

Die Hauptelementgehalte der Minerale aus Eklogiten und Granuliten wurden mikrosondenanalytisch gemessen. Es sind für jedes Mineral Durchschnittsgehalte, die Zahl der zugrundeliegenden Messungen (in Klammern) und die berechneten Formeleinheiten angegeben.

Tabelle 5

Auswahl von Hauptelementgehalten in meist ausgeprägt zonierten Granatkörnern aus verschiedenen Lokalitäten – nebst den dazugehörigen Diagrammen

Tabelle 6

Spurenelementgehalte in Mineralen aus Eklogiten und Granuliten: Profile sowie durchschnittliche Gehalte in Kernen und Rändern. Die Messungen (LA-ICP-MS) entstanden am Institut für Mineralogie (Univ. Frankfurt) sowie am Laboratorium für Anorganische Chemie (ETH Zürich). Die Genauigkeit jeder Messung ist abhängig von dem Strahldurchmesser, der Meßzeit pro Isotop, der Zahl der Einzelmessungen, der Elementempfindlichkeit, dem Gas-Hintergrund, der Isotopenhäufigkeit und dem Ionisierungspotential des Elements (Günther et al. 1999). Die Geräte, mit denen in Frankfurt und Zürich gemessen wurde, ermöglichen durch eine hohe Zahl an Einzelmessungen pro Zeiteinheit eine Genauigkeit von 5 – 10% (einfache Standardabweichung).

Tabelle 7

Neben den Analysen aus Frankfurt und Zürich sind auch Profilmessungen in Karlsruhe entstanden. Durch die geringe Zahl an zugrundeliegenden Einzelmessungen ist der Fehler hier erheblich größer (20 – 40%, einfache Standardabweichung). Die Tabelle zeigt ausgewählte Granatprofile – nebst den dazugehörigen Diagrammen.

Tab. 1: Haupt- und Spurenelementzusammensetzungen der Glasstandards NIST 610, 612 und 614 des "National Institute of Standards and Technology" (NIST)

(Datenquelle: NIST 610, 612 aus Pearce et al. (1997)

NIST 614 Hauptelemente aus Norman et al. (1996),
 Spurenelemente aus Horn et al. (1997))

	NIST SRM 610 mittlerer Gehalt [Gew%]		NIST SRM 612 mittlerer Gehalt [Gew%]		NIST SRM 614 mittlerer Gehalt [Gew%]	
SiO ₂	72.28		71.79		73.03	
Al ₂ O ₃	2.11		2.10		2.01	
CaO	11.83		11.91		11.91	
Na ₂ O	13.79		13.96		13.43	
Total	100.00		99.76		100.38	
	NIST SRM 610 ICP-MS [ppm] ± 1σ (Standardabweichung)		NIST SRM 612 ICP-MS [ppm] ± 1σ (Standardabweichung)		NIST SRM 614 LA-ICP-MS [ppm] ± 1σ (Standardabweichung)	
Ag	212.3 ± 3.2		18.91 ± 0.78			
As						
Au	15.6 ± 4.1		4.05 ± 0.81			
B						
Ba	411.2 ± 3.2		33.60 ± 2.67		3.29 ± 0.04	
Be	481.4 ± 12.9		39.84 ± 1.68		<4	
Bi	379.1 ± 7.7		31.45 ± 0.12			
Cd	264.7 ± 1.3		27.63 ± 1.09			
Ce	430.3 ± 2.0		33.89 ± 0.17		0.79 ± 0.02	
Cl						
Co	422.2 ± 9.1		39.81 ± 2.27		0.74 ± 0.09	
Cr	381.1 ± 15.6		37.94 ± 1.56			
Cs	320.3 ± 4.0		35.08 ± 0.64		0.65 ± 0.02	
Cu	350.2 ± 12.0		30.76 ± 1.63		1.40 ± 0.10	
Dy	439.0 ± 1.6		35.02 ± 0.21		0.76 ± 0.02	
Er	439.2 ± 2.2		35.05 ± 0.25		0.78 ± 0.04	
Eu	442.7 ± 3.1		32.68 ± 0.23		0.77 ± 0.01	
Fe	461.0 ± 34.4					
Ga	436.5 ± 15.6		36.74 ± 1.57		1.48 ± 0.06	
Gd	425.2 ± 2.5		36.03 ± 0.23		0.73 ± 0.03	
Ge	391.3 ± 9.9		32.77 ± 0.61		0.95 ± 0.06	
Hf	312.7 ± 20.4		26.43 ± 0.98			
Ho	460.3 ± 3.1		38.90 ± 0.31		0.78 ± 0.01	
In	461.2 ± 18.5		37.21 ± 0.63		0.85 ± 0.03	
K						
La	432.5 ± 1.4		33.45 ± 0.35		0.74 ± 0.02	
Li	536.3 ± 12.5		40.27 ± 1.95		<13	
Lu	439.7 ± 2.5		39.50 ± 0.25		0.78 ± 0.01	
Mg	488.0 ± 12.4		85.09 ± 4.37			
Mn	440.8 ± 7.4		37.37 ± 1.19		1.37 ± 0.08	
Mo	407.5 ± 3.1		38.61 ± 1.24		0.73 ± 0.04	
Nb	248.5 ± 81.3				0.85 ± 0.02	
Nd	426.1 ± 1.5		33.52 ± 0.48		0.75 ± 0.04	
Ni	445.7 ± 15.4		42.32 ± 1.53			
P	304.9 ± 54.0		71.21 ± 21.70			
Pb	389.0 ± 7.0		36.96 ± 7.98		2.30 ± 0.10	
Pr	462.9 ± 2.9		35.90 ± 0.20		0.78 ± 0.02	
Rb	423.8 ± 6.6		31.02 ± 0.14		0.82 ± 0.02	
Re						
S						
Sb	340.4 ± 18.6		32.27 ± 0.91		0.86 ± 0.02	
Sc	445.4 ± 14.1		37.88 ± 0.47		<2	
Se						
Sm	449.4 ± 2.0		35.62 ± 0.18		0.77 ± 0.03	
Sn	309.4 ± 43.6		36.21 ± 1.83		1.78 ± 0.05	
Sr	491.9 ± 14.7		73.56 ± 1.26		45.50 ± 0.30	
Ta	293.1 ± 120.0					
Tb	454.8 ± 3.2		38.46 ± 0.24		0.77 ± 0.01	
Th	527.6 ± 2.5		37.08 ± 0.33		0.78 ± 0.02	
Ti	437.3 ± 20.2		51.35 ± 6.65		3.20 ± 0.30	
Tl	61.2 ± 2.1		14.69 ± 0.26		0.29 ± 0.03	
Tm	422.6 ± 2.3		39.15 ± 0.29		0.77 ± 0.02	
U	513.3 ± 0.9		35.39 ± 0.22		0.83 ± 0.01	
V	448.6 ± 18.5		41.44 ± 6.49		0.95 ± 0.04	
W						
Y	469.6 ± 8.8		38.96 ± 0.77		0.79 ± 0.02	
Yb	450.6 ± 2.1		37.43 ± 0.38		0.76 ± 0.04	
Zn	411.3 ± 8.2		38.81 ± 3.20			
Zr	381.3 ± 14.6		34.84 ± 1.31		0.81 ± 0.02	

Tab. 2: Haupt- und Spurenelementzusammensetzungen der basaltischen Glasstandards BCR, BIR und BHVO vom Geologischen Dienst der USA (USGS)
(Datenquelle: USGS-Zertifikat)

	BCR		BIR		BHVO	
	[Gew%]	Standardabw.	[Gew%]	Standardabw.	[Gew%]	Standardabw.
SiO ₂	54.10	0.80	47.96	0.19	49.90	0.60
TiO ₂	2.26	0.05	0.96	0.01	2.73	0.04
Al ₂ O ₃	13.50	0.20	15.50	0.15	13.50	0.20
Fe ₂ O ₃	13.80	0.20	11.30	0.12	11.23	0.20
MgO	3.59	0.05	9.70	0.08	7.23	0.12
CaO	7.12	0.11	13.30	0.12	11.40	0.20
Na ₂ O	3.16	0.11	1.82	0.045	2.22	0.08
K ₂ O	1.79	0.05	0.030	0.003	0.52	0.01
Total	99.32		100.57		98.73	
	BCR		BIR		BHVO	
	[ppm]	Standardabw.	[ppm]	Standardabw.	[ppm]	Standardabw.
Li	9	2	3.6	0.2	5	
Sc	33	2	44	1	32	1
V	416	14	310	11	317	11
Cr	18	2	370	8	280	19
Mn	1520	60	1355	23	1290	40
Co	37	3	52	2	45	3
Ni			170	6	119	7
Cu	19	2	125	4	127	7
Zn	127	9	70	9	103	6
Ga	23	2	16		21.7	0.9
Rb	48	2			9.8	1.0
Sr	346	14	110	2	389	23
Y	37	2	16	1	26	2
Zr	188	16	18	1	172	11
Nb			0.6		18	2
Mo	248	17				
Sn					1.9	
Cs	1.1	0.1				
Ba	683	28	6		130	13
La	25	1	0.63	0.07	15	1
Ce	53	2	2	0.4	38	2
Pr	6.8	0.3				
Nd	28	2	2.5	0.7	25.0	1.8
Sm	6.7	0.3	1.1		6.2	0.4
Eu	2	0.1	0.55	0.05		
Gd	6.8	0.3	2	0.4	6.3	0.2
Tb	1.07	0.04			0.9	
Dy			4	1		
Ho	1.33	0.06			1.04	0.04
Er						
Tm	0.54					
Yb	3.5	0.2	1.7	0.1	2	0.2
Lu	0.51	0.02	0.3		0.28	0.01
Hf	4.8	0.2	0.6	0.08	4.1	0.3
Ta					1.4	
W						
Pb	11	2	3			
Th	6.2	0.7			1.2	0.3
U	1.69	0.19				

Tab. 3: REE-Gehalte in verschiedenen Mineralen des peridotitischen Xenoliths Ib/K1
(Datenquelle: instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) aus Stosch (1982))

	Cpx in Probe Ib / K1 [ppm]	Opx in Probe Ib / K1 [ppm]	Olivine in Probe Ib / K1 [ppm]	Spinelle in Probe Ib / K1 [ppm]
La	1.32	22	10.80	7.10
Ce	5.10	86	24.00	7.60
Pr	0.92	-	-	
Nd	5.10	107	11.00	
Sm	2.13	59	3.00	1.31
Eu	0.80	27	1.14	0.59
Gd	2.90	180	-	
Tb	0.50	27	1.18	0.29
Dy	3.30	250	13.00	
Ho	0.84	76	4.10	0.48
Er	-	-	-	
Tm	0.30	49	3.70	
Yb	2.13	420	42.00	2.20
Lu	0.32	75	9.30	0.34

Tab. 4: Mittlere Hauptelementgehalte [Gew%] und berechnete Formeleinheiten von Granaten, Klino- und Orthopyroxenen, Amphibolen, Plagioklasen, Disthenen und Epidoten in Eklogiten und Granuliten (Datenquelle: Mikrosondenanalysen am Institut für Mineralogie und Geochemie, Univ. Karlsruhe)

GRANATE	in Eklogiten										in Granuliten							
	Au2 (146)	Au5 (300)	Em1 (158)	Mgd (194)	Mge1 (157)	S 1750 (91)	S 1763 (145)	S 93 (29)	W 205 (50)	W 43 (119)	W 6 11 (248)	W 6 12 (259)	Wu 1 (317)	S 22 (45)	S 35 (41)	S 54 (18)	S 58 (19)	S 59
Hauptelementgehalte																		
Anzahl d. Mess.																		
SiO ₂	38.30	40.01	38.38	38.57	39.61	39.85	38.41	38.18	37.41	38.53	39.88	37.05	37.98	38.33	38.49	38.93	38.44	keine
Al ₂ O ₃	22.60	23.15	21.95	22.36	22.94	23.19	22.90	21.60	22.32	22.22	23.19	21.63	21.81	21.29	21.43	21.95	21.47	
FeO	22.61	15.73	22.97	20.72	16.44	15.44	21.48	25.57	24.83	20.63	16.87	27.65	24.99	26.20	25.88	23.57	26.36	
MgO	7.73	13.80	5.92	8.19	11.81	13.49	8.88	5.08	4.93	7.47	12.07	4.24	6.44	6.44	6.71	8.86	6.87	
CaO	7.94	6.94	9.96	9.73	8.65	7.46	7.56	8.99	9.81	10.50	8.30	8.85	8.23	6.93	6.61	5.96	6.44	
Nb ₂ O	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	0.05	0.03	0.05	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	
K ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
TiO ₂	0.07	0.06	0.15	0.07	0.05	0.04	0.05	0.12	0.11	0.11	0.03	0.09	0.09	0.05	0.02	0.07	0.03	
MnO	0.56	0.35	0.60	0.44	0.35	0.36	0.64	0.80	0.43	0.49	0.37	0.59	0.46	1.31	1.26	0.81	0.93	
Summe	99.86	100.08	99.98	100.12	99.92	99.89	99.96	100.39	99.87	99.98	100.76	100.15	100.05	100.58	100.45	100.18	100.56	
Formeleinheiten																		
Anzahl d. Berechn.																		
OxNum																		
Si	2.94	2.95	2.97	2.94	2.95	2.95	2.93	2.97	2.92	2.95	2.95	2.92	2.95	2.98	2.98	2.98	2.98	
Al	2.05	2.01	2.00	2.01	2.02	2.02	2.06	1.98	2.06	2.01	2.02	2.02	2.00	1.95	1.96	1.98	1.96	
Fe ²⁺	1.45	0.97	1.49	1.32	1.03	0.96	1.37	1.67	1.62	1.32	1.04	1.83	1.62	1.70	1.68	1.51	1.71	
Mg	0.89	1.52	0.68	0.93	1.31	1.49	1.01	0.59	0.57	0.85	1.33	1.16	0.75	0.75	0.78	1.01	0.79	
Ca	0.65	0.55	0.83	0.80	0.69	0.59	0.62	0.75	0.82	0.86	0.66	0.74	0.69	0.58	0.55	0.49	0.53	
Na	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ti	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Mn	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.02	0.04	0.05	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.09	0.08	0.05	0.06	
Summe	8.03	8.03	8.02	8.05	8.03	8.04	8.04	8.03	8.04	8.04	8.04	8.03	8.05	8.04	8.03	8.03	8.04	

Tab. 4 1. Fortsetzung (Cpx)

PYROXENE (Cpx)	in Eklogiten										in Granuliten													
	Au2	Au5	Em1	Mgd	Mgd	Mgel	S 1750	S 1763	S 93	W 205	W 43	W6 11 mittlere Gehalte	W6 12	Wu 1	S 22	S 35	S 54	S 58	S 59					
Probe	(20)	(7)	(29)	(13)	(15)	(15)	(18)	(7)	(15)	keine	(10)	(39)	(10)	(10)	(24)	(2)	(1)	(41)	(82)	(2)	(11)	(35)	(11)	
Hauptelementgehalte																								
Anzahl d. Mess.																								
SiO ₂	54.88	54.68	55.31	55.24	54.60	54.63	54.97	54.98	54.98	53.98	56.02	58.52	55.89	54.93	54.29	55.95	55.30	49.91	50.28	49.15	51.32	51.32	51.32	51.32
Al ₂ O ₃	14.26	8.70	10.21	11.92	9.74	6.33	10.33	8.79	8.79	10.51	11.66	15.83	8.78	11.54	7.77	10.80	12.55	4.57	3.39	5.20	3.40	3.40	3.25	3.25
FeO	3.66	1.87	3.27	2.58	2.06	1.47	2.55	5.31	5.31	3.04	2.23	1.87	2.47	5.73	7.31	1.78	4.52	9.78	10.56	10.78	9.12	10.27	10.27	10.27
MgO	7.08	12.57	10.06	9.28	11.21	13.99	10.42	9.61	9.61	10.15	9.66	6.45	11.20	7.64	9.52	10.36	7.30	12.28	12.64	12.27	13.01	13.01	12.81	12.81
CaO	11.44	17.99	15.51	14.29	17.04	20.25	15.51	14.53	14.53	15.86	14.92	10.64	17.67	12.72	16.76	15.64	11.89	21.84	21.51	20.26	22.28	22.28	21.34	21.34
Na ₂ O	7.57	3.97	5.26	6.39	4.79	2.92	5.33	5.97	5.97	5.48	4.97	6.11	3.34	6.99	4.72	5.28	7.50	0.74	0.55	0.87	0.62	0.62	0.50	0.50
K ₂ O	0.01	0.01	0.07	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.11	0.04	0.04	0.06	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
TiO ₂	0.10	0.10	0.09	0.12	0.11	0.06	0.08	0.07	0.07	0.12	0.08	0.05	0.06	0.12	0.06	0.09	0.10	0.45	0.32	0.62	0.31	0.31	0.38	0.38
MnO	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.01	0.04	0.04	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.04	0.09	0.02	0.18	0.18	0.18	0.11	0.11	0.20	0.20
Summe	99.04	99.91	99.81	99.88	99.60	99.68	99.22	99.30	99.30	99.17	99.61	99.60	99.45	99.74	100.51	100.02	99.20	99.77	99.42	99.14	100.18	100.18	100.08	100.08
Formeleinheiten																								
Anzahl d. Berechn.	(20)	(7)	(29)	(13)	(15)	(18)	(7)	(15)	(15)	keine	(9)	(36)	(8)	(9)	(23)	(2)	(1)	(41)	(82)	(2)	(11)	(35)	(11)	(11)
OxNum	Berechnungsgrundlage: 6 (ganzzahliges Vielfaches der Sauerstoffionen pro Formeleinheit)																							
Si	1.95	1.95	1.97	1.96	1.95	1.96	1.96	1.99	1.99	1.94	1.98	2.01	1.98	1.97	1.97	1.97	1.98	1.88	1.90	1.86	1.92	1.92	1.92	1.92
Al	0.60	0.36	0.43	0.50	0.41	0.27	0.44	0.37	0.37	0.44	0.48	0.66	0.38	0.49	0.33	0.45	0.53	0.20	0.15	0.23	0.15	0.15	0.14	0.14
Fe ²⁺	0.11	0.06	0.10	0.08	0.06	0.04	0.08	0.16	0.16	0.09	0.06	0.06	0.07	0.27	0.36	0.05	0.14	0.31	0.33	0.34	0.28	0.28	0.32	0.32
Mg	0.38	0.67	0.53	0.49	0.60	0.75	0.56	0.52	0.52	0.55	0.50	0.33	0.60	0.45	0.58	0.55	0.39	0.69	0.71	0.69	0.72	0.72	0.72	0.72
Ca	0.44	0.69	0.59	0.54	0.65	0.78	0.59	0.56	0.56	0.61	0.56	0.38	0.68	0.49	0.53	0.59	0.46	0.88	0.87	0.82	0.89	0.89	0.86	0.86
Na	0.52	0.27	0.36	0.44	0.33	0.20	0.37	0.42	0.42	0.38	0.34	0.41	0.24	0.30	0.15	0.36	0.52	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Summe	4.00	4.00	3.99	4.01	4.01	4.00	4.00	4.03	4.03	4.02	3.94	3.86	3.95	3.96	3.92	3.97	4.01	4.03	4.03	4.03	4.02	4.02	4.01	4.01

Tab. 4 2. Fortsetzung (Opx)

PYROXENE (Opx)	in Eklogiten										in Granuliten								
	Au2	Au5	Em1	Mgd	Mgel	S 1750	S 1763	S 93	W 205	W 43	Wö 11	Wö 12	Wu 1	S 22	S 35	S 54	S 58	S 59	
<u>Hauptelementgehalte</u>																			
Anzahl d. Mess.	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	(24)	(16)	
SiO ₂																	51.73	51.73	
Al ₂ O ₃																	1.70	1.54	
FeO																	25.54	25.84	
MgO																	20.45	19.99	
CaO																	0.46	0.72	
Na ₂ O																	0.02	0.02	
K ₂ O																	0.01	0.01	
TiO ₂																	0.04	0.07	
MnO																	0.33	0.51	
Summe																	100.29	100.43	
<u>Formelnheiten</u>																			
Anzahl d. Berechn.	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	(24)	(16)	
OxNum																			
Si																	1.95	1.95	
Al																	0.08	0.07	
Fe ²⁺																	0.81	0.82	
Mg																	1.15	1.12	
Ca																	0.02	0.03	
Na																	0.00	0.00	
K																	0.00	0.00	
Ti																	0.00	0.00	
Mn																	0.01	0.02	
Summe																	4.01	4.01	

Tab. 4 3. Fortsetzung (Amphibole)

AMPHIBOLE	in Eklogiten										in Granuliten														
	Au2	Au5	Em1	Mgd	Mgcl	S 1750	S 1763	S 93	W 205	W 43	Wö 11	Wö 12	Wu 1	S 22	S 35	S 54	S 58	S 59							
Probe	mittlere Gehalte																								
<u>Hauptelementgehalte</u>																									
Anzahl d. Mess.																									
SiO ₂	keine	43.79	42.91	42.32	46.15	42.89	46.60	53.36	keine	45.14	42.13	45.15	45.59	41.09	38.02	41.44	47.11	42.09	41.66	41.54	(8)	(32)	keine	41.88	
Al ₂ O ₃		17.95	17.38	16.36	16.59	19.48	17.13	7.88		11.45	16.20	14.92	15.13	15.79	19.22	17.68	15.10	12.91	12.35	13.92	13.92			12.25	
FeO		7.90	11.87	11.51	4.57	6.65	6.31	4.28		12.89	14.16	6.60	7.00	15.56	17.69	14.28	9.33	16.49	17.66	15.63	15.63			15.48	
MgO		13.46	10.04	11.52	16.00	13.93	10.95	18.62		12.17	9.84	15.35	14.97	9.86	7.67	8.76	8.51	10.77	10.39	11.46	11.46			11.41	
CaO		11.13	10.90	10.30	10.40	10.02	11.70	9.68		11.55	10.48	11.27	11.55	9.83	9.74	9.39	10.53	10.56	10.81	10.32	10.32			11.24	
Na ₂ O		2.22	3.62	3.73	2.37	2.91	3.40	2.66		2.13	3.22	3.07	2.46	4.11	4.31	3.64	5.89	1.97	1.95	2.51	2.51			2.31	
K ₂ O		0.34	0.41	0.90	0.44	0.42	0.30	0.22		0.05	0.08	0.58	0.71	0.25	0.16	0.49	0.06	0.58	0.92	0.39	0.39			1.15	
TiO ₂		0.08	0.25	0.23	0.26	0.05	0.09	0.13		0.72	0.08	0.45	0.31	0.29	0.07	0.12	0.15	1.11	2.11	2.43	2.43			1.88	
MnO		0.15	0.16	0.14	0.08	0.13	0.06	0.02		0.11	0.15	0.03	0.05	0.10	0.15	0.10	0.05	0.30	0.23	0.17	0.17			0.13	
Summe		97.00	97.52	96.99	96.87	96.57	96.51	96.85		96.21	96.32	97.42	97.79	96.87	97.02	95.90	96.71	96.79	98.05	98.38	98.38			97.72	
<u>Formeleinheiten</u>																									
Anzahl d. Berechn.																									
OxNum	Berechnungsgrundlage: 23 (ganzzahliges Vielfaches der Sauerstoffionen pro Formeleinheit)																								
Si	keine	6.13	5.98	6.20	6.49		6.64		keine	6.69	6.29	6.43	6.36	6.17	5.78	6.22	6.68	6.34	6.35	6.14	6.14			6.28	
Al		3.31	3.28	2.83	2.75		2.88		keine	2.00	2.85	2.64	2.65	2.82	3.45	3.13	2.76	2.30	2.05	2.43	2.43			2.17	
Fe ²⁺		0.89	1.66	1.50	0.54		0.76		keine	1.60	1.77	0.64	0.89	1.96	1.91	1.79	1.26	2.09	2.20	1.93	1.93			1.95	
Mg		2.79	2.17	2.51	3.36		2.34		keine	2.69	2.19	3.33	3.15	2.15	1.62	1.96	1.75	2.40	2.41	2.53	2.53			2.55	
Ca		1.64	1.70	1.65	1.57		1.78		keine	1.83	1.68	1.65	1.77	1.52	1.38	1.51	1.60	1.72	1.73	1.64	1.64			1.80	
Na		0.74	0.98	1.02	0.65		0.94		keine	0.61	0.93	0.81	0.67	1.08	0.45	1.06	1.66	0.59	0.55	0.72	0.72			0.66	
K		0.11	0.08	0.21	0.08		0.05		keine	0.01	0.01	0.15	0.14	0.05	0.01	0.09	0.01	0.11	0.18	0.07	0.07			0.22	
Ti		0.01	0.02	0.02	0.03		0.01		keine	0.08	0.01	0.04	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02	0.14	0.24	0.27	0.27			0.21	
Mn		0.01	0.02	0.02	0.01		0.01		keine	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.03	0.02	0.02			0.02	
Summe		15.63	15.89	15.96	15.46		15.41		15.53	15.74	15.69	15.67	15.79	14.63	15.78	15.75	15.72	15.75	15.75	15.76	15.76			15.86	

Tab. 4 4. Fortsetzung (Plagioklase)

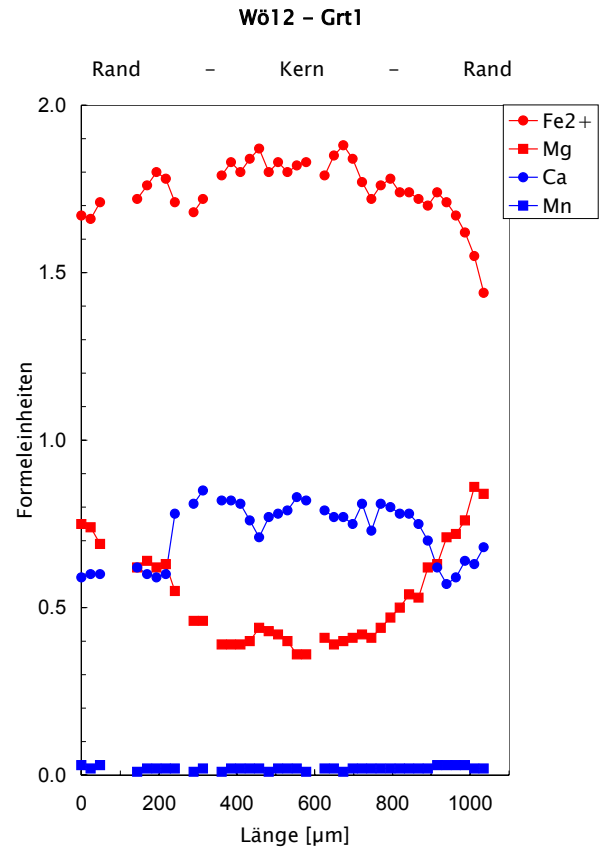
PLAGIOKLASE	in Eklogiten										in Granuliten								
	Au2	Au5	Em1	Mgd	Mgel	S 1750	S 1763	S 93	W 205	W 43	W6 11	W6 12	Wu 1	S 22	S 35	S 54	S 58	S 59	
Probe	(1)	(3)	keine	(1)	keine	keine	keine	keine	(2)	keine	(2)	(4)	(1)	(44)	(33)	(26)	(68)	(21)	
Hauptelementgehalte	mittlere Gehalte																		
Anzahl d. Mess.																			
SiO ₂	67.05	62.36	keine	64.31	keine	keine	keine	keine	63.81	keine	59.41	65.28	67.40	55.22	55.13	54.34	55.90	54.51	
Al ₂ O ₃	20.82	22.97		20.19					21.61		23.28	21.02	20.03	27.66	27.80	28.32	27.46	28.25	
FeO	0.39	0.29		0.37					0.30		0.70	0.34	0.44	0.33	0.33	0.36	0.31	0.59	
MgO	0.06	0.03		0.63					0.02		0.39	0.13	0.00	0.02	0.02	0.04	0.02	0.03	
CaO	2.75	4.30		2.77					2.07		4.72	2.40	0.68	10.48	10.43	10.65	10.00	10.97	
Na ₂ O	9.00	9.22		10.54					10.03		8.67	10.56	11.49	5.56	5.55	5.30	5.70	4.89	
K ₂ O	0.08	0.06		0.07					0.02		0.05	0.02	0.00	0.22	0.34	0.10	0.33	0.46	
TiO ₂	0.00	0.00		0.00					0.01		0.04	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	
MnO	0.02	0.03		0.02					0.02		0.06	0.02	0.22	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	
Summe	100.24	99.26		98.92					97.87		97.30	99.79	100.28	99.53	99.62	99.14	99.76	99.72	
Formeleinheiten	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	(44)	(33)	(26)	(66)	(21)	
Anzahl d. Berechn.																			
OxNum	Berechnungsgrundlage: 8 (ganzzahliges Vielfaches der Sauerstoffionen pro Formeleinheit)																		
Si														2.50	2.50	2.47	2.52	2.47	
Al														1.48	1.48	1.52	1.46	1.51	
Fe ²⁺														0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	
Mg														0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ca														0.51	0.51	0.52	0.48	0.53	
Na														0.49	0.49	0.47	0.50	0.43	
K														0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	
Ti														0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Mn														0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Summe														5.01	5.01	5.00	5.00	5.00	

Tab. 4 5. Fortsetzung (Disthene)

DISTHENE	in Eklogiten										in Granuliten									
	Au2	Au5	Em1	Mgd	Mgd	Mgel	S 1750	S 1763	S 93	W 205	W 43	Wö 11	Wö 12	Wu 1	S 22	S 35	S 54	S 58	S 59	
<u>Hauptelementgehalte</u>																				
Anzahl d. Mess.	keine	(4)	keine	keine	keine	(9)	(2)	keine	keine	keine	(1)	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	
SiO ₂	36.18	36.60	37.03	36.60	37.03	36.60	37.03	37.55	37.55	37.55	37.55	37.55	37.55	37.55	37.55	37.55	37.55	37.55	37.55	
Al ₂ O ₃	63.35	63.03	62.12	63.03	62.12	63.03	62.12	62.54	62.54	62.54	62.54	62.54	62.54	62.54	62.54	62.54	62.54	62.54	62.54	
FeO	0.37	0.17	0.22	0.17	0.22	0.17	0.22	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	
MgO	0.06	0.02	0.08	0.02	0.08	0.02	0.08	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
CaO	0.05	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	
Na ₂ O	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
K ₂ O	0.01	0.01	0.14	0.01	0.14	0.01	0.14	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	
TiO ₂	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
MnO	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
Summe	100.05	99.87	99.66	99.87	99.66	99.87	99.66	100.96	100.96	100.96	100.96	100.96	100.96	100.96	100.96	100.96	100.96	100.96	100.96	
<u>Formeleinheiten</u>																				
Anzahl d. Berechn.	keine	(2)	keine	keine	keine	(9)	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	
OxNum																				
Si		3.91				3.96														
Al		8.10				8.03														
Fe ²⁺		0.01				0.02														
Mg		0.00				0.00														
Ca		0.00				0.00														
Na		0.00				0.00														
K		0.00				0.00														
Ti		0.00				0.00														
Mn		0.00				0.00														
Summe		12.02				12.02														

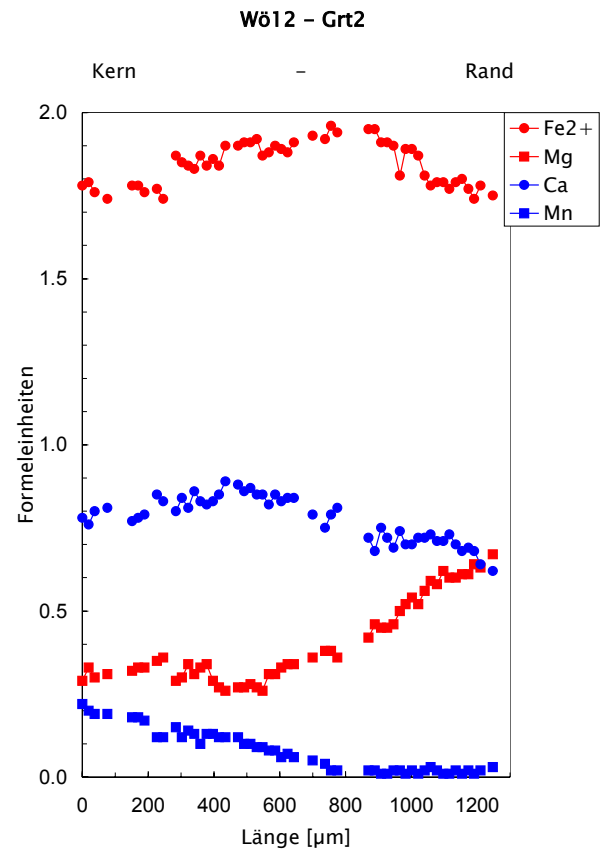
Tab. 5: 10 ausgewählte Hauptelementprofile (Rand – Kern – Rand) von Granaten der Münchberg-Eklogite: Hauptelementoxide [Gew%], berechnete Formeleinheiten, Magnesiumzahl Mg#
 $(Mg\# = Mg^{2+} [Mol\%] / (Mg^{2+} + Fe^{2+}) [Mol\%])$
 (Datenquelle: Mikrosondenanalysen am Institut für Mineralogie und Geochemie, Univ. Karlsruhe)

W612-Grt1									
Strecke [µm]	FeO	MgO	CaO	MnO	Fe ²⁺	Mg	Ca	Mn	Mg#
	[Gew%]				Formeleinheiten				
0	26.11	6.58	7.16	0.41	1.67	0.75	0.59	0.03	0.31
24	25.69	6.42	7.28	0.35	1.66	0.74	0.60	0.02	0.31
48	25.80	5.86	7.10	0.45	1.71	0.69	0.60	0.03	0.29
72									
96									
120									
144	26.43	5.34	7.47	0.20	1.72	0.62	0.62	0.01	0.26
169	27.28	5.56	7.24	0.33	1.76	0.64	0.60	0.02	0.27
193	27.05	5.18	6.91	0.24	1.80	0.62	0.59	0.02	0.25
217	27.37	5.40	7.23	0.32	1.78	0.63	0.60	0.02	0.26
241	26.33	4.76	9.41	0.24	1.71	0.55	0.78	0.02	0.24
265									
289	26.00	4.03	9.78	0.19	1.68	0.46	0.81	0.01	0.22
313	26.59	3.94	10.25	0.27	1.72	0.46	0.85	0.02	0.21
337									
361	27.55	3.37	9.85	0.21	1.79	0.39	0.82	0.01	0.18
385	28.28	3.34	9.87	0.26	1.83	0.39	0.82	0.02	0.17
409	27.74	3.35	9.71	0.26	1.80	0.39	0.81	0.02	0.18
433	27.60	3.39	8.90	0.22	1.84	0.40	0.76	0.02	0.18
457	28.00	3.67	8.34	0.23	1.87	0.44	0.71	0.02	0.19
482	27.12	3.64	9.06	0.20	1.80	0.43	0.77	0.01	0.19
506	28.46	3.68	9.42	0.24	1.83	0.42	0.78	0.02	0.19
530	27.55	3.40	9.47	0.31	1.80	0.40	0.79	0.02	0.18
554	27.80	3.12	9.88	0.26	1.82	0.36	0.83	0.02	0.17
578	28.26	3.15	9.93	0.22	1.83	0.36	0.82	0.01	0.17
602									
626	27.54	3.56	9.47	0.27	1.79	0.41	0.79	0.02	0.19
650	28.61	3.41	9.36	0.27	1.85	0.39	0.77	0.02	0.18
674	28.94	3.47	9.23	0.18	1.88	0.40	0.77	0.01	0.18
698	27.75	3.43	8.80	0.22	1.84	0.41	0.75	0.02	0.18
722	27.20	3.62	9.70	0.27	1.77	0.42	0.81	0.02	0.19
746	25.87	3.47	8.64	0.24	1.72	0.41	0.73	0.02	0.19
770	26.61	3.72	9.60	0.28	1.76	0.44	0.81	0.02	0.20
795	27.39	4.02	9.58	0.27	1.78	0.47	0.80	0.02	0.21
819	26.95	4.35	9.43	0.28	1.74	0.50	0.78	0.02	0.22
843	26.97	4.69	9.43	0.28	1.74	0.54	0.78	0.02	0.24
867	26.37	4.58	9.01	0.25	1.72	0.53	0.75	0.02	0.24
891	26.35	5.34	8.46	0.31	1.70	0.62	0.70	0.02	0.27
915	26.97	5.49	7.49	0.42	1.74	0.63	0.62	0.03	0.27
939	26.51	6.21	6.88	0.39	1.71	0.71	0.57	0.03	0.29
963	25.92	6.28	7.18	0.43	1.67	0.72	0.59	0.03	0.30
987	23.99	6.35	7.43	0.37	1.62	0.76	0.64	0.03	0.32
1011	24.31	7.57	7.68	0.30	1.55	0.86	0.63	0.02	0.36
1035	22.01	7.15	8.13	0.32	1.44	0.84	0.68	0.02	0.37



Tab. 5 1. Fortsetzung

W612-Grt2									
Strecke [µm]	FeO	MgO	CaO	MnO	Fe ²⁺	Mg	Ca	Mn	Mg#
	[Gew%]				Formeleinheiten				
0	27.02	2.48	9.23	3.33	1.78	0.29	0.78	0.22	0.14
19	27.28	2.82	8.99	2.95	1.79	0.33	0.76	0.20	0.16
38	26.75	2.58	9.49	2.83	1.76	0.30	0.80	0.19	0.15
57									
76	26.48	2.65	9.62	2.84	1.74	0.31	0.81	0.19	0.15
95									
113									
132									
151	26.80	2.67	9.06	2.61	1.78	0.32	0.77	0.18	0.15
170	27.28	2.80	9.38	2.65	1.78	0.33	0.78	0.18	0.15
189	26.84	2.85	9.38	2.53	1.76	0.33	0.79	0.17	0.16
208									
227	26.97	3.02	10.08	1.77	1.77	0.35	0.85	0.12	0.17
246	26.56	3.12	9.86	1.86	1.74	0.36	0.83	0.12	0.17
265									
284	28.19	2.44	9.36	2.29	1.87	0.29	0.80	0.15	0.13
303	27.83	2.50	9.93	1.75	1.85	0.30	0.84	0.12	0.14
322	27.63	2.84	9.42	2.09	1.84	0.34	0.81	0.14	0.16
340	27.50	2.60	10.08	1.95	1.83	0.31	0.86	0.13	0.14
359	27.94	2.76	9.69	1.53	1.87	0.33	0.83	0.10	0.15
378	27.28	2.85	9.51	1.83	1.84	0.34	0.82	0.13	0.16
397	27.85	2.41	9.69	1.89	1.86	0.29	0.83	0.13	0.13
416	27.74	2.27	10.04	1.83	1.84	0.27	0.85	0.12	0.13
435	28.26	2.19	10.27	1.82	1.90	0.26	0.89	0.12	0.12
454									
473	28.02	2.24	10.10	1.69	1.90	0.27	0.88	0.12	0.12
492	28.39	2.26	9.96	1.43	1.91	0.27	0.86	0.10	0.12
511	28.19	2.35	10.02	1.41	1.91	0.28	0.87	0.10	0.13
530	28.63	2.28	9.95	1.33	1.92	0.27	0.85	0.09	0.12
548	28.27	2.21	10.03	1.31	1.87	0.26	0.85	0.09	0.12
567	28.43	2.62	9.71	1.20	1.88	0.31	0.82	0.08	0.14
586	28.55	2.64	9.94	1.25	1.90	0.31	0.85	0.08	0.14
605	28.48	2.75	9.77	0.88	1.89	0.33	0.83	0.06	0.15
624	28.33	2.90	9.93	1.00	1.88	0.34	0.84	0.07	0.15
643	28.69	2.88	9.85	0.88	1.91	0.34	0.84	0.06	0.15
662									
681									
700	28.83	3.05	9.14	0.66	1.93	0.36	0.79	0.05	0.16
719									
738	29.04	3.21	8.88	0.64	1.92	0.38	0.75	0.04	0.16
756	29.40	3.24	9.21	0.29	1.96	0.38	0.79	0.02	0.16
775	28.82	3.02	9.43	0.28	1.94	0.36	0.81	0.02	0.16
794									
813									
832									
851									
870	29.74	3.62	8.57	0.33	1.95	0.42	0.72	0.02	0.18
889	29.53	3.86	8.04	0.23	1.95	0.46	0.68	0.02	0.19
908	29.03	3.86	8.86	0.11	1.91	0.45	0.75	0.01	0.19
927	28.83	3.79	8.50	0.18	1.91	0.45	0.72	0.01	0.19
946	28.73	3.94	8.19	0.26	1.90	0.46	0.69	0.02	0.20
965	27.31	4.27	8.74	0.26	1.81	0.50	0.74	0.02	0.22
983	28.87	4.45	8.35	0.20	1.89	0.52	0.70	0.01	0.22
1002	28.56	4.60	8.30	0.25	1.89	0.54	0.70	0.02	0.22
1021	28.38	4.42	8.50	0.18	1.87	0.52	0.72	0.01	0.22
1040	27.75	4.83	8.56	0.29	1.81	0.56	0.72	0.02	0.24
1059	26.90	5.01	8.58	0.38	1.78	0.59	0.73	0.03	0.25
1078	27.29	4.96	8.37	0.29	1.79	0.58	0.71	0.02	0.24
1097	27.26	5.27	8.49	0.21	1.79	0.62	0.71	0.01	0.26
1116	27.04	5.15	8.72	0.21	1.77	0.60	0.73	0.01	0.25
1135	27.42	5.15	8.29	0.22	1.79	0.60	0.70	0.02	0.25
1154	27.72	5.28	8.20	0.17	1.80	0.61	0.68	0.01	0.25
1173	27.10	5.22	8.24	0.23	1.77	0.61	0.69	0.02	0.26
1191	26.77	5.50	8.09	0.13	1.74	0.64	0.68	0.01	0.27
1210	27.35	5.45	7.71	0.37	1.78	0.63	0.64	0.02	0.26
1229									
1248	27.14	5.80	7.48	0.42	1.75	0.67	0.62	0.03	0.28

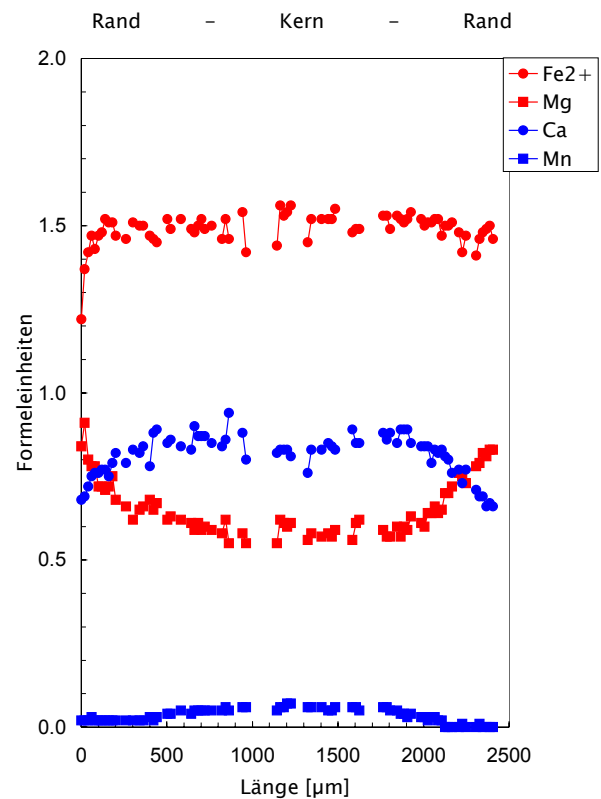


Tab. 5 2. Fortsetzung

EM1-Gr1									
Strecke [µm]	FeO	MgO	CaO	MnO	Fe ²⁺	Mg	Ca	Mn	Mg#
	[Gew%]				Formeleinheiten				
0	19.27	7.42	8.45	0.38	1.22	0.84	0.68	0.02	0.41
20	21.61	8.01	8.49	0.35	1.37	0.91	0.69	0.02	0.40
40	22.48	7.11	8.87	0.38	1.42	0.80	0.72	0.02	0.36
60	23.11	6.85	9.15	0.48	1.47	0.78	0.75	0.03	0.35
80	22.10	6.76	9.15	0.37	1.43	0.78	0.76	0.02	0.35
100	23.02	6.34	9.21	0.33	1.47	0.72	0.76	0.02	0.33
120	23.10	6.26	9.42	0.26	1.48	0.72	0.77	0.02	0.33
140	23.81	6.19	9.38	0.26	1.52	0.71	0.77	0.02	0.32
160	23.57	6.25	9.07	0.24	1.51	0.72	0.75	0.02	0.32
181	23.23	6.51	9.49	0.27	1.51	0.75	0.79	0.02	0.33
201	22.78	5.92	9.88	0.32	1.47	0.68	0.82	0.02	0.32
221									
241									
261	22.53	5.74	9.55	0.24	1.46	0.66	0.79	0.02	0.31
281									
301	23.31	5.36	9.97	0.27	1.51	0.62	0.83	0.02	0.29
321									
341	23.58	5.74	10.00	0.38	1.50	0.65	0.82	0.02	0.30
361	23.45	5.75	10.19	0.33	1.50	0.66	0.84	0.02	0.30
381									
401	22.19	5.81	9.21	0.38	1.47	0.68	0.78	0.03	0.32
421	22.19	5.59	10.48	0.36	1.46	0.65	0.88	0.02	0.31
441	22.03	5.74	10.56	0.39	1.45	0.67	0.89	0.03	0.32
461									
481									
502	23.76	5.46	10.37	0.58	1.52	0.62	0.85	0.04	0.29
522	23.20	5.45	10.45	0.55	1.49	0.63	0.86	0.04	0.30
542									
562									
582	23.55	5.41	10.08	0.71	1.52	0.62	0.84	0.05	0.29
602									
622									
642	23.37	5.33	10.15	0.62	1.49	0.61	0.83	0.04	0.29
662	22.98	5.16	10.89	0.71	1.48	0.59	0.90	0.05	0.29
682	23.31	5.28	10.51	0.80	1.50	0.61	0.87	0.05	0.29
702	23.68	5.19	10.62	0.81	1.52	0.59	0.87	0.05	0.28
722	23.28	5.29	10.64	0.79	1.49	0.60	0.87	0.05	0.29
742									
762	23.29	5.16	10.27	0.71	1.50	0.59	0.85	0.05	0.28
782									
802									
822	22.70	5.08	10.20	0.83	1.46	0.58	0.84	0.05	0.29
843	23.65	5.39	10.49	0.91	1.52	0.62	0.86	0.06	0.29
863	22.75	4.83	11.38	0.79	1.46	0.55	0.94	0.05	0.27
883									
903									
923									
943	23.87	5.06	10.62	0.87	1.54	0.58	0.88	0.06	0.27
963	22.32	4.82	9.84	0.86	1.42	0.55	0.80	0.06	0.28
983									
1003									
1023									
1043									
1063									
1083									
1103									
1123									
1143	22.67	4.84	10.03	0.82	1.44	0.55	0.82	0.05	0.28
1163	24.31	5.41	10.16	0.99	1.56	0.62	0.83	0.06	0.28
1184	23.75	5.31	10.07	0.84	1.53	0.61	0.83	0.06	0.29
1204	23.89	5.24	10.07	1.06	1.54	0.60	0.83	0.07	0.28
1224	24.25	5.35	9.81	0.99	1.56	0.61	0.81	0.07	0.28
1244									
1264									
1284									
1304									
1324	22.51	4.91	9.20	0.89	1.45	0.56	0.76	0.06	0.28
1344	23.71	5.11	10.10	0.85	1.52	0.58	0.83	0.06	0.28
1364									
1384									
1404	23.66	5.02	10.08	0.90	1.52	0.57	0.83	0.06	0.27
1424									
1444	23.63	5.05	10.37	0.74	1.52	0.58	0.85	0.05	0.28
1464	23.78	5.01	10.26	0.78	1.52	0.57	0.84	0.05	0.27
1484	24.21	5.20	10.17	0.92	1.55	0.59	0.83	0.06	0.28
1505									
1525									
1545									
1565									
1585	23.31	4.92	10.88	0.88	1.48	0.56	0.89	0.06	0.27

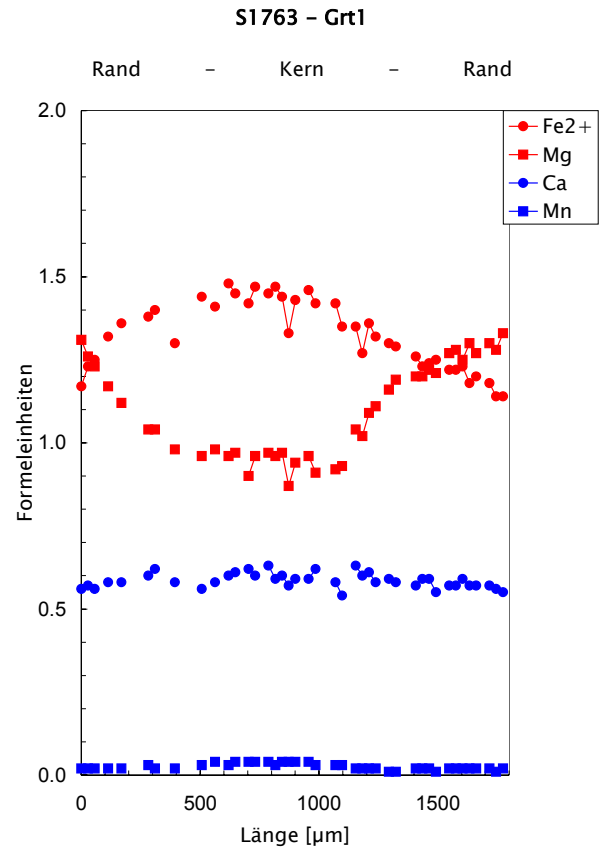
EM1-Gr1									
Strecke [µm]	FeO	MgO	CaO	MnO	Fe ²⁺	Mg	Ca	Mn	Mg#
	[Gew%]				Formeleinheiten				
1605	23.19	5.30	10.37	0.95	1.49	0.61	0.85	0.06	0.29
1625	22.81	5.35	10.12	0.82	1.49	0.62	0.85	0.05	0.29
1645									
1665									
1685									
1705									
1725									
1745									
1765	23.65	5.11	10.58	0.85	1.53	0.59	0.88	0.06	0.28
1785	23.87	4.97	10.44	0.84	1.53	0.57	0.86	0.06	0.27
1805	23.16	4.96	10.67	0.76	1.49	0.57	0.88	0.05	0.28
1825									
1846	23.85	5.25	10.37	0.76	1.53	0.60	0.85	0.05	0.28
1866	23.56	4.95	10.83	0.66	1.52	0.57	0.89	0.04	0.27
1886	23.45	5.20	10.79	0.63	1.51	0.60	0.89	0.04	0.28
1906	23.73	5.15	10.79	0.48	1.52	0.59	0.89	0.03	0.28
1926	23.74	5.49	10.18	0.58	1.54	0.63	0.85	0.04	0.29
1946									
1966									
1986	23.66	5.35	10.23	0.40	1.52	0.61	0.84	0.03	0.29
2006	23.42	5.28	10.23	0.40	1.50	0.60	0.84	0.03	0.29
2026	23.78	5.61	10.29	0.36	1.51	0.64	0.84	0.02	0.30
2046	23.57	5.56	9.65	0.44	1.51	0.64	0.79	0.03	0.30
2066	23.71	5.76	10.17	0.38	1.52	0.66	0.83	0.03	0.30
2086	23.68	5.64	10.02	0.36	1.52	0.64	0.82	0.02	0.30
2106	22.72	5.67	10.05	0.32	1.47	0.65	0.83	0.02	0.31
2126	23.57	6.22	9.99	0.39	1.50	0.70	0.81	0.00	0.32
2146	23.59	6.21	9.78	0.33	1.50	0.70	0.80	0.00	0.32
2166	23.91	6.37	9.33	0.31	1.51	0.72	0.76	0.00	0.32
2187									
2207	23.41	6.74	9.43	0.47	1.48	0.76	0.77	0.00	0.34
2227	22.28	6.56	8.95	0.40	1.42	0.75	0.73	0.01	0.34
2247	22.68	6.29	9.32	0.38	1.47	0.73	0.77	0.00	0.33
2267									
2287									
2307	22.44	6.91	8.86	0.36	1.41	0.78	0.71	0.00	0.35
2327	23.01	6.94	8.54	0.55	1.46	0.79	0.69	0.01	0.35
2347	23.36	7.28	8.47	0.44	1.48	0.82	0.69	0.00	0.36
2367	23.02	7.01	7.95	0.43	1.49	0.81	0.66	0.00	0.35
2387	23.43	7.27	8.09	0.41	1.50	0.83	0.67	0.00	0.36
2407	22.65	7.24	8.02	0.52	1.46	0.83	0.66	0.00	0.36

EM1 - Gr1



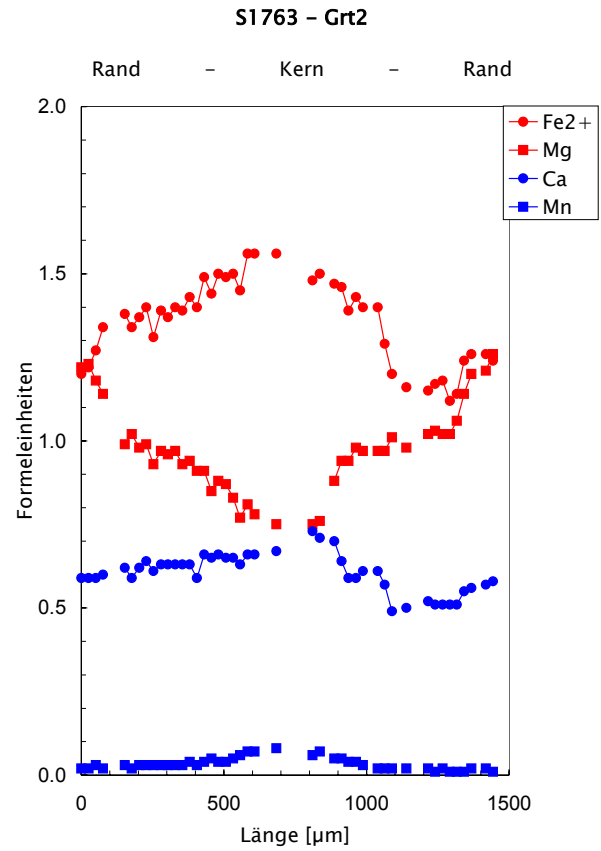
Tab. 5 3. Fortsetzung

S1763-Grt1									
Strecke [μm]	FeO	MgO	CaO	MnO	Fe ²⁺	Mg	Ca	Mn	Mg#
	[Gew%]				Formeleinheiten				
0	18.74	11.82	7.00	0.27	1.17	1.31	0.56	0.02	0.53
28	19.46	11.16	7.01	0.24	1.23	1.26	0.57	0.02	0.51
56	19.94	11.02	6.97	0.23	1.25	1.23	0.56	0.02	0.50
84									
113	20.98	10.50	7.19	0.27	1.32	1.17	0.58	0.02	0.47
141									
169	21.28	9.85	7.13	0.34	1.36	1.12	0.58	0.02	0.45
197									
225									
253									
282	21.50	9.09	7.37	0.39	1.38	1.04	0.60	0.03	0.43
310	21.85	9.16	7.57	0.33	1.40	1.04	0.62	0.02	0.43
338									
366									
394	20.24	8.59	7.03	0.37	1.30	0.98	0.58	0.02	0.43
422									
451									
479									
507	22.27	8.37	6.79	0.52	1.44	0.96	0.56	0.03	0.40
535									
563	21.88	8.60	7.01	0.54	1.41	0.98	0.58	0.04	0.41
591									
620	22.98	8.40	7.21	0.50	1.48	0.96	0.60	0.03	0.39
648	22.82	8.54	7.44	0.63	1.45	0.97	0.61	0.04	0.40
676									
704	22.00	7.87	7.56	0.65	1.42	0.90	0.62	0.04	0.39
732	22.96	8.44	7.34	0.66	1.47	0.96	0.60	0.04	0.40
760									
788	22.70	8.50	7.66	0.62	1.45	0.97	0.63	0.04	0.40
817	22.93	8.44	7.24	0.41	1.47	0.96	0.59	0.03	0.40
845	22.52	8.47	7.26	0.61	1.44	0.97	0.60	0.04	0.40
873	20.68	7.56	6.84	0.53	1.33	0.87	0.57	0.04	0.39
901	22.67	8.37	7.33	0.65	1.43	0.94	0.59	0.04	0.40
929									
957	22.79	8.46	7.19	0.58	1.46	0.96	0.59	0.04	0.40
986	22.17	8.01	7.58	0.51	1.42	0.91	0.62	0.03	0.39
1014									
1042									
1070	22.11	8.08	7.12	0.52	1.42	0.92	0.58	0.03	0.39
1098	21.13	8.15	6.56	0.44	1.35	0.93	0.54	0.03	0.41
1126									
1155	21.22	9.14	7.70	0.35	1.35	1.04	0.63	0.02	0.43
1183	19.91	8.99	7.33	0.29	1.27	1.02	0.60	0.02	0.45
1211	21.38	9.59	7.47	0.30	1.36	1.09	0.61	0.02	0.44
1239	20.68	9.73	7.11	0.33	1.32	1.11	0.58	0.02	0.46
1267									
1295	20.49	10.27	7.32	0.22	1.30	1.16	0.59	0.01	0.47
1324	20.52	10.63	7.17	0.20	1.29	1.19	0.58	0.01	0.48
1352									
1380									
1408	20.11	10.71	7.15	0.26	1.26	1.20	0.57	0.02	0.49
1436	19.45	10.64	7.24	0.31	1.23	1.20	0.59	0.02	0.49
1464	19.83	10.92	7.35	0.32	1.24	1.22	0.59	0.02	0.50
1492	19.89	10.78	6.86	0.17	1.25	1.21	0.55	0.01	0.49
1521									
1549	19.47	11.31	7.14	0.36	1.22	1.27	0.57	0.02	0.51
1577	19.43	11.43	7.08	0.28	1.22	1.28	0.57	0.02	0.51
1605	19.61	11.23	7.38	0.26	1.23	1.25	0.59	0.02	0.51
1633	18.82	11.55	7.11	0.28	1.18	1.30	0.57	0.02	0.52
1661	18.93	11.28	7.05	0.30	1.20	1.27	0.57	0.02	0.52
1690									
1718	18.85	11.68	7.06	0.26	1.18	1.30	0.57	0.02	0.52
1746	18.16	11.44	6.99	0.20	1.14	1.28	0.56	0.01	0.53
1774	18.36	12.02	6.91	0.31	1.14	1.33	0.55	0.02	0.54



Tab. 5 4. Fortsetzung

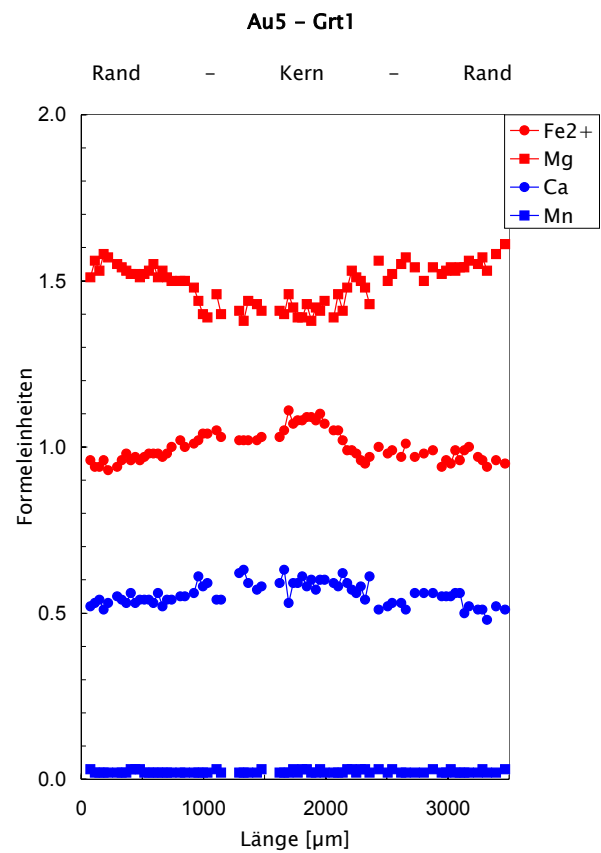
S1763-Grt2									
Strecke [µm]	FeO	MgO	CaO	MnO	Fe ²⁺	Mg	Ca	Mn	Mg#
	[Gew%]				Formeleinheiten				
0	19.01	10.88	7.27	0.34	1.20	1.22	0.59	0.02	0.51
25	19.37	10.95	7.31	0.28	1.22	1.23	0.59	0.02	0.50
51	20.02	10.43	7.23	0.39	1.27	1.18	0.59	0.03	0.48
76	21.26	10.11	7.37	0.30	1.34	1.14	0.60	0.02	0.46
101									
127									
152	21.58	8.75	7.57	0.39	1.38	0.99	0.62	0.03	0.42
177	20.97	8.91	7.20	0.37	1.34	1.02	0.59	0.02	0.43
203	21.25	8.50	7.46	0.40	1.37	0.98	0.62	0.03	0.42
228	21.87	8.65	7.72	0.46	1.40	0.99	0.64	0.03	0.41
253	20.46	8.12	7.43	0.39	1.31	0.93	0.61	0.03	0.41
279	21.84	8.56	7.72	0.44	1.39	0.97	0.63	0.03	0.41
304	21.26	8.36	7.64	0.39	1.37	0.96	0.63	0.03	0.41
329	21.80	8.45	7.64	0.47	1.40	0.97	0.63	0.03	0.41
355	21.77	8.17	7.73	0.38	1.39	0.93	0.63	0.03	0.40
380	22.13	8.20	7.64	0.54	1.43	0.94	0.63	0.04	0.40
405	21.90	7.97	7.13	0.48	1.40	0.91	0.59	0.03	0.39
431	23.00	7.93	7.95	0.57	1.49	0.91	0.66	0.04	0.38
456	22.23	7.34	7.83	0.71	1.44	0.85	0.65	0.05	0.37
481	23.23	7.70	7.99	0.62	1.50	0.88	0.66	0.04	0.37
507	22.95	7.52	7.84	0.63	1.49	0.87	0.65	0.04	0.37
532	23.18	7.15	7.80	0.82	1.50	0.83	0.65	0.05	0.35
557	22.48	6.68	7.68	0.93	1.45	0.77	0.63	0.06	0.35
583	23.96	6.98	7.94	1.03	1.56	0.81	0.66	0.07	0.34
608	23.90	6.72	7.95	1.06	1.56	0.78	0.66	0.07	0.33
633									
659									
684	23.77	6.40	7.91	1.20	1.56	0.75	0.67	0.08	0.32
709									
735									
760									
785									
811	22.54	6.42	8.69	0.96	1.48	0.75	0.73	0.06	0.34
836	22.91	6.57	8.54	0.98	1.50	0.76	0.71	0.07	0.34
861									
887	22.55	7.57	8.34	0.78	1.47	0.88	0.70	0.05	0.37
912	22.83	8.18	7.74	0.77	1.46	0.94	0.64	0.05	0.39
937	21.42	8.10	7.09	0.60	1.39	0.94	0.59	0.04	0.40
963	22.21	8.58	7.16	0.56	1.43	0.98	0.59	0.04	0.41
988	21.75	8.49	7.46	0.46	1.40	0.97	0.61	0.03	0.41
1013									
1039	21.60	8.44	7.42	0.35	1.40	0.97	0.61	0.02	0.41
1064	20.22	8.48	6.97	0.37	1.29	0.97	0.57	0.02	0.43
1089	20.90	9.92	6.66	0.29	1.20	1.01	0.49	0.02	0.46
1115									
1140	20.71	9.80	6.95	0.42	1.16	0.98	0.50	0.02	0.46
1165									
1191									
1216	19.38	9.63	6.78	0.32	1.15	1.02	0.52	0.02	0.47
1241	19.65	9.73	6.67	0.23	1.17	1.03	0.51	0.01	0.47
1267	19.96	9.69	6.70	0.29	1.18	1.02	0.51	0.02	0.46
1292	18.83	9.65	6.69	0.22	1.12	1.02	0.51	0.01	0.48
1317	19.28	9.97	6.70	0.20	1.14	1.06	0.51	0.01	0.48
1342	19.67	10.10	6.83	0.21	1.24	1.14	0.55	0.01	0.48
1368	19.99	10.63	6.86	0.30	1.26	1.20	0.56	0.02	0.49
1393									
1418	19.94	10.75	7.04	0.25	1.26	1.21	0.57	0.02	0.49
1444	19.71	11.22	7.22	0.22	1.24	1.26	0.58	0.01	0.50



Tab. 5 5. Fortsetzung

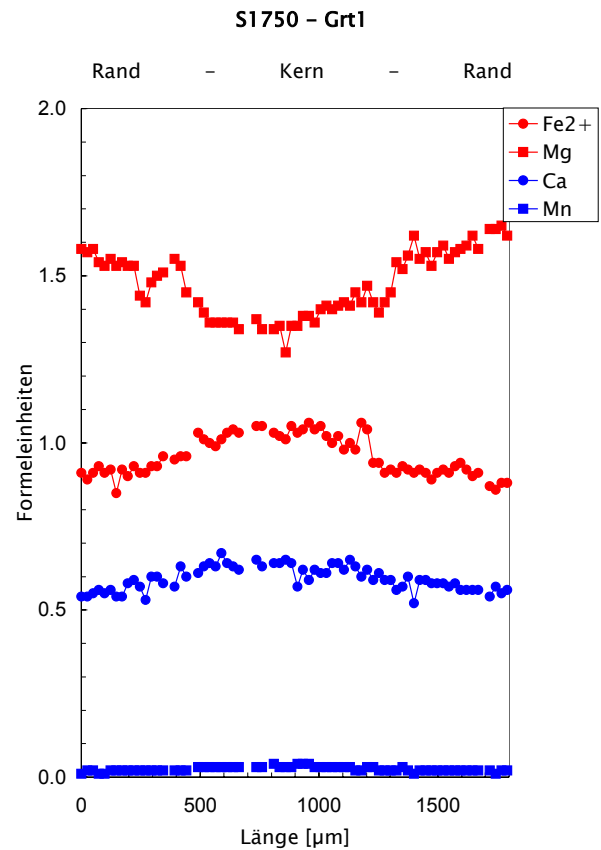
Au5-Gr1									
Strecke [µm]	FeO	MgO	CaO	MnO	Fe ²⁺	Mg	Ca	Mn	Mg#
	[Gew%]				Formeleinheiten				
74	15.42	13.64	6.57	0.39	0.96	1.51	0.52	0.03	0.61
111	15.27	14.12	6.68	0.33	0.94	1.56	0.53	0.02	0.62
148	15.20	13.94	6.79	0.37	0.94	1.53	0.54	0.02	0.62
184	15.66	14.39	6.48	0.25	0.96	1.58	0.51	0.02	0.62
221	15.00	14.20	6.67	0.38	0.93	1.57	0.53	0.02	0.63
258									
295	15.20	14.13	6.95	0.39	0.94	1.55	0.55	0.02	0.62
332	15.47	13.93	6.78	0.31	0.96	1.54	0.54	0.02	0.62
369	15.82	13.88	6.71	0.29	0.98	1.53	0.53	0.02	0.61
406	15.42	13.74	7.02	0.39	0.96	1.52	0.56	0.03	0.61
443	15.62	13.74	6.67	0.41	0.97	1.52	0.53	0.03	0.61
479	15.59	13.77	6.87	0.47	0.96	1.51	0.54	0.03	0.61
516	15.56	13.72	6.74	0.33	0.97	1.52	0.54	0.02	0.61
553	15.83	13.82	6.79	0.33	0.98	1.53	0.54	0.02	0.61
590	15.68	13.92	6.57	0.35	0.98	1.55	0.53	0.02	0.61
627	15.70	13.58	6.95	0.33	0.98	1.51	0.56	0.02	0.61
664	15.64	13.85	6.60	0.37	0.97	1.53	0.52	0.02	0.61
701	15.77	13.62	6.81	0.29	0.98	1.51	0.54	0.02	0.61
738	16.08	13.56	6.83	0.37	1.00	1.50	0.54	0.02	0.60
774									
811	16.51	13.55	6.88	0.37	1.02	1.50	0.55	0.02	0.59
848	15.99	13.47	6.85	0.29	1.00	1.50	0.55	0.02	0.60
885									
922	16.12	13.31	7.06	0.38	1.01	1.48	0.56	0.02	0.60
959	16.29	12.96	7.67	0.34	1.02	1.44	0.61	0.02	0.59
996	16.64	12.58	7.22	0.34	1.04	1.40	0.58	0.02	0.57
1033	16.57	12.48	7.39	0.31	1.04	1.39	0.59	0.02	0.57
1070									
1106	16.95	13.21	6.79	0.40	1.05	1.46	0.54	0.03	0.58
1143	16.52	12.57	6.77	0.37	1.03	1.40	0.54	0.02	0.58
1180									
1217									
1254									
1291	16.39	12.73	7.82	0.32	1.02	1.41	0.62	0.02	0.58
1328	16.21	12.35	7.80	0.38	1.02	1.38	0.63	0.02	0.58
1365	16.45	13.06	7.39	0.37	1.02	1.44	0.59	0.02	0.59
1401									
1438	16.33	12.81	7.05	0.33	1.02	1.43	0.57	0.02	0.58
1475	16.47	12.65	7.27	0.43	1.03	1.41	0.58	0.03	0.58
1512									
1549									
1586									
1623	16.46	12.55	7.31	0.32	1.03	1.41	0.59	0.02	0.58
1660	16.72	12.57	7.90	0.37	1.05	1.40	0.63	0.02	0.57
1696	17.47	12.84	6.49	0.35	1.11	1.46	0.53	0.02	0.57
1733	17.08	12.63	7.35	0.43	1.07	1.42	0.59	0.03	0.57
1770	17.19	12.43	7.26	0.38	1.08	1.39	0.59	0.02	0.56
1807	17.15	12.38	7.54	0.43	1.08	1.39	0.61	0.03	0.56
1844	17.30	12.82	7.18	0.43	1.09	1.43	0.58	0.03	0.57
1881	17.28	12.23	7.38	0.32	1.09	1.38	0.60	0.02	0.56
1918	17.10	12.68	7.04	0.30	1.08	1.42	0.57	0.02	0.57
1955	17.46	12.58	7.45	0.41	1.10	1.41	0.60	0.03	0.56
1992	16.94	12.81	7.45	0.33	1.07	1.44	0.60	0.02	0.57
2028									
2065	16.54	12.31	7.32	0.32	1.05	1.39	0.59	0.02	0.57
2102	16.83	13.10	7.25	0.33	1.05	1.46	0.58	0.02	0.58
2139	16.20	12.57	7.65	0.34	1.02	1.41	0.62	0.02	0.58
2176	15.81	13.33	7.40	0.40	0.99	1.48	0.59	0.03	0.60
2213	15.90	13.74	7.14	0.42	0.99	1.53	0.57	0.03	0.61
2250	15.82	13.70	7.03	0.35	0.98	1.51	0.56	0.02	0.61
2287	15.41	13.59	7.25	0.45	0.96	1.50	0.58	0.03	0.61
2323	15.24	13.38	6.77	0.39	0.95	1.48	0.54	0.03	0.61
2360	15.53	12.86	7.63	0.28	0.97	1.43	0.61	0.02	0.60
2397									
2434	15.92	13.85	6.31	0.43	1.00	1.56	0.51	0.03	0.61
2471									
2508	15.84	13.63	6.60	0.34	0.98	1.50	0.52	0.02	0.61
2545	15.99	13.72	6.66	0.45	0.99	1.52	0.53	0.03	0.60
2582									
2618	15.75	14.04	6.63	0.32	0.97	1.55	0.53	0.02	0.61
2655	16.39	14.32	6.48	0.32	1.01	1.57	0.51	0.02	0.61
2692									
2729	15.62	13.90	7.00	0.37	0.97	1.54	0.56	0.02	0.61
2766									
2803	15.82	13.59	7.01	0.30	0.98	1.50	0.56	0.02	0.60
2840									
2877	16.04	13.98	7.08	0.43	0.99	1.54	0.56	0.03	0.61
2914									
2950	15.22	13.72	6.97	0.37	0.94	1.52	0.55	0.02	0.62
2987	15.57	13.91	6.89	0.26	0.96	1.53	0.55	0.02	0.61

Au5-Gr1									
Strecke [µm]	FeO	MgO	CaO	MnO	Fe ²⁺	Mg	Ca	Mn	Mg#
	[Gew%]				Formeleinheiten				
3024	15.28	13.91	6.85	0.39	0.95	1.54	0.55	0.03	0.62
3061	15.93	13.89	7.04	0.27	0.99	1.53	0.56	0.02	0.61
3098	15.54	13.90	7.00	0.26	0.96	1.54	0.56	0.02	0.61
3135	15.82	13.80	6.21	0.29	0.99	1.54	0.50	0.02	0.61
3172	16.09	14.13	6.52	0.38	1.00	1.56	0.52	0.02	0.61
3209									
3245	15.68	14.13	6.42	0.32	0.97	1.55	0.51	0.02	0.62
3282	15.54	14.28	6.45	0.41	0.96	1.57	0.51	0.03	0.62
3319	15.05	13.70	5.98	0.37	0.94	1.53	0.48	0.02	0.62
3356									
3393	15.52	14.23	6.48	0.35	0.96	1.58	0.52	0.02	0.62
3430									
3467	15.34	14.61	6.42	0.40	0.95	1.61	0.51	0.03	0.63



Tab. 5 6. Fortsetzung

S1750-Grt1									
Strecke [µm]	FeO	MgO	CaO	MnO	Fe ²⁺	Mg	Ca	Mn	Mg#
	[Gew%]				Formeleinheiten				
0	14.87	14.52	6.91	0.22	0.91	1.58	0.54	0.01	0.64
25	14.65	14.38	6.84	0.27	0.89	1.57	0.54	0.02	0.64
49	14.74	14.44	7.02	0.39	0.91	1.58	0.55	0.02	0.64
74	15.11	14.13	7.18	0.18	0.93	1.54	0.56	0.01	0.63
98	14.89	14.03	7.05	0.18	0.91	1.53	0.55	0.01	0.63
123	14.93	14.03	7.09	0.31	0.92	1.55	0.56	0.02	0.63
147	13.83	13.93	6.89	0.25	0.85	1.53	0.54	0.02	0.64
172	15.02	14.11	6.92	0.25	0.92	1.54	0.54	0.02	0.63
196	14.59	13.91	7.26	0.35	0.90	1.53	0.58	0.02	0.63
221	15.00	13.89	7.38	0.28	0.93	1.53	0.59	0.02	0.62
246	14.76	13.10	7.19	0.32	0.91	1.44	0.57	0.02	0.61
270	14.69	12.85	6.71	0.34	0.91	1.42	0.53	0.02	0.61
295	14.99	13.44	7.53	0.32	0.93	1.48	0.60	0.02	0.62
319	14.98	13.62	7.53	0.33	0.93	1.50	0.60	0.02	0.62
344	15.39	13.57	7.21	0.29	0.96	1.51	0.58	0.02	0.61
368									
393	15.17	13.92	7.05	0.34	0.95	1.55	0.57	0.02	0.62
418	15.23	13.64	7.81	0.32	0.96	1.53	0.63	0.02	0.62
442	15.56	13.11	7.52	0.38	0.96	1.45	0.60	0.02	0.60
467									
491	16.47	12.71	7.67	0.40	1.03	1.42	0.61	0.03	0.58
516	16.25	12.50	7.95	0.41	1.01	1.39	0.63	0.03	0.58
540	16.02	12.26	8.05	0.42	1.00	1.36	0.64	0.03	0.58
565	15.94	12.26	7.94	0.49	0.99	1.36	0.63	0.03	0.58
589	16.27	12.28	8.45	0.48	1.01	1.36	0.67	0.03	0.57
614	16.55	12.26	8.04	0.39	1.03	1.36	0.64	0.03	0.57
639	16.75	12.23	7.85	0.42	1.04	1.36	0.63	0.03	0.57
663	16.52	12.08	7.73	0.45	1.03	1.34	0.62	0.03	0.57
688									
712									
737	16.74	12.26	8.08	0.45	1.05	1.37	0.65	0.03	0.57
761	16.80	12.10	7.92	0.48	1.05	1.34	0.63	0.03	0.56
786									
810	16.55	12.14	8.09	0.55	1.03	1.34	0.64	0.04	0.57
835	16.40	12.16	8.03	0.42	1.02	1.35	0.64	0.03	0.57
860	16.08	11.36	8.07	0.53	1.01	1.27	0.65	0.03	0.56
884	16.80	12.11	8.02	0.54	1.05	1.35	0.64	0.03	0.56
909	16.65	12.17	7.12	0.60	1.03	1.35	0.57	0.04	0.57
933	16.64	12.41	7.69	0.57	1.04	1.38	0.62	0.04	0.57
958	17.10	12.51	7.45	0.60	1.06	1.38	0.59	0.04	0.57
982	16.80	12.29	7.79	0.53	1.04	1.36	0.62	0.03	0.57
1007	16.89	12.60	7.68	0.41	1.05	1.40	0.61	0.03	0.57
1032	16.54	12.80	7.69	0.46	1.02	1.41	0.61	0.03	0.58
1056	16.13	12.65	7.96	0.54	1.00	1.40	0.64	0.03	0.58
1081	16.43	12.68	8.06	0.45	1.02	1.41	0.64	0.03	0.58
1105	15.78	12.83	7.77	0.47	0.98	1.42	0.62	0.03	0.59
1130	16.03	12.65	8.06	0.50	1.00	1.41	0.65	0.03	0.58
1154	15.70	13.07	7.85	0.37	0.98	1.45	0.63	0.02	0.60
1179	16.59	12.47	7.39	0.35	1.06	1.42	0.60	0.02	0.57
1203	15.61	12.41	7.31	0.40	1.04	1.47	0.62	0.03	0.59
1228	15.11	12.79	7.41	0.45	0.94	1.42	0.59	0.03	0.60
1253	15.16	12.59	7.66	0.39	0.94	1.39	0.61	0.02	0.60
1277	14.66	12.92	7.43	0.37	0.91	1.42	0.59	0.02	0.61
1302	14.82	13.17	7.48	0.24	0.92	1.45	0.59	0.02	0.61
1326	14.57	13.88	7.01	0.37	0.91	1.54	0.56	0.02	0.63
1351	14.86	13.69	7.20	0.40	0.93	1.52	0.57	0.03	0.62
1375	14.89	14.17	7.54	0.29	0.92	1.56	0.60	0.02	0.63
1400	14.56	14.56	6.44	0.22	0.91	1.62	0.52	0.01	0.64
1424	14.96	14.12	7.41	0.25	0.92	1.55	0.59	0.02	0.63
1449	14.75	14.31	7.44	0.27	0.91	1.57	0.59	0.02	0.63
1474	14.34	13.85	7.32	0.34	0.89	1.53	0.58	0.02	0.63
1498	14.84	14.27	7.34	0.32	0.91	1.57	0.58	0.02	0.63
1523	14.82	14.44	7.39	0.30	0.92	1.59	0.58	0.02	0.63
1547	14.79	14.07	7.24	0.29	0.91	1.55	0.57	0.02	0.63
1572	15.12	14.23	7.32	0.29	0.93	1.57	0.58	0.02	0.63
1596	15.27	14.32	7.07	0.27	0.94	1.58	0.56	0.02	0.63
1621	14.97	14.44	7.05	0.26	0.92	1.59	0.56	0.02	0.63
1646	14.52	14.69	7.09	0.36	0.90	1.62	0.56	0.02	0.64
1670	14.77	14.33	7.08	0.28	0.91	1.58	0.56	0.02	0.63
1695									
1719	14.08	14.92	6.82	0.27	0.87	1.64	0.54	0.02	0.65
1744	14.03	14.92	7.28	0.13	0.86	1.64	0.57	0.01	0.65
1768	14.33	15.05	6.97	0.27	0.88	1.65	0.55	0.02	0.65
1793	14.35	14.74	7.11	0.27	0.88	1.62	0.56	0.02	0.65

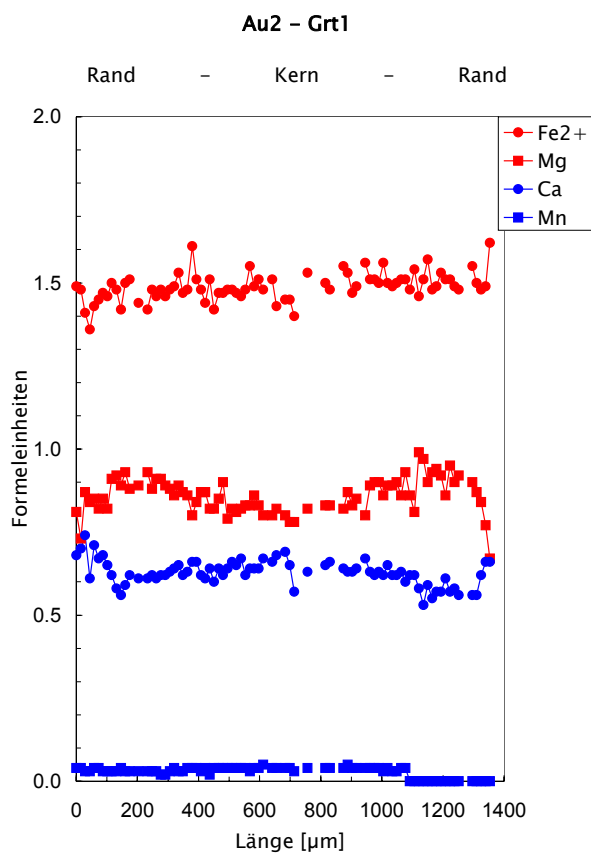


Tab. 5 7. Fortsetzung

Au2-Grt1

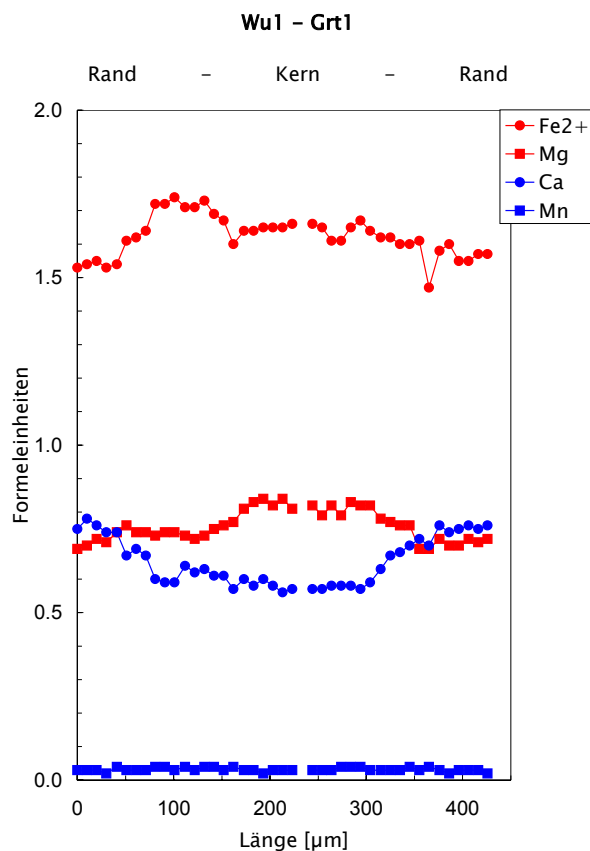
Strecke [µm]	FeO	MgO	CaO	MnO	Fe ²⁺	Mg	Ca	Mn	Mg#
	[Gew%]				Formeleinheiten				
0	23.02	7.05	8.13	0.65	1.49	0.81	0.68	0.04	0.35
15	20.34	5.63	7.49	0.56	1.48	0.73	0.70	0.04	0.33
29	20.11	6.97	8.22	0.46	1.41	0.87	0.74	0.03	0.38
44	17.35	5.99	6.04	0.33	1.36	0.84	0.61	0.03	0.38
58	21.92	7.33	8.47	0.54	1.43	0.85	0.71	0.04	0.37
73	21.88	6.98	7.94	0.60	1.45	0.82	0.67	0.04	0.36
87	22.60	7.30	8.14	0.51	1.47	0.85	0.68	0.03	0.37
102	22.27	7.03	7.66	0.49	1.46	0.82	0.65	0.03	0.36
116	23.13	7.87	7.43	0.52	1.50	0.91	0.62	0.03	0.38
131	23.00	8.03	7.01	0.52	1.48	0.92	0.58	0.03	0.38
146	21.53	7.54	6.65	0.52	1.42	0.89	0.56	0.04	0.38
160	23.31	8.13	7.15	0.42	1.50	0.93	0.59	0.03	0.38
175	22.92	7.54	7.31	0.42	1.51	0.88	0.62	0.03	0.37
189									
204	22.10	7.62	7.28	0.40	1.44	0.89	0.61	0.03	0.38
218									
233	21.74	7.97	7.29	0.46	1.42	0.93	0.61	0.03	0.40
248	22.48	7.53	7.36	0.43	1.48	0.88	0.62	0.03	0.37
262	22.42	7.78	7.28	0.41	1.46	0.91	0.61	0.03	0.38
277	22.82	7.84	7.49	0.32	1.48	0.91	0.62	0.02	0.38
291	22.50	7.72	7.42	0.36	1.46	0.89	0.62	0.02	0.38
306	22.93	7.63	7.56	0.40	1.48	0.88	0.63	0.03	0.37
320	22.54	7.33	7.58	0.58	1.49	0.86	0.64	0.04	0.37
335	23.41	7.69	7.79	0.51	1.53	0.89	0.65	0.03	0.37
349	22.61	7.49	7.46	0.51	1.47	0.87	0.62	0.03	0.37
364	22.74	7.37	7.56	0.58	1.48	0.86	0.63	0.04	0.37
379	22.38	6.25	7.15	0.50	1.61	0.80	0.66	0.04	0.33
393	22.85	7.12	7.75	0.53	1.51	0.84	0.66	0.04	0.36
408	22.38	7.36	7.39	0.42	1.48	0.87	0.62	0.03	0.37
422	21.84	7.41	7.20	0.60	1.44	0.87	0.61	0.04	0.38
437	22.92	6.97	7.58	0.32	1.51	0.82	0.64	0.02	0.35
451	21.82	7.06	7.16	0.53	1.42	0.82	0.60	0.04	0.37
466	22.44	7.27	7.68	0.54	1.47	0.85	0.64	0.04	0.37
480	22.23	7.66	7.32	0.52	1.47	0.90	0.62	0.04	0.38
495	21.74	6.52	7.35	0.53	1.48	0.79	0.64	0.04	0.35
510	22.40	6.96	7.78	0.55	1.48	0.82	0.66	0.04	0.36
524	22.00	6.75	7.53	0.61	1.47	0.81	0.65	0.04	0.35
539	21.38	6.75	7.67	0.56	1.46	0.82	0.67	0.04	0.36
553	22.25	7.02	7.29	0.56	1.48	0.83	0.62	0.04	0.36
568	23.34	6.98	7.52	0.46	1.55	0.83	0.64	0.03	0.35
582	22.72	7.32	7.61	0.55	1.49	0.86	0.64	0.04	0.36
597	22.86	7.08	7.52	0.59	1.51	0.83	0.64	0.04	0.36
612	22.39	6.82	7.90	0.71	1.48	0.80	0.67	0.05	0.35
626									
641	22.99	6.83	7.81	0.62	1.51	0.80	0.66	0.04	0.35
655	21.78	7.02	8.07	0.57	1.43	0.82	0.68	0.04	0.36
670									
684	20.15	6.21	7.43	0.49	1.45	0.80	0.69	0.04	0.35
699	21.68	6.54	7.55	0.57	1.45	0.78	0.65	0.04	0.35
713	19.82	6.21	6.29	0.43	1.40	0.78	0.57	0.03	0.36
728									
743									
757	22.89	6.88	7.32	0.65	1.53	0.82	0.63	0.04	0.35
772									
786									
801									
815	22.91	7.10	7.77	0.57	1.50	0.83	0.65	0.04	0.36
830	22.48	7.09	7.83	0.59	1.48	0.83	0.66	0.04	0.36
844									
859									
874	22.50	6.68	7.25	0.61	1.55	0.82	0.64	0.04	0.35
888	23.30	7.39	7.51	0.67	1.53	0.87	0.63	0.05	0.36
903	21.50	6.81	7.22	0.57	1.47	0.83	0.63	0.04	0.36
917	22.53	7.17	7.54	0.54	1.49	0.85	0.64	0.04	0.36
932									
946	23.32	6.69	7.86	0.54	1.56	0.80	0.67	0.04	0.34
961	22.57	7.43	7.34	0.58	1.51	0.89	0.63	0.04	0.37
976	22.79	7.64	7.36	0.65	1.51	0.90	0.62	0.04	0.37
990	22.80	7.68	7.51	0.58	1.50	0.90	0.63	0.04	0.38
1005	23.58	7.34	7.32	0.48	1.56	0.86	0.62	0.03	0.36
1019	22.88	7.65	7.72	0.58	1.50	0.89	0.65	0.04	0.37
1034	22.59	7.58	7.36	0.46	1.49	0.89	0.62	0.03	0.37
1048	22.86	7.65	7.38	0.42	1.50	0.90	0.62	0.03	0.37
1063	22.96	7.35	7.48	0.57	1.51	0.86	0.63	0.04	0.36
1077	22.28	7.68	6.93	0.53	1.51	0.93	0.60	0.04	0.38
1092	21.82	7.13	7.11	0.43	1.48	0.86	0.62	0.00	0.37
1107	22.27	6.53	6.97	0.46	1.54	0.81	0.62	0.00	0.34
1121	21.74	8.25	6.78	0.45	1.46	0.99	0.58	0.00	0.40
1136	21.97	7.95	6.06	0.37	1.51	0.97	0.53	0.00	0.39
1150	22.51	7.27	6.67	0.44	1.57	0.90	0.59	0.00	0.37

Strecke [µm]	FeO	MgO	CaO	MnO	Fe ²⁺	Mg	Ca	Mn	Mg#
	[Gew%]				Formeleinheiten				
1165	22.70	7.96	6.58	0.46	1.48	0.93	0.55	0.00	0.38
1179	22.63	7.97	6.77	0.43	1.49	0.94	0.57	0.00	0.39
1194	22.81	7.68	6.67	0.54	1.53	0.92	0.57	0.00	0.38
1208	21.91	7.00	6.90	0.48	1.51	0.86	0.61	0.00	0.36
1223	23.22	8.18	6.85	0.48	1.51	0.95	0.57	0.00	0.39
1238	22.57	7.71	6.86	0.53	1.49	0.90	0.58	0.00	0.38
1252	22.76	7.96	6.78	0.47	1.48	0.92	0.56	0.00	0.38
1267									
1281									
1296	23.74	7.71	6.64	0.43	1.55	0.90	0.56	0.00	0.37
1310	23.02	7.48	6.75	0.46	1.50	0.87	0.56	0.00	0.37
1325	22.63	7.24	7.41	0.48	1.48	0.84	0.62	0.00	0.36
1340	22.27	6.45	7.66	0.52	1.49	0.77	0.66	0.00	0.34
1354	23.40	5.40	7.40	0.97	1.62	0.67	0.66	0.00	0.29



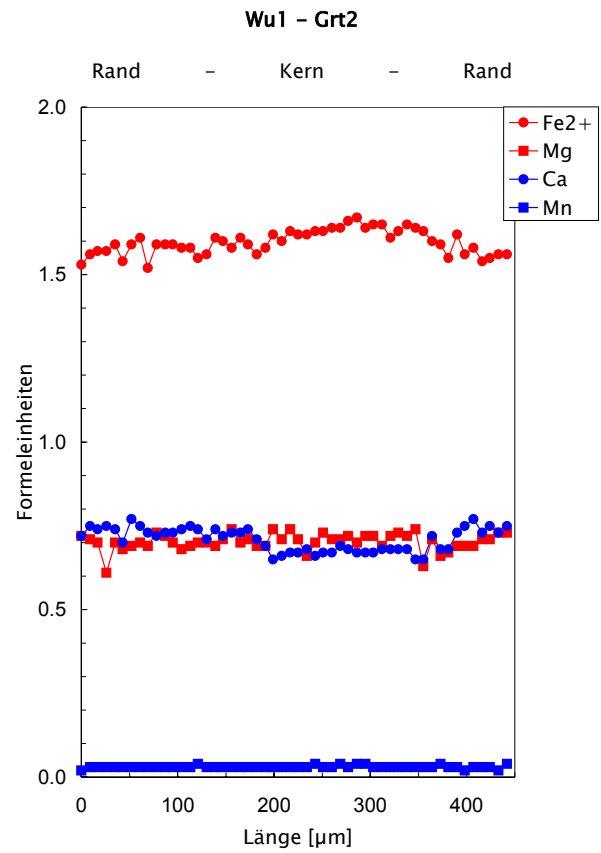
Tab. 5 8. Fortsetzung

Wu1-Grt1									
Strecke [μm]	FeO	MgO	CaO	MnO	Fe ²⁺	Mg	Ca	Mn	Mg#
	[Gew%]				Formeleinheiten				
0	23.51	5.95	8.93	0.51	1.53	0.69	0.75	0.03	0.31
10	23.91	6.11	9.45	0.41	1.54	0.70	0.78	0.03	0.31
20	24.07	6.24	9.24	0.47	1.55	0.72	0.76	0.03	0.32
30	23.72	6.20	8.90	0.37	1.53	0.71	0.74	0.02	0.32
41	23.68	6.38	8.91	0.58	1.54	0.74	0.74	0.04	0.32
51	24.93	6.62	8.13	0.42	1.61	0.76	0.67	0.03	0.32
61	25.05	6.42	8.29	0.41	1.62	0.74	0.69	0.03	0.31
71	25.26	6.38	8.02	0.44	1.64	0.74	0.67	0.03	0.31
81	26.27	6.21	7.08	0.55	1.72	0.73	0.60	0.04	0.30
91	26.51	6.39	7.09	0.53	1.72	0.74	0.59	0.04	0.30
101	26.75	6.38	7.07	0.50	1.74	0.74	0.59	0.03	0.30
112	26.22	6.30	7.69	0.59	1.71	0.73	0.64	0.04	0.30
122	26.24	6.17	7.45	0.45	1.71	0.72	0.62	0.03	0.30
132	26.58	6.29	7.58	0.53	1.73	0.73	0.63	0.04	0.30
142	26.06	6.46	7.39	0.57	1.69	0.75	0.61	0.04	0.31
152	25.78	6.53	7.34	0.47	1.67	0.76	0.61	0.03	0.31
162	24.54	6.64	6.87	0.53	1.60	0.77	0.57	0.04	0.33
173	25.16	6.99	7.20	0.41	1.64	0.81	0.60	0.03	0.33
183	25.30	7.22	6.95	0.44	1.64	0.83	0.58	0.03	0.34
193	25.35	7.22	7.23	0.35	1.65	0.84	0.60	0.02	0.34
203	25.34	7.07	6.91	0.44	1.65	0.82	0.58	0.03	0.33
213	25.19	7.21	6.72	0.45	1.65	0.84	0.56	0.03	0.34
223	25.37	6.96	6.78	0.46	1.66	0.81	0.57	0.03	0.33
233									
244	25.48	7.07	6.87	0.41	1.66	0.82	0.57	0.03	0.33
254	24.32	6.52	6.49	0.49	1.65	0.79	0.57	0.03	0.32
264	24.65	6.98	6.90	0.42	1.61	0.82	0.58	0.03	0.34
274	24.83	6.77	7.01	0.53	1.61	0.79	0.58	0.04	0.33
284	25.52	7.17	7.04	0.55	1.65	0.83	0.58	0.04	0.33
294	25.79	7.15	6.90	0.54	1.67	0.82	0.57	0.04	0.33
304	25.41	7.15	7.20	0.45	1.64	0.82	0.59	0.03	0.33
315	24.98	6.78	7.58	0.40	1.62	0.78	0.63	0.03	0.33
325	24.99	6.61	8.07	0.44	1.62	0.77	0.67	0.03	0.32
335	24.51	6.51	8.11	0.44	1.60	0.76	0.68	0.03	0.32
345	24.62	6.59	8.39	0.56	1.60	0.76	0.70	0.04	0.32
355	24.74	5.93	8.65	0.39	1.61	0.69	0.72	0.03	0.30
365	22.35	5.86	8.32	0.56	1.47	0.69	0.70	0.04	0.32
376	24.27	6.17	9.11	0.44	1.58	0.72	0.76	0.03	0.31
386	24.60	6.07	8.94	0.34	1.60	0.70	0.74	0.02	0.31
396	23.87	6.05	9.01	0.48	1.55	0.70	0.75	0.03	0.31
406	23.92	6.21	9.12	0.44	1.55	0.72	0.76	0.03	0.32
416	24.22	6.17	9.02	0.50	1.57	0.71	0.75	0.03	0.31
426	24.14	6.20	9.07	0.36	1.57	0.72	0.76	0.02	0.31



Tab. 5 9. Fortsetzung

Wu1-Grt2									
Strecke [μm]	FeO	MgO	CaO	MnO	Fe ²⁺	Mg	Ca	Mn	Mg#
	[Gew%]				Formeleinheiten				
0	24.09	6.34	8.88	0.37	1.53	0.72	0.72	0.02	0.32
9	24.31	6.20	9.12	0.49	1.56	0.71	0.75	0.03	0.31
17	24.35	6.08	8.94	0.47	1.57	0.70	0.74	0.03	0.31
26	23.38	5.14	8.68	0.40	1.57	0.61	0.75	0.03	0.28
35	24.67	6.10	8.93	0.41	1.59	0.70	0.74	0.03	0.31
43	23.30	5.77	8.30	0.40	1.54	0.68	0.70	0.03	0.31
52	24.71	5.99	9.29	0.48	1.59	0.69	0.77	0.03	0.30
61	24.66	6.00	9.02	0.50	1.61	0.70	0.75	0.03	0.30
69	23.03	5.85	8.69	0.45	1.52	0.69	0.73	0.03	0.31
78	24.45	6.26	8.69	0.42	1.59	0.73	0.72	0.03	0.31
87	24.37	6.21	8.77	0.43	1.59	0.72	0.73	0.03	0.31
95	24.35	6.07	8.74	0.38	1.59	0.70	0.73	0.03	0.31
104	24.05	5.78	8.84	0.37	1.58	0.68	0.74	0.03	0.30
113	24.45	5.99	9.04	0.51	1.58	0.69	0.75	0.03	0.30
121	23.97	6.09	8.95	0.54	1.55	0.70	0.74	0.04	0.31
130	23.86	5.99	8.49	0.47	1.56	0.70	0.71	0.03	0.31
139	24.84	6.01	8.90	0.48	1.61	0.69	0.74	0.03	0.30
147	24.99	6.22	8.81	0.46	1.60	0.71	0.72	0.03	0.31
156	24.50	6.38	8.76	0.48	1.58	0.74	0.73	0.03	0.32
165	24.87	6.12	8.87	0.45	1.61	0.70	0.73	0.03	0.30
173	24.54	6.13	8.88	0.47	1.59	0.71	0.74	0.03	0.31
182	23.99	5.97	8.52	0.39	1.56	0.69	0.71	0.03	0.31
191	24.11	5.87	8.24	0.38	1.58	0.69	0.69	0.03	0.30
199	25.16	6.41	7.87	0.46	1.62	0.74	0.65	0.03	0.31
208	24.48	6.08	7.90	0.46	1.60	0.71	0.66	0.03	0.31
217	25.09	6.40	8.03	0.45	1.63	0.74	0.67	0.03	0.31
225	25.19	6.19	8.06	0.45	1.62	0.71	0.67	0.03	0.30
234	24.68	5.65	8.12	0.39	1.62	0.66	0.68	0.03	0.29
243	25.18	6.06	7.98	0.58	1.63	0.70	0.66	0.04	0.30
251	25.20	6.32	8.10	0.42	1.63	0.73	0.67	0.03	0.31
260	25.18	6.09	8.08	0.45	1.64	0.71	0.67	0.03	0.30
269	25.35	6.13	8.26	0.54	1.64	0.71	0.69	0.04	0.30
277	25.74	6.24	8.24	0.48	1.66	0.72	0.68	0.03	0.30
286	25.83	6.02	8.10	0.60	1.67	0.70	0.67	0.04	0.29
295	25.51	6.23	8.15	0.56	1.64	0.72	0.67	0.04	0.30
303	25.71	6.28	8.12	0.48	1.65	0.72	0.67	0.03	0.30
312	25.54	6.03	8.25	0.48	1.65	0.69	0.68	0.03	0.30
321	24.93	6.27	8.15	0.41	1.61	0.72	0.68	0.03	0.31
329	25.17	6.27	8.24	0.46	1.63	0.73	0.68	0.03	0.31
338	25.30	6.16	8.07	0.49	1.65	0.72	0.68	0.03	0.30
347	25.33	6.37	7.84	0.43	1.64	0.74	0.65	0.03	0.31
355	24.01	5.21	7.49	0.46	1.63	0.63	0.65	0.03	0.28
364	24.62	6.07	8.59	0.52	1.60	0.71	0.72	0.03	0.31
373	24.26	5.67	8.06	0.59	1.59	0.66	0.68	0.04	0.29
381	23.06	5.56	7.84	0.46	1.55	0.67	0.68	0.03	0.30
390	24.94	5.95	8.76	0.44	1.62	0.69	0.73	0.03	0.30
398	24.17	6.01	9.06	0.36	1.56	0.69	0.75	0.02	0.31
407	24.41	6.03	9.26	0.46	1.58	0.69	0.77	0.03	0.31
416	23.45	6.09	8.66	0.37	1.54	0.71	0.73	0.03	0.32
424	23.84	6.16	8.96	0.46	1.55	0.71	0.75	0.03	0.32
433	23.96	6.27	8.74	0.36	1.56	0.73	0.73	0.02	0.32
442	24.11	6.32	9.00	0.60	1.56	0.73	0.75	0.04	0.32



Tab. 6: Spurenelementgehalte [ppm] in Granaten (28 Analysen), Klinopyroxenen (8 Analysen) und Feldspäten (2 Analysen) aus Eklogiten und Granuliten: Kern- und Randzusammensetzungen von Granaten (errechnet als mittlerer Gehalt mehrerer Messungen), Profile von Granat-, Cpx- und Feldspatkörnern (Datenquelle: Punktmessungen am Institut für Mineralogie, Univ. Frankfurt, und am Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH Zürich)

Probe MGD (dunkler Eklogit)		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	27.80	3.21	-	-	-	0.01	0.13	1.29	1.24	6.98	1.45	7.37	1.02	2.31	0.27	1.58	0.19	0.10	-
2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	35.59	2.97	0.01	0.01	0.01	-	0.12	0.82	0.74	4.38	1.08	8.33	1.35	3.48	0.39	2.52	0.29	0.07	-
3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	42.71	3.01	0.03	-	-	-	0.07	0.08	0.17	1.32	0.63	7.16	1.62	4.65	0.66	3.96	0.52	0.07	-
4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	43.82	3.50	0.01	-	0.02	0.01	0.15	0.14	0.96	0.50	6.34	1.56	4.97	6.65	0.74	4.86	0.63	0.10	-
5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	41.94	3.48	0.11	-	0.01	0.01	0.11	0.32	0.26	1.48	0.57	6.53	1.58	4.39	0.60	4.83	0.62	0.08	-
6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	70.89	5.41	0.17	-	-	0.01	0.15	0.38	0.57	2.50	0.99	11.24	2.78	8.35	1.11	7.90	0.87	0.08	0.01
7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	83.21	6.56	3.11	-	0.01	-	0.20	0.65	0.35	3.83	1.25	13.09	3.35	10.45	1.51	10.33	1.40	0.12	0.20
8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	160.53	12.89	2.56	-	-	0.02	0.40	1.42	1.42	8.27	2.61	24.76	6.26	20.13	3.06	22.96	3.19	0.22	0.17
9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	84.97	4.77	0.26	-	0.08	-	0.22	1.05	0.85	4.89	1.31	12.01	3.16	11.09	1.90	15.73	2.40	0.09	0.01
10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	75.07	7.26	0.06	-	0.02	0.01	0.11	0.56	0.64	2.89	0.97	8.55	2.61	10.61	2.01	18.19	3.13	0.08	-
11	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	72.55	7.13	0.11	-	-	-	0.11	0.24	0.41	2.16	0.72	8.05	2.48	9.66	1.77	16.70	2.74	0.17	-
12	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	66.25	5.98	0.02	-	-	-	0.07	0.28	0.38	1.91	0.61	7.84	2.28	8.60	1.61	14.15	2.22	0.10	0.01
13	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	61.65	3.04	0.03	-	-	0.01	0.19	0.49	0.54	2.28	0.73	7.42	2.15	7.70	1.40	12.02	1.86	0.03	-
14	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	66.78	3.83	0.02	-	0.01	0.01	0.10	0.67	0.63	3.81	0.95	8.62	2.28	9.34	1.70	15.38	2.60	0.12	0.01
15	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	79.09	5.01	-	-	0.01	0.01	0.11	0.55	0.66	3.34	1.12	10.54	2.88	10.25	1.70	14.61	2.07	0.09	-
16	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	77.58	5.21	0.20	-	-	0.01	0.08	0.58	0.44	2.63	1.03	10.99	3.08	9.82	1.46	11.40	1.61	0.08	0.02
17	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	42.21	3.20	0.09	-	0.01	-	0.04	0.28	0.30	1.51	0.55	5.93	1.51	5.21	0.79	6.27	0.87	0.01	0.02
18	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	39.38	4.12	0.11	-	-	-	0.03	0.16	0.14	1.89	0.44	5.62	1.58	4.49	0.71	5.11	0.67	0.04	0.01
19	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	46.63	2.49	0.01	-	-	0.01	0.02	0.19	0.24	1.89	0.77	7.62	1.77	5.09	0.70	4.64	0.56	0.04	-
20	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	34.18	3.19	0.75	-	0.02	0.01	0.15	0.84	0.81	4.98	1.18	7.39	1.35	3.13	0.34	2.45	0.33	0.11	0.06
21	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	36.14	2.89	0.76	-	0.02	0.01	0.16	1.30	1.20	6.36	1.34	8.51	1.30	3.30	0.41	2.75	0.38	0.04	0.04
22	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	9.18	2.04	0.02	0.02	0.11	0.03	0.33	0.43	0.39	1.56	0.34	1.91	0.38	0.83	0.10	0.71	0.13	0.16	0.68

Gr1: Profil		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	39.97	2.96	0.02	-	0.01	-	0.04	0.39	0.41	2.49	0.83	7.29	1.48	4.12	0.56	3.43	0.49	0.06	-
2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	48.36	5.94	-	-	0.01	-	0.13	0.51	0.51	2.51	0.79	7.62	1.89	5.67	0.78	5.72	0.82	0.12	-
3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	60.44	6.81	0.15	-	-	-	0.13	0.66	0.54	3.11	1.04	9.97	2.49	7.63	1.08	7.73	1.06	0.17	0.01
4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	64.75	6.22	0.87	0.03	0.11	0.02	0.21	0.93	0.84	4.29	1.22	10.66	2.49	8.16	1.26	9.85	1.45	0.12	0.05
5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	58.22	3.10	0.07	-	0.02	0.01	0.25	0.95	0.78	4.53	1.12	8.90	2.15	6.87	1.11	8.51	1.30	0.08	-
6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	52.30	4.08	0.01	-	0.01	0.01	0.19	0.80	0.72	3.61	0.89	8.00	1.97	6.16	0.93	7.27	1.06	0.06	-
7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	53.62	5.00	-	-	0.02	0.01	0.20	0.80	0.73	3.92	0.89	8.12	1.97	6.50	1.03	7.83	1.09	0.06	-
8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	63.82	1416.41	0.07	-	-	0.01	0.15	0.58	0.62	3.46	0.95	8.89	2.49	3.36	1.42	11.48	1.65	30.75	0.01
9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	70.24	4.58	0.01	-	0.01	-	0.18	0.84	0.80	4.29	1.14	10.29	2.71	10.30	1.78	14.22	2.29	0.08	-
10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	67.87	190.10	0.02	-	0.01	0.01	0.16	0.75	0.67	3.90	1.04	9.56	2.64	9.25	1.62	12.27	1.92	4.24	-
11	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	52.93	11.43	0.08	0.36	1.16	0.22	1.73	1.66	0.93	4.11	0.89	8.07	2.04	6.61	1.08	8.19	1.05	0.19	0.01
12	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	60.63	6.48	0.43	0.02	0.16	0.02	0.42	0.76	0.77	3.91	1.00	9.11	2.27	7.27	1.19	8.81	1.13	0.08	0.02
13	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	53.88	6.77	7.30	0.02	0.06	0.01	0.19	0.52	0.42	2.58	0.74	7.64	1.96	6.41	0.98	7.21	1.00	0.12	0.40
14	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	58.77	5.56	0.78	-	0.02	0.01	0.13	0.55	0.51	2.93	0.84	8.22	2.24	7.36	1.11	8.15	1.10	0.11	0.03
15	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	59.10	5.32	0.33	0.01	0.02	0.01	0.25	0.64	0.63	3.49	0.89	8.33	2.17	7.04	1.13	7.68	0.96	0.10	0.03
16	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	48.13	8.36	0.04	0.40	1.60	0.30	2.10	2.16	1.10	4.73	0.92	7.55	1.86	5.26	0.79	5.52	0.70	0.17	-
17	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	43.26	95.02	0.05	0.01	0.09	0.02	0.16	0.61	0.58	2.76	0.72	6.42	1.53	4.49	0.65	5.04	0.59	1.73	-
18	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	48.89	6.01	0.05	-	0.02	0.01	0.15	0.86	0.82	3.91	0.94	7.73	1.83	5.47	0.86	6.36	0.85	0.11	-
19	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	66.05	5.96	1.14	-	0.01	-	0.08	0.47	0.54	2.28	0.90	9.78	1.51	7.61	1.14	8.22	1.13	0.11	0.06
20	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	60.42	4.58	1.86	-	0.01	0.01	0.04	0.34	0.35	2.25	0.94	9.98	2.32	6.84	0.88	6.05	0.75	0.03	0.09
21	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	34.42	4.32	0.80	-	0.01	0.01	0.05	0.19	0.18	1.02	0.53	5.68	1.27	3.17	0.40	2.82	0.32	0.09	0.02
22	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	33.96	13.13	23.01	-	0.01	0.01	0.11	0.59	0.61	3.94	1.02	7.29	1.22	2.84	0.32	2.02	0.19	0.57	0.68

Zürich

Tab. 6 1. Fortsetzung (Granate)

Probe MGEL (heller Eklogit)		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
1	39.74	217.90	0.70	12.78	4.30	-	0.01	0.02	-	0.03	0.05	0.08	0.08	0.52	0.18	1.99	0.48	1.38	0.21	1.40	0.18	0.11	-
2	41.19	231.51	0.22	12.35	4.08	-	-	0.01	-	-	0.01	0.02	0.05	0.27	0.13	1.56	0.41	1.48	0.23	1.67	0.25	0.11	-
3	38.42	239.76	23.39	12.15	4.12	-	0.23	0.50	0.06	0.06	0.26	0.10	0.09	0.33	0.13	1.55	0.44	1.45	0.22	1.63	0.24	0.12	-
4	40.45	256.50	1.69	16.18	5.94	-	0.03	0.02	0.01	0.06	0.07	0.07	0.07	0.52	0.21	2.42	0.67	2.01	0.28	1.93	0.28	0.14	-
5	40.27	256.89	0.26	11.69	4.51	-	-	-	-	-	-	0.02	0.04	0.21	0.10	1.36	0.39	1.33	0.23	1.69	0.24	0.12	-
6	38.45	311.91	1.03	12.15	6.23	-	0.03	0.01	0.01	0.01	0.04	0.03	0.04	0.24	0.11	1.51	0.41	1.35	0.22	1.67	0.23	0.19	-
7	42.38	281.74	0.28	14.11	3.88	-	-	-	-	-	0.01	0.03	0.03	0.19	0.10	1.58	0.51	1.79	0.29	2.10	0.32	0.13	-
8	43.59	1776.97	0.31	14.81	3.26	-	0.73	0.01	-	-	0.01	0.02	0.03	0.23	0.11	1.63	0.55	1.85	0.29	2.27	0.33	0.09	0.05
9	42.68	268.25	10.44	13.69	2.43	-	0.05	0.11	0.01	0.08	0.04	0.04	0.04	0.24	0.11	1.61	0.46	1.57	0.24	1.79	0.25	0.11	-
10	45.27	198.17	0.32	13.99	2.33	-	-	0.01	-	-	0.02	0.03	0.05	0.28	0.14	1.76	0.49	1.53	0.25	1.73	0.25	0.07	0.01
11	43.70	285.45	0.19	13.16	2.60	-	-	-	-	-	-	0.02	0.03	0.20	0.11	1.49	0.43	1.43	0.23	1.79	0.24	0.11	-
12	40.30	239.11	99.50	13.21	2.51	-	0.90	1.74	0.23	1.03	0.27	0.18	0.18	0.46	0.12	1.61	0.47	1.57	0.25	1.86	0.28	0.09	-
13	39.44	251.70	102.34	12.87	2.90	-	0.96	1.86	0.24	1.01	0.25	0.18	0.18	0.41	0.12	1.56	0.47	1.58	0.26	1.95	0.28	0.13	-
14	39.46	220.39	79.65	11.59	2.27	-	0.99	1.87	0.27	1.22	0.31	0.22	0.22	0.60	0.16	1.70	0.42	1.17	0.18	1.25	0.17	0.06	-
15	41.59	224.78	12.16	11.45	2.36	-	0.12	0.24	0.04	0.17	0.09	0.09	0.09	0.45	0.17	1.65	0.39	1.14	0.18	1.20	0.17	0.06	-
16	38.64	274.44	92.38	11.59	2.34	-	1.14	2.65	0.36	1.66	0.44	0.24	0.24	0.68	0.16	1.57	0.39	1.33	0.19	1.38	0.20	0.09	-
17	44.85	327.26	69.95	14.55	2.36	-	0.66	1.45	0.20	0.97	0.25	0.15	0.15	0.40	0.13	1.77	0.53	1.80	0.29	2.12	0.31	0.10	-
18	48.11	291.53	0.81	15.40	3.19	-	0.01	0.02	-	-	0.02	0.02	0.02	0.23	0.11	1.81	0.57	2.04	0.32	2.36	0.35	0.11	-
19	41.82	327.08	0.48	15.62	5.14	-	0.01	-	-	-	0.03	0.06	0.06	0.64	0.24	2.55	0.61	1.79	0.25	1.79	0.22	0.13	-
20	49.18	201.16	0.43	17.65	3.33	-	-	0.01	-	-	0.01	0.04	0.05	0.51	0.22	2.63	0.69	2.17	0.28	2.04	0.26	0.08	-
Grt 1: Kern		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
5 Messungen		43.15	330.84	0.26	13.68	3.31	0.01	0.01	0.01	-	0.02	0.03	0.04	0.27	0.12	1.63	0.46	1.59	0.25	1.82	0.25	0.18	0.02
Grt 1: Rand		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
5 Messungen		49.27	162.55	0.62	21.28	2.30	0.40	0.02	-	0.01	0.03	0.03	0.05	0.30	0.17	2.55	0.81	2.85	0.44	3.17	0.44	0.03	0.03

Tab. 6 2. Fortsetzung (Granate)

Probe S1750 (heller Ektlogit)		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
Frankfurt Grt 1: Profil		1	64.11	81.09	0.05	29.21	2.15	-	-	-	0.01	0.04	0.09	0.46	0.32	4.93	1.19	2.62	0.26	1.55	0.18	0.03	-
		2	69.16	166.38	0.03	25.62	3.05	-	-	-	-	-	0.04	0.24	0.18	3.00	0.99	3.09	0.39	2.65	0.35	0.06	-
		3	99.69	264.24	0.04	23.41	1.74	0.01	-	-	-	0.02	0.03	0.18	0.12	2.45	0.84	3.01	0.40	3.07	0.40	0.05	-
		4	111.72	266.58	0.33	26.67	2.68	-	0.01	-	0.01	-	0.04	0.21	0.16	2.76	0.98	3.57	0.56	3.76	0.50	0.04	-
		5	116.51	284.51	0.26	26.47	2.45	0.01	-	0.02	-	0.01	0.02	0.03	0.21	0.17	2.76	0.99	3.53	0.52	3.62	0.45	0.04
		6	116.61	260.22	0.24	26.20	2.21	-	-	-	-	-	0.04	0.18	0.14	2.60	0.96	3.52	0.55	4.22	0.54	0.04	-
		7	114.37	274.86	1.02	28.42	2.65	-	-	-	0.01	0.02	0.02	0.22	0.14	2.56	1.05	4.31	0.73	5.75	0.84	0.03	-
		8	112.14	268.85	0.28	19.97	2.83	-	0.01	-	0.01	0.01	0.01	0.09	0.06	1.78	0.70	3.16	0.56	4.69	0.69	0.04	-
		9	129.25	1436.82	0.12	12.59	4.17	0.12	-	-	-	-	0.01	0.08	0.05	1.05	0.44	2.09	0.37	3.14	0.49	0.06	0.01
		10	142.17	513.31	0.02	10.77	5.33	-	-	-	-	-	0.01	0.08	0.05	0.94	0.40	1.77	0.35	3.20	0.52	0.08	-
		11	104.35	379.06	0.03	12.45	5.50	-	-	-	-	0.01	0.01	0.08	0.05	1.12	0.46	2.16	0.40	3.59	0.59	0.09	-
		12	89.29	172.16	0.03	20.29	2.46	0.01	-	-	-	0.01	0.02	0.15	0.11	2.15	0.80	3.13	0.52	3.83	0.56	0.05	-
		13	78.51	167.67	0.05	21.65	2.64	-	-	-	-	0.01	0.03	0.13	0.11	2.20	0.84	3.15	0.46	3.15	0.44	0.04	-
		14	72.73	157.07	-	24.77	2.59	-	-	-	0.01	-	0.03	0.21	0.14	2.74	0.94	3.19	0.47	3.04	0.40	0.05	-
		15	68.47	136.25	0.05	27.14	2.13	-	-	-	-	-	0.06	0.27	0.21	3.43	1.08	3.18	0.42	2.59	0.35	0.04	-
		16	68.10	138.59	0.06	31.16	2.41	-	0.01	-	0.01	0.02	0.07	0.39	0.28	4.30	1.22	3.37	0.41	2.51	0.33	0.03	-
		17	67.40	126.59	0.07	31.37	2.16	-	-	-	0.01	0.03	0.09	0.46	0.35	5.12	1.27	2.89	0.31	1.71	0.21	0.03	-
		18	66.44	159.86	0.08	34.67	2.08	-	-	-	0.01	0.05	0.14	0.78	0.50	7.11	1.43	2.66	0.24	1.23	0.14	0.04	-
		19	67.26	151.84	0.06	31.44	1.84	-	-	-	0.01	0.09	0.25	1.40	0.72	7.83	1.35	2.26	0.18	0.89	0.09	0.03	-
		20	67.53	115.94	0.96	29.07	1.50	-	0.01	0.01	-	0.03	0.17	0.45	0.25	8.61	1.25	1.90	0.17	0.90	0.10	0.04	-
Grt 1: Kern		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
5 Messungen		92.88	243.59	0.09	15.64	3.84	0.01	-	-	-	-	0.01	0.02	0.11	0.08	1.53	0.60	2.46	0.43	3.35	0.52	0.06	-
Grt 1: Rand		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
5 Messungen		64.36	134.17	0.30	27.77	2.23	0.01	0.01	0.01	-	0.01	0.03	0.06	0.46	0.30	4.48	1.14	2.74	0.31	1.84	0.23	0.05	-
Grt 2: Profil		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
1		66.32	115.37	0.14	27.39	1.95	-	-	-	-	0.03	0.16	0.29	1.43	0.57	5.76	1.10	2.50	0.27	1.55	0.19	0.03	-
2		66.06	130.72	0.04	26.87	2.24	-	-	-	-	0.01	0.03	0.05	0.27	0.19	3.34	1.03	3.23	0.44	2.74	0.37	0.03	-
3		94.86	188.04	0.02	18.66	2.96	-	-	-	-	0.02	0.02	0.14	0.09	1.77	0.72	2.88	0.48	3.94	0.59	0.05	-	
4		101.31	752.29	0.09	11.24	3.72	0.07	0.01	0.01	-	-	-	0.01	0.08	0.06	1.01	0.40	1.73	0.31	2.45	0.35	0.05	-
5		90.39	507.46	0.08	8.07	5.24	0.02	0.01	-	-	0.01	-	0.01	0.11	0.04	0.76	0.29	1.17	0.19	1.64	0.24	0.08	-
6		104.33	590.69	0.03	8.18	10.08	-	-	-	-	-	-	0.01	0.09	0.05	0.81	0.30	1.39	0.28	2.45	0.41	0.16	-
7		116.16	615.72	0.10	8.11	10.73	-	-	-	-	0.01	-	0.02	0.07	0.05	0.81	0.31	1.36	0.27	2.41	0.40	0.17	-
8		119.26	690.74	0.03	7.69	11.53	-	-	-	-	-	-	0.01	0.07	0.04	0.73	0.29	1.25	0.25	2.34	0.41	0.17	-
9		121.50	640.22	0.02	8.05	13.49	-	-	-	-	-	-	0.01	0.08	0.05	0.74	0.30	1.30	0.26	2.40	0.41	0.21	-
10		116.89	587.29	0.02	8.55	11.36	-	-	-	-	-	-	0.02	0.06	0.05	0.79	0.32	1.47	0.28	2.52	0.45	0.20	-
11		108.48	527.42	0.03	9.04	10.24	-	-	-	-	-	0.01	0.01	0.06	0.04	0.80	0.32	1.46	0.32	2.78	0.48	0.14	-
12		107.15	4405.37	0.06	10.70	8.40	0.64	-	-	-	-	0.02	0.01	0.10	0.04	0.89	0.39	1.93	0.36	3.31	0.59	0.16	0.04
13		94.10	744.19	0.01	14.80	4.86	0.08	-	-	-	0.01	0.02	0.10	0.07	1.37	1.37	0.54	2.45	0.46	3.86	0.65	0.09	0.01
14		75.07	265.14	0.03	21.06	2.85	0.02	-	-	-	0.01	0.02	0.03	0.16	0.12	2.18	0.80	2.95	0.46	3.01	0.40	0.05	-
15		71.04	170.92	0.08	21.92	2.44	0.01	-	-	-	0.01	-	0.03	0.20	0.14	2.62	0.87	2.77	0.40	2.57	0.34	0.03	-
16		68.04	144.97	0.09	23.70	2.28	0.01	-	-	-	0.01	-	0.04	0.25	0.18	2.98	0.95	2.80	0.36	2.33	0.31	0.04	-
17		69.44	149.04	0.07	34.43	2.09	-	-	-	-	-	-	0.12	0.65	0.44	6.39	1.36	2.83	0.29	1.48	0.16	0.04	-
18		65.70	118.62	0.10	28.52	1.70	-	-	-	-	0.02	0.05	0.13	0.79	0.49	6.26	1.23	2.21	0.19	0.97	0.11	0.03	-
19		61.75	121.18	0.69	29.15	1.84	0.01	-	0.01	-	0.02	0.13	0.31	1.80	0.82	8.13	1.31	2.09	0.18	0.84	0.10	0.03	-
20		63.34	123.00	11.09	28.91	2.02	-	0.01	0.02	-	0.04	0.22	0.49	2.46	0.98	8.73	1.29	2.08	0.21	1.14	0.15	0.04	-
Grt 2: Kern		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
5 Messungen		116.73	736.94	0.14	8.54	10.15	-	-	-	-	-	0.01	0.01	0.07	0.04	0.79	0.32	1.47	0.29	2.61	0.45	0.16	-
Grt 2: Rand		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
5 Messungen		65.18	168.41	0.25	27.55	1.80	-	-	-	-	0.01	0.02	0.08	0.44	0.65	7.42	1.19	2.07	0.19	1.05	0.12	0.03	-

Tab. 6 3. Fortsetzung (Granate)

Probe S1750 (heller Eklögit)																						
Grt 1: Profil	Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
1	n. b.	n. b.	n. b.	23,99	1,34	-	-	-	-	-	-	0,08	0,27	0,23	3,29	0,98	2,55	0,24	1,52	0,15	0,04	-
2	n. b.	n. b.	n. b.	27,99	1,38	0,01	0,01	0,35	-	0,06	-	0,08	0,21	0,13	3,72	1,02	2,59	0,17	1,20	0,19	0,04	-
3	n. b.	n. b.	n. b.	27,86	1,25	0,04	-	-	-	0,13	-	0,06	0,18	0,19	3,79	1,01	2,54	0,32	1,53	0,17	-	-
4	n. b.	n. b.	n. b.	27,89	2,00	0,02	0,01	-	-	-	-	0,06	0,07	0,36	3,18	1,22	2,85	0,30	1,77	0,33	-	0,01
5	n. b.	n. b.	n. b.	28,34	2,17	-	0,01	0,03	0,02	-	-	0,04	0,16	0,08	2,64	1,21	3,17	0,37	2,46	0,27	0,07	-
6	n. b.	n. b.	n. b.	27,70	1,92	-	-	-	-	-	-	0,09	0,12	0,23	3,26	1,22	3,43	0,43	2,05	0,32	0,08	0,01
7	n. b.	n. b.	n. b.	32,20	2,74	0,01	-	-	-	0,01	-	0,04	0,05	0,15	3,33	1,19	3,90	0,62	4,16	0,53	0,04	-
8	n. b.	n. b.	n. b.	30,10	2,53	0,01	-	-	-	-	-	0,03	0,20	0,18	3,20	1,11	3,82	0,50	3,86	0,49	0,03	-
9	n. b.	n. b.	n. b.	30,28	2,16	0,02	0,01	0,01	-	-	-	0,02	0,04	0,21	3,41	1,19	3,81	0,45	3,11	0,46	0,02	-
10	n. b.	n. b.	n. b.	30,12	2,08	0,01	-	0,01	-	0,02	0,04	0,06	0,27	0,20	3,69	1,15	3,61	0,36	2,44	0,28	0,04	-
11	n. b.	n. b.	n. b.	29,48	1,18	-	-	-	-	-	-	0,01	0,09	0,25	3,73	1,20	3,07	0,29	1,87	0,24	0,01	-
12	n. b.	n. b.	n. b.	18,79	1,38	0,02	-	0,01	-	-	-	0,01	0,05	0,19	2,85	0,83	2,04	0,18	1,10	0,14	0,04	-

Grt 2: Profil																						
Grt 2: Profil	Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
1	n. b.	n. b.	n. b.	32,93	2,06	0,01	-	-	-	-	0,02	0,07	0,30	0,20	4,03	1,27	3,50	0,41	2,71	0,32	0,01	-
2	n. b.	n. b.	n. b.	29,82	2,19	-	-	-	-	0,01	0,01	0,05	0,20	0,17	3,28	1,15	3,83	0,57	3,06	0,46	0,04	-
3	n. b.	n. b.	n. b.	30,83	2,06	-	-	-	-	-	-	0,05	0,19	0,16	3,63	1,22	4,06	0,54	3,54	0,48	0,02	0,01
4	n. b.	n. b.	n. b.	28,41	2,38	0,02	-	-	-	-	-	0,05	0,18	0,12	3,13	1,06	3,45	0,53	3,45	0,45	0,02	-
5	n. b.	n. b.	n. b.	26,51	2,61	0,01	-	-	-	-	-	0,01	0,02	0,17	2,62	0,96	3,67	0,56	3,81	0,46	0,05	-
6	n. b.	n. b.	n. b.	25,10	2,70	0,01	-	0,01	-	0,02	0,08	0,03	0,16	0,11	2,17	0,91	3,88	0,64	4,40	0,59	0,02	-
7	n. b.	n. b.	n. b.	22,18	3,10	0,01	-	-	-	0,01	0,01	0,02	0,10	0,09	1,90	0,79	3,18	0,54	3,93	0,51	0,05	-
8	n. b.	n. b.	n. b.	21,61	3,10	0,34	-	-	-	-	-	0,01	0,11	0,09	1,74	0,78	3,32	0,51	3,87	0,52	0,04	-
9	n. b.	n. b.	n. b.	21,44	3,35	-	-	-	-	0,01	0,01	0,01	0,11	0,08	1,70	0,77	3,36	0,49	3,56	0,58	0,03	-
10	n. b.	n. b.	n. b.	21,21	3,06	0,01	-	-	-	0,02	0,03	0,01	0,07	0,08	1,93	0,75	3,39	0,52	3,81	0,53	0,06	-
11	n. b.	n. b.	n. b.	22,02	3,20	0,01	-	-	-	0,03	-	0,02	0,10	0,10	1,92	0,79	3,23	0,56	4,22	0,54	0,06	-
12	n. b.	n. b.	n. b.	23,11	2,81	-	-	0,01	0,01	-	-	0,01	0,02	0,09	1,99	0,88	3,35	0,50	4,17	0,51	0,02	-
13	n. b.	n. b.	n. b.	26,53	2,62	0,01	-	0,01	-	0,01	0,03	0,03	0,10	0,09	2,01	1,02	3,81	0,63	4,39	0,61	0,04	0,01
14	n. b.	n. b.	n. b.	28,52	2,28	0,01	-	-	-	-	-	0,03	0,14	0,15	2,68	1,07	3,98	0,49	3,67	0,46	0,05	-
15	n. b.	n. b.	n. b.	30,13	2,36	-	-	0,01	-	0,01	-	0,06	0,23	0,19	3,37	1,13	3,59	0,50	3,30	0,46	0,02	-
16	n. b.	n. b.	n. b.	31,11	2,53	-	-	-	-	0,02	-	0,06	0,16	0,20	3,18	1,09	3,73	0,49	3,36	0,45	0,01	0,02
17	n. b.	n. b.	n. b.	29,45	2,59	-	-	-	-	0,01	-	0,04	0,26	0,15	3,11	1,08	3,75	0,50	3,71	0,52	0,05	-
18	n. b.	n. b.	n. b.	30,70	2,34	0,01	0,01	-	-	0,01	0,02	0,06	0,25	0,21	3,57	1,16	3,81	0,51	3,61	0,41	0,07	-
19	n. b.	n. b.	n. b.	31,30	1,82	-	-	-	-	0,02	0,04	0,06	0,27	0,20	4,02	1,23	3,01	0,37	1,66	0,23	-	-

Zürich

Tab. 6 4. Fortsetzung (Granate)

Probe S93 (dunkler Eklogit)		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	
Grt 1: Profil																								
1	93.01	771.96	0.58	59.84	487.71	-	-	0.01	-	-	-	-	0.05	0.52	0.37	7.59	2.28	6.66	0.84	4.98	0.71	14.38	-	
2	116.84	1218.27	0.22	51.90	25.02	0.01	-	-	-	0.04	-	-	0.01	0.18	0.13	3.85	1.83	8.02	1.37	9.52	1.38	0.63	-	
3	93.72	2107.50	0.18	33.60	2.99	0.02	0.01	0.02	-	-	0.01	-	0.01	0.15	0.08	2.13	1.14	6.30	1.30	11.33	1.79	0.06	-	
4	79.31	2966.51	0.31	23.95	3.63	0.03	-	-	-	-	0.01	0.02	0.01	0.10	0.07	1.51	0.79	4.85	1.14	10.90	1.86	0.06	-	
5	76.76	3211.60	0.27	19.46	76.47	-	-	-	-	-	0.01	-	0.02	0.21	0.09	1.70	0.85	3.54	0.85	8.23	1.41	1.99	-	
6	86.86	7252.68	43.92	21.73	6.93	0.44	0.15	0.58	0.13	0.88	0.34	0.14	0.60	0.16	0.14	2.14	0.75	3.88	0.96	10.18	1.69	0.18	0.05	
7	96.01	3385.64	0.27	38.39	12.37	0.03	-	-	-	-	-	0.02	0.01	0.14	0.10	2.57	1.32	7.08	1.42	11.86	1.79	0.28	-	
8	106.60	2448.38	0.21	48.61	106.25	0.03	-	-	-	-	-	-	0.01	0.15	0.14	3.76	1.77	8.11	1.33	9.69	1.36	2.51	-	
9	102.46	1773.92	0.06	56.66	648.20	0.01	-	-	-	-	-	-	0.03	0.44	0.31	6.76	2.24	6.77	0.89	5.46	0.76	17.30	-	
10	83.34	1522.79	0.08	59.56	2.54	-	-	-	-	-	0.01	0.05	0.06	0.66	0.52	9.21	2.45	6.27	0.76	4.83	0.62	0.05	-	
Grt 2: Profil																								
1	91.02	2429.66	0.11	54.30	2.71	-	-	-	-	-	-	-	0.04	0.40	0.35	6.78	2.17	6.17	0.75	4.58	0.56	0.07	-	
2	100.81	4662.90	0.04	49.10	3.13	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16	0.14	3.61	1.82	7.58	1.34	9.75	1.29	0.06	0.01	
3	87.68	2463.45	-	38.46	3.79	-	-	-	-	-	-	-	-	0.33	0.22	3.96	1.32	5.40	1.02	8.93	1.35	0.07	-	
4	80.04	3808.01	0.16	35.62	7.83	0.23	0.97	1.90	0.25	0.82	0.22	0.16	0.16	1.06	0.42	4.39	1.25	5.04	0.98	9.01	1.57	0.22	0.02	
5	53.16	3414.19	0.24	26.84	4.88	0.02	0.01	0.01	-	0.04	0.14	0.12	0.12	1.05	0.35	3.50	0.95	3.70	0.72	6.92	1.19	0.13	-	
6	50.94	4042.02	0.05	27.38	7.73	0.21	-	-	-	-	0.17	0.11	1.02	0.35	0.34	3.54	0.94	3.80	0.78	7.84	1.46	0.18	-	
7	65.74	3289.26	4.51	29.16	18.41	0.25	8.37	16.83	1.96	6.68	0.61	0.24	1.32	0.34	0.34	3.48	0.96	4.12	0.84	7.80	1.22	0.96	-	
8	64.06	2496.38	0.06	31.43	7.63	-	0.01	0.02	-	-	0.01	0.07	0.05	0.72	0.29	3.65	1.10	4.71	0.94	9.20	1.48	0.21	0.01	
9	89.10	2575.68	-	30.42	64.70	0.12	-	-	-	-	0.05	0.05	0.05	0.61	0.24	3.41	1.05	4.44	0.92	8.34	1.40	1.69	0.02	
10	78.34	1571.06	0.03	39.14	6.42	-	-	-	-	-	0.01	0.01	0.01	0.21	0.12	2.84	1.33	6.27	1.30	11.22	1.73	0.15	-	
11	99.17	807.56	0.04	50.02	2.46	-	-	-	-	-	-	0.02	0.02	0.23	0.20	4.44	1.78	6.42	0.92	5.99	0.75	0.06	-	
12	82.64	465.93	0.03	63.04	2.38	-	-	-	-	-	0.01	0.06	0.05	0.65	0.53	8.71	2.40	6.24	0.78	4.83	0.59	0.05	-	
Grt 2: Kern																								
4 Messungen	52.38	2566.74	0.10	23.24	7.11	0.14	0.01	0.01	-	0.03	0.14	0.09	0.83	0.27	2.63	2.63	0.75	3.19	0.67	6.61	1.21	0.24	0.03	
Grt 2: Rand																								
4 Messungen	80.90	364.62	0.05	56.92	7.41	-	-	-	-	-	-	0.03	0.05	0.54	0.42	7.41	2.06	5.45	0.67	4.03	0.51	0.14	0.01	
Grt 3: Profil																								
1	94.19	530.99	-	47.53	1.99	-	-	-	-	-	-	0.03	0.03	0.29	0.24	4.77	1.74	5.65	0.76	4.85	0.58	0.05	-	
2	107.01	935.16	0.03	49.10	500.88	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.22	0.16	3.68	1.72	7.80	1.49	11.86	1.85	16.54	0.01	
3	61.87	2815.86	0.40	23.50	13.85	0.44	-	-	-	-	-	0.02	0.02	0.23	0.12	2.08	0.81	3.52	0.74	6.94	1.06	0.37	0.04	
4	78.86	1599.75	0.04	29.17	136.80	0.04	-	-	-	-	0.02	0.02	0.03	0.32	0.18	2.86	0.99	3.98	0.77	6.65	1.03	4.02	-	
5	63.15	2232.19	0.04	28.56	42.42	0.02	-	-	-	-	0.02	0.09	0.05	0.59	0.23	3.03	1.01	4.43	0.95	9.50	1.73	0.96	-	
6	59.44	1939.68	0.05	24.20	63.18	0.06	-	-	-	-	-	0.04	0.38	0.17	2.54	0.82	3.45	0.67	5.76	0.90	1.45	-		
7	98.29	1512.32	0.04	44.05	31.77	0.12	-	-	-	-	0.01	0.03	0.04	0.39	0.27	4.93	1.58	6.03	0.99	8.04	1.19	0.69	-	
8	97.60	853.36	2.24	50.06	51.32	-	8.76	19.65	2.45	9.24	1.03	0.44	0.81	0.21	4.02	1.79	7.65	1.34	9.62	1.34	1.15	-		
9	100.89	593.12	-	47.70	2.75	-	0.08	0.23	0.02	0.06	0.04	0.03	0.29	0.22	4.81	1.83	5.71	0.75	4.55	0.54	0.07	-		
10	83.04	491.58	-	56.26	14.56	-	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.04	0.05	0.61	0.48	7.85	2.14	5.23	0.64	3.84	0.47	0.36	-	

Tab. 6 5. Fortsetzung (Granate)

Probe W43 (dunkler Eklogit)		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
Frankfurt																							
Grt 1: Profil																							
1	71.71	192.07	0.07	47.58	1.12	-	-	-	-	0.01	0.11	0.75	0.70	4.02	1.05	8.76	1.90	5.13	0.71	5.02	6.65	0.04	-
2	52.46	710.67	0.03	39.57	8.86	-	-	-	0.01	0.01	0.06	0.24	0.23	1.47	0.50	5.33	1.61	5.59	0.90	7.32	1.12	0.16	-
3	48.19	943.92	0.03	45.40	9.06	-	-	-	-	0.06	0.27	0.26	0.26	1.72	0.56	6.29	1.79	6.36	0.95	7.66	1.15	0.13	-
4	56.07	589.26	0.05	44.61	4.92	-	-	-	-	-	0.09	0.26	0.25	1.71	0.51	5.71	1.73	5.82	0.94	7.55	1.06	0.09	-
5	50.31	1389.98	0.20	33.67	5.57	-	0.24	-	0.01	-	0.10	0.30	0.21	1.42	0.45	4.96	1.34	3.94	0.60	4.60	0.64	0.10	0.02
6	58.82	1959.49	0.05	31.91	3.74	-	0.71	-	0.01	0.01	0.10	0.46	0.41	1.95	0.54	4.64	1.10	3.33	0.54	4.16	0.58	0.07	0.05
7	61.51	1094.50	0.11	37.70	3.91	-	0.31	-	0.01	0.01	0.17	0.77	0.76	3.46	0.86	6.06	1.40	4.18	0.63	4.83	0.64	0.11	0.03
8	54.00	530.10	2.37	30.84	3.72	-	-	-	0.01	0.01	0.13	0.61	0.54	2.62	0.63	5.30	1.19	3.47	0.52	3.81	0.51	0.09	-
9	53.93	498.07	0.07	71.60	2.41	-	0.01	-	0.01	0.01	0.13	0.61	0.65	3.70	1.33	13.96	2.85	7.78	1.04	7.01	0.89	0.06	-
10	84.13	465.54	2.68	52.92	2.20	0.03	-	-	0.01	-	0.04	0.37	0.63	5.34	1.72	13.78	2.15	4.70	0.58	3.50	0.42	0.04	0.01
11	90.82	455.40	0.03	37.99	3.12	0.03	-	-	-	-	0.11	0.74	1.08	7.45	2.00	11.13	1.63	3.14	0.34	1.89	0.19	0.12	-
12	81.05	274.09	0.09	35.60	2.82	-	0.01	-	-	0.01	0.13	1.05	1.12	6.52	1.46	8.68	1.40	3.09	0.38	2.38	0.28	0.11	-
13	82.45	231.34	0.09	38.75	2.39	-	-	-	-	0.01	0.21	1.14	1.32	6.88	1.35	8.20	1.44	3.56	0.53	3.49	0.43	0.06	-
Grt 1: Kern																							
Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	-	
10 Messungen	54.57	793.04	0.10	35.84	5.79	0.03	-	0.01	0.12	0.52	0.49	2.32	0.61	5.47	1.36	4.21	0.66	4.92	0.70	0.10	0.02	-	
Grt 1: Rand																							
Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	-	
9 Messungen	72.72	225.02	0.16	44.12	1.59	0.01	0.01	0.01	0.18	1.01	1.04	5.52	1.21	8.88	1.72	4.53	0.63	4.38	0.56	0.05	0.01	-	
Grt 2: Profil																							
Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	-	
1	86.52	393.16	-	40.00	3.19	-	-	-	-	0.55	0.70	5.03	1.43	9.69	1.46	3.18	0.37	2.01	0.24	0.24	0.07	0.01	
2	67.04	563.35	0.06	71.72	2.90	0.03	-	-	0.09	0.38	0.38	2.91	1.15	12.99	3.00	8.15	1.01	6.53	0.85	0.07	-	-	
3	56.98	437.89	0.10	55.35	4.10	0.01	0.01	0.02	0.01	0.16	0.63	0.61	3.17	0.95	8.86	2.03	5.50	0.77	5.51	0.72	0.10	0.01	
4	49.41	818.45	0.04	32.10	8.19	0.01	-	-	-	0.09	0.37	0.32	1.71	0.46	4.44	1.20	3.89	0.61	4.64	0.68	0.14	0.01	
5	48.77	909.93	0.06	27.14	8.07	0.01	-	-	0.01	0.13	0.59	0.49	2.23	0.51	4.15	0.91	2.85	0.43	3.38	0.47	0.12	-	
6	44.03	1583.55	0.08	25.96	10.09	-	-	-	0.01	-	0.10	0.58	0.49	1.99	0.46	3.85	0.90	2.89	0.47	3.61	0.58	0.14	-
7	60.99	874.35	0.09	33.88	4.87	0.01	-	0.01	0.01	0.17	0.84	0.73	3.23	0.73	5.25	1.14	3.64	0.58	4.56	0.66	0.08	-	
8	64.79	570.10	0.09	61.36	2.50	0.04	-	0.01	0.01	0.11	0.43	0.54	3.13	1.15	11.82	2.63	6.85	0.94	5.52	0.62	0.07	0.01	
9	71.14	1495.26	0.04	61.27	2.66	0.41	-	-	0.01	0.03	0.30	0.33	2.61	1.11	11.25	2.43	6.59	0.83	5.28	0.60	0.06	0.04	
10	84.32	304.39	0.10	31.98	2.95	-	-	-	-	0.15	0.87	1.00	5.98	1.35	8.00	1.18	2.53	0.25	1.63	0.20	0.07	0.01	
Grt 3: Profil																							
Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	-	
1	75.03	320.59	0.09	41.55	3.73	-	-	-	0.14	0.77	0.70	3.80	0.87	7.17	1.54	4.69	0.70	4.84	0.70	0.06	-	-	
2	38.63	1292.19	0.07	45.82	14.40	0.01	-	-	-	0.07	0.29	0.24	2.43	0.77	7.28	1.79	5.38	0.78	5.22	0.74	0.20	-	
3	27.96	1097.27	0.05	24.19	11.27	0.01	-	-	-	0.05	0.18	0.15	0.85	0.27	2.86	0.80	2.86	0.52	4.50	0.74	0.16	-	
4	29.44	879.05	0.05	21.35	8.48	-	-	-	-	0.06	0.19	0.16	0.81	0.25	2.53	0.67	2.30	0.38	3.11	0.46	0.14	-	
5	47.53	1298.80	0.08	31.12	14.30	-	-	-	0.01	0.13	0.56	0.47	2.05	0.47	3.92	1.11	4.20	0.87	8.00	1.52	0.19	-	
6	98.25	678.56	0.09	39.67	3.55	-	-	-	-	0.06	0.40	0.59	4.72	1.48	10.01	1.62	3.46	0.38	2.13	0.25	0.11	0.01	
7	66.49	701.09	3.72	45.50	5.37	-	-	0.02	-	0.08	0.40	0.33	2.18	0.66	6.66	1.88	6.58	1.09	8.35	1.32	0.08	0.01	
8	46.43	1702.50	0.30	56.27	14.87	0.01	-	-	0.04	0.22	0.23	2.38	0.81	8.85	2.37	8.07	1.26	9.63	1.44	0.19	-	-	
9	47.86	1531.65	1.36	51.54	12.38	-	-	-	-	0.04	0.24	0.20	2.09	0.73	8.03	2.23	7.69	1.24	9.49	1.48	0.12	-	
10	46.11	1627.96	0.06	57.95	20.56	-	-	-	-	0.04	0.25	0.22	2.15	0.76	8.18	2.49	9.10	1.57	13.33	2.20	0.24	-	
11	73.36	455.01	0.05	43.26	3.83	-	-	-	-	0.09	0.46	0.36	2.21	0.62	6.13	1.69	5.74	0.90	6.98	0.99	0.07	-	
12	42.52	1087.46	0.02	36.74	8.53	-	-	-	0.04	0.23	0.18	1.27	0.38	5.74	1.40	4.39	0.67	4.55	0.61	0.07	-	-	
13	98.30	249.16	0.04	31.73	1.83	-	-	-	0.01	-	0.04	0.25	0.33	2.19	0.68	7.33	1.11	2.98	0.27	1.60	0.19	0.03	
14	94.26	365.18	0.03	31.71	2.66	-	-	-	-	0.03	0.28	0.42	2.96	0.81	7.86	1.16	2.23	0.25	1.24	0.16	0.04	-	
15	89.15	312.00	0.03	39.02	1.92	-	-	-	-	0.04	0.23	0.27	1.92	0.67	8.28	1.45	3.27	0.38	2.05	0.22	0.03	-	
16	85.51	167.25	0.59	32.61	1.59	-	-	-	0.02	0.01	0.15	0.66	0.58	3.02	0.64	6.43	1.13	2.76	0.36	2.39	0.30	0.04	
Grt 3: Kern																							
Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	-	
10 Messungen	63.57	770.57	0.39	42.33	8.26	0.01	-	-	0.06	0.32	0.28	1.71	0.49	6.20	1.58	5.46	0.88	6.52	0.96	0.09	-	-	
Grt 3: Rand																							
Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	-	
9 Messungen	86.24	200.08	0.22	41.84	1.56	0.01	0.01	0.01	0.19	0.99	0.99	5.03	1.11	7.76	1.59	4.63	0.63	4.36	0.59	0.05	0.01	-	

Tab. 6 6. Fortsetzung (Granate)

Probe W43 (dunkler Eklagit)
Girt1: Profil

	Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
1	n. b.	n. b.	n. b.	33.87	2.24	-	-	0.02	-	0.16	0.89	0.89	4.81	1.31	7.95	1.21	2.72	0.37	2.29	0.26	0.05	-
2	n. b.	n. b.	n. b.	40.09	2.20	0.04	-	0.02	-	0.04	0.34	0.44	2.55	0.99	8.16	1.59	3.79	0.50	3.26	0.42	0.06	-
3	n. b.	n. b.	n. b.	40.21	2.06	0.07	0.05	0.24	0.09	0.85	0.91	0.58	2.21	0.65	6.78	1.56	4.59	0.65	4.53	0.58	0.04	-
4	n. b.	n. b.	n. b.	51.83	6.77	6.96	-	0.05	0.01	0.11	0.37	0.35	2.16	0.82	9.03	2.04	5.85	0.83	6.21	0.74	0.23	0.63
5	n. b.	n. b.	n. b.	55.99	2.37	0.53	0.17	0.96	0.26	2.73	2.39	1.14	4.54	1.00	9.67	2.27	6.76	0.88	5.46	0.67	0.04	0.03
6	n. b.	n. b.	n. b.	51.65	4.39	1.75	0.06	0.44	0.12	1.25	1.26	0.61	3.04	0.76	7.79	1.99	6.06	0.86	5.84	0.73	0.10	0.11
7	n. b.	n. b.	n. b.	73.98	6.80	2.48	-	0.05	-	0.25	0.91	0.72	3.50	1.08	10.88	2.88	9.63	1.52	11.22	1.53	0.15	0.17
8	n. b.	n. b.	n. b.	62.76	4.53	0.89	-	0.01	0.01	0.19	1.03	1.00	4.40	1.15	9.54	2.47	8.71	1.42	11.07	1.66	0.06	0.08
9	n. b.	n. b.	n. b.	51.29	3.54	0.06	-	0.01	0.01	0.18	0.90	0.98	3.88	0.99	8.03	1.90	6.57	1.03	8.70	1.37	0.05	-
10	n. b.	n. b.	n. b.	50.96	3.34	0.02	-	0.01	0.01	0.18	0.83	0.73	3.29	0.79	7.25	1.83	6.78	1.11	9.24	1.53	0.04	-
11	n. b.	n. b.	n. b.	49.06	6.59	0.03	-	0.04	-	0.25	0.73	0.82	2.99	0.74	6.62	1.91	7.21	1.19	10.24	1.82	0.06	-
12	n. b.	n. b.	n. b.	50.52	7.28	0.02	-	0.01	0.01	0.19	0.90	0.81	3.04	0.80	7.15	1.82	6.79	1.24	10.39	1.68	0.07	-
13	n. b.	n. b.	n. b.	50.60	4.08	-	-	0.02	0.01	0.24	1.00	0.94	3.26	0.87	7.31	1.92	7.25	1.30	9.86	1.66	0.06	-
14	n. b.	n. b.	n. b.	46.63	6.63	0.01	-	0.01	0.01	0.18	0.76	0.76	2.86	0.76	6.63	1.79	6.39	1.06	9.23	1.40	0.11	-
15	n. b.	n. b.	n. b.	48.56	5.68	0.01	-	0.01	0.01	0.20	0.97	0.86	3.59	0.87	6.83	1.86	6.85	1.22	9.73	1.48	0.07	0.01
16	n. b.	n. b.	n. b.	51.43	5.31	0.01	-	0.01	0.01	0.22	1.04	0.89	3.79	0.87	7.51	2.03	7.05	1.25	10.36	1.82	0.08	-
17	n. b.	n. b.	n. b.	49.04	6.93	0.37	-	0.01	0.02	0.26	1.07	0.86	3.54	0.87	6.96	1.89	7.06	1.32	11.00	1.91	0.08	0.02
18	n. b.	n. b.	n. b.	48.16	5.65	0.02	0.01	0.03	0.02	0.28	0.97	0.81	3.13	0.73	6.89	1.98	7.17	1.25	11.16	1.98	0.05	0.01
19	n. b.	n. b.	n. b.	48.21	4.16	0.01	-	0.03	0.02	0.29	1.09	1.05	4.00	0.81	7.35	1.94	7.00	1.13	10.50	1.84	0.05	0.01
20	n. b.	n. b.	n. b.	47.23	5.06	0.02	-	0.03	0.01	0.22	0.96	0.88	3.38	0.78	6.90	1.75	6.27	1.07	9.40	1.52	0.06	-
21	n. b.	n. b.	n. b.	41.51	4.69	-	-	0.01	0.01	0.16	0.75	0.67	2.95	0.70	6.24	1.53	5.18	0.87	7.21	1.06	0.07	-
22	n. b.	n. b.	n. b.	46.20	3.09	0.02	-	0.01	0.01	0.14	0.90	0.90	3.25	0.83	7.21	1.74	6.15	1.08	9.08	1.43	0.05	-
23	n. b.	n. b.	n. b.	47.12	2.61	0.47	-	0.04	0.01	0.21	1.19	0.93	3.96	0.86	7.31	1.75	6.44	1.11	9.09	1.39	0.08	0.03
24	n. b.	n. b.	n. b.	40.16	3.30	0.73	0.01	0.04	0.02	0.25	0.97	1.01	3.98	0.96	6.32	1.47	4.73	0.78	6.12	0.95	0.08	0.05
25	n. b.	n. b.	n. b.	44.16	5.23	1.75	-	0.02	0.01	0.16	0.74	0.72	3.25	0.75	7.23	1.74	5.14	0.79	5.23	0.74	0.12	0.08

Probe S54 (Granulit)
Girt1: Profil

	Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
1	81.70	649.53	2.20	105.07	22.18	0.19	0.45	0.50	0.14	1.34	2.15	1.21	7.15	1.76	17.28	4.09	12.93	2.11	15.43	2.22	0.32	0.01
2	88.81	951.56	-	102.95	25.99	0.12	0.11	0.35	0.06	1.14	2.29	1.25	7.28	1.79	16.69	3.97	12.13	1.96	14.56	2.13	0.31	-
3	88.33	1175.49	0.26	94.18	25.58	0.02	0.01	0.07	0.07	1.39	2.40	1.35	7.21	1.76	15.86	3.61	11.19	1.80	12.95	1.91	0.32	0.01
4	91.33	1336.57	-	94.67	25.25	0.02	-	0.08	0.08	1.58	2.52	1.32	7.54	1.77	16.00	3.54	10.97	1.70	12.55	1.85	0.32	-
5	91.69	1213.23	0.29	103.20	24.98	0.01	0.03	0.14	0.08	1.47	2.29	1.26	7.33	1.79	16.46	3.94	12.59	1.90	14.43	2.12	0.30	0.01

Girt2: Profil

	Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
1	86.71	1200.35	-	95.23	22.02	0.11	0.04	0.21	0.09	1.35	2.34	1.35	7.92	1.92	16.57	3.68	10.91	1.64	11.00	1.54	0.27	0.01
2	87.02	1414.38	-	86.47	19.61	0.16	0.03	0.23	0.11	1.59	2.65	1.37	7.85	1.81	15.21	3.27	9.53	1.39	9.46	1.26	0.26	0.01
3	84.10	1592.62	-	74.51	17.64	0.01	0.10	0.41	0.13	1.88	2.68	1.39	7.59	1.59	13.63	2.79	7.71	1.06	7.62	1.04	0.18	-
4	86.10	1592.84	-	72.28	17.54	0.02	0.01	0.16	0.12	1.95	2.81	1.40	7.49	1.67	13.10	2.69	7.29	1.10	7.39	0.95	0.20	-
5	87.21	1609.12	-	71.76	18.13	0.01	0.03	0.23	0.12	1.95	2.76	1.45	7.75	1.69	13.30	2.63	7.19	1.01	7.08	0.97	0.24	-
6	86.58	1601.08	-	72.34	18.80	0.01	-	0.12	0.10	1.85	2.85	1.44	7.75	1.75	13.32	2.65	7.32	1.06	7.08	0.95	0.21	-
7	88.25	1545.64	0.97	80.30	19.85	0.10	0.06	0.30	0.12	1.97	2.84	1.46	7.91	1.85	14.52	3.00	8.64	1.24	8.48	1.15	0.23	0.01
8	91.45	1327.79	0.53	96.23	22.85	0.06	0.04	0.20	0.10	1.81	2.78	1.43	8.41	1.99	16.53	3.71	11.10	1.63	11.23	1.55	0.30	-

Tab. 6

7. Fortsetzung (Cpx)

Probe MGEL (heller Ektlogit)																							
Frankfurt Cpx 1: Profil																							
	Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	
1	2.91	349.82	4008.94	11.14	0.58	-	27.38	64.45	8.97	41.92	10.74	5.52	10.21	1.23	5.24	0.50	0.57	0.04	0.10	0.01	0.03	-	-
2	343.32	1189.70	1717.82	3.64	6.45	0.34	8.19	20.70	2.49	11.47	3.07	1.75	3.37	-	2.54	0.08	0.28	-	-	-	-	0.14	-
3	2.23	398.76	4354.44	10.52	0.57	-	26.72	62.20	8.73	40.45	10.75	5.83	10.46	1.19	4.89	0.46	0.48	0.03	0.10	0.01	0.04	-	-
4	2.62	414.22	4730.47	11.27	0.76	-	14.76	34.17	4.89	24.05	7.54	5.10	8.65	1.16	4.98	0.49	0.56	0.03	0.10	0.01	0.05	-	-
5	182.51	-	2534.28	5.67	1.45	-	12.90	44.12	4.87	17.30	5.11	2.93	6.84	0.69	1.94	0.39	-	-	-	-	0.03	0.06	-
6	116.25	587.30	3073.87	6.75	0.74	-	14.35	42.12	4.75	19.96	6.67	4.20	6.15	0.72	3.09	0.33	0.42	0.07	0.23	0.05	-	-	-
8	2.76	434.55	4151.18	9.93	0.55	-	12.54	29.63	4.23	21.09	6.90	4.80	7.81	1.04	4.34	0.43	0.48	0.03	0.11	0.01	0.04	-	-
9	2.79	492.40	4257.63	10.80	0.53	-	13.32	32.70	4.66	22.91	7.93	5.41	8.77	1.16	4.86	0.50	0.55	0.03	0.08	0.01	0.04	-	-
10	3.35	452.39	4179.45	10.09	0.61	-	23.52	57.91	7.96	36.73	10.46	5.84	9.85	1.17	4.83	0.46	0.50	0.03	0.09	0.01	0.04	-	-

Probe S1750 (heller Ektlogit)																							
Frankfurt Cpx 1: Profil																							
	Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	
1	20.60	446.18	174.49	0.40	2.62	-	0.03	0.11	0.04	0.33	0.33	0.22	0.51	0.07	0.34	0.02	0.06	-	-	-	-	0.18	-
2	24.14	453.49	191.68	0.50	2.48	-	0.01	0.05	0.02	0.15	0.14	0.12	0.26	0.05	0.28	0.02	0.05	-	-	-	-	0.22	-
3	23.99	461.87	192.98	0.51	2.59	-	0.01	0.05	0.01	0.15	0.14	0.13	0.34	0.08	0.35	0.03	-	-	-	-	0.22	-	-
4	20.42	462.84	207.81	0.43	2.41	0.01	0.02	0.12	0.04	0.34	0.31	0.27	0.57	0.09	0.38	0.02	-	-	0.01	-	0.21	-	-
5	20.98	459.22	198.14	0.40	2.66	-	0.03	0.16	0.05	0.44	0.35	0.26	0.53	0.08	0.32	0.02	0.03	-	-	-	0.20	-	-
6	20.66	474.30	189.93	0.40	2.56	-	0.03	0.16	0.05	0.48	0.36	0.26	0.59	0.08	0.34	0.02	0.02	-	-	-	0.22	-	-
7	19.90	464.24	202.46	0.44	2.54	-	0.02	0.17	0.05	0.46	0.37	0.30	0.57	0.09	0.34	0.02	0.02	-	-	-	0.24	-	-
8	20.99	453.11	207.79	0.44	2.64	-	0.03	0.17	0.05	0.45	0.36	0.29	0.64	0.09	0.37	0.02	-	-	0.01	-	0.24	-	-
9	20.96	492.21	191.96	0.37	2.56	-	0.02	0.17	0.05	0.50	0.40	0.26	0.60	0.08	0.31	0.02	0.01	-	-	-	0.22	-	-
10	20.92	441.82	192.38	0.40	2.59	-	0.03	0.17	0.05	0.44	0.36	0.29	0.57	0.09	0.29	0.02	-	-	-	-	0.19	-	-

Probe S93 (dunkler Ektlogit)																							
Frankfurt Cpx 1: Profil																							
	Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	
1	36.40	951.06	23.31	0.78	4.32	-	-	0.01	-	0.01	-	0.01	0.08	0.02	0.15	0.03	0.10	-	0.05	0.01	0.42	-	-
2	35.43	693.09	27.91	0.53	22.38	-	-	-	-	0.01	-	0.01	0.06	0.02	0.15	0.02	0.04	0.01	0.03	0.01	0.80	0.01	-
3	35.59	655.12	29.21	0.39	2.12	-	-	-	-	0.01	-	0.01	0.06	-	0.15	0.02	0.04	0.01	0.02	-	0.21	-	-
4	34.96	657.38	37.10	0.44	21.12	-	-	0.01	-	0.02	0.03	0.01	0.05	0.02	0.17	0.02	0.04	0.01	0.05	0.01	0.72	-	-
5	34.98	624.20	34.38	0.40	2.00	-	-	-	-	-	0.04	0.01	0.04	0.02	0.13	0.02	0.04	-	0.02	-	0.21	-	-
6	35.72	673.27	46.86	0.52	4.34	-	-	0.01	-	-	0.04	0.02	0.09	0.03	0.20	0.02	0.03	0.01	-	-	0.31	-	-
7	35.47	673.88	51.57	0.50	12.94	-	-	0.01	-	0.02	0.05	0.01	0.14	0.03	0.21	0.02	0.05	0.01	0.03	0.01	0.56	-	-
8	36.18	723.34	60.04	0.73	218.67	-	0.02	0.02	-	0.05	-	0.02	0.13	0.04	0.24	0.03	0.11	0.01	0.25	0.07	6.25	0.01	-
9	35.41	694.33	61.92	0.55	4.26	-	0.01	0.03	0.01	0.04	0.03	0.02	0.16	0.05	0.28	0.02	-	-	-	-	0.28	-	-
10	36.85	831.69	58.16	0.65	3.21	-	-	0.01	0.01	0.03	-	0.02	0.11	0.04	0.25	0.03	0.04	0.01	0.03	-	0.31	-	-

Cpx 2: Profil																							
	Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	
1	38.55	1119.44	28.09	0.70	117.43	0.01	-	0.01	-	0.02	0.03	-	0.04	0.01	0.20	0.03	0.09	0.02	0.16	0.04	3.48	-	-
2	35.28	896.01	62.63	0.64	2.97	0.02	-	-	-	0.02	-	0.03	0.14	0.03	0.25	0.03	0.04	0.01	-	-	0.29	-	-
3	34.38	548.40	60.97	0.56	2.58	0.02	-	0.01	-	0.02	0.04	0.03	0.10	0.04	0.21	0.02	0.03	-	-	-	0.23	-	-
4	35.85	597.47	46.97	0.56	3.05	0.01	-	0.01	-	0.02	-	0.02	0.08	0.02	0.20	0.02	0.04	0.01	-	-	0.25	-	-
5	34.22	464.92	57.17	0.58	3.94	-	0.04	0.12	0.02	0.12	0.07	0.03	0.15	0.04	0.23	0.02	0.05	0.01	0.02	-	0.23	-	-

Tab. 6

8. Fortsetzung (Cpx)

Probe W43 (dunkler Ektlogit)		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta
Frankfurt Cpx 1: Profil		1	29.94	748.11	132.16	0.69	4.36	-	0.05	0.22	0.09	0.85	0.77	0.33	1.05	0.08	0.33	0.03	0.07	0.01	-	-	0.42
		2	33.21	746.73	129.49	0.59	4.21	-	0.04	0.21	0.08	0.90	0.35	0.96	0.10	0.30	0.02	0.05	-	0.03	-	-	0.41
		3	32.74	784.17	130.07	0.55	4.47	-	0.04	0.21	0.07	0.85	0.86	0.34	0.90	0.09	0.29	0.04	0.06	-	-	-	0.43
		4	34.31	812.49	133.65	0.57	4.32	-	0.04	0.24	0.10	0.91	0.89	0.38	1.00	0.09	0.31	0.02	0.06	0.01	-	-	0.53
		5	32.74	847.98	134.74	0.61	4.50	-	0.04	0.23	0.09	0.88	0.71	0.33	0.91	0.08	0.33	0.02	-	-	0.04	-	0.46
		6	34.56	871.07	132.79	0.59	4.33	0.01	0.04	0.22	0.10	0.92	0.97	0.38	0.90	0.09	0.27	0.03	0.05	-	0.03	-	0.46
		7	34.37	912.17	131.19	0.59	4.30	-	0.03	0.23	0.09	0.94	0.83	0.38	0.95	0.09	0.35	0.02	-	-	-	0.01	0.43
		8	35.22	963.35	123.03	0.60	4.16	-	0.03	0.23	0.08	0.91	0.71	0.33	0.86	0.06	0.37	0.03	0.06	-	0.02	-	0.48
		9	34.88	998.16	120.01	0.62	4.11	0.01	0.04	0.20	0.08	0.82	0.79	0.32	0.69	0.08	0.28	0.02	0.05	-	-	-	0.43
		10	36.93	1074.59	114.10	0.73	4.12	-	0.03	0.21	0.08	0.80	0.71	0.31	0.81	0.08	0.36	0.03	0.06	-	0.02	-	0.57
Zürich		1	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3.85	0.64	0.36	0.10	1.03	0.71	0.34	0.72	0.07	0.28	0.02	0.03	-	0.03	-	-	0.39
		2	n. b.	n. b.	n. b.	0.53	3.55	0.01	0.06	0.45	1.13	0.72	0.35	0.71	0.08	0.23	0.02	0.05	-	0.01	-	-	0.36
		3	n. b.	n. b.	n. b.	0.80	3.59	-	0.04	0.33	0.11	0.96	0.73	0.38	0.71	0.08	0.28	0.04	0.03	-	0.05	-	0.34
		4	n. b.	n. b.	n. b.	0.58	3.57	-	0.04	0.39	0.11	0.98	0.80	0.37	0.72	0.07	0.22	0.02	0.02	-	0.03	-	0.36
		5	n. b.	n. b.	n. b.	0.58	3.68	0.03	0.04	0.39	0.11	1.09	0.84	0.39	0.76	0.07	0.22	0.02	0.04	-	0.05	-	0.30
		6	n. b.	n. b.	n. b.	0.54	3.80	0.01	0.05	0.39	0.13	1.06	0.81	0.41	0.82	0.06	0.24	0.01	0.04	-	-	-	0.32
		7	n. b.	n. b.	n. b.	0.53	3.60	-	0.05	0.34	0.12	0.89	0.91	0.43	0.83	0.06	0.23	0.03	0.04	0.01	0.03	0.01	0.35
		8	n. b.	n. b.	n. b.	0.49	3.54	0.02	0.04	0.33	0.11	0.94	0.81	0.35	0.84	0.06	0.18	0.02	0.02	-	0.02	0.01	0.32
		9	n. b.	n. b.	n. b.	0.48	3.67	-	0.03	0.32	0.09	0.83	0.72	0.35	0.80	0.06	0.21	0.03	0.05	0.01	0.03	-	0.31
		10	n. b.	n. b.	n. b.	0.49	3.55	-	0.05	0.29	0.10	0.82	0.65	0.37	0.83	0.08	0.16	0.02	0.04	-	0.02	-	0.34
		11	n. b.	n. b.	n. b.	0.50	3.57	0.01	0.04	0.27	0.09	0.82	0.78	0.37	0.86	0.07	0.20	0.01	0.04	-	0.04	-	0.30
Frankfurt (Granulit)		1	59.62	5957.99	22.14	14.26	101.69	0.35	9.30	34.25	5.96	29.68	7.82	1.80	6.77	0.82	4.57	0.61	1.26	0.13	0.66	0.08	3.38
		2	58.72	6230.97	21.56	14.71	108.31	0.51	9.88	36.44	6.39	31.12	8.19	1.96	7.07	0.86	4.65	0.65	1.24	0.14	0.62	0.07	3.35
		3	59.04	6532.94	24.54	14.62	105.30	1.02	9.66	36.22	6.31	30.97	8.22	1.95	6.95	0.81	4.69	0.64	1.27	0.12	0.63	0.07	3.36
		4	59.36	6319.91	22.48	14.24	107.84	0.60	9.32	34.43	5.99	29.64	7.81	1.84	6.89	0.83	4.59	0.63	1.19	0.14	0.62	0.07	3.37
		5	61.10	5957.41	22.13	14.79	94.77	0.45	8.91	31.73	5.42	26.90	7.27	1.59	6.25	0.81	4.35	0.66	1.36	0.15	0.83	0.11	3.53
Frankfurt Cpx 2: Profil		1	57.43	6150.52	24.52	16.59	83.99	0.60	8.76	28.70	4.65	22.54	5.94	1.54	5.67	0.75	4.57	0.71	1.60	0.19	1.14	0.14	3.40
		2	52.63	7135.03	29.41	14.77	80.44	1.59	8.61	28.72	4.70	22.99	6.14	1.55	5.70	0.72	4.22	0.61	1.38	0.16	0.95	0.11	3.15
		3	59.54	7703.20	35.82	18.14	77.88	2.06	9.18	29.79	4.76	22.94	6.10	1.49	5.72	0.78	4.75	0.77	1.81	0.21	1.31	0.17	2.92
		4	55.09	7174.84	28.15	15.24	80.56	1.13	8.65	28.31	4.62	22.34	5.99	1.50	5.52	0.70	4.34	0.64	1.42	0.16	1.00	0.13	3.07
		5	55.18	6542.44	22.74	13.75	78.34	0.38	8.22	26.65	4.40	21.26	5.63	1.39	5.12	0.67	3.81	0.58	1.27	0.16	0.91	0.11	3.11

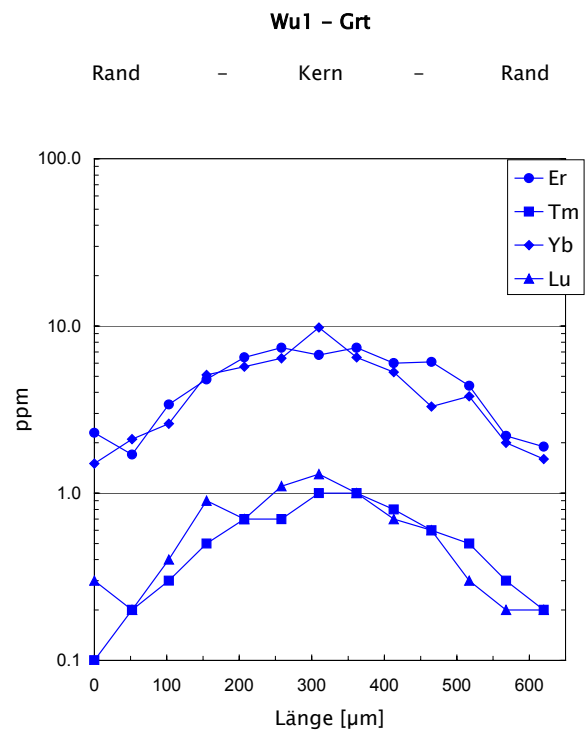
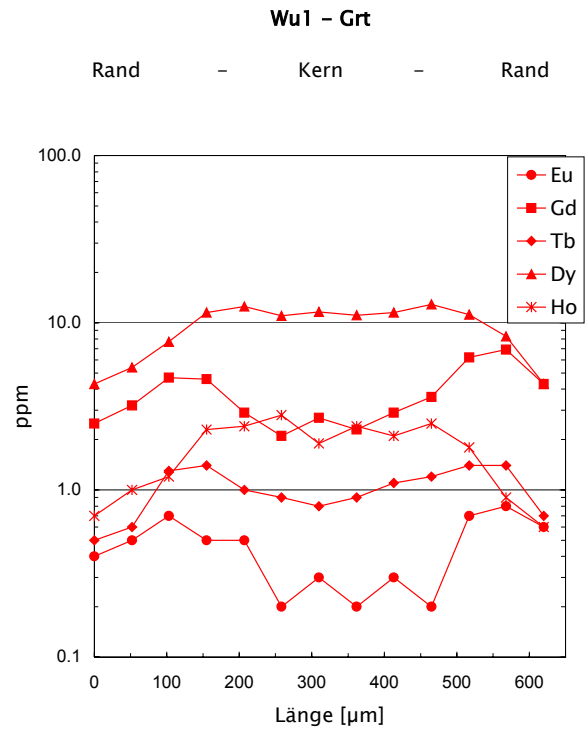
Tab. 6 9. Fortsetzung (Feldspäte)

Probe S54		(Granulit)																						
Frankfurt		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	
1	-	169.74	1102.12	0.16	0.07	-	9.39	12.63	0.88	2.10	0.26	1.02	0.21	0.02	0.05	0.01	0.01	-	-	-	-	-	0.01	-
2	1.00	149.23	1227.22	0.20	0.22	0.05	9.33	11.85	0.80	1.96	0.23	1.12	0.26	0.01	0.05	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-
3	1.76	154.08	1249.16	0.13	0.04	0.01	9.62	12.26	0.77	1.84	0.18	1.00	0.21	-	0.10	0.01	0.01	-	0.01	0.01	-	-	-	-
4	2.23	151.28	1214.61	0.18	0.23	0.02	9.01	11.73	0.75	1.88	0.24	1.00	0.24	0.01	0.05	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-
5	2.49	208.13	1197.87	0.16	0.18	0.02	8.48	11.64	0.75	1.94	0.21	1.09	0.19	0.02	0.07	0.01	0.01	0.02	-	-	-	-	-	-
Fosp 1: Profil		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm <td>Yb</td> <td>Lu</td> <td>Hf</td> <td>Ta</td>	Yb	Lu	Hf	Ta	
1	2.14	216.92	1269.99	0.11	0.06	-	10.73	15.39	1.04	2.73	0.31	1.18	0.21	0.02	0.05	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-
2	1.82	253.65	1288.60	0.12	0.04	-	11.60	16.06	1.15	2.85	0.29	1.15	0.17	0.01	0.06	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	0.01
3	1.92	219.50	1310.72	0.13	0.04	0.01	12.16	17.01	1.15	3.05	0.28	1.11	0.20	0.01	0.03	-	-	0.01	0.02	0.02	-	-	-	0.01
4	1.71	292.34	1301.67	0.14	0.15	0.01	12.54	17.24	1.18	3.23	0.32	1.07	0.19	-	0.06	0.01	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-
5	1.07	223.66	1268.49	0.13	0.07	0.01	12.10	16.92	1.19	3.10	0.26	1.10	0.28	0.01	0.03	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-
Fosp 2: Profil		Sc	Ti	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm <td>Yb</td> <td>Lu</td> <td>Hf</td> <td>Ta</td>	Yb	Lu	Hf	Ta	
1	2.14	216.92	1269.99	0.11	0.06	-	10.73	15.39	1.04	2.73	0.31	1.18	0.21	0.02	0.05	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-
2	1.82	253.65	1288.60	0.12	0.04	-	11.60	16.06	1.15	2.85	0.29	1.15	0.17	0.01	0.06	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	0.01
3	1.92	219.50	1310.72	0.13	0.04	0.01	12.16	17.01	1.15	3.05	0.28	1.11	0.20	0.01	0.03	-	-	0.01	0.02	0.02	-	-	-	0.01
4	1.71	292.34	1301.67	0.14	0.15	0.01	12.54	17.24	1.18	3.23	0.32	1.07	0.19	-	0.06	0.01	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-
5	1.07	223.66	1268.49	0.13	0.07	0.01	12.10	16.92	1.19	3.10	0.26	1.10	0.28	0.01	0.03	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-

Tab. 7: 6 ausgewählte Spurenelementprofile (Rand – Kern – Rand) von Granaten der Münchberg-Eklogite: mittlere und schwere Seltene Erden [ppm]

(Datenquelle: Linien-Scans am Institut für Mineralogie und Geochemie, Univ. Karlsruhe)

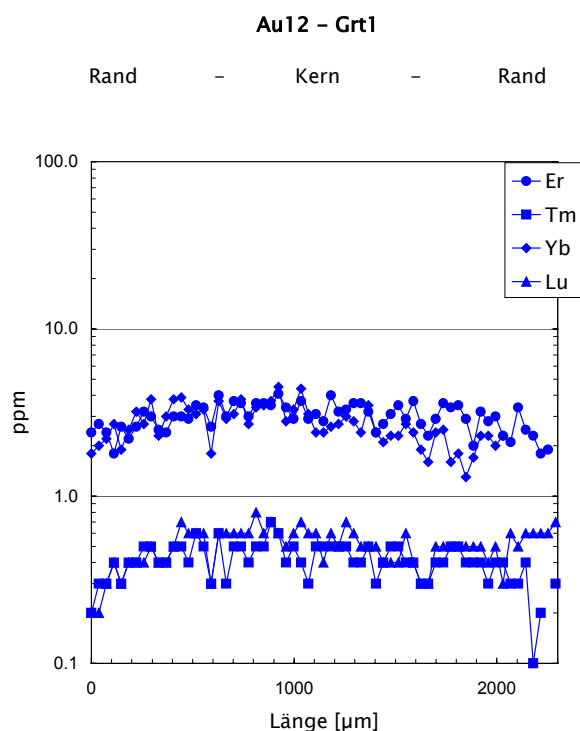
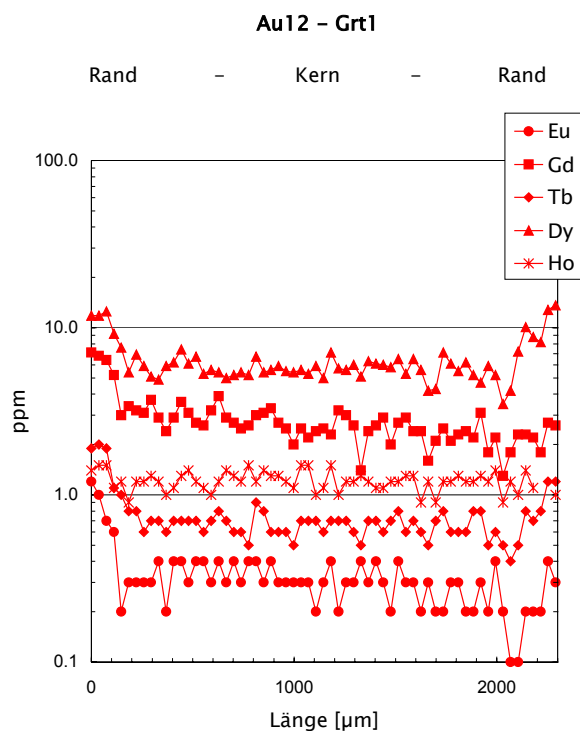
Wu1-Grt (Durchmesser: 620 μm)									
Strecke [μm]	Eu [ppm]	Gd [ppm]	Tb [ppm]	Dy [ppm]	Ho [ppm]	Er [ppm]	Tm [ppm]	Yb [ppm]	Lu [ppm]
0	0.4	2.5	0.5	4.3	0.7	2.3	0.1	1.5	0.3
52	0.5	3.2	0.6	5.4	1.0	1.7	0.2	2.1	0.2
103	0.7	4.7	1.3	7.7	1.2	3.4	0.3	2.6	0.4
155	0.5	4.6	1.4	11.5	2.3	4.8	0.5	5.1	0.9
207	0.5	2.9	1.0	12.5	2.4	6.5	0.7	5.7	0.7
258	0.2	2.1	0.9	11.0	2.8	7.4	0.7	6.4	1.1
310	0.3	2.7	0.8	11.6	1.9	6.7	1.0	9.8	1.3
362	0.2	2.3	0.9	11.1	2.4	7.4	1.0	6.5	1.0
413	0.3	2.9	1.1	11.5	2.1	6.0	0.8	5.3	0.7
465	0.2	3.6	1.2	12.9	2.5	6.1	0.6	3.3	0.6
517	0.7	6.2	1.4	11.2	1.8	4.4	0.5	3.8	0.3
568	0.8	6.9	1.4	8.3	0.9	2.2	0.3	2.0	0.2
620	0.6	4.3	0.7	4.3	0.6	1.9	0.2	1.6	0.2



Tab. 7 1. Fortsetzung

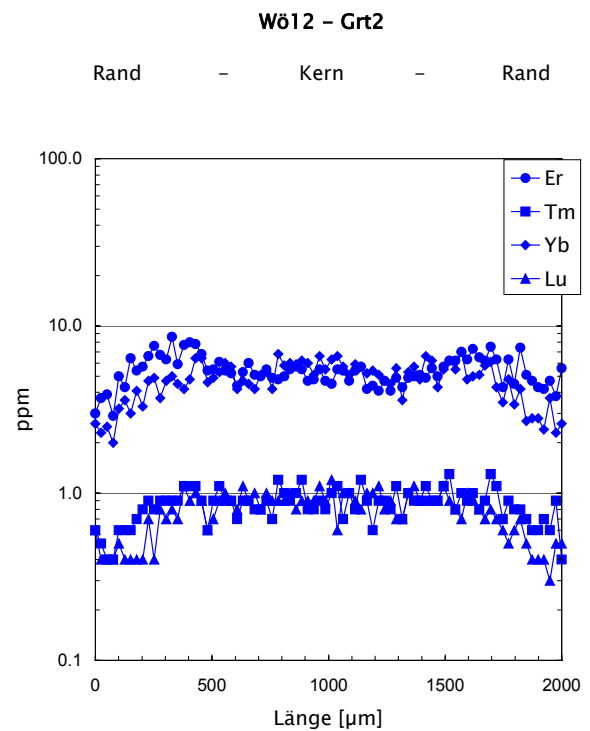
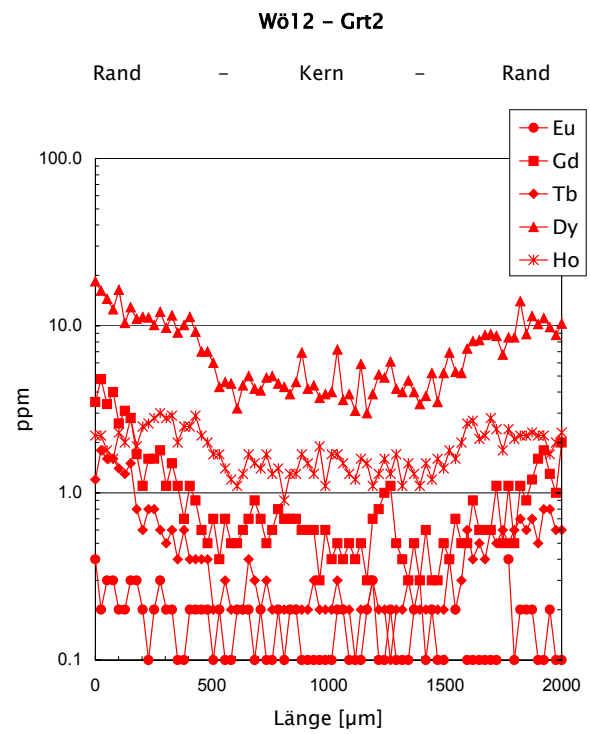
Au12-Grt1 (Durchmesser: 2290 µm)

Strecke [µm]	Eu [ppm]	Gd [ppm]	Tb [ppm]	Dy [ppm]	Ho [ppm]	Er [ppm]	Tm [ppm]	Yb [ppm]	Lu [ppm]
0	1.2	7.1	1.9	11.8	1.4	2.4	0.2	1.8	0.2
37	1.0	6.8	2.0	11.8	1.5	2.7	0.3	2.0	0.2
74	0.7	6.4	1.9	12.5	1.5	2.4	0.3	2.2	0.3
111	0.6	5.2	1.1	9.2	1.1	1.8	0.4	2.7	0.4
148	0.2	3.0	1.0	7.6	1.2	2.6	0.3	1.9	0.3
185	0.3	3.4	0.8	5.4	0.9	2.2	0.4	2.5	0.4
222	0.3	3.2	0.8	6.9	1.2	2.6	0.4	3.2	0.4
259	0.3	3.1	0.6	5.9	1.2	3.2	0.5	2.7	0.4
295	0.3	3.7	0.7	5.1	1.3	3.0	0.5	3.8	0.5
332	0.4	2.9	0.7	4.9	1.2	2.5	0.4	2.3	0.4
369	0.2	2.4	0.6	5.9	1.0	2.4	0.4	3.0	0.4
406	0.4	2.9	0.7	6.2	1.1	3.0	0.5	3.8	0.5
443	0.4	3.6	0.7	7.4	1.3	3.0	0.5	3.9	0.7
480	0.3	3.1	0.7	6.1	1.4	2.9	0.4	3.3	0.6
517	0.4	2.7	0.7	6.7	1.2	3.5	0.6	3.1	0.6
554	0.4	2.6	0.6	5.3	1.1	3.4	0.5	3.3	0.6
591	0.3	3.2	0.7	5.6	1.0	2.6	0.3	1.8	0.3
628	0.4	3.9	0.8	5.4	1.2	4.0	0.6	3.7	0.6
665	0.3	2.9	0.7	5.0	1.4	3.0	0.3	2.9	0.6
702	0.4	2.7	0.6	5.2	1.3	3.7	0.5	3.1	0.6
739	0.3	2.5	0.6	5.4	1.2	3.6	0.5	3.8	0.6
776	0.4	2.6	0.5	5.2	1.5	3.0	0.4	2.7	0.6
813	0.4	3.0	0.9	6.7	1.2	3.6	0.5	3.4	0.8
850	0.3	3.1	0.8	5.4	1.4	3.6	0.5	3.5	0.6
886	0.4	3.3	0.6	5.6	1.3	3.5	0.7	3.7	0.7
923	0.3	2.7	0.6	5.9	1.3	4.1	0.6	4.5	0.6
960	0.3	2.5	0.6	5.5	1.2	3.4	0.4	2.8	0.5
997	0.3	2.0	0.5	5.4	1.1	2.9	0.5	3.3	0.6
1034	0.3	2.5	0.7	5.6	1.5	3.7	0.4	4.4	0.7
1071	0.3	2.2	0.7	5.3	1.5	2.9	0.3	3.1	0.6
1108	0.2	2.4	0.7	5.9	1.0	3.1	0.5	2.4	0.6
1145	0.3	2.5	0.6	5.0	1.1	2.8	0.5	2.4	0.4
1182	0.4	2.3	0.7	7.1	1.5	4.0	0.5	2.6	0.6
1219	0.2	3.2	0.7	5.7	1.0	3.2	0.5	2.7	0.5
1256	0.3	3.0	0.7	5.6	1.2	3.3	0.5	3.0	0.7
1293	0.3	2.6	0.6	6.0	1.2	3.6	0.4	2.8	0.6
1330	0.4	1.4	0.5	5.1	1.3	3.6	0.4	2.4	0.5
1367	0.3	2.4	0.7	6.3	1.2	3.2	0.5	3.5	0.5
1404	0.4	2.6	0.7	6.1	1.1	2.4	0.3	2.4	0.5
1440	0.3	2.9	0.6	6.0	1.1	2.7	0.4	2.1	0.4
1477	0.2	2.0	0.7	5.8	1.2	3.1	0.5	2.3	0.4
1514	0.4	2.7	0.8	6.5	1.2	3.5	0.5	2.3	0.4
1551	0.3	2.9	0.6	5.3	1.3	2.9	0.4	2.7	0.6
1588	0.3	2.4	0.7	6.5	1.3	3.7	0.4	2.4	0.4
1625	0.2	2.4	0.6	5.6	0.9	2.7	0.3	1.9	0.3
1662	0.3	1.6	0.5	4.2	1.2	2.3	0.3	1.6	0.3
1699	0.2	2.1	0.7	4.3	0.9	2.9	0.4	2.4	0.5
1736	0.2	2.5	0.8	7.1	1.2	3.6	0.4	2.5	0.5
1773	0.3	2.1	0.6	6.1	1.2	3.4	0.5	1.6	0.5
1810	0.3	2.3	0.6	5.5	1.3	3.5	0.5	1.8	0.5
1847	0.2	2.4	0.6	6.2	1.2	2.9	0.4	1.3	0.5
1884	0.2	2.2	0.8	5.2	1.2	2.0	0.4	1.7	0.5
1921	0.3	3.1	0.8	4.7	1.3	3.2	0.4	2.3	0.5
1958	0.2	1.8	0.5	5.9	1.2	2.8	0.3	2.3	0.4
1994	0.4	2.2	0.6	5.2	1.4	3.0	0.4	2.0	0.5
2031	0.2	1.3	0.5	3.5	0.9	2.3	0.4	2.3	0.3
2068	0.1	1.8	0.4	4.2	1.2	2.1	0.3	0.6	0.6
2105	0.1	2.3	0.5	7.2	1.0	3.4	0.3	0.5	0.5
2142	0.2	2.3	0.8	10.1	1.4	2.5	0.4	0.6	0.6
2179	0.2	2.2	0.7	8.8	1.1	2.3	0.1	0.6	0.6
2216	0.2	1.8	0.8	8.2		1.8	0.2	0.6	0.6
2253	0.4	2.7	1.2	12.8		1.9		0.6	0.6
2290	0.3	2.6	1.2	13.6	1.0		0.3		0.7



Tab. 7 2. Fortsetzung

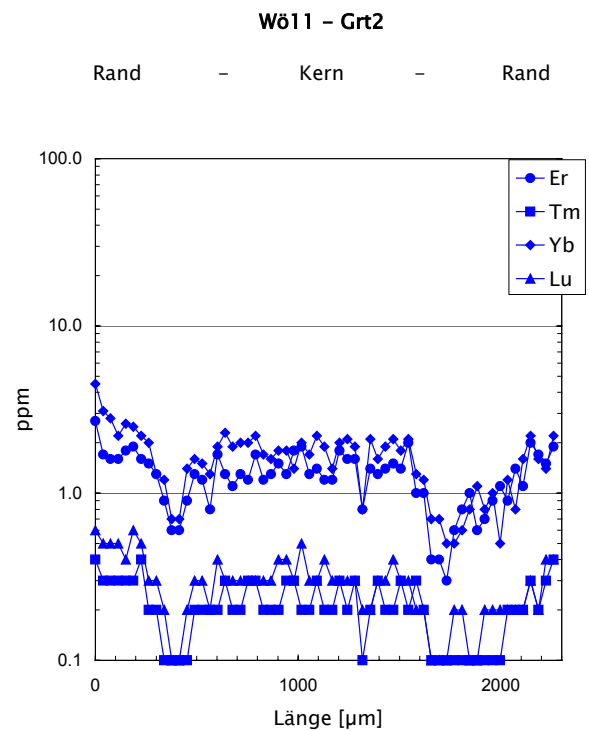
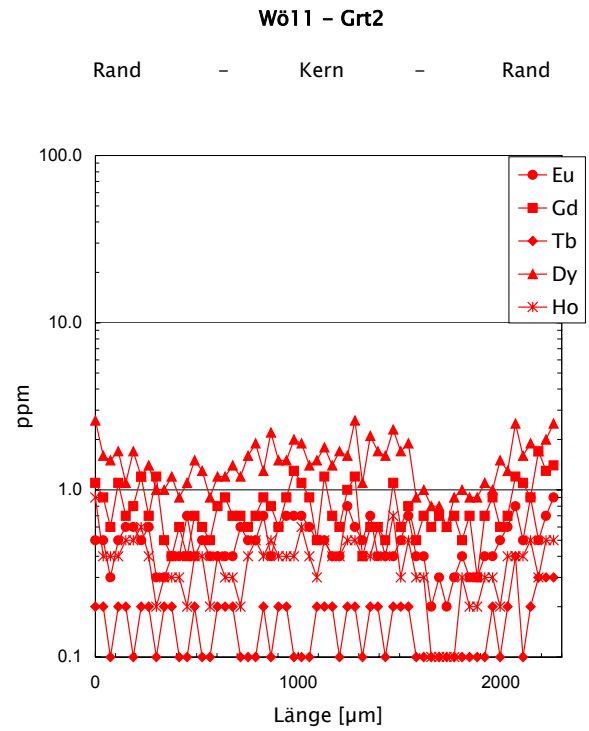
Wö12-Grt2 (Durchmesser: 2000 µm)										
Strecke [µm]	Eu [ppm]	Gd [ppm]	Tb [ppm]	Dy [ppm]	Ho [ppm]	Er [ppm]	Tm [ppm]	Yb [ppm]	Lu [ppm]	
0	0.4	3.5	1.2	18.4	2.2	3.0	0.6	2.6	0.6	
25	0.2	4.8	1.8	16.2	2.2	3.7	0.5	2.3	0.4	
51	0.3	3.4	1.6	14.5	1.8	3.9	0.4	2.5	0.4	
76	0.3	4.0	1.6	12.5	1.6	2.9	0.4	2.0	0.4	
101	0.2	2.6	1.4	16.4	2.3	5.0	0.6	3.2	0.5	
127	0.2	3.1	1.3	10.4	2.0	4.3	0.6	3.6	0.4	
152	0.3	2.8	1.5	12.9	2.8	6.4	0.6	3.0	0.4	
177	0.3	1.7	0.8	11.0	1.9	5.4	0.7	4.1	0.4	
203	0.2	1.1	0.6	11.3	2.5	5.7	0.8	3.3	0.4	
228	0.1	1.6	0.8	11.2	2.6	6.6	0.9	4.7	0.7	
253	0.2	1.6	0.8	10.1	2.8	7.6	0.8	4.9	0.4	
278	0.3	1.8	0.6	12.1	3.0	6.7	0.9	3.7	0.8	
304	0.2	1.1	0.5	9.7	2.8	6.3	0.9	4.7	0.7	
329	0.2	1.5	0.6	11.5	2.9	8.6	0.9	5.0	0.8	
354	0.1	1.1	0.4	9.1	2.0	5.9	0.9	4.5	0.7	
380	0.1	0.7	0.6	10.1	2.5	7.7	1.1	4.2	1.1	
405	0.2	1.1	0.4	11.3	2.5	8.0	1.1	4.8	0.9	
430	0.2	0.9	0.4	9.2	2.9	7.8	1.1	6.4	1.0	
456	0.2	0.6	0.4	7.0	2.2	6.8	0.9	6.4	0.9	
481	0.2	0.5	0.4	7.0	2.0	5.4	0.6	4.6	0.6	
506	0.1	0.7	0.2	6.0	1.7	5.5	0.9	4.9	0.7	
532	0.2	0.4	0.2	4.3	1.7	6.1	1.1	5.3	0.9	
557	0.1	0.7	0.3	4.6	1.4	5.4	0.9	6.0	1.0	
582	0.1	0.5	0.2	4.5	1.2	5.2	0.9	5.7	0.9	
608	0.2	0.5	0.2	3.2	1.1	4.4	0.7	4.2	0.8	
633	0.2	0.6	0.2	4.4	1.3	5.3	0.9	4.7	1.1	
658	0.2	0.7	0.4	5.0	1.7	6.0	0.9	4.5	0.9	
684	0.1	0.9	0.3	4.2	1.5	5.1	0.8	4.2	1.0	
709	0.2	0.7	0.2	4.1	1.4	5.0	0.8	5.1	0.8	
734	0.1	0.5	0.3	4.9	1.7	5.5	0.9	5.3	1.0	
759	0.1	0.6	0.2	5.0	1.3	4.9	0.7	4.2	0.9	
785	0.2	0.8	0.2	4.5	1.4	4.8	1.2	6.8	0.9	
810	0.1	0.7	0.2	4.3	0.9	5.0	1.0	5.8	0.9	
835	0.2	0.7	0.2	3.9	1.3	5.5	0.9	6.0	1.0	
861	0.2	0.7	0.2	4.6	1.3	5.7	1.0	5.9	0.8	
886	0.1	0.6	0.2	6.9	1.7	5.5	1.2	6.2	0.9	
911	0.1	0.6	0.2	4.2	1.5	4.7	0.8	6.0	0.9	
937	0.1	0.6	0.3	4.4	1.3	4.8	0.8	5.1	0.9	
962	0.1	0.3	0.2	3.7	1.9	5.5	0.9	6.6	1.1	
987	0.1	0.6	0.2	3.9	1.1	4.7	0.8	5.5	0.9	
1013	0.1	0.4	0.2	4.0	1.7	4.5	1.0	6.3	1.2	
1038	0.2	0.5	0.3	7.2	1.7	5.5	1.1	6.6	0.6	
1063	0.2	0.4	0.2	3.6	1.5	5.4	0.7	5.7	1.0	
1089	0.1	0.5	0.2	3.9	1.3	4.7	1.0	5.1	1.0	
1114	0.1	0.4	0.1	3.1	1.2	5.4	0.8	5.9	0.9	
1139	0.1	0.5	0.2	5.9	1.6	5.7	1.2	5.7	0.8	
1165	0.2	0.3	0.2	3.0	1.5	4.2	0.9	5.2	1.0	
1190	0.3	0.7	0.3	3.9	1.1	4.4	0.6	5.4	1.0	
1215	0.1	0.8	0.2	5.1	1.3	4.1	0.9	5.1	1.1	
1240	0.1	1.0	0.2	4.9	1.6	4.7	0.9	4.7	0.8	
1266	0.2	1.1	0.1	6.1	1.3	4.1	0.8	4.5	0.9	
1291	0.1	0.5	0.2	4.2	1.7	4.9	1.1	5.6	0.7	
1316	0.1	0.4	0.2	4.0	1.1	4.3	0.7	3.6	0.7	
1342	0.1	0.3	0.3	4.7	1.5	4.9	1.0	5.3	1.0	
1367	0.2	0.5	0.2	4.0	1.3	5.0	0.9	5.7	1.1	
1392	0.3	0.3	0.2	3.4	1.1	5.1	0.9	4.8	0.9	
1418	0.1	0.6	0.2	3.8	1.5	4.9	1.1	6.6	0.9	
1443	0.2	0.3	0.2	5.2	1.2	5.6	0.9	6.2	0.9	
1468	0.1	0.3	0.2	3.5	1.6	5.0	0.9	4.3	0.9	
1494	0.1	0.5	0.2	5.2	1.4	5.7	1.1	5.5	1.1	
1519		0.4	0.4	6.9	1.8	6.2	1.3	6.2	0.9	
1544	0.2	0.7	0.2	5.3	1.6	6.2	0.8	5.5	0.8	
1570		0.5	0.3	5.2	2.0	7.0	1.0	7.0	0.7	
1595	0.1	0.5	0.6	7.3	2.6	6.3	0.9	4.8	1.0	
1620	0.1	0.9	0.4	8.1	2.7	7.3	1.0	5.0	0.9	
1646	0.1	0.6	0.5	8.2	2.1	6.5	0.8	5.1	0.8	
1671	0.1	0.6	0.4	8.8	2.2	6.2	0.9	5.8	0.7	
1696	0.1	0.6	0.6	8.9	2.8	7.5	1.3	6.1	0.8	
1721	0.1	1.1	0.5	8.7	2.4	6.3	1.1	4.3	0.7	
1747		0.5	0.6	6.7	1.8	4.3	0.7	3.5	0.6	
1772	0.4	1.1	0.5	8.5	2.4	6.3	0.9	4.8	0.5	
1797	0.1	0.5	0.6	8.5	2.1	4.5	0.8	3.4	0.6	
1823	0.2	1.1	0.7	14.0	2.2	7.4	0.8	4.2	0.7	
1848	0.2	0.9	0.6	8.9	2.2	5.1	0.7	2.7	0.5	
1873	0.2	1.2	0.7	11.4	2.3	4.7	0.6	2.8	0.4	
1899	0.1	1.6	0.5	10.2	2.2	4.3	0.6	2.8	0.4	
1924	0.1	1.8	0.8	11.1	2.2	4.2	0.7	2.4	0.4	
1949	0.2	1.3	0.8	9.8	1.7	4.7	0.6	3.7	0.3	
1975	0.1	1.0	0.6	8.8	2.0	3.8	0.9	2.3	0.5	
2000	0.1	2.0	0.6	10.3	2.3	5.6	0.4	2.6	0.5	



Tab. 7 3. Fortsetzung

Wö11-Grt2 (Durchmesser: 2260 µm)

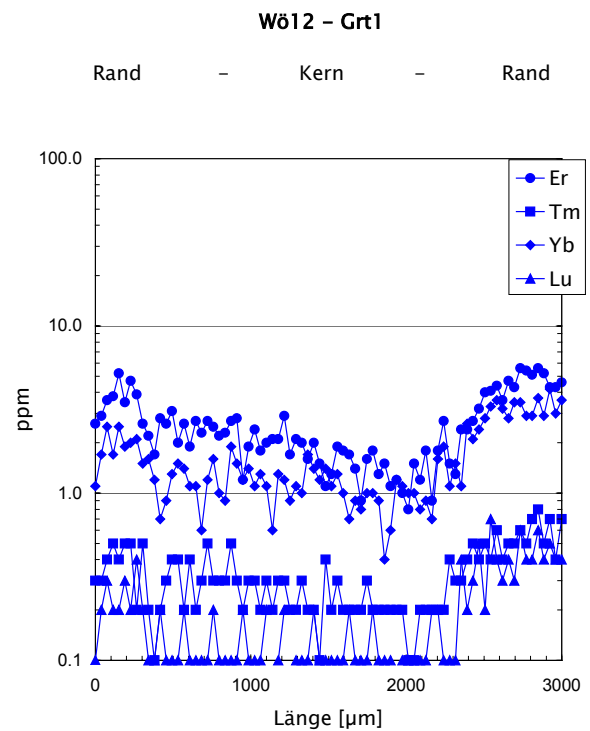
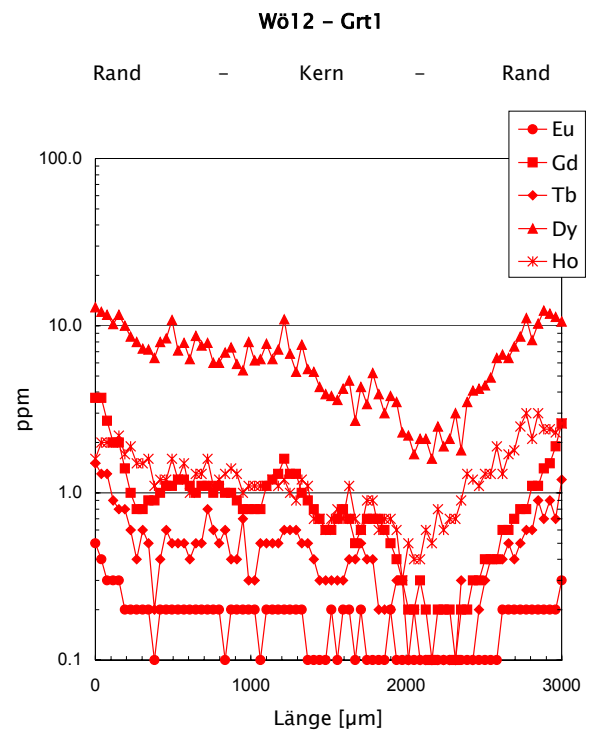
Strecke [µm]	Eu [ppm]	Gd [ppm]	Tb [ppm]	Dy [ppm]	Ho [ppm]	Er [ppm]	Tm [ppm]	Yb [ppm]	Lu [ppm]
0	0.5	1.1	0.2	2.6	0.9	2.7	0.4	4.5	0.6
38	0.5	0.9	0.2	1.6	0.4	1.7	0.3	3.1	0.5
75	0.3	0.6	0.1	1.5	0.4	1.6	0.3	2.8	0.5
113	0.5	1.1	0.2	1.7	0.4	1.6	0.3	2.2	0.5
151	0.6	0.7	0.2	1.1	0.5	1.8	0.3	2.6	0.4
188	0.6	0.8	0.1	1.7	0.5	1.9	0.3	2.5	0.6
226	0.5	1.2	0.2	1.2	0.6	1.6	0.4	2.2	0.5
264	0.6	0.7	0.2	1.4	0.4	1.5	0.2	2.0	0.3
301	0.3	1.2	0.1	1.0	0.2	1.3	0.2	1.3	0.3
339	0.3	0.5	0.2	1.0	0.3	0.9	0.1	1.2	0.2
377	0.4	0.4	0.2	1.2	0.3	0.6	0.1	0.7	0.1
414	0.4	0.6	0.1	0.9	0.3	0.6	0.1	0.7	0.1
452	0.7	0.4	0.1	1.1	0.2	0.9	0.1	1.4	0.2
490	0.4	0.7	0.2	1.5	0.4	1.3	0.2	1.6	0.3
527	0.5	0.6	0.1	1.3	0.4	1.2	0.2	1.5	0.3
565	0.4	0.5	0.1	0.9	0.2	0.8	0.2	1.3	0.2
603	0.4	0.8	0.2	1.2	0.4	1.7	0.2	1.9	0.4
640	0.4	0.9	0.2	1.2	0.3	1.3	0.3	2.3	0.3
678	0.4	0.7	0.2	1.4	0.3	1.1	0.2	1.9	0.3
716	0.6	0.7	0.1	1.2	0.2	1.3	0.2	2.0	0.3
753	0.5	0.6	0.1	1.6	0.4	1.2	0.3	2.0	0.3
791	0.5	0.7	0.1	1.9	0.5	1.7	0.3	2.2	0.3
829	0.7	0.9	0.2	1.3	0.4	1.2	0.2	1.7	0.3
866	0.4	0.8	0.1	2.2	0.5	1.3	0.2	1.6	0.3
904	0.6	0.6	0.2	1.5	0.4	1.5	0.2	1.8	0.4
942	0.7	0.9	0.2	1.5	0.4	1.3	0.3	1.8	0.4
979	0.7	1.3	0.1	2.0	0.4	1.8	0.3	1.4	0.3
1017	0.7	1.1	0.1	1.9	0.6	1.9	0.2	2.0	0.5
1055	0.6	0.9	0.1	1.4	0.4	1.3	0.2	1.7	0.3
1092	0.5	0.5	0.2	1.5	0.3	1.4	0.3	2.2	0.3
1130	0.5	1.2	0.2	1.8	0.5	1.2	0.2	1.9	0.4
1168	0.4	0.7	0.2	1.4	0.4	1.2	0.2	1.4	0.3
1205	0.4	0.6	0.1	1.7	0.4	1.8	0.3	2.0	0.3
1243	0.8	1.0	0.2	1.6	0.5	1.6	0.2	2.1	0.3
1281	0.6	1.2	0.2	2.6	0.5	1.6	0.3	1.9	0.3
1318	0.5	0.4	0.1	1.1	0.4	0.8	0.1	0.8	0.2
1356	0.7	0.6	0.2	2.1	0.4	1.4	0.2	2.1	0.2
1394	0.4	0.6	0.2	1.7	0.6	1.3	0.3	1.6	0.3
1431	0.4	0.5	0.1	1.6	0.4	1.4	0.2	1.9	0.3
1469	0.4	1.1	0.2	2.3	0.7	1.5	0.2	2.1	0.4
1507	0.5	0.6	0.2	1.7	0.3	1.4	0.3	1.8	0.3
1544	0.7	0.8	0.2	1.9	0.5	2.0	0.2	2.1	0.3
1582	0.4	0.5	0.1	0.9	0.3	1.0	0.3	1.3	0.2
1620	0.4	0.7	0.1	1.0	0.3	1.0	0.2	1.2	0.2
1657	0.2	0.6	0.1	0.8	0.1	0.4	0.1	0.7	0.1
1695	0.3	0.7	0.1	0.8	0.1	0.4	0.1	0.7	0.1
1733	0.2	0.6	0.1	0.6	0.1	0.3	0.1	0.5	0.1
1770	0.3	0.7	0.1	0.9	0.1	0.6	0.1	0.5	0.2
1808	0.4	0.5	0.1	1.0	0.3	0.8	0.1	0.6	0.2
1846	0.3	0.7	0.1	0.9	0.2	1.0	0.1	0.8	0.1
1883	0.3	0.3	0.1	0.9	0.2	0.6	0.1	1.1	0.1
1921	0.4	0.7	0.1	1.1	0.3	0.7	0.1	0.8	0.2
1959	0.4	0.9	0.2	1.0	0.3	0.9	0.1	1.0	0.2
1996	0.5	0.6	0.1	1.5	0.2	1.1	0.1	0.5	0.2
2034	0.6	0.7	0.2	1.3	0.4	0.9	0.2	1.2	0.2
2072	0.8	1.2	0.4	2.5	0.4	1.4	0.2	0.8	0.2
2109	0.5	1.1	0.1	1.6	0.4	1.1	0.2	1.6	0.2
2147	0.9	0.9	0.2	1.9	0.5	2.0	0.3	2.2	0.3
2185	0.5	1.7	0.3	1.7	0.3	1.7	0.2	1.6	0.2
2222	0.7	1.3	0.3	2.0	0.5	1.5	0.3	1.4	0.4
2260	0.9	1.4	0.3	2.5	0.5	1.9	0.4	2.2	0.4



Tab. 7 4. Fortsetzung

Wö12-Grt1 (Durchmesser: 3000 µm)

Strecke [µm]	Eu [ppm]	Gd [ppm]	Tb [ppm]	Dy [ppm]	Ho [ppm]	Er [ppm]	Tm [ppm]	Yb [ppm]	Lu [ppm]
0	0.5	3.7	1.5	12.9	1.6	2.6	0.3	1.1	0.1
38	0.4	3.7	1.3	12.1	2.0	2.9	0.3	1.7	0.2
76	0.3	2.7	1.3	11.6	2.0	3.6	0.4	2.5	0.3
114	0.3	2.0	0.9	10.2	2.0	3.8	0.5	1.7	0.2
152	0.3	2.0	0.8	11.6	2.2	5.2	0.4	2.5	0.2
190	0.2	1.4	0.8	10.0	1.7	3.5	0.5	1.9	0.3
228	0.2	1.0	0.6	8.6	1.9	4.7	0.5	2.0	0.2
266	0.2	0.8	0.4	8.0	1.5	3.9	0.2	2.1	0.4
304	0.2	0.8	0.6	7.3	1.5	2.6	0.5	1.5	0.2
342	0.2	0.9	0.5	7.2	1.6	2.2	0.2	1.6	0.1
380	0.1	0.9	0.2	6.4	1.1	1.7	0.1	1.2	0.1
418	0.2	1.0	0.4	8.0	1.2	2.8	0.2	0.7	0.2
456	0.2	1.1	0.6	8.4	1.2	2.6	0.3	0.9	0.1
494	0.2	1.1	0.5	10.8	1.6	3.1	0.4	1.3	0.1
532	0.2	1.2	0.5	7.1	1.2	2.0	0.4	1.5	0.1
570	0.2	1.2	0.5	7.9	1.5	2.6	0.2	1.4	0.2
608	0.2	1.1	0.4	6.3	1.0	1.9	0.4	1.1	0.1
646	0.2	1.0	0.5	8.7	1.3	2.7	0.2	1.1	0.1
684	0.2	1.1	0.5	7.6	1.3	2.3	0.3	0.6	0.1
722	0.2	1.1	0.8	7.9	1.6	2.7	0.5	1.2	0.1
760	0.2	1.0	0.6	6.0	1.1	2.5	0.3	1.6	0.2
797	0.2	1.1	0.5	6.0	1.2	2.2	0.3	1.0	0.1
835	0.1	1.0	0.6	6.9	1.3	2.3	0.3	0.9	0.1
873	0.2	1.0	0.4	7.4	1.4	2.7	0.5	1.9	0.1
911	0.2	0.9	0.4	5.9	1.3	2.8	0.3	1.5	0.1
949	0.2	0.8	0.7	5.4	1.0	1.2	0.2	1.2	0.2
987	0.2	0.8	0.3	8.0	1.1	1.9	0.3	1.4	0.1
1025	0.2	0.8	0.3	6.2	1.1	2.4	0.3	1.1	0.1
1063	0.1	0.8	0.5	6.3	1.1	1.8	0.2	1.3	0.1
1101	0.2	1.1	0.5	7.8	1.1	2.0	0.3	1.1	0.2
1139	0.2	1.2	0.5	6.3	1.2	2.1	0.2	0.6	0.0
1177	0.2	1.3	0.5	7.2	1.1	2.1	0.3	1.3	0.1
1215	0.2	1.6	0.6	10.9	1.2	2.9	0.3	1.2	0.2
1253	0.2	1.3	0.6	6.8	1.0	1.7	0.2	0.9	0.0
1291	0.2	1.3	0.6	5.3	0.9	2.1	0.2	1.1	0.1
1329	0.2	1.0	0.5	7.7	1.2	2.0	0.3	1.0	0.1
1367	0.1	0.9	0.5	5.5	1.1	1.6	0.2	1.7	0.1
1405	0.1	0.8	0.4	5.3	0.7	2.0	0.2	1.4	0.2
1443	0.1	0.7	0.3	4.3	0.7	1.5	0.1	1.2	0.1
1481	0.1	0.6	0.3	3.9	0.6	1.1	0.4	1.4	0.1
1519	0.2	0.6	0.3	3.8	0.7	1.3	0.2	1.1	0.1
1557	0.1	0.7	0.3	3.6	0.8	1.9	0.3	1.3	0.1
1595	0.2	0.8	0.3	4.2	0.7	1.8	0.2	1.0	0.1
1633	0.2	0.7	0.4	4.7	1.1	1.7	0.2	0.7	0.2
1671	0.1	0.5	0.4	2.7	0.7	1.4	0.2	0.9	0.1
1709	0.2	0.6	0.5	4.3	0.6	0.9	0.2	0.8	0.1
1747	0.1	0.7	0.4	3.4	0.9	1.6	0.3	1.0	0.1
1785	0.1	0.7	0.4	5.2	0.9	1.8	0.2	1.0	0.2
1823	0.1	0.7	0.2	3.9	0.6	1.3	0.2	0.9	0.1
1861	0.1	0.6	0.2	3.0	0.7	1.5	0.2	0.4	0.1
1899	0.2	0.5	0.2	3.8	0.7	1.1	0.2	0.6	0.1
1937	0.1	0.4	0.3	3.5	0.6	1.2	0.2	1.2	0.0
1975	0.1	0.3	0.3	2.3	0.3	1.0	0.2	1.1	0.1
2013	0.1	0.2	0.1	2.2	0.5	0.8	0.1	1.0	0.1
2051	0.1	0.2	0.2	1.7	0.4	1.5	0.1	1.0	0.1
2089	0.1	0.3	0.1	2.1	0.4	1.2	0.2	0.8	0.1
2127	0.1	0.2	0.1	2.1	0.6	1.8	0.2	0.9	0.1
2165	0.1	0.1	0.1	1.6	0.5	0.9	0.2	0.7	0.2
2203	0.1	0.2	0.1	2.5	0.8	1.8	0.2	1.6	0.2
2241	0.1	0.2	0.1	1.9	0.6	2.7	0.2	1.9	0.1
2279	0.1	0.2	0.1	2.1	0.7	1.5	0.4	1.1	0.1
2316	0.1	0.1	0.1	3.0	0.7	1.3	0.3	1.5	0.1
2354	0.1	0.2	0.3	1.8	0.9	2.4	0.3	1.1	0.4
2392	0.1	0.2	0.0	3.5	1.3	2.4	0.4	2.6	0.2
2430	0.1	0.3	0.1	4.1	1.2	2.7	0.5	2.1	0.3
2468	0.1	0.3	0.2	4.2	1.1	3.2	0.4	2.4	0.5
2506	0.1	0.4	0.3	4.4	1.3	4.0	0.5	2.8	0.2
2544	0.1	0.4	0.4	4.9	1.3	4.1	0.4	3.3	0.7
2582	0.1	0.4	0.4	6.4	1.9	4.4	0.6	3.6	0.4
2620	0.2	0.6	0.4	6.7	1.3	3.6	0.4	3.2	0.3
2658	0.2	0.6	0.5	6.4	1.7	4.7	0.5	2.8	0.4
2696	0.2	0.7	0.4	7.5	1.8	4.3	0.5	3.5	0.3
2734	0.2	0.8	0.5	8.6	2.5	5.6	0.6	3.5	0.6
2772	0.2	0.8	0.6	11.1	3.0	5.4	0.5	2.9	0.4
2810	0.2	1.1	0.6	8.2	2.1	5.1	0.7	2.9	0.4
2848	0.2	1.1	0.9	10.3	3.0	5.6	0.8	3.7	0.6
2886	0.2	1.4	0.7	12.3	2.4	5.2	0.5	2.9	0.4
2924	0.2	1.5	0.9	11.8	2.4	4.3	0.7	4.2	0.5
2962	0.2	1.9	0.7	11.3	2.3	4.3	0.4	3.0	0.4
3000	0.3	2.6	1.2	10.6	2.6	4.6	0.7	3.6	0.4



Tab. 7 5. Fortsetzung

Au2-Grt1 (Durchmesser: 930 µm)

Strecke [µm]	Eu [ppm]	Gd [ppm]	Tb [ppm]	Dy [ppm]	Ho [ppm]	Er [ppm]	Tm [ppm]	Yb [ppm]	Lu [ppm]
0	1.0	3.3	1.2	11.1	3.2	7.3	1.1	7.0	1.1
44	0.4	2.3	1.2		3.1	7.2	1.3	6.2	1.1
89	0.4	2.2	0.9	10.1	2.1	5.8	0.7	4.2	0.9
133	0.2	1.2	0.6	6.5	1.6	4.6	0.7	3.9	0.7
177	0.2	1.1	0.4	5.3	1.4	3.7	0.6	3.2	0.7
221	0.2	1.0	0.3	3.6	1.0	3.3	0.5	2.8	0.6
266	0.2	0.7	0.3	3.8	0.8	2.5	0.5	3.9	0.7
310	0.2	0.5	0.3	2.5	0.5	1.9	0.4	2.3	0.4
354	0.1	0.6	0.2	2.2	0.6	1.4	0.3	2.8	0.5
399	0.2	0.7	0.2	1.4	0.4	1.3	0.2	1.9	0.4
443	0.2	0.3	0.2	1.2	0.3	1.0	0.2	1.6	0.4
487	0.3	0.5	0.2	1.1	0.3	0.9	0.3	1.6	0.4
531	0.2	0.6	0.1	1.3	0.2	0.8	0.3	1.8	0.3
576	0.1	0.3	0.1	1.5	0.3	1.0	0.1	1.4	0.3
620	0.2	0.4	0.2	1.1	0.3	0.8	0.2	1.5	0.3
664	0.2	0.3	0.1	1.1	0.2	0.7	0.2	1.8	0.3
709	0.3	0.2	0.2	1.0	0.2	0.7	0.2	1.8	0.3
753	0.3	0.3	0.1	1.0	0.2	1.0	0.3	2.2	0.5
797	0.2	0.2	0.2	1.4	0.3	1.2	0.3	2.2	0.5
842	0.1	0.4	0.2	1.5	0.5	2.0	0.4	3.0	0.5
886	0.3	0.3	0.2	2.3	0.8	2.9	0.5	3.7	0.7
930	0.1	1.2	0.4	6.3	1.3	5.5	0.9	6.0	1.0

